

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 821**

51 Int. Cl.:

C22C 16/00 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

G21C 3/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2013 PCT/IB2013/001331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO2014108720**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2013 E 13734487 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2943597**

54 Título: **Proceso de tratamiento para una aleación de circonio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.06.2017

73 Titular/es:
**AREVA NP (100.0%)
Tour AREVA, 1, Place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:
**BARBERIS, PIERRE;
GUERIN, PASCAL y
FREMIOT, PASCALINE**

74 Agente/Representante:
SALVA FERRER, Joan

ES 2 615 821 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de tratamiento para una aleación de circonio

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere al campo de las aleaciones de circonio (Zr) utilizado en reactores nucleares de agua ligera y sus tratamientos termomecánicos, para la fabricación de tubos de envainadura de combustible y elementos estructurales del conjunto de combustible de dichos reactores como guardacabos guía, hojas para cajas y celosías tridimensionales. La invención puede, entonces, referirse a productos largos y productos planos también.
- 10 **[0002]** Con este fin, se conoce en la técnica utilizar aleaciones de Zr que se dice que son "ternarias" o "cuaternarias" de acuerdo con el número de elementos e aleación principales que contienen. Las aleaciones ternarias contienen, además de Zr, cantidades significativas de Nb por una parte, Fe y posiblemente Cr y/o V por otro lado. Las aleaciones cuaternarias contienen, además, una cantidad significativa de Sn. Otros elementos distintos de los que se han citado pueden estar presentes, tanto como meras impurezas que, en algunos casos, se deben mantener dentro de límites estrictos a través de una cuidadosa elección de las materias primas de las cuales está hecha la aleación, o como adiciones deliberadas que, aunque pueden estar limitadas a pequeñas cantidades, tienen una influencia significativa en las propiedades mecánicas y/o químicas de la aleación. Entre estos elementos se pueden citar Ni, O, C, Si, S.
- 20 **[0003]** Estas aleaciones se pueden utilizar en una condición liberada de tensiones, es decir, con menos de aproximadamente el 10% de granos recristalizados, en una condición recristalizada también llamada condición recristalizada completamente o totalmente, es decir, con más de aproximadamente el 90% de granos recristalizados o en una condición recristalizada parcialmente, es decir con aproximadamente el 10% a aproximadamente el 90% de granos recristalizados.
- 25 **[0004]** Las aleaciones ternarias o cuaternarias conocidas tienen algunos inconvenientes.
- [0005]** En particular, es difícil obtener su completa recristalización a bajas temperaturas (por ejemplo a menos de 600 °C), de modo que pueden ser necesarios tratamientos termales a temperaturas más elevadas cuando se desea tal recristalización; pero estas temperaturas altas pueden conducir a la formación de una fase β -Zr, que es perjudicial para la resistencia de la aleación a diferentes tipos de corrosión por el medio reactor de agua hirviendo (BWR) o presurizada (PWR): agua en estado líquido o de vapor, agua litiada...
- 30 **[0006]** La formación de β -Nb se debería evitar también para algunas aplicaciones: p. ej. esta fase podría ser perjudicial para la resistencia a la corrosión de la sombra en reactores BWR. No obstante, los tratamientos de temperatura alta serían útiles con el fin de mejorar algunas propiedades mecánicas de la aleación, que se deben a un incremento de la cantidad de Nb presente en la solución sólida y no combinada en precipitados.
- 40 **[0007]** Sería útil lograr dentro de un tiempo razonable una recristalización completa del material tratado durante el(los) recocido(s) intermedio(s) llevado(s) a cabo entre secuencias de trabajo en frío o caliente, que apunta a la restauración de la formabilidad del material y que permite la deformación adicional. Con las composiciones conocidas y procesos correspondientes, la recristalización completa puede tomar varias decenas de horas a 580 °C, que no es compatible con un proceso industrial.
- 45 **[0008]** Sería útil también aumentar el tamaño de algunos tipos de precipitados, con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión, particularmente en los reactores de PWR. Estos precipitados son las fases de Laves hexagonales C14 $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$, las fases de Laves cúbicas C15 que tienen una composición similar y las fases de Zintl tetragonales $Zr_2(Fe, Ni)$. Pero los inconvenientes de la presencia de β -Zr, causados usualmente por tales tratamientos de temperatura alta, cancelan estas mejoras.
- 50 **[0009]** También, teniendo la posibilidad de tratar estas aleaciones ternarias/cuaternarias a temperaturas más elevadas de 600 °C permitiría utilizar procesos como recocidos continuos breves, que harían los tratamientos termales más cortos y más homogéneos en "tiempo a temperatura" (es decir el tiempo realmente empleado por la aleación a una temperatura de recocido dada) que en los recocidos por lotes clásicos y, de este modo, mejoraría la productividad de la planta y la calidad del producto, mientras se deja menos tiempo a fases de Laves o Zintl y fases de β -Nb para crecimiento (por ejemplo para aplicaciones de BWR).
- 55 **[0010]** Por ejemplo US-A-2010/126636 divulga aleaciones de $ZrNbFeO$ para aplicaciones nucleares.

[0011] El objetivo de la invención es proporcionar un proceso de tratamiento de una aleación de Zr que, si se combina con una composición de aleación precisa, permite superar estos inconvenientes, y beneficiarse así completamente de las ventajas tanto de la composición de aleación como de los tratamientos termales de temperatura alta.

[0012] Con este fin, la invención consta de un proceso de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1.

[0013] El proceso de tratamiento puede comprender las características opcionales definidas por las reivindicaciones dependientes de 2 a 10.

[0014] Como el lector habrá entendido, la invención consiste básicamente en una combinación de una gama de composición de aleación de Zr ternaria o cuaternaria, que contiene, aparte de Zr, cantidades significativas de Nb, Fe (y, posiblemente, además también Cr y/o V) para aleaciones ternarias y también Sn para aleaciones cuaternarias y de un proceso de tratamiento de esta aleación, que, si se combina con dichas composiciones, conduce a una aleación que tiene propiedades mecánicas favorables y resistencia a la corrosión en un medio nuclear, aunque ha experimentado un tratamiento termal a una temperatura relativamente alta, es decir por encima de 600 °C. Pero se debe determinar un límite superior para esta temperatura de recocido, con el fin de no obtener β -Zr, al menos en demasiadas cantidades elevadas.

[0015] Otros tipos de precipitados pueden estar presentes en los contenidos menores usuales, como carburos y siliciuros.

[0016] La invención se comprenderá mejor gracias a la siguiente descripción, que se refiere a las siguientes figuras:

- las figuras de 1 a 15, que muestran las microestructuras de muestras de aleaciones de referencia y de aleaciones obtenidas de acuerdo con la invención;

- las figuras 16 y 17 que muestran los resultados de pruebas de corrosión llevadas a cabo en aleaciones de referencia y aleaciones obtenidas de acuerdo con la invención.

[0017] La composición de las aleaciones de Zr descritas se define y justifica del siguiente modo. Todos los contenidos se expresan en peso (wt) % (o en wt ppm).

[0018] El contenido de Nb va de 0,40 a 1,05%, límites incluidos.

