



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 204 182**

51 Int. Cl.:
C22C 16/00 (2006.01)
G21C 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **99964845 .4**
96 Fecha de presentación : **08.12.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1149180**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.10.2001**

54 Título: **Aleación basada en circonio y componente en una planta de energía nuclear.**

30 Prioridad: **11.12.1998 SE 9804292**

73 Titular/es: **Westinghouse Electric Sweden AB.**
721 63 Västerås, SE

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **16.04.2004**

72 Inventor/es: **Dahlbäck, Mats;**
Limbäck, Magnus y
Wikmark, Gunnar

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **01.05.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **01.05.2009**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 204 182 T5

DESCRIPCIÓN

Aleación basada en circonio y componente en una planta de energía nuclear.

5 Antecedentes de la invención y técnica anterior

La presente invención se refiere a una aleación basada en circonio, adecuada para el uso en un entorno corrosivo donde es sometida a un aumento de radiación y que contiene del 0,5% al 1,6% en peso de Nb y del 0,3% al 0,6% en peso de Fe. La invención se refiere asimismo a un componente de una planta de energía nuclear, que comprende una aleación del tipo mencionado.

De acuerdo con la técnica anterior, es conocido proporcionar en una planta de energía nuclear un componente que comprende una aleación basada en circonio del tipo mencionado anteriormente. Tal aleación tiene la ventaja de satisfacer los requisitos necesarios sobre las propiedades mecánicas y también de corrosión que en un entorno corrosivo están sujetas a una mayor radiación, en particular la radiación de neutrones del tipo de neutrones rápidos.

Gracias a su contenido relativamente alto en Fe, es posible a través de un tratamiento adecuado con calor, que consiste en el templado y neutralización, obtener unas partículas de fase secundaria que contienen Zr, Fe y Nb en una matriz de fase α de la aleación basada en circonio. Con la elección adecuada de las variables tiempo y temperatura del tratamiento con calor es posible, además, con el contenido dado de los materiales que se incluyen para formar la aleación Nb y Fe, controlar el tamaño y la distribución de las partículas de fase secundaria. Las partículas de la fase secundaria pueden tener un efecto positivo sobre la resistencia a la corrosión de la aleación. Por lo tanto, es importante optimizar la distribución de las partículas existentes de fase secundaria y su tamaño, y más importante aún, encontrar una composición adecuada de los elementos que forman la aleación incluidos en ella.

El documento US 5.560.790 describe una aleación basada en circonio que comprende del 0,5% al 1,5% en peso de Nb, del 0,9% al 1,5% en peso de Sn y del 0,3% al 0,6% en peso de Fe. Además, esta aleación contiene del 0,005% al 0,2% en peso de Cr, del 0,005% al 0,04% en peso de C, del 0,05% al 0,15% en peso de O, del 0,005% al 0,15% en peso de Si y el resto, Zr. De esta manera, se consigue una microestructura en el material que incluye partículas de la clase $Zr(Nb, Fe)_2$, $Zr(Nb, Cr, Fe)$ y $(Zr, Nb)_3Fe$. Estas partículas de fase secundaria imparten al material unas buenas propiedades de corrosión y unas buenas propiedades mecánicas. Gracias a su alto contenido en Fe se evita la precipitación de Nb en la fase β , que tendría una influencia negativa sobre la resistencia del material contra los ataques de corrosión local.

Se afirma que el Sn tiene una alta solubilidad en la fase α y que, por tanto, cuando está presente en una cantidad dada se disolverá en la fase α y contribuirá a mejorar las propiedades de corrosión y las propiedades mecánicas de la misma. Se ha señalado que un contenido demasiado bajo de Sn (por debajo del 0,9% en peso) en el material influye en la fuerza tensora del mismo, tanto a corto como a largo plazo. Además, un contenido bajo de Sn suprime en menor grado el efecto negativo de una posible incorporación de nitrógeno sobre la resistencia a la corrosión del material. Un contenido de Sn por encima del 1,5% en peso influye en la susceptibilidad del material ante la carga de trabajo y, en particular, ante la carga de trabajo en frío.

