

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85109390.6

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 22 F 1/18**  
**G 21 C 3/06**

22 Anmeldetag: 26.07.85

30 Priorität: 10.08.84 DE 3429567

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.02.86 Patentblatt 86/8

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE SE

71 Anmelder: **KRAFTWERK UNION**  
**AKTIENGESELLSCHAFT**  
Wiesenstrasse 35  
D-4330 Mülheim (Ruhr)(DE)

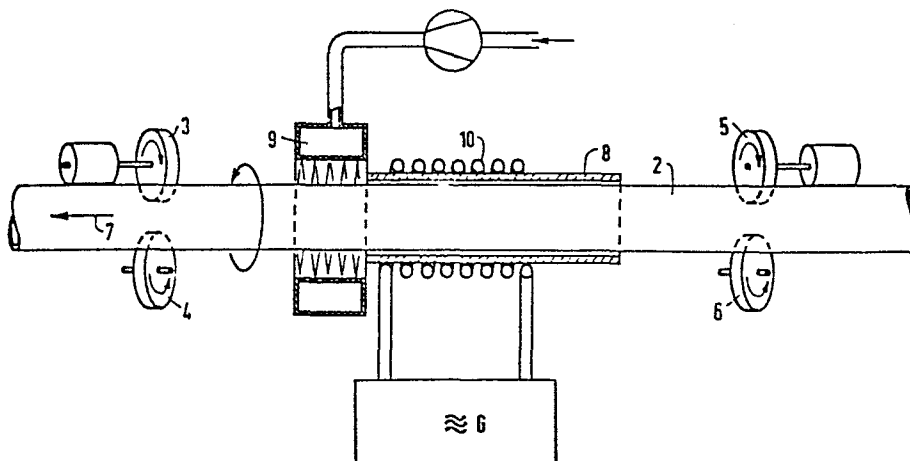
72 Erfinder: **Steinberg, Eckard, Dipl.-Ing. (FH)**  
Mistelweg 8  
D-8520 Erlangen(DE)

74 Vertreter: **Mehl, Ernst, Dipl.-Ing. et al,**  
Postfach 22 01 76  
D-8000 München 22(DE)

54 **Verfahren zum Stabilisieren der Korrosionsfestigkeit eines Hüllrohres aus einer Zirkoniumlegierung für einen Kernreaktorbrennstab.**

57 Zum Stabilisieren der Korrosionsfestigkeit eines Hüllrohres (2) aus einer Zirkoniumlegierung wird das Hüllrohr (2) beim Glühen durch Hindurchbewegen einer Glühzone und nachfolgendem Abschrecken mit einem Kühlmittel im

Umdrehung um die Rohrachse versetzt; auf diese Weise wird ein Hüllrohr erzielt, das keine Brüche in der Rohrwand, keine vergrößerten Sekundärausscheidungen und keine Verwerfungen aufweist.



KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen

VPA 84 P 6 0 6 0 E

5 Verfahren zum Stabilisieren der Korrosionsfestigkeit  
eines Hüllrohres aus einer Zirkoniumlegierung für  
einen Kernreaktorbrennstab

---

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Stabilisieren  
der Korrosionsfestigkeit eines Hüllrohres aus einer  
Zirkoniumlegierung für einen Kernreaktorbrennstab  
durch Bewegen einer Glühzone in Längsrichtung durch das  
Hüllrohr und nachfolgendes Abschrecken mit einem  
Kühlmittel.

15

Dieses Verfahren ist als sogenanntes "  $\beta$  - Quenchen" bekannt. In der Zirkoniumlegierung sind nach dem Ziehen oder Pilgern des Hüllrohres Sekundärausscheidungen mit Legierungsbestandteilen wie z.B. Eisen, Chrom und/oder  
20 Nickel vorhanden, die Partikel in der Matrix der Zirkoniumlegierung bilden, einen verhältnismäßig großen mittleren Durchmesser im Bereich von 0.01 bis 0.05  $\mu\text{m}$  haben, die technologischen Eigenschaften der Zirkoniumlegierung wie z.B. ihre Härte und Festigkeit beein-  
25 flussen und ein anderes Korrosionsverhalten als die Matrix der Zirkoniumlegierung zeigen. Diese Partikel können die Keimzellen für örtlich erhöhte Oberflächenkorrosion, der sogenannten Nodularkorrosion am Hüllrohr eines in einem Kernreaktor eingesetzten Kernreaktor-  
30 brennstabes sein. Die erhöhte Oberflächenkorrosion führt zur Ausbildung von örtlichen Oxidpusteln am Hüll-