[0019] El contenido de Fe está entre 0,10 y 0,60%, límites incluidos.

[0020] Cr y/o V pueden estar presentes, siempre y cuando su suma Cr + V no supere 0,50%. Preferiblemente, Cr + V es igual a o superior que (0,02 + 1/3 Fe)%. Más preferiblemente, si Nb está entre 0,5 y 1,05%, Cr + V no debe superar (0,2 + 3/4 Fe - Nb/4)%.

[0021] Estas condiciones se considerarán según sea necesario o se prefiera, de forma que:

- por una parte, durante los tratamientos termomecánicos y termales de la aleación, la precipitación y crecimiento de fases de Laves C14 ($Zr(Fe, Nb, Cr)_2$ hexagonal) y C15 (misma composición pero con una estructura cúbica) y de fases de Zintl tetragonales $Zr_2(Fe, Ni)$ se favorece; generalmente hablando, estas fases son del tipo Zr_xM_y , con $x \leq 2y$ y M = uno o varios metales entre Fe, Cr, V, Ni, Nb;

- por otro lado, la precipitación adicional de la fase ortorrómbica $Zr_3(Fe, Ni)$ y la fase cúbica $(Zr, Nb)_4Fe_2$ se evita, dado que estas fases, cuando los tratamientos termomecánicos comienzan, son ya relativamente grandes y son perjudiciales para la capacidad de la aleación que se va a formar.

[0022] También, el contenido de Ni se debería limitar al 0,1% como máximo, dado que sobre este contenido, precipitaría una cantidad excesiva de $Zr_2(Fe, Ni)$. Además, Ni causaría una absorción de hidrógeno excesiva del agua en condiciones corrosivas.

[0023] El contenido de Sn se establece entre un nivel de impureza (para aleaciones ternarias) y 2%. Sn casi no tiene influencia en la formación y crecimiento de los precipitados deseados y, como se conoce en la técnica, su contenido se ajusta de acuerdo con las propiedades que están destinadas a ser favorecidas. Para contenidos de 0-

0,6%, las propiedades de corrosión se optimizan y la aleación es particularmente conveniente para las envainaduras de combustible. Para contenidos de 0,6-2%, las propiedades mecánicas de la aleación se mejoran, de forma que es más conveniente para los elementos estructurales del conjunto de combustible, especialmente para guardacabos guía y canales de agua.

5

[0024] El contenido de O está entre 600 y 2.000 ppm, preferiblemente entre 1.200 y 1.600 ppm, como es clásico para obtener propiedades mecánicas satisfactorias para esta clase de aleaciones. Por razones clásicas similares bien conocidas en la técnica, el contenido de Si no es superior a 120 ppm y el contenido de C no es superior a 150 ppm.

10

[0025] S se puede añadir a la aleación, hasta 35 ppm, con el fin de mejorar su resistencia a la termofluencia, como es bien conocido en la técnica.

15

[0026] Otros elementos pueden estar presentes en niveles de impurezas, que resultan de la fundición de las materias primas y de la fabricación de la aleación que resulta en el moldeado de un lingote.

20

[0027] En lo que se refiere a los tratamientos termomecánicos experimentados por la aleación desde el lingote al producto final, su característica esencial para la invención es que al menos el recocido del único o de uno de los diversos ciclos de recocido de laminación en frío que se lleva(n) a cabo después del paso o pasos de conformación en caliente (al menos una extrusión para tubos, al menos una laminación en caliente para láminas, posiblemente al menos un forjado para otros tipos de elementos) o un paso de recalentamiento y enfriamiento, tal como un enfriamiento beta, que seguiría el paso de conformación en caliente o uno de los pasos de conformación en caliente si se llevan a cabo varios de tales pasos, se deben llevar a cabo a una temperatura alta, que es una temperatura comprendida entre 600 °C y la más baja de:

25

- tanto 700 °C;
- como $(710 - 20 \times \text{Nb}\%) \text{ °C}$;

30

y que ninguno de los otros recocidos que pertenecen a un ciclo de recocido de laminación en frío, que se llevan a cabo posiblemente antes o después (cada uno) de dicho(s) recocido(s) de temperatura alta, supere los 600 °C, con el fin de evitar la precipitación de β -Zr.

[0028] El recocido de temperatura alta, que es típico de la invención, se puede seleccionar entre:

35

- uno o varios recocido(s) intermedio(s) llevado(s) a cabo entre dos pasos de laminación en frío;
- posiblemente el recocido final, llevado a cabo después del último paso de laminación en frío, si se desea obtener propiedades mecánicas más altas (resistencia a la termofluencia, por ejemplo), a la vez que se acepta una ligera degradación de la resistencia a la corrosión.

40

[0029] Óptimamente, el proceso comprende al menos dos ciclos de pasos de recocido de laminación en frío, llevados a cabo después de la conformación en caliente, o después del enfriamiento que posiblemente sigue a la conformación en caliente, o después de un recocido que sigue a la conformación en caliente o el enfriamiento que puede seguir al último paso de conformación en caliente. En este proceso óptimo, todos los recocidos que pertenecen a estos pasos de recocido de laminación en frío o solamente uno o unos de ellos, son del tipo de

45

[0030] Se debe entender que el recocido que se lleva a cabo posiblemente entre la conformación en caliente y el primer ciclo de recocido de laminación en frío puede realizarse también a más de 600 °C e incluso a una temperatura más alta que la más baja de 700 °C o $(710 - 20 \times \text{Nb}\%) \text{ °C}$, por ejemplo a la temperatura de la conformación en caliente. Pero, de acuerdo con la invención, al menos uno de los recocidos que se llevará a cabo más adelante se debe llevar a cabo entre 600 °C y lo más bajo de 700 °C o $(710 - 20 \times \text{Nb}\%) \text{ °C}$.

50

[0031] Una laminación en frío se debe entender como una laminación llevada a cabo entre la temperatura ambiente y 100 °C, como se conoce bien en la técnica de metalurgia de aleaciones de Zr.

55

[0032] Se debe observar bien que el recocido final llevado a cabo con mayor frecuencia, que da al producto su condición (totalmente o parcialmente) recristalizada o liberada de tensión final, no es el tratamiento, los límites inferiores y superiores del cual se han definido más arriba, en el caso en que se desee una resistencia óptima a la corrosión. En ese caso, este recocido final no se debe llevar a cabo a una temperatura alta, con el fin de no

incrementar demasiado la cantidad de Nb que está en solución sólida. Este recocido final se puede llevar a cabo entre 470 y 600 °C, de acuerdo con el índice de recristalización deseado. Característicamente, para los procesos de recocido por lotes clásicos, esta temperatura es:

- 5 - 500-600 °C durante unas horas para obtener una recristalización completa;
- 450-480 °C durante unas horas para obtener una condición meramente liberada de tensión;
- 470-520 °C durante unas horas para obtener una condición parcialmente recristalizada.

[0033] Se debe entender que estos límites de duración y temperatura combinados pueden variar de acuerdo con la composición de aleación precisa y las deformaciones que ha experimentado durante los pasos de formación. También, la temperatura y duración de cada recocido depende del proceso de recocido.

