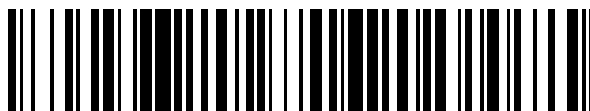


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 172**

51 Int. Cl.:

C22C 16/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2007 PCT/FR2007/001910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2008 WO08071862**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2007 E 07870314 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2099943**

54 Título: **Aleación de circonio resistente a la corrosión en sombras proyectadas para componente de ensamblaje de combustible para reactor de agua en ebullición, componente realizado con esta aleación, ensamblaje de combustible y su uso**

30 Prioridad:

01.12.2006 FR 0610546

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

25.10.2017

73 Titular/es:

**AREVA NP (100.0%)
Tour AREVA, 1 Place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**BARBERIS, PIERRE;
REBEYROLLE, VÉRONIQUE;
HOFFMANN, PETRA-BRITT y
VERMOYAL, JEAN-JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 639 172 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

Aleación de circonio resistente a la corrosión en sombras proyectadas para componente de ensamblaje de combustible para reactor de agua en ebullición, componente realizado con esta aleación, ensamblaje de combustible y su uso

5

[0001] La invención se refiere al campo de los reactores nucleares, y más precisamente a los elementos en aleación de circonio que se usan para componer los ensamblajes de combustible para reactores nucleares del tipo de agua en ebullición (RAE).

10 **[0002]** Las aleaciones de Zr son ampliamente usadas en los ensamblajes de combustible para reactores nucleares para constituir unas piezas sometidas a unas condiciones severas de irradiación, de solicitaciones mecánicas y de corrosión. De entre estas piezas, se pueden citar las fundas que contienen las pastillas de combustible, las cajas, las rejillas y los elementos de espaciado diversos.

15 **[0003]** Se han desarrollado diferentes categorías de aleaciones de Zr, que corresponden a las diferentes necesidades de los usuarios en función de las propiedades buscadas para las diferentes piezas. Estas dependen de las solicitaciones físico-químicas (irradiación, corrosión), térmicas y mecánicas sufridas durante el uso en el reactor.

20 **[0004]** De entre estas aleaciones, determinadas tienen la particularidad de contener unas cantidades significativas de Nb. De ello se encuentra una descripción principalmente en el documento US-A- 4 649 023, en el que se aplican para la fabricación de tubos destinados a unos reactores de agua ligera, ya sea agua en ebullición (RAE) o bien agua presurizada (RAP).

25 **[0005]** Otros documentos (US-A 266 131) prevén su aplicación en otras piezas realizadas a partir de flejes. Pero hasta la actualidad, las aplicaciones industriales de estas aleaciones de Nb se han limitado a unos reactores de agua presurizada (RAP). Los intentos de utilizar estas mismas aleaciones en unos reactores de agua en ebullición (RAE) no han sido concluyentes, puesto que su comportamiento en corrosión generalizada o en corrosión nodular no han sido satisfactorios. Por lo tanto, en los RAE se usan habitualmente otros tipos de aleaciones de Zr.

30

[0006] Se ha propuesto en el documento JP-A-62 182 258 realizar unos componentes para ensamblajes de combustible, principalmente para RAE, en una aleación Zr-Nb-Sn-Fe-O obtenida por laminado en caliente, después temple β o ($\alpha + \beta$), seguida de laminado en frío de por lo menos el 30 %, después de un envejecimiento a una temperatura superior a la temperatura de recristalización (450-550 °C, por ejemplo), sin laminado en frío posterior. De
35 ello resulta una estructura que presenta unos precipitados finos de β Nb y unos intermetálicos ZrFe₂. Se aspira asimismo a obtener unas piezas poco sensibles a la corrosión nodular y con tenacidad y ductilidad elevadas.

[0007] También se ha propuesto recientemente (documento WO-A-2006/004499) utilizar en un RAE unas aleaciones que contienen Nb para realizar unos competentes a partir de chapas. Ningún elemento de aleación debe
40 estar presente en una proporción superior al 1,6 %. Los tratamientos termomecánicos efectuados sobre la aleación llevan a la transformación en partículas de β Nb, que contiene por lo menos 90 % de Nb, de sensiblemente todas las partículas de fases secundarias. Preferentemente, su contenido en Fe de aleación es de 0,3 al 0,6 % en peso, y a parte Zr, Nb y Fe la aleación solo contiene significativamente Sn. El contenido de ningún otro elemento de aleación debe superar 500 ppm. Estas aleaciones están destinadas a la obtención de una buena resistencia a los tipos clásicos
45 de corrosión y al crecimiento bajo irradiación.