Se ha mencionado que el Si y el C contribuyen a reducir el tamaño de las partículas e inducen una homogeneidad estructural en el material.

Se afirma que el oxígeno contribuye a que la estructura del material sea más fina y también se usa como un medio de reforzar el material a través de una solución de sólidos, lo que se conoce como un “reforzador de la solución de sólidos”.

Se afirma que el Nb contribuye a reforzar las propiedades del Zr y aumenta la resistencia a la corrosión de la aleación al formar partículas de fase secundaria junto a Zr y Fe.

Asimismo, se ha señalado que con un contenido de Nb por debajo del 0,5% en peso del material, un contenido de Fe por debajo del 0,3% en peso y un contenido de Cr por debajo del 0,005% en peso, la porción total de partículas de la fase secundaria de la clase mencionada anteriormente en una matriz α de circonio del producto final es considerablemente menor del 60% en volumen con respecto a la cantidad total de partículas de fase secundaria que contienen hierro, lo que provoca que la resistencia a la corrosión del material se afecte negativamente. Con un contenido de Nb por encima del 1,5% en peso, se forma en el material un número grande de partículas de gran tamaño de fase R-Nb, lo que también reduce la resistencia a la corrosión del mismo.

También se ha mencionado que un contenido de Cr por encima del 0,2% en peso puede dar lugar a la formación de compuestos intermetálicos binarios de Zr-Cr, lo que tienen una influencia contraria, es decir, negativa, sobre la carga de trabajo y la resistencia del material a la tensión.

65 Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una aleación basada en circonio con una composición tal que la distribución y el tamaño de partículas de fase secundaria en la aleación, la clase de partículas de fase secundaria y

el contenido de los distintos elementos que forman la aleación en la fase α de la misma son tales que se optimizan las propiedades físicas y mecánicas de la aleación, así como sus propiedades de corrosión. En particular, se debe optimizar en las propiedades una aplicación en la cual la aleación está sometida a un aumento de radiación del tipo de neutrones rápidos en un entorno corrosivo, como es el núcleo del reactor de una planta de energía nuclear. En particular, se intenta mejorar las propiedades de corrosión de la aleación con respecto a las propiedades de corrosión de las aleaciones mencionadas anteriormente, de conformidad con la técnica anterior.

Este objetivo se consigue mediante una aleación de la clase definida inicialmente, siendo dicha aleación como se define en la reivindicación 1. Esta elección del contenido de Sn se opone a la que, de conformidad con la técnica anterior, se encuentra en el intervalo preferido del contenido de Sn. No obstante, el solicitante ha encontrado que las propiedades de corrosión mejoradas, en particular en el entorno como es el caso del núcleo del reactor de una planta de energía nuclear, se pueden conseguir en la aleación basada en circonio mediante una cuidadosa elección del contenido de Sn dentro del intervalo definido.

En consecuencia, un intervalo del contenido de Sn sería del 0,65% al 0,85% en peso con el objetivo de conseguir unas propiedades de corrosión tan satisfactorias en la aleación como sea posible bajo las demás condiciones dadas.

Según una forma de realización preferida, la aleación contiene hasta un 0,2% en peso de Ni, por lo que se pueden obtener en la aleación partículas de fase secundaria que contienen Zr, Ni y Fe. Tales partículas de fase secundaria contribuyen a unas mejores propiedades de corrosión de la aleación y tienen una buena estabilidad bajo la radiación de neutrones.

Según otra forma de realización preferida, el contenido total de Nb y Sn es mayor o igual al 1,15% en peso. Tal contenido total de Nb y Sn contribuye a las propiedades mecánicas mejoradas de la aleación.