02.08.1984 W1 2 Ant

rohr des Kernreaktorbrennstabes, an denen schließlich  
im Extremfall das Hüllrohr des Kernreaktorbrennstabes  
durchkorrodieren kann. In der Glühzone werden beim  
"β - Quenchen" die Sekundärausscheidungen aufgelöst,  
5 und beim nachfolgenden Abschrecken bilden sich nur sehr  
kleine und fein verteilte Sekundärausscheidungen, die  
nicht mehr Ausgangszellen für Nodularkorrosion sind.

Das "β - Quenchen" führt jedoch zu Verwerfungen  
10 (Dimensionsveränderungen) des Hüllrohres, die für die  
Fertigung von Kernreaktorbrennstäben unzulässig sind.  
Das "β - Quenchen" konnte daher nicht am Fertigrohr  
durchgeführt werden, sondern mußte in eine Zwischen-  
stufe bei der Rohrherstellung gelegt werden. Beim not-  
15 wendigerweise nachfolgenden Verformen des Rohres durch  
Ziehen oder Pilgern konnten dann aber Brüche der Rohr-  
wand auftreten. Auch begünstigt dieses nachfolgende  
Verformen wieder die Bildung von gröberen lokalen  
Sekundärausscheidungen in der Zirkoniumlegierung des  
20 fertigen Hüllrohres.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, solche Brüche  
und Vergröberungen der Sekundärausscheidungen im fer-  
tigen Hüllrohr zu vermeiden.

25 Zur Lösung dieser Aufgabe ist das Verfahren der ein-  
gangs erwähnten Art erfindungsgemäß dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Hüllrohr beim Glühen und Abschrecken  
in Umdrehung um die Rohrachse versetzt und beiderseits  
30 der Glühzone geradlinig mit fluchtender Längsachse ge-  
halten wird.

Es wurde gefunden, daß auf diese Weise Verwerfungen des Hüllrohres vermieden werden, so daß das "ß - Quenchen" nicht mehr in Zwischenstufen der Hüllrohrfertigung gelegt zu werden braucht, sondern am  
5 fertigen Hüllrohr durchgeführt werden kann.

Es ist günstig, wenn beim Abschrecken mit dem Kühlmittel auf der Hüllrohraußenfläche ein gasdicht abschließender oxidischer Oberflächenüberzug erzeugt wird. Dadurch wird  
10 die Außenoberfläche des Hüllrohres zusätzlich gegen Korrosion in einem Kernreaktor geschützt.

Die Erfindung und ihre Vorteile seien anhand der Zeichnung in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert:  
15

In der Zeichnung ist schematisch eine Einrichtung zum Stabilisieren der Korrosionsfestigkeit eines Hüllrohres 2 dargestellt, das aus einer mit Zircaloy 2 bezeichneten Zirkoniumlegierung besteht, die 1.2 bis  
20 1.7 Gew. % Zinn, 0.07 bis 0.2 Gew. % Eisen, 0.05 bis 0.15 Gew. % Chrom, 0.03 bis 0.08 Gew. % Nickel, 0.07 bis 0.15 Gew. % Sauerstoff und den Rest Zirkonium enthält.

25 Dieses Hüllrohr 2 wird durch zwei Paare schräggestellter Antriebsrollen 3;4 und 5;6 geradlinig mit genau fluchtender Längsachse gehalten. Mit diesen Paaren schräggestellter Antriebsrollen 3,4; und 5;6 wird das Hüllrohr 2 ferner in Umdrehung um seine Längsachse ver-  
30 setzt und außerdem in Richtung dieser Längsachse d.h. in Richtung des Pfeiles 7 vorbewegt.