[0008] Sin embargo, un problema que se encuentra frecuentemente en las RAE está vinculado a la aparición de lo que se denomina "*shadow corrosion*" que se puede traducir como "corrosión en sombras proyectadas".

50 **[0009]** Se trata de un tipo de corrosión que aparece cuando dos piezas de materiales de naturalezas diferentes están en acoplamiento galvánico (transferencia de electrones entre los dos materiales sumergidos en un medio con conductividad eléctrica no nula) en presencia de especies oxidantes. En la especie, el medio conductor es el agua en ebullición del reactor. Cuando se realiza el acoplamiento entre un componente en aleación de Zr por una parte (como una caja o una funda de combustible) y un componente en aleación a base de Ni o de acero inoxidable por otra parte
55 (como una rejilla que garantiza la separación de los tubos), se observa la aparición de una corrosión blanca localizada sobre la aleación de Zr, que implica unas superficies correspondientes a las sombras de otras piezas en aleación base de Ni o de acero inoxidable. Este fenómeno es amplificado por la irradiación que modifica las características fisicoquímicas de los materiales y crea unas especies oxidantes a nivel de las superficies de los componentes por radiólisis del líquido caloportador, además de las creadas por el oxígeno disuelto en el agua en ebullición del reactor.

Esta cantidad de oxígeno disuelta es claramente superior a la presente en el agua bajo presión de los reactores RAE. Los ensamblajes de combustible RAE son muy sensibles a este tipo de corrosión, y las soluciones desarrolladas hasta la actualidad para reducir o eliminar esta corrosión localizada consisten, por ejemplo, en revestir uno de los componentes presente, para convertirlo en electroquímicamente compatible con el otro (ver el documento US-A-5 2006/0045232).

[0010] El documento EP-A-1 3098 996 describe unas aleaciones Zr-Nb-O-Si que pueden contener asimismo Sn, Fe, Cr así como sus tratamientos termomecánicos que tiene como objetivo proporcionar una resistencia elevada a la corrosión en general. Sin embargo, el caso muy particular de la *shadow corrosion* en un RAE no se ha abordado en este documento, y no se citan en el mismo unos medios particulares para aportar una solución.

[0011] El objetivo de la invención es proponer unos componentes en aleación de Zr para ensamblajes de combustible RAE que se vean muy poco afectadas por el fenómeno de *shadow corrosion*, al mismo tiempo que presentan unas propiedades satisfactorias en uso, tanto en términos de características mecánicas como en términos de resistencia a los tipos clásicos de corrosión.

[0012] Con este fin la invención tiene como objetivo una aleación de zirconio resistente a la corrosión en sombras proyectadas por componente de ensamblaje de combustible para un reactor nuclear de agua en ebullición, caracterizada porque:

- su composición es, en porcentajes ponderados:

- Nb = 0,4 - 4,5 %
- Sn = 0,20 - 1,7 %
- 25 • Fe = 0,05 - 0,45 %
- Fe + Cr + Ni + V = 0,05 - 0,45 % con $Nb \leq 9 \times [0,5 - (Fe + Cr + Ni + V)]$
- S = trazas – 400 ppm
- C = trazas – 200 ppm
- Si = trazas – 120 ppm
- 30 • O = 600 – 1800 ppm

[0013] siendo el resto Zr e impurezas resultantes de la realización

- porque, en el momento de la fabricación, posteriormente a su última deformación en caliente, ha sufrido uno o varios tratamientos térmicos a una temperatura comprendida entre 450 y 610 °C durante una duración total de por lo menos 4 horas y por lo menos un laminado en frío con una tasa de laminado por lo menos 25 %, - y porque se ha efectuado un tratamiento térmico final a una temperatura comprendida entre 450 y 610 °C durante una duración comprendida entre 1 minuto y 20 horas.

[0014] Su composición es preferentemente, en porcentajes ponderados:

- Nb = 0,8 - 3,6 %
- Sn = 0,25 - 1,7 %
- Fe = 0,05 - 0,32 %
- 45 • Fe + Cr + Ni + V = 0,05 - 0,32 % con $Nb \leq 9 \times [0,4 - (Fe + Cr + Ni + V)]$
- S = 10 – 35 ppm
- C = trazas – 100 ppm
- Si = trazas – 30 ppm
- O = 600 – 1800 ppm

[0015] siendo el resto Zr e impurezas resultantes de la realización.