[0034] Característicamente, la duración de recocido final es inferior a las anteriores si el recocido se lleva a cabo en un horno de recocido continuo y, en ese caso, para el recocido final, una condición liberada de tensión se puede obtener dentro de la gama 560-600 °C con una duración de unos minutos a 15 minutos

[0035] Se debe entender entonces que las condiciones de recocido final precisas, si este recocido final no es el tratamiento que pretende obtener los precipitados deseados sin precipitación de β -Zr, no son parte de la presente invención, conociendo que la persona experta en la técnica será capaz de ajustarlos de acuerdo con la estructura final deseada por experimentos y reflexiones de rutina.

[0036] Dichas condiciones de tratamiento conducen a una distribución homogénea deseable de los precipitados.

[0037] El tamaño medio aritmético de los precipitados está preferiblemente entre 50 y 250 nm. El tamaño medio aritmético se define por el mero diámetro equivalente medio de los precipitados.

[0038] El tamaño medio aritmético de los precipitados depende de los tratamientos termales experimentados por la aleación, en particular las temperaturas y duraciones de los recalentamientos que preceden a los pasos de conformación en caliente y de las temperaturas y duraciones de los recocidos que se llevan o se pueden llevar a cabo antes, entre y después de los pasos de laminación en frío. La persona experta en la técnica determinará fácilmente los parámetros para estos tratamientos térmicos que son capaces de conducir al tamaño deseado para los precipitados que puede diferir dependiendo del tipo de reactor nuclear. El tamaño medio aritmético de los precipitados está por ejemplo preferiblemente entre 50 y 150 nm para una aleación de circonio que se va a utilizar en un BWR y entre 80 y 250 nm para una aleación de circonio que se va a utilizar en un PWR.

[0039] Una de las ventajas de la invención es que, en comparación con los tratamientos clásicos, ayuda a tolerar una falta de precisión en las temperaturas de recocido real, que pueden estar en cierto modo por encima de 600 °C, mientras que con procesos de tratamiento de aleaciones ternarias/cuaternarias que tienen las composiciones más habituales, los 600 °C no se deben superar de forma imprescindible. También, aunque la temperatura de recocido se puede incrementar, la selección de la composición de aleación de acuerdo con la invención, acoplada con las condiciones de recocido de la invención, permite evitar la precipitación perjudicial de β -Zr. Permite también llevar a cabo recocidos breves a temperaturas relativamente altas (tales como recocidos continuos en tiras de funcionamiento de las cuales se cortan las láminas) a la vez que se obtiene el índice de recristalización deseado y sin correr el riesgo de precipitar fases no deseadas. Tales procesos de recocidos breves permiten obtener simultáneamente una buena productividad de planta y productos planos que tienen una estructura homogénea.

[0040] Se han llevado a cabo experimentos en diferentes aleaciones, que tienen las composiciones citadas en la tabla 1.

Tabla 1: composiciones de las aleaciones probadas

Aleación	Nb %	Sn %	Fe %	Cr %	O ppm	Ni ppm	S ppm
1 (referencia)	1	0,5	0,35	0,25	1.300	700	22
2 (invención)	0,4	0,5	0,35	0,25	1.300	700	22
3 (invención)	0,7	0,3	0,35	0,25	1.300	Trazas	Trazas
4 (referencia)	3,1	Trazas	0,4	Trazas	1.500	Trazas	Trazas
5 (invención)	0,4	Trazas	0,4	Trazas	1.500	Trazas	Trazas
6 (referencia)	1,7	1,1	0,38	Trazas	1.500	Trazas	Trazas

- [0041]** "Trazas" se debe entender (así como en las otras partes de este texto) como que significa que se asume que la presencia del elemento está bajo el límite de detección de los medios analíticos usuales, característicamente es menor de 10 ppm. Así, el elemento puede estar ausente o presente en un contenido muy bajo que no tiene efecto metalúrgico.
- [0042]** Los elementos no citados en esta tabla están presentes como máximo en niveles de trazas.
- [0043]** Estas aleaciones han experimentado tratamientos que se describirán ahora.
- [0044]** Para las aleaciones cuaternarias 1 y 2, se lleva a cabo un tratamiento de referencia del siguiente modo
- fundición de la aleación y moldeado en un pesaje de pieza bruta de aproximadamente 1,7 kg y que tiene aproximadamente 50 mm de espesor;
 - 15 - calentamiento de la pieza bruta a 900 °C durante 1 hora y forjado de esta en una pieza bruta de 22 mm de espesor;
 - tratamiento termal en la fase β a 1.050 °C durante 30 min, seguido de una refrigeración en aire hasta la temperatura ambiente;
 - mecanizado de la pieza bruta termalmente tratada para proporcionarle un espesor de 16 mm;
 - calentamiento a 580 °C durante 30 min y laminación en caliente a un espesor de 6,5 mm; la pieza en bruto
 - 20 laminada en caliente se refrigera entonces hasta la temperatura ambiente;
 - recocido al vacío a 580 °C durante 4 horas, refrigeración a continuación al vacío hasta la temperatura ambiente;
 - primer paso de laminación en frío a un espesor de 4,5 mm a temperatura ambiente;
 - recocido intermedio al vacío a 580 °C durante 4 horas;
 - segundo paso de laminación en frío hasta un espesor de 2,7 mm a temperatura ambiente;
 - 25 - recocido intermedio al vacío a 580 °C durante 10 horas;
 - tercer paso de laminación en frío hasta un espesor de 1,5 mm a temperatura ambiente;
 - recocido final al vacío a 580 °C, durante 10 horas.
- [0045]** Este último paso corresponde a la penúltima operación del proceso industrial. En el proceso industrial, una laminación en frío final se lleva a cabo para reducir el espesor a aproximadamente 0,5 mm seguida por un tratamiento térmico final para obtener el estado metalúrgico final deseado. El tratamiento térmico final se puede realizar o no de acuerdo con la invención.
- [0046]** Para estas aleaciones, también se han llevado a cabo tratamientos de acuerdo con la invención, con un recocido final a 650 °C durante 1 hora o a 675 °C durante 4 horas en lugar de a 580 °C durante 10 horas, siendo todos los demás pasos y parámetros los mismos que para el tratamiento de referencia.
- [0047]** Para la aleación cuaternaria 3, se llevó a cabo un tratamiento de referencia del siguiente modo:
- 40 - fundición de la aleación y moldeado en un pesaje de pieza bruta de aproximadamente 1,7 kg y que tiene aproximadamente 50 mm de espesor;
 - calentamiento de la pieza bruta a 900 °C durante 1 hora y forjado de esta en una pieza bruta de 22 mm de espesor;
 - tratamiento termal en la fase β a 1.050 °C durante 30 min, seguido de una refrigeración en aire hasta la temperatura ambiente;
 - 45 - mecanizado de la pieza bruta termalmente tratada para proporcionarle un espesor de 16 mm;
 - calentamiento a 580 °C durante 30 min y laminación en caliente a un espesor de 6,5 mm; la pieza en bruto laminada en caliente se refrigera entonces hasta la temperatura ambiente;
 - recocido al vacío a 580 °C durante 4 horas; refrigeración a continuación al vacío hasta la temperatura ambiente;
 - primer paso de laminación en frío a un espesor de 4,5 mm a temperatura ambiente;
 - 50 - recocido intermedio al vacío a 580 °C durante 4 horas;
 - segundo paso de laminación en frío hasta un espesor de 3,1 mm a temperatura ambiente;
 - recocido intermedio al vacío a 580 °C durante 4 horas;
 - tercer paso de laminación en frío hasta un espesor de 1,5 mm a temperatura ambiente;
 - recocido final al vacío a 580 °C, durante 10 horas.
- [0048]** Para esta aleación, también se ha llevado a cabo un tratamiento de acuerdo con la invención, con un recocido final a 650 °C durante 1 hora en lugar de 580 °C durante 10 horas, siendo todos los demás pasos y parámetros los mismos que para el tratamiento de referencia.