- Zwischen den Paaren schräggestellter Antriebsrollen 3;4 und 5;6 ist ein Quarzrohr 8 angeordnet, durch das das Hüllrohr 2 koaxial geführt ist und das innen mit Argon oder Helium gespült wird, so daß die Zirkonium-
- 5 legierung des Hüllrohres keinen Luftstickstoff aufnehmen kann. Außen auf dem Quarzrohr 8 befindet sich eine koaxiale Induktionsheizspule, die an einem elektrischen Hochfrequenzgenerator angeschlossen ist und mit der im Hüllrohr 2 innerhalb des
- 10 Quarzrohres 8 eine Glühzone erzeugt wird, in der die Zirkoniumlegierung eine Temperatur im Bereich von 900 bis 1200°C hat.
- Am Ende des Quarzrohres 8, an dem das Hüllrohr 2 aus
- 15 dem Quarzrohr 8 austritt, ist eine zum Quarzrohr 8 und zum Hüllrohr 2 koaxiale Ringdüse 9 angebracht, die auf der inneren Mantelfläche dem Hüllrohr 2 zugewandte Düsenöffnungen aufweist.
- 20 Das Hüllrohr 2 wird mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 bis 10 mm pro Sekunde durch den Quarzzyylinder 8 hindurch in Richtung seiner Längsachse bewegt. Zugleich vollführt das Hüllrohr 2 um seine Längsachse eine Umdrehung mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit im Bereich
- 25 von 200 bis 2000 Umdrehungen pro Minute. Das aus dem Quarzzyylinder 8 austretende Hüllrohr 2 wird vom Düsenring 9 mit einem Kühlmittel besprüht, das beispielsweise Wasserstoffperoxid enthaltendes Wasser sein kann. Mit dem Wasserstoffperoxid wird außen auf dem

Hüllrohr 2 ein gasdicht abschließender oxidischer Oberflächenüberzug erzeugt. Als Kühlmittel kann auch Sauerstoff enthaltendes Inertgas, z.B. Sauerstoff enthaltendes Argon oder Helium verwendet werden, wenn  
5 die Abkühlgeschwindigkeit des aus dem Quarzzyylinder 8 austretenden Hüllrohres 2 nicht zu hoch gewählt sein soll.

Die Vorschubgeschwindigkeit des Hüllrohres 2 im Bereich  
10 von 1 bis 10 mm pro Sekunde in Richtung des Pfeiles 7 bedeutet, daß die mit der Induktionsspule 10 im Hüllrohr 2 erzeugte Glühzone mit der gleichen Vorschubgeschwindigkeit durch in das Hüllrohr 2 bewegt wird. Durch die Umdrehung des Hüllrohres 2 um seine Längsachse  
15 wird an der Glühzone eine über dem Rohrumfang gleichmäßige Temperaturverteilung im Hüllrohr 2 erzielt, das überdies durch die Paare schräggestellter Antriebsrollen 3;4 und 5;6 geradlinig mit fluchtender Längsachse gehalten ist, so daß das Hüllrohr 2, wenn es  
20 schließlich die in der Zeichnung dargestellte Einrichtung verlassen hat, nicht nur gegen Korrosion stabilisiert ist, sondern auch keine Deformationen aufweist d.h. geradlinig ist und einen kreisrunden Innen- und Außenquerschnitt aufweist.

