

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95119460.7

[45] 授权公告日 2002 年 2 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1079118C

[22] 申请日 1995.12.29 [24] 颁证日 2002.2.13

[21] 申请号 95119460.7

[30] 优先权

[32] 1994.12.29 [33] FR [31] 9415874

[73] 专利权人 法玛通公司

地址 法国库伯瓦

共同专利权人 核物质总公司 铍管公司

[72] 发明人 J-P·马东 J·瑟沃纳特

D·查奎思特

[56] 参考文献

FR2575764A

1986. 7.11 _

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

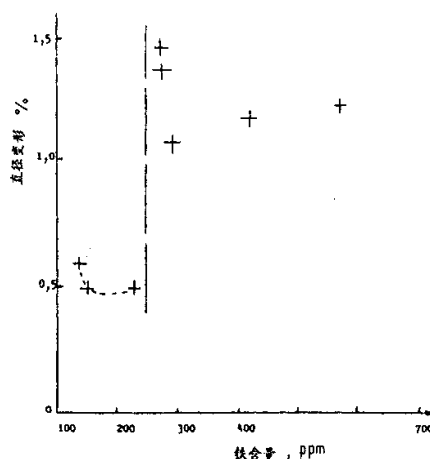
代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 制备核燃料组件用管的方法

[57] 摘要

该方法用于制造构成核燃料棒壳的管。用含 50—200ppm 的铁、0.8—1.3% (重量) 铌, 小于 1600ppm 氧、小于 200ppm 碳、小于 120ppm 硅的锆基合金制成棒; 也可用含 50—250ppm 铁, 0.8—1.3% (重量) 铌, 小于 1600ppm 氧, 小于 200ppm 碳, 小于 120ppm 硅的锆基合金制成棒; 将该棒加热到 1000—1200℃ 范围的温度, 再于水中急冷; 在加热到 600—800℃ 范围的温度后挤压成坯锭; 冷轧该坯锭至少 4 道次以获得管, 而在各道次间在 560—620℃ C 范围的温度下进行中间热处理; 在 560—620℃ 范围的温度下进行最终热处理, 全部热处理均在惰性气氛或真空中进行。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种制造构成核燃料棒壳的全部或外部的管或核燃料组件的导管的方法, 其特征在于:

用含 50 - 250ppm 铁, 0.8 - 1.3% (重量) 铌, 小于 1600ppm 氧, 小于 200ppm 碳和小于 120ppm 硅的锆合金制成棒;

将该棒加热到 1000 - 1200℃ 之间, 然后于水中急冷;

在加热到 600 - 800℃ 范围后挤压成坯锭;

将所述坯锭进行至少 4 个道次冷轧而得到管, 其中进行温度范围为 560 - 620℃ 的中间热处理; 及

在 560 - 620℃ 的范围内进行最终热处理, 全部热处理都在惰性气氛下或真空下进行。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于该管是用挤压的坯锭进行 4 或 5 道次冷轧获得的。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于坯锭挤压接着是温度范围为 560 - 620℃ 的热处理。

4. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于中间热处理是在范围为 565 - 605℃ 的温度下进行 2 - 4 小时。

5. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于最终热处理是在范围为 565 - 605℃ 的温度下进行 2 - 4 小时。

6. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于铁含量为 150ppm。

7. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于氧含量在 1000 - 1600ppm 的范围内。

说明书

制备核燃料组件用管的方法 及由此得到的管

本发明涉及用于构成核燃料棒壳的全部或外部,或一种导管的锆基合金管。本发明主要的,尽管不是唯一的用途在于制造用于压水反应堆的燃料棒的壳管的领域。

迄今为止,一直采用特别是由所谓的“Zircaloy4”锆基合金制造的壳管且该锆基合金含下列组分(重量%):

1. 20—1.70%锡

0.18—0.24%铁

0.07—0.13%铬

其中铁加铬总量在 0.28—0.37% 的范围内。通常,铁和铬含量之比在 1.38—3.42 的范围内。

通常,“Zircaloy4”氧含量不超过 0.16%,一般它是非常小的。

Zircaloy4 壳管的机械强度是令人满意的,但在高温下压水对它的腐蚀使其寿命不能为反应堆接受。

已推荐用含约 2.5% 铌的 Zr—Nb 合金制造壳管(US—A—4, 717,534),已发现该合金在高温含水介质中有良好的耐腐蚀性。不幸的是该合金的热蠕变性能很差。通过加入范围为 0.10—0.16%(重