[0049] Las microestructuras de algunas de estas aleaciones tratadas de este modo, después de su recocido final, se muestran en las figuras de 1 a 15.

[0050] La figura 1 muestra la microestructura final de la aleación de referencia 1, después del tratamiento de referencia, es decir, un recocido final llevado a cabo a 580 °C y la figura 2 muestra la misma aleación después del tratamiento de referencia durante el cual se llevó a cabo el recocido final a 650 °C.

[0051] La aleación de referencia 1 con recocido final a 580 °C, mostrada en la figura 1, tiene numerosas bandas dobles. Tal microestructura, que no es deseada (porque las microestructuras heterogéneas no son deseadas, generalmente hablando, para las piezas de metal, y los granos grandes no se pueden deformar fácilmente durante los pasos de conformación), es una sucesión de bandas formadas tanto por granos bien recristalizados pequeños como por granos mal recristalizados grandes. Una posibilidad, no de obtener tal microestructura doble sería incrementar la temperatura de recocido, que se realizó para el experimento que condujo a la microestructura de la figura 2. Este incremento de la temperatura de recocido hasta 650 °C permitido para obtener una recristalización casi completa, no fue suficiente para la eliminación por completo de las bandas dobles. Se pueden ver algunos granos con una cantidad de dislocación alta. Las alineaciones de precipitado son muy pocas y pueden ser tanto intergranulares como intragranulares.

[0052] De acuerdo con los exámenes de Microscopía Electrónica de Transmisión, las fases presentes en la aleación de referencia 1 recocidas a 650 °C son, en orden decreciente:

- fases de Laves intermetálicas $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$, principalmente cúbicas, pero también hexagonales;
- β -Zr;
- fase de Zintl intermetálica $Zr_2(Fe, Ni)$;
- β -Nb.

[0053] La aleación 2 después de un recocido final a 580 °C, mostrado en la figura 3, tiene también bandas dobles, pero menos numerosas que en la aleación de referencia 1 recocida a 580 °C. El tamaño del grano es más consistente y más elevado que para la aleación de referencia 1. El índice de recristalización es más alto. Una explicación de estas diferencias puede ser la cantidad más elevada de Nb en la aleación 1, que incrementa el número de precipitados (pero la cantidad de Nb en solución sólida no se incrementa mucho). Un recocido final de la aleación 2 a 700 °C condujo a la microestructura mostrada en la figura 4. La estructura está casi completamente recristalizada. Se observan alineaciones de precipitado, de forma que su distribución no sea suficientemente homogénea. Como se ha dicho antes, un recocido final de la aleación 1 a 650 °C condujo a la microestructura mostrada en la figura 2. A esta temperatura, la estructura está ya casi completamente recristalizada pero con presencia de la fase de β -Zr que es un inconveniente importante.

[0054] Los exámenes de la Microscopía Electrónica de Transmisión de las muestras (no ilustradas) muestran que las fases presentes en la aleación 2 recocida a 700 °C son, en un orden decreciente:

- fase de Laves intermetálicas cúbicas $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$;
- fase intermetálica Zr_4Fe_2 ;
- fase de Zintl intermetálica $Zr_2(Fe, Ni)$.

[0055] Notablemente, no se observa ninguna fase de β -Zr (y tampoco β -Nb), aunque el recocido final a temperatura alta se llevó a cabo a 700 °C y no a 650 °C como para la aleación de referencia 1. Así, los cambios trasladados a la composición de aleación, en comparación con la aleación de referencia 1, condujeron al principal resultado deseado, es decir la ausencia de fase de β -Zr. Además, la distribución de los precipitados es suficientemente homogénea.

[0056] La figura 5 muestra la microestructura de la aleación 3, la composición de la cual está de acuerdo con la invención, pero con el tratamiento de referencia, es decir, con un recocido final llevado a cabo a 580 °C durante 10 horas, la cual es una temperatura demasiado baja para estar de acuerdo con el proceso de la invención. La figura 6 muestra la misma aleación después de un recocido final llevado a cabo a 675 °C durante 1 hora y la figura 7 muestra la misma aleación después de un recocido final llevado a cabo a 700 °C durante 1 hora.

[0057] Con un recocido final a 580 °C durante 10 horas, esta aleación se recristaliza por completo con fases de Laves intermetálicas solamente: no se observa ninguna fase de β -Zr (y tampoco β -Nb). Pero esta estructura satisfactoria podría obtenerse solo gracias a un largo tratamiento de recocido por lotes, que, además, no puede

garantizar que todos los elementos de un mismo lote, tratado en condiciones industriales, experimentaría exactamente las mismas condiciones de "tiempo a temperatura", independientemente de su lugar en el lote (en el núcleo o en la periferia del lote). Así, existe un riesgo de que todos los elementos del lote no tengan las mismas estructuras ni propiedades.

5

[0058] Después del recocido final a 675 °C, esta aleación tiene granos con alta densidad de dislocación y, en algunas áreas, se observan alineaciones de precipitado, mientras que en otra parte la distribución de precipitado se suficientemente homogénea. Las fases presentes son la fase de Laves intermetálica cúbica y hexagonal $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$.

10

[0059] No se observan ni β -Zr ni β -Nb.

[0060] Después del recocido final a 700 °C, esta aleación tiene aún una cantidad limitada de granos con alta densidad de dislocación y, en algunas áreas, se observan alineaciones de precipitado, mientras que en otra parte la distribución de precipitado es suficientemente homogénea. Las fases presentes son la fase de Laves intermetálicas cúbicas y hexagonales $Zr(Nb, Fe, Cr)_2$.

15

[0061] β -Zr se puede observar en bordes de grano triple, en una cantidad que no es excesiva, pero muestra que para la composición de aleación presente, una temperatura de recocido de 700 °C es un límite superior que no se debe superar, al menos para una duración de recocido de 1 hora.

20

[0062] La posibilidad, para las aleaciones, de experimentar recocidos breves a temperaturas altas sin formar β -Zr perjudicial ofrece la posibilidad de llevar a cabo estos recocidos en hornos de recocido continuo, y así para obtener con mayor seguridad una buena homogeneidad de las estructuras y propiedades de las bandas.