5 Patentansprüche

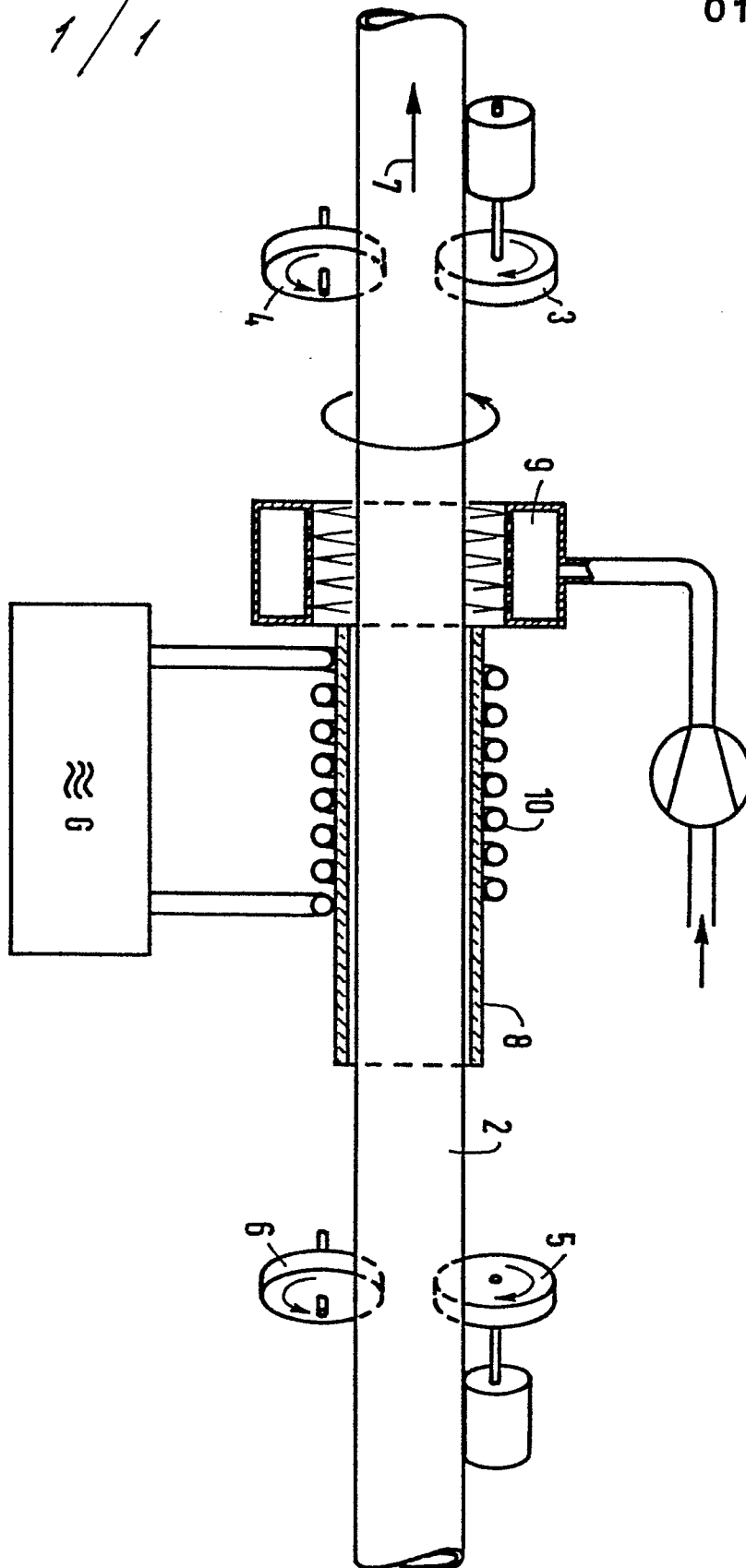
1 Figur

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Stabilisieren der Korrosionsfestigkeit eines Hüllrohres aus einer Zirkoniumlegierung für einen Kernreaktorbrennstab durch Bewegen einer Glühzone in Längsrichtung durch das Hüllrohr und nachfolgendes Abschrecken mit einem Kühlmittel, d a d u r c h
- 10 g e k e n n z e i c h n e t , daß das Hüllrohr (2) beim Glühen und Abschrecken in Umdrehung um die Rohrachse versetzt und beiderseits der Glühzone geradlinig mit fluchtender Längsachse gehalten wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß beim Abschrecken mit dem Kühlmittel auf der Hüllrohraußenfläche ein gasdicht abschließender oxidischer Oberflächenüberzug erzeugt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß als Kühlmittel Wasserstoffperoxid enthaltendes Wasser verwendet wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß als Kühlmittel Sauerstoff enthaltendes Inertgas verwendet wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß eine Vorschubgeschwindigkeit der Glühzone im Bereich von 1 bis 10 mm/Sekunde und eine Umdrehungsgeschwindigkeit des Hüllrohres im Bereich von 200 bis 2000 Umdrehungen pro Minute gewählt wird.

0171684

1/1





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0171684

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 9390

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                     |                                           |                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US-A-4 360 389 (URQUHART)<br>* Patentansprüche 1-6 *                                | 1                                         | C 22 F 1/18<br>G 21 C 3/06                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ---<br>US-A-4 238 251 (WILLIAMS et al.)<br>* Patentansprüche 1-6 *                  | 1                                         |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ---<br>US-A-4 065 328 (CHEADLE)<br>* Patentansprüche 1-9 *                          | 1                                         |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ---<br>US-A-3 826 124 (BAKSAY)<br>* Patentansprüche 1-7 *                           | 1                                         |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ---<br>FR-A-2 509 509 (A.B. ASEA-ATOM)<br>* Patentansprüche 1-5 *                   | 1                                         |                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | -----                                                                               |                                           |                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                     |                                           | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                     |                                           | C 22 F 1/18<br>G 21 C 3/06                |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |                                           |                                           |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>15-11-1985 | Prüfer<br>LIPPENS M.H.                    |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                     |                                           |                                           |