[0016] Puede sufrir en el momento de la fabricación uno o varios laminados en frío, situados antes o entre, o antes y entre el o los dichos tratamientos térmicos efectuados a una temperatura comprendida entre 450 y 610 °C de una duración total de por lo menos 4 horas.

[0017] Se puede encontrar en estado parcialmente o totalmente cristalizado.

[0018] Se puede encontrar en estado extendido.

- [0019]** La invención tiene asimismo como objeto un ensamblaje de combustible para un reactor nuclear de agua en ebullición, caracterizado porque se ha realizado en una aleación del tipo anterior.
- 5 **[0020]** La invención tiene asimismo como objeto un ensamblaje de combustible para un reactor nuclear de agua en ebullición, caracterizado porque presenta unos componentes del tipo anterior, y porque por lo menos determinados de estos componentes se colocan en forma de acoplamiento galvánico con otros componentes en aleación a base de Ni o de acero inoxidable.
- 10 **[0021]** La invención tiene asimismo como objeto el uso de un ensamblaje de combustible del tipo anterior en un reactor nuclear de agua en ebullición cuyo líquido primario contiene hasta 400 partes por mil millones de oxígeno disuelto.
- [0022]** El líquido primario puede contener asimismo hasta 50 ml/kg de hidrógeno disuelto.
- 15 **[0023]** El líquido primario puede contener asimismo hasta 50 partes por mil millones de zinc.
- [0024]** El líquido primario puede contener asimismo unas especies químicas añadidas para reducir el potencial de corrosión de los materiales en contacto con él.
- 20 **[0025]** Como se habrá comprendido, la invención se refiere a una aleación de Zn como componente de ensamblaje de combustible RAE que contiene unas cantidades significativas de Nb y Sn y asimismo un poco de Fe. Pueden estar presentes unas cantidades limitadas de Cr, Ni, V, S y O.
- 25 **[0026]** Una condición necesaria es que estas aleaciones hayan sufrido uno o más tratamientos térmicos efectuados entre 450 y 610 °C, por una duración total de por lo menos 4 horas, con el fin de asegurarse de que se ha descompuesto la fase β Zr, resultante de los tratamientos térmicos anteriores, en fase β Nb. Ningún tratamiento térmico posterior a la deformación en caliente debe ser conducido a más de 610 °C. De hecho, si se realiza dicho tratamiento, se recreará una fase β Zr, lo que degradaría el comportamiento de la aleación en corrosión.
- 30 **[0027]** Se pueden ejecutar uno o más laminados en frío antes, y/o entre, y/o después de este o estos tratamiento(s) térmico(s). En particular, estos tratamientos térmicos entre 450 y 610 °C puede ser unas recocciones intermedias que separan unas pasadas de laminado en frío. Por lo menos uno de estos laminados en frío se puede llevar a cabo con una tasa de reducción de por lo menos 25 %.
- 35 **[0028]** Esta continuación de tratamiento(s) térmico(s) y de laminado(s) deben ser seguidos de un tratamiento térmico final cuya duración puede variar de 1 minuto a 20 horas, a una temperatura mínima de 450°C y a una temperatura de 610 °C como máximo. De hecho, la experiencia demuestra que la ejecución del o de los tratamiento(s) térmico (s) anterior(es) incluso de una duración total de 10 a 100 horas, no permite alcanza el equilibrio de composición
- 40 de las fases precipitadas de β Nb y $Zr(Nb, Fe)_2$. Efectuar, durante o después este(s) tratamiento (s) largo(s) por lo menos un laminado en frío suficiente (tasa de reducción ≥ 25 %), así como un tratamiento térmico final (como, por ejemplo pero no limitativamente, una recocción de distensión o de recristalización) permite alcanzar este equilibrio o de acercarse suficientemente del mismo, conservando unos tiempos de tratamiento razonables.
- 45 **[0029]** Es en estas condiciones que los inconvenientes habituales de uso de aleaciones de Nb en los RAE se pueden superar y asimismo se puede sacar provecho de la ausencia de *shadow corrosion* que proporcionan estos compuestos cuando las piezas que componen están en condiciones de acoplamiento galvánico con unas piezas en aleación a base de Ni o de acero inoxidable que se encuentran habitualmente en su entorno próximo.
- 50 **[0030]** Se puede considerar que hay un riesgo de acoplamiento galvánico en un reactor cuando un componente en aleación de Zr se encuentra en situación de intercambio de electrones con otro componente en aleación a base de Ni o en acero inoxidable en un medio con conductividad no nula, y cuando el medio (líquido primario) que los envuelve comprende hasta 400 partes por mil millones de oxígeno disuelto, ver asimismo hasta 50 ml por kg de hidrógeno disuelto y/o hasta 50 partes por mil millones de zinc, con una adición eventual de metales nobles, de metanol o
- 55 cualquier otra especie química con el fin de reducir el potencial de corrosión de los materiales en contacto con el líquido primario del reactor. Esto se puede llevar a cabo generalmente cuando los componentes se separan por una distancia inferior a 20 mm.
- [0031]** Por supuesto, se pueden utilizar estas aleaciones para realizar asimismo unos componentes de