25

[0063] Para las aleaciones 4, 5 y 6, se ha llevado a cabo un tratamiento de referencia del siguiente modo

- fundición de la aleación y moldeado en un pesaje de pieza bruta de aproximadamente 1,7 kg y que tiene aproximadamente 50 mm de espesor;

30

- calentamiento de la pieza bruta a 900 °C durante 1 hora y forjado de esta en una pieza bruta de 22 mm de espesor;

- tratamiento termal en la fase β a 1.050 °C durante 30 min, seguido de una refrigeración en aire hasta la temperatura ambiente;

- mecanizado de la pieza bruta termalmente tratada para proporcionarle un espesor de 16 mm;

35

- calentamiento a 580 °C durante 30 min y laminación en caliente a un espesor de 6,5 mm; la pieza en bruto laminada en caliente se refrigera entonces hasta la temperatura ambiente;

- recocido al vacío a 580 °C durante 10 horas; refrigeración a continuación al vacío hasta la temperatura ambiente;

- primer paso de laminación en frío a un espesor de 4,5 mm a temperatura ambiente;

- recocido intermedio al vacío a 580 °C durante 10 horas;

40

- segundo paso de laminación en frío hasta un espesor de 2,7 mm a temperatura ambiente;

- recocido intermedio al vacío a 580 °C durante 10 horas;

- tercer paso de laminación en frío hasta un espesor de 1,5 mm a temperatura ambiente;

- recocido final al vacío a 580 °C, durante 20 horas.

45

[0064] Para estas aleaciones, se llevaron a cabo también tratamientos de acuerdo con la invención, con un recocido final a 650, 675 ó 700 °C durante 1 hora en lugar de a 580 °C durante 20 horas, siendo todos los demás pasos y parámetros los mismos que para el tratamiento de referencia.

[0065] La figura 8 muestra la microestructura de la aleación de referencia 4, la composición de la cual no está de acuerdo con la invención, después del tratamiento de referencia, es decir, un recocido final a 580 °C durante 20 horas, que es una temperatura demasiado baja para estar de acuerdo con el proceso de la invención. De hecho, los precipitados de $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$ de la fase de Laves están presentes, pero también una cantidad significativa de la fase de β -Nb.

50

[0066] La figura 9 muestra la misma aleación después de un recocido final llevado a cabo a 700 °C durante 1 hora. La microestructura muestra numerosas áreas grandes, que son la fase de Laves intermetálica hexagonal $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$ y β -Zr. Las áreas redondeadas son β -Nb y fases intermetálicas pequeñas.

55

[0067] Una reducción de la temperatura de recocido final no permitió obtener una ausencia de β -Zr. Así, parece que la composición de la aleación de referencia 4 no permite alcanzar los objetivos de la invención.

[0068] La figura 10 muestra la aleación 5, la composición de la cual está de acuerdo con la invención, después del tratamiento de referencia, es decir, un recocido final llevado a cabo a 580 °C durante 20 horas. La figura 11 muestra la misma aleación después de un recocido final a 700 °C durante 1 hora y la figura 12 muestra la misma aleación después de un recocido final a 675 °C durante 1 hora.

[0069] Después del recocido final a 580 °C, la aleación contiene precipitados Zr_4Fe_2 y ninguna fase de Laves C14 y C15.

10 **[0070]** Después de un recocido final a 700 °C, se observa la fase esencialmente intermetálica Zr_4Fe_2 y β -Zr, 1 μ m de ancho. Esta microestructura no se considera así como conveniente.

[0071] Pero después de un recocido final a 675 °C, no se observaron ningún β -Zr ni β -Nb. Se han observado las fases globulares Zr_4Fe_2 (aproximadamente 500 nm de ancho) y las fases de Laves $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$ (50-100 nm de ancho), exclusivamente en posiciones intragranulares para Zr_4Fe_2 y principalmente en posiciones intergranulares para la fase de Laves $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$. Así, la composición de la aleación de referencia 4, acoplada con una temperatura de recocido conveniente, permite obtener una microestructura privada de β -Zr y β -Nb, de acuerdo con la invención.

20 **[0072]** La figura 13 muestra la aleación de referencia 6 después del tratamiento de referencia, es decir, un recocido final a 580 °C durante 20 horas. La figura 14 muestra la misma aleación después de un recocido final a 700 °C durante 1 hora y la figura 15 muestra la misma aleación después de un recocido final a 650 °C durante 1 hora.

[0073] Después del recocido a 580 °C, la aleación contiene precipitados de fase de Laves intermetálica $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$. Su estructura es completamente satisfactoria pero la duración del tratamiento es demasiado larga.

[0074] Después del recocido a 700 °C, la aleación contiene precipitados β -Zr grandes y fases globulares que son esencialmente del tipo de la fase de Laves hexagonal $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$.

30 **[0075]** Después del recocido a 650 °C, la aleación contiene principalmente precipitados de la fase de Laves globular intragranular $Zr(Fe, Nb, Cr)_2$ de 100-200 μ m de ancho, pero β -Zr también está significativamente presente con precipitados intergranulares e intragranulares largos (50x500 nm).

[0076] Así, la composición de la aleación de referencia 6 no conduce a estructuras satisfactorias, en 35 cualquiera de las condiciones de recocido mejoradas probadas.

[0077] Los tamaños medios aritméticos de los precipitados de fase secundaria deseados de las aleaciones, la composición de los cuales permitió obtener resultados estructurales satisfactorios se compararon también para condiciones de recocido diferentes. Estos resultados se muestran en la tabla 2.

40

Tabla 2: tamaño de los precipitados de fase secundaria de acuerdo con las condiciones de recocido

	Tamaño medio aritmético (nm)		
	Aleación 2	Aleación 3	Aleación 5
Recocido 580 °C, 20 h	97,1	100,6	76,2
Recocido 650 °C, 1 h	98,3	108,6	87
Recocido 675 °C, 4 h	101,5	113,1	112,4

[0078] Estos tamaños son como se podría esperar. El recocido causa un incremento del tamaño de precipitado, que, en las condiciones probadas está siempre entre aproximadamente 75 y 115 nm.

[0079] Las pruebas de corrosión se llevaron a cabo en algunas de las muestras citadas más arriba, así como en las muestras de:

- 50 - una aleación numerada 7, la composición de la cual fue Zr, 1% Nb, 0,3% Sn, 0,5% Fe, 0,12% Cu, 0,18% V, 1.100 ppm O, Ni y S: trazas, que han experimentado el tratamiento de referencia de aleación 3.
 - una aleación Zr-1 %Nb clásica numerada 8, la composición de la cual fue 300 ppm de Fe, 30 ppm de Cr, 22 ppm de S, 1400 ppm de O, 45 ppm de C, V y Si: trazas, y que ha experimentado el siguiente tratamiento:

- * fundición de la aleación para obtener un lingote industrial (6 toneladas);
- * forjado del lingote a 900-750 °C;
- * tratamiento termal en la fase β a 1.050 °C durante 30 min, seguido de enfriamiento de agua;
- * extrusión a 600 °C;

5 * 4 pasos de peregrino para obtener un tubo de envainadura de 0,72 mm de espesor y 9,5 mm en diámetro con recocidos intermedio y final a 550-580 °C para 1 a 2 horas. El primer grupo de pruebas, los resultados de las cuales se muestran en la Fig. 16, se llevaron a cabo en vapor de agua a 415 °C durante 168 días, en muestras completamente recristalizadas (finalmente recocidas a 580 °C durante 20 h), que no experimentan ningún recocido a más de 600 °C, por lo que no fueron tratadas de acuerdo con la invención.