Los requerimientos sobre las propiedades mecánicas y propiedades de corrosión que finalmente se exijan en la aleación dependen de la aplicación para la cual se usará ésta. Según una realización preferida de la invención, la aleación constituye al menos una parte de un componente en una planta de energía nuclear. El componente se distribuye preferiblemente dentro del área del núcleo del reactor y constituye, de acuerdo a una realización preferida más, una parte de la unidad de combustible. En una aplicación de este tipo, se exigirán al menos requerimientos altos sobre las propiedades de corrosión de la aleación. Dependiendo del grado en que el componente tenga una función de soporte, también se exigirán requerimientos específicos sobre las propiedades mecánicas de la aleación. Una aleación de la clase que se sugiere en esta invención es en particular adecuada para constituir al menos una parte del tubo de revestimiento, un espaciador o una caja.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un componente en una planta de energía nuclear, presentando dicho componente en particular unas propiedades de corrosión satisfactorias con respecto a las condiciones específicas que se pueden asumir en el caso de una planta de energía nuclear, en particular en el área del núcleo de la misma, donde el componente está sujeto a un aumento de radiación de la clase de neutrones rápidos, en un entorno corrosivo, por ejemplo, rodeada de un medio corrosivo como es el agua.

Este objetivo se alcanza mediante un componente de la clase definida inicialmente, que contiene una aleación de acuerdo a la invención.

Según una forma de realización preferida, el componente constituye una parte de una unidad de combustible, es decir, se distribuye en la zona del núcleo del reactor. Por lo tanto, se exigen unos requerimientos específicos en relación con sus propiedades de corrosión en el entorno de un aumento de radiación y un medio corrosivo al que está sujeto. En consecuencia, es muy importante utilizar una elección de una aleación a base de circonio con una composición adecuada.

Según una forma de realización preferida adicional, el componente define un tubo de revestimiento. En ese caso, también se requieren unas propiedades mecánicas específicas del componente, que cumple la aleación de acuerdo a la invención.

Según otra forma de realización preferida, al menos una parte de la circunferencia interna del tubo de revestimiento contiene una capa de un material que es más dúctil que la aleación de acuerdo a la invención. El tubo de revestimiento es de esta forma menos sensible al contacto directo con el combustible en esas capas. El riesgo de formación de grietas en el tubo de revestimiento en las zonas en las que entra en contacto directo con el combustible y está sujeto posiblemente al desgaste causado por aquél se reduce en unas condiciones en las que se distribuye la capa de un material más dúctil en esas áreas, lo que preferiblemente es nuestro caso. Dicha capa contiene aquí una aleación basada en circonio con un contenido total de materiales que forman la aleación que no supera el 0,5% en peso.

Otras ventajas y características de la aleación según la invención y del componente, respectivamente, resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Descripción detallada de una forma de realización preferida

Un componente distribuido en una planta de energía nuclear, más precisamente en la zona del núcleo del reactor, está sujeto a un aumento de radiación del tipo de neutrones rápidos en un entorno corrosivo. El reactor puede ser un reactor de agua a presión o de agua hirviendo. El componente forma parte de la unidad del combustible. En este ejemplo, el componente es un tubo de revestimiento dispuesto de forma que contiene el combustible del reactor.

El componente contiene una aleación basada en circonio que tiene la siguiente composición:

0,65-0,85% en peso de Sn,

0,3-0,6% en peso de Fe,

0-0,2% en peso de Ni,

0,5-1,6% en peso de Nb y el resto, circonio.

El contenido de Ni se encuentra preferiblemente dentro del intervalo del 0,05% al 0,2% en peso.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, la aleación comprende del 0,65% al 1,6% en peso de Nb.

El tubo de revestimiento puede estar formado por una barra sólida, en el centro de la cual se ha taladrado un agujero. Además, el componente tiene, además de los templados previos en relación con el trabajo que debe efectuar, un templado final en la zona de la aleación de fase β que después se ha neutralizado con un neutralizante β en la zona de la aleación de fase α .

Al templar en la zona de fase β se eliminan de la aleación las estructuras groseras y otros efectos del tratamiento previo con calor. Además, se elimina la textura orientada que se ha obtenido durante el trabajo previo de elaboración del tubo, por lo que se evitan las diferentes tendencias del componente a crecer en direcciones distintas cuando se expone a la radiación de neutrones en el núcleo.

El enfriamiento hasta la zona de fase α es tan rápido que se forma una estructura de tipo laminado de fase α en los granos previos de fase β . Unas láminas α cortas mejora la resistencia mecánica de la aleación.