量)的氧及使该壳管经最终的再结晶热处理可改进热蠕变性。尽管如此,这类合金的热蠕变性能仍劣于其它的壳管材料。

本发明特别试图提供一种制造壳管的方法,该管可能同时达到在高温含水介质中良好的耐腐蚀性能和令人满意的高温蠕变性,该方法容易实施而不含有高产品率。

为此,本发明特别提供一种制造锆基合金管的方法,该合金还含50—250ppm的铁,0.8—1.3%(重量)的铌,小于1600ppm的氧,小于200ppm的碳,小于120ppm的硅,该方法包括:

将热锭(如由锻造或轧制)变形以得到一个棒;

将该棒于电炉或感应炉中加热到1000—1200℃之间后再于水中急冷;

在加热到600—800℃的温度范围后挤压成中空的坯锭;

将该坯锭在560—620℃温度下任选地进行热处理;以及

为减少管厚进行至少4次冷轧,其中进行中间热处理和温度范围为560—620℃的最终热处理,全部热处理都是在惰性气氛或真空中完成的。

用此法制造的管在其用作壳管或导管前无须再作可能改变其金相组织的热处理。尽管如此,它还要接受表面处理,而且对其进行检验。表面处理特别是可包括喷砂、化学酸洗,接着是洗涤。表面处理可以循环转动的带子或轮抛光来完成。检测按常规方法进行。

重要的是铁含量不超过250ppm。出乎意料地观察到,当铁含量超过250ppm时高温蠕变性能急剧下降。实际上,范围为100—200ppm的铁含量可得到良好的耐蠕变结果。唯一的图示出了试验结果,该结果示出了在壳管所经受的典型条件下,对含1%铌的合金

在不同铁含量时得到的直径的变形。

挤压后避免使合金经受在大于 620°C 的温度下的任何的热处理。超过此温度的热处理大大地降低耐热腐蚀性能,这如以下的腐蚀试验结果所示,该结果是在 500°C 水蒸汽的高压釜中对含 1% 的铈的锆合金进行均匀的腐蚀试验而得到的。

实施例 1

- 中间处理:于 580°C,2 小时。
- 最终处理:于 580°C,2 小时。

实施例 2

- 中间处理:于 700°C,2 小时。
- 最终处理:于 580°C,2 小时。

实施例 3

- 中间处理:于 700°C,2 小时。
- 最终处理:于 700°C,2 小时。

在热高压试验中得到的质量增量如下:

- 实施例 1:——48mg/dm²
- 实施例 2:——57mg/dm²
- 实施例 3:——63mg/dm²

在三个实施例中的试样的铁含量均为 150ppm。

所观察到的是,该合金呈现一种记忆现象,如在第一道次后施于该合金的高于 620°C 的单一处理的效应永远不会完全忘记。

一般来说,中间热处理应在范围为 565—605°C 的参考温度下进行,已发现高于 580°C 的中间热处理温度和约 580°C 的最终处理温度对大多数的成分是特别令人满意的。

管子可用挤压的坯锭制成,特别是通过进行 4 或 5 个被范围为 560—620℃的,更有利的是接近 620℃的热处理隔开的道次制成。

已发现约 1200ppm 的氧含量对于在再结晶合金中获得有利的抗蠕变效果是令人满意的。

本发明还提供一种用于以压水冷却和减速的核反应堆的燃料组件的壳管和导管,该管是用完全再结晶态的,除不可避免的杂质外含 50—250ppm 铁、0.8—1.3%(重量)铌 1000—1600ppm 氧、小于 200ppm 碳、小于 120ppm 硅、余量为锆的锆基合金制成的。

当检验以这种方法制成的合金时,可以看到没有 βZr 析出物的排列,从腐蚀的观点看这种排列是有害的。

用铌含量范围为 0.86—1.3%,铁含量范围为 100—150ppm 的合金进行对比试验。

以直径为 177mm 的锻造棒开始的代表性的制造范围如下:

- 于 1050℃加热 1 小时后在水中急冷;
- 加工成外径 168mm,内径 48mm 的坯料;
- 感应加热到 650℃后挤压以得到 80mm 的外径和 48mm 的内径;
- 以 5 个周期,包括 580℃,2 小时的中间热处理轧制管;以及
- 于 580℃,2 小时的最终热处理

试验表明,所产生的代表高压水反应堆条件的高温含水介质中的耐腐蚀性可与含高铌含量的已知 Zr-Nb 合金相比;试验还表明,热蠕变强度比已知合金好得多,而且可与最好的“Zircaloy4”合金相比;这样,在 130MPa 下,400℃,240 小时后;测得了以下的蠕变直径变形:

- $Zr: 1\%Nb, 150pp Fe$, 再结晶: 0.5;
- 从蠕变的观点优选组分的再结晶“Zircaloy4”: $\leq 1.0\%$ 。

说明书附图