10

[0080] En la figura 16, la línea 1 se refiere a la aleación de referencia 1, la línea 2 se refiere a la aleación 2, la línea 3 se refiere a la aleación 3, la línea 7 se refiere a la aleación de referencia 7 y la línea 8 se refiere a la aleación de referencia 8.

15 **[0081]** Parece que, después de 168 días, todas las aleaciones, excepto la aleación 2, habían experimentado un incremento de masa más elevado, es decir una corrosión más elevada, que la aleación de referencia 8 (Zr-1 %Nb). Desde el principio la aleación de referencia 1 experimentó una corrosión más elevada que todas las demás y esta tendencia se confirmó durante la prueba completa. La aleación 3 y la aleación de referencia 7 se han corroído un poco más lentas que la aleación de referencia 8 durante los primeros 100 días de la prueba, pero su corrosión se aceleró después, y tras 168 días, sufrieron una corrosión ligeramente mayor que la aleación de referencia 8. La aleación 2 permaneció con menos corrosión que la aleación de referencia 8 durante la prueba completa. Así, se puede deducir que las aleaciones obtenidas de acuerdo con la invención tienen un comportamiento a la corrosión en estas condiciones de prueba que no es muy sensiblemente peor o es incluso mejor, que el comportamiento a la corrosión de la aleación de referencia 8 (Zr-1%Nb).

25

[0082] Un segundo grupo de pruebas, los resultados del cual se muestran en la figura 17, se llevaron a cabo en las mismas muestras, y también en la aleación 5 (obtenida de acuerdo con la invención), pero todas las muestras, excepto para la aleación de referencia 8 (Zr-1 %Nb), se probaron tanto en una condición recristalizada como también después de un tratamiento de acuerdo con la invención, con un tratamiento de recocido final a 675 °C durante 4 horas.

30

[0083] En la figura 17, la línea 1 se refiere a la aleación de referencia 1 recocida a temperatura alta, la línea 1' se refiere a la aleación de referencia recristalizada 1, la línea 2 se refiere a la aleación 2 recocida a temperatura alta, la línea 2' se refiere a la aleación recristalizada 2, la línea 3 se refiere a la aleación 3 recocida a temperatura alta, la línea 3' se refiere a la aleación recristalizada 3, la línea 5 se refiere a la aleación 5 recocida a temperatura alta, la línea 5' se refiere a la aleación recristalizada 5, la línea 7 se refiere a la aleación de referencia 7 recocida a temperatura alta, la línea 7' se refiere a la aleación recristalizada 7, la línea 8 se refiere a la aleación de referencia 8.

35

[0084] En la figura 17 se puede observar que:

40

- generalmente hablando, los recocidos a una temperatura relativamente alta de acuerdo con la invención tienden a empeorar la resistencia a la corrosión de todas las aleaciones;
- sin embargo, las aleaciones, la composición de las cuales está de acuerdo con la invención (2, 3, 5) y que se trataron de acuerdo con la invención, mantienen una resistencia a la corrosión al menos aceptable y, en ocasiones, incluso mejor, en comparación con la aleación de referencia 8 (Zr-1 %Nb).

45

[0085] En particular, las aleaciones 2 y 5 se comportan particularmente bien.

[0086] Las diferencias en la cinética de corrosión a 415 °C en vapor de agua entre las aleaciones que se recocieron de acuerdo con la invención y las aleaciones de referencia se podrían explicar por un incremento de la cantidad de Nb en solución sólida. Esta cantidad sigue siendo aceptable para las aleaciones obtenidas de acuerdo con la invención, pero se vuelve demasiado elevada para la aleación de referencia 1, el contenido de Nb de la cual es del 1%, que está próximo al límite superior del contenido de Nb (1,05%). Pero en este caso, el contenido de Cr es demasiado elevado (0,25%), ya que supera el valor máximo para la suma Cr + V que se admite para el contenido de Nb entre 0,5 y 1,05% (límites incluidos). En el caso de la aleación de referencia 1, este valor máximo sería de 0,21%. La consecuencia de esta cantidad excesiva de Cr es la presencia de fase β -Zr (y también β -Nb) no deseada, que disminuye la resistencia a la corrosión. El incremento en cinética de corrosión para la aleación de referencia 7 debido al recocido de temperatura alta, se considera también como demasiado alto. Los inventores sugieren que la presencia de Cu en esta aleación genera precipitados Zr_2Cu , similares a Zr_2Ni que no son deseados, especialmente

55

en grandes cantidades. Su presencia podría ser la razón de la resistencia empeorada a la corrosión de la aleación 7 en comparación con las aleaciones obtenidas de acuerdo con la invención, que contienen Cu a un nivel de impureza (y no más de 0,1% Ni).

5 **[0087]** Las ventajas de ser capaz de recocer las aleaciones a más de 600 °C sin formar β -Zr son las siguientes:

- se hace posible alcanzar una recristalización completa o casi completa dentro de un periodo de tiempo relativamente corto, es decir entre unos minutos a 1 hora, mientras que a 580 °C, se pueden requerir 10 horas o
- 10 más;
- hornos de recocido continuo se pueden utilizar para tratar las cintas de funcionamiento, con la posibilidad de utilizarlos para todos los recocidos y así para mejorar considerablemente la productividad de la planta en comparación con el uso de los hornos de recocido por lotes;
- se vuelve más fácil ajustar la temperatura y el tiempo de tratamiento con el fin de obtener un rango de tamaño
- 15 definido para las fases de Laves y optimizar así la resistencia a la corrosión de la aleación para condiciones de uso dadas; en particular los requisitos óptimos en ese punto pueden ser diferentes para los reactores BWR y PWR;
- las aleaciones utilizadas en la invención son menos sensibles a las temperaturas de recocido reales que serían ligeramente diferentes de la temperatura deseada; un dominio muy preciso de las condiciones de recocido es, así, menos una condición esencial para un buen resultado final que con los procesos usuales.