Además en la neutralización de la zona de fase β sobre la zona de fase α precipitan partículas de fase secundaria de compuestos intermetálicos como $\text{Zr}(\text{Nb}, \text{Fe})_2$ y $(\text{Zr}, \text{Nb})_3\text{Fe}$, lo que favorece unas buenas propiedades anticorrosión y mecánicas de la aleación terminada y, por tanto, del componente. La velocidad de neutralización debe ajustarse en consecuencia de forma que se obtenga una distribución óptima de las partículas de fase secundaria y una media óptima del tamaño de las partículas de la fase secundaria. La aleación se enfría preferiblemente con una velocidad de enfriamiento por debajo de 100°C/segundo, preferiblemente por debajo de 50°C/segundo y más preferiblemente en un orden de magnitud de 5-20°C/segundo.

Cuando el componente, como este, es un tubo de revestimiento, se aplica preferiblemente una capa con un contenido total menor de elementos que forman la aleación que del resto de componentes sobre la circunferencia interna del tubo de revestimiento. El contenido total de materiales que forman la aleación en esta capa es preferiblemente menor del 0,5% en peso, con lo cual la parte restante consiste en Zr. Esta capa hace que el tubo de revestimiento sea más resistente a la influencia mecánica del combustible del reactor que se distribuye dentro del tubo y que físicamente puede apoyarse en él y provocar tensiones en las paredes del tubo de revestimiento.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 204 182 T5

Preferiblemente la aleación de acuerdo a la invención no contiene una cantidad esencial de otros materiales que los que se han mencionado anteriormente. No obstante, se debe mencionar que pueden existir pequeñas cantidades de impurezas en la aleación. Las impurezas habituales que pueden existir en las aleaciones basadas en circonio se especifican en la Tabla siguiente. Además, pueden existir en la aleación pequeñas cantidades de Si y O, cuyo contenido habitual también se indica en la tabla:

TABLA

Elemento	Al	B	C	Ca	Cd	Cl	Co
ppm máx.	75	0,5	270	30	0,5	20	20

Elemento	Cu	H	Hf	Mg	Mn	Mo	N
ppm máx.	50	25	100	20	50	50	80

Elemento	Na	Pb	Si	Ti	U
ppm máx.	20	130	120	50	3,5

Si y O pueden existir en contenidos donde Si es 50-120 ppm y O es 500-1600 ppm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Aleación basada en circonio, adecuada para su uso en un entorno corrosivo, donde se somete a un aumento de radiación, en la que la aleación comprende del 0,5% al 1,6% en peso de Nb, del 0,3% al 0,6% en peso de Fe, del 0,65% al 0,85% en peso de Sn, opcionalmente del 0,0050% al 0,0120% en peso de Si, opcionalmente del 0,050% al 0,160% en peso de O, siendo el resto Zr y unos contenidos de impurezas normales para circonio de calidad para el reactor.
- 10 2. Aleación basada en circonio según la reivindicación 1, que comprende opcionalmente hasta un 0,2% en peso de Ni, a expensas del resto de Zr.
3. Aleación basada en circonio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el contenido total de Nb y Sn es mayor o igual al 1,15% en peso.
- 15 4. Uso de una aleación basada en circonio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en una planta de energía nuclear en la que la aleación constituye al menos una parte de un componente de dicha planta de energía nuclear.
5. Uso de una aleación basada en circonio según la reivindicación 4, en el que dicho componente constituya una parte de la unidad de combustible.
- 20 6. Componente de una planta de energía nuclear que comprende una aleación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
7. Componente según la reivindicación 6, en el que dicho componente constituye una parte de la unidad de combustible.
- 25 8. Componente según la reivindicación 6 ó 7, en el que dicho componente define un tubo de revestimiento para el combustible nuclear.
- 30 9. Componente según la reivindicación 8, en el que por lo menos una parte de la circunferencia interna del componente comprende una capa de un material que es más dúctil que dicha aleación.
10. Componente según la reivindicación 9, en el que dicha capa comprende una aleación basada en circonio con un contenido total de elementos formadores de la aleación que no supera el 0,5% en peso.