20

[0088] Entre los elementos de un reactor nuclear que se pueden realizar de una aleación de Zr obtenida de acuerdo con la invención están los siguientes:

- tubos de envainadura de combustible para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua ligera;
- 25 - guardacabos guía para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua presurizada;
- canal de combustible para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua hirviendo;
- canales de agua para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua hirviendo;
- rejillas de mezclado y espaciado para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua ligera.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de tratamiento para una aleación de circonio destinada a ser utilizada en un reactor nuclear, **caracterizado porque** comprende los siguientes pasos:
- 5 - se prepara un lingote de aleación de circonio, la composición del cual está en peso% o peso ppm:
- * $0,40\% \leq \text{Nb} \leq 1,05\%$;
 - * trazas $\leq \text{Sn} \leq 2\%$;
 - * $(0,5 \text{ Nb} - 0,25)\% \leq \text{Fe} \leq 0,50\%$;
 - 10 * trazas $\leq \text{Ni} \leq 0,10\%$;
 - * trazas $\leq (\text{Cr} + \text{V})\% \leq 0,50\%$;
 - * trazas $\leq \text{S} \leq 35 \text{ ppm}$;
 - * $600 \text{ ppm} \leq \text{O} \leq 2.000 \text{ ppm}$, preferiblemente $1.200 \text{ ppm} \leq \text{O} \leq 1.600 \text{ ppm}$;
 - * trazas $\leq \text{Si} \leq 120 \text{ ppm}$;
 - 15 * trazas $\leq \text{C} \leq 150 \text{ ppm}$; y
 - * Si $0,50\% \leq \text{Nb} \leq 1,05\%$, entonces $(\text{Cr} + \text{V})\% \leq (0,2 + 3/4\text{Fe} - 1/4\text{Nb})\%$;
- siendo lo restante Zr e impurezas inevitables;
- 20 - el lingote experimenta al menos un recalentamiento y paso de conformación en caliente y posiblemente un paso de enfriamiento y recalentamiento seguido de un paso de conformación en caliente;
- opcionalmente el lingote conformado en caliente experimenta un recocido;
 - el lingote conformado en caliente y posiblemente recocido experimenta al menos un ciclo de pasos de recocido de laminación en frío, siendo el último recocido un paso de recocido final que da al producto su condición liberada de
 - 25 tensión, parcialmente recristalizada o completamente recristalizada final;
 - el recocido de al menos uno de los pasos de recocido de laminación en frío que se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y la más baja de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ o $(710 - 20 \times \text{Nb})^\circ\text{C}$, y los recocidos de los demás pasos de recocido de laminación en frío, si los hubiera, se llevan a cabo a una temperatura no superior a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 30 2. Proceso de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** $(0,02 + 1/3\text{Fe})\% \leq (\text{Cr} + \text{V})\%$.
3. Proceso de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** $0,50\% \leq \text{Nb} \leq 1,05\%$, y $(0,02 + 1/3\text{Fe})\% \leq (\text{Cr} + \text{V})\% \leq (0,2 + 3/4\text{Fe} - 1/4\text{Nb})\%$.
- 35 4. Proceso de tratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, **caracterizado porque** comprende al menos dos ciclos de recocido de laminación en frío.
5. Proceso de tratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, **caracterizado**
- 40 **porque** las temperaturas y duraciones de los pasos de recocido y recalentamiento se seleccionan de forma que los tamaños medios aritméticos de los precipitados esté entre 50 y 250 nm.
6. Proceso de tratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende el paso de obtención de un tubo de envainadura de combustible para un conjunto de combustible para un reactor
- 45 nuclear de agua ligera, estando hecho el tubo de envainadura de combustible de la aleación de circonio.
7. Proceso de tratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende el paso de obtención de un guardacabo guía para un conjunto combustible para un reactor nuclear de agua presurizada, estando hecho el guardacabo guía de la aleación de circonio tratada.
- 50 8. Proceso de tratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende el paso de obtención de un canal de combustible para un conjunto combustible para un reactor nuclear de agua hirviendo, estando hecho el canal de combustible de la aleación de circonio tratada.
- 55 9. Proceso de tratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende el paso de obtención de una rejilla para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua ligera, estando hecha la rejilla de la aleación de circonio tratada.
10. Proceso de tratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, que comprende el

paso de obtención de un canal de agua para un conjunto de combustible para un reactor nuclear de agua hirviendo, estando hecho el canal de agua de la aleación de circonio tratada.

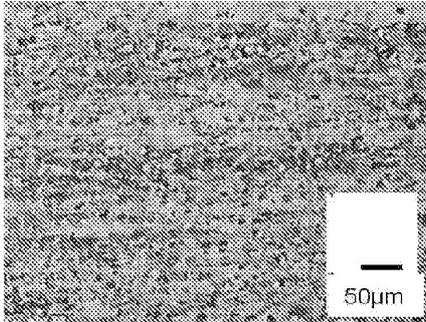


FIG.1



FIG.2

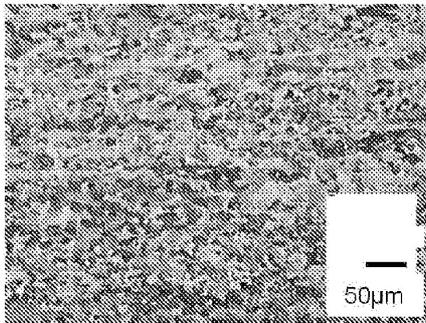


FIG.3

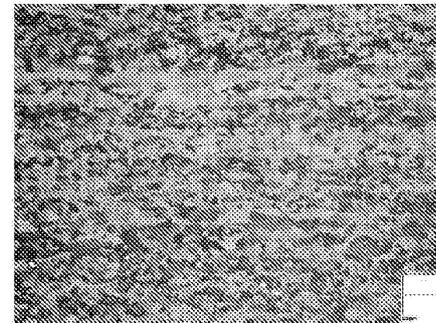


FIG.4

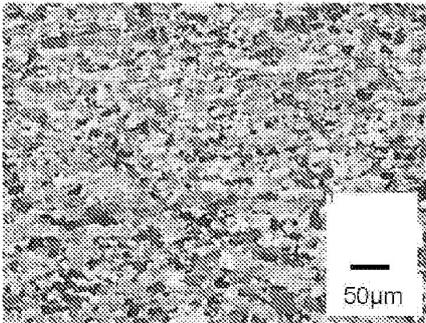


FIG.5

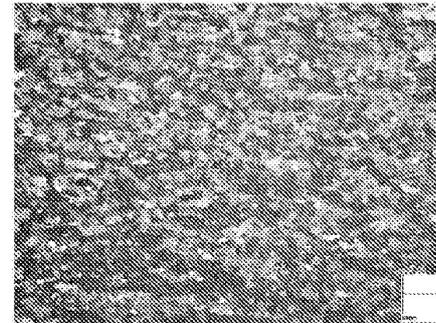


FIG.6

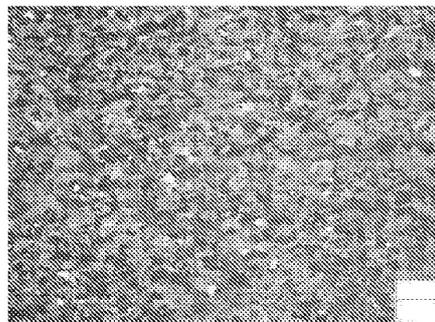


FIG.7

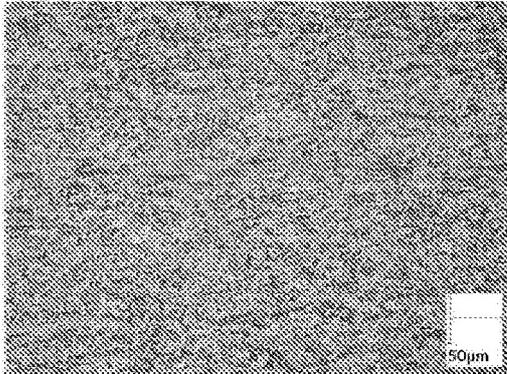


FIG. 8

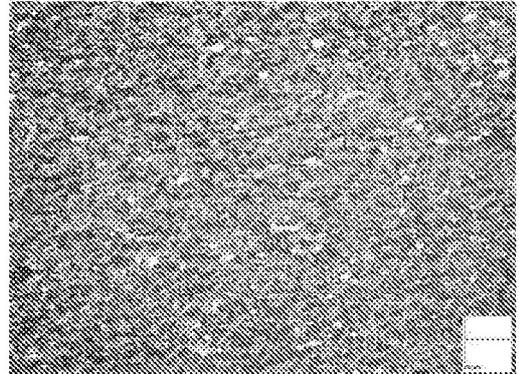


FIG. 9

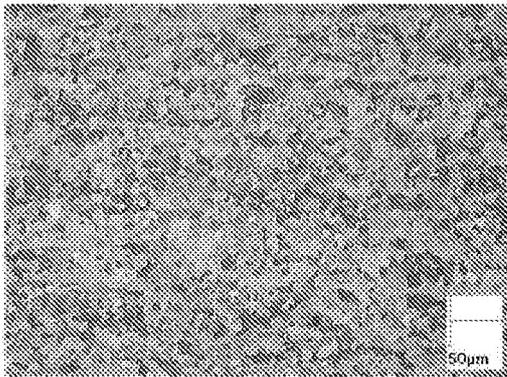


FIG. 10

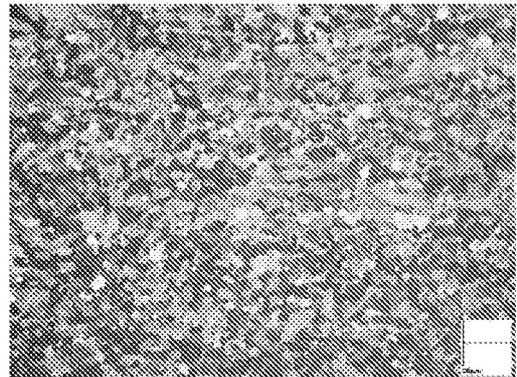


FIG. 11

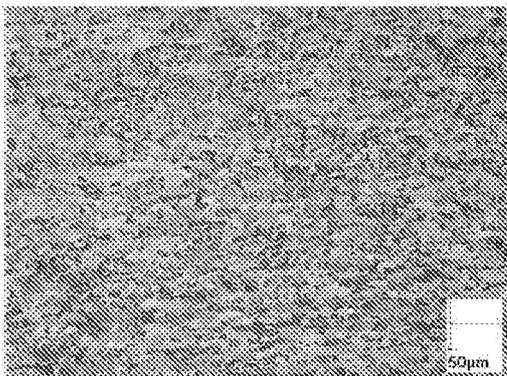


FIG. 12



FIG. 13

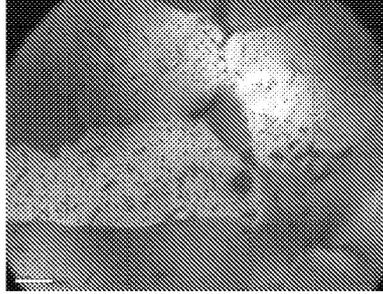


FIG.15

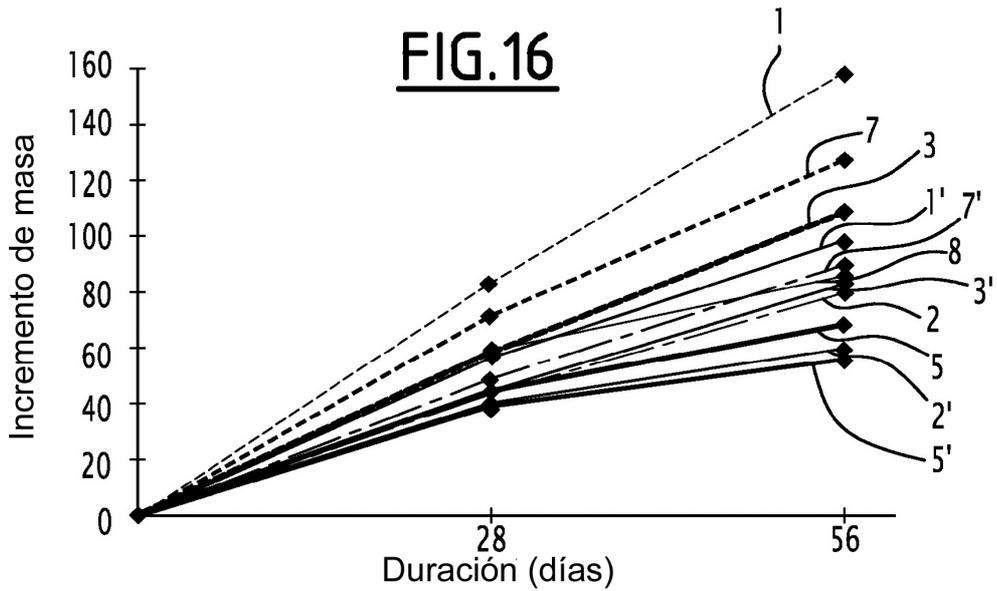
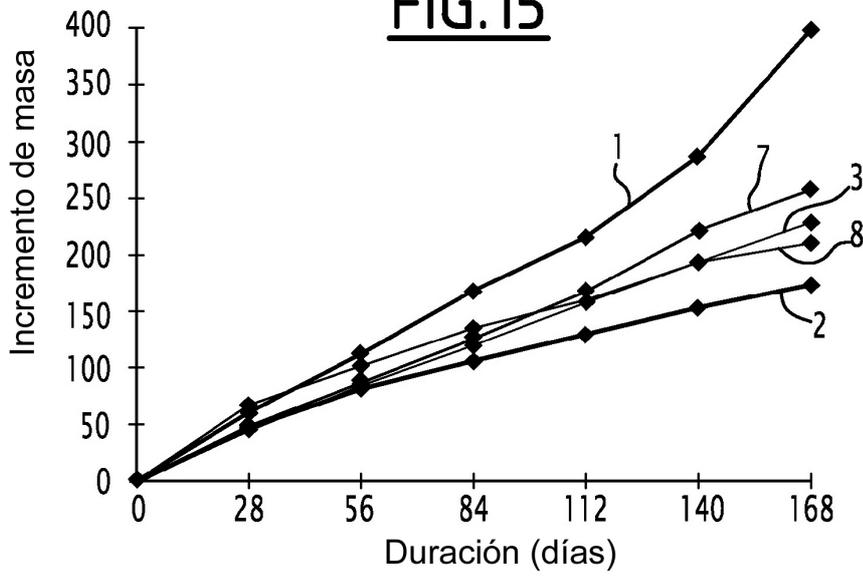


FIG.17