ensamblaje de combustible RAE que no serían en unas condiciones de acoplamiento galvánico, si sus propiedades hacen que se adapten bien para este uso.

[0032] La invención se comprenderá mejor con la ayuda de la descripción siguiente, proporcionada como referencia a las figuras anexadas:

- la figura 1 muestra la influencia de Sn sobre la oxidación de tubos en aleación de Zr al 1 % de Nb y 0,1 % de Fe en agua litiada a 360°C;
- la figura 2 muestra una micrografía de una aleación según la invención, con unos precipitados típicos de esta aleación.

[0033] La *shadow corrosion* constatada sobre los componentes de los ensamblajes de combustible RAE se debe, como se ha comentado, a un fenómeno de acoplamiento galvánico por la irradiación, que interviene en un medio oxigenado. El efecto propio de la irradiación es difícil de reproducir en el laboratorio, pero es bien sabido que la irradiación acelera los fenómenos constatados. Se pueden además evaluar fácilmente los efectos del oxígeno y del acoplamiento galvánicos en unos ensayos de laboratorio, y es lo que se ha hecho según el protocolo siguiente.

[0034] Unas muestras de aleaciones según la invención y unas muestras de referencia se introducen en una autoclave bajo unas condiciones oxidantes. Para cada aleación, se ensayan dos muestras, una acoplada a un fleje de INCONEL ® (aleación a base de Ni) y la otra no acoplada. Se mantiene en el medio un contenido en oxígeno disuelto de 100 ppm, así como un contenido en boro del 0,12 % en forma de ácido bórico y un contenido de litio de 2 ppm en forma de litina. De este modo se tiene como objetivo obtener un medio agresivo y con un alto potencial en oxígeno, cuyos efectos sobre unas muestras en situación de acoplamiento galvánico son comparables a los que resultancia de una estancia en RAE.

[0035] La sensibilidad de una aleación a la *shadow corrosion* se expresa con la ayuda de una relación entre los espesores de óxidos formados sobre la muestra acoplada y sobre la muestra no acoplada. Cuanto más elevada es esta relación, más sensible al acoplamiento es la aleación, y por lo tanto a la *shadow corrosion*. Se considera que una relación superior a 2,5 se traduce en una sensibilidad elevada de la aleación a la *shadow corrosion*, que hacen que no se adapte a su uso en un reactor en unas condiciones de acoplamiento galvánico.

[0036] Se han realizado diferentes ensayos, cuyos resultados se presentan en las tablas y figuras siguientes.

[0037] Se ha evaluado la influencia del estaño sobre la oxidación de tubos en una aleación al 1 % de Nb y al 0,1 % de Fe a 360 1C en agua litiada a 70 ppm de Li sobre unas muestras cuyas composiciones están expuestas en la tabla 1.

Tabla 1: composición de las muestras que muestran la influencia de Sn

	Referencias		Invención			
	A	B	C	D	E	F
Sn (%)	0,0039	0,19	0,48	0,63	0,89	1,08
Fe (%)	0,09	0,09	0,085	0,1	0,09	0,09
Nb (%)	1,1	1,05	1,05	1,05	1,11	1,08
O (ppm)	1390	1430	1450	1390	1460	1550
C (ppm)	18	14	13	23	21	23
N (ppm)	14	26	28	55	16	21
Al (ppm)	20	21	19	19	21	21
Cr (ppm)	33	32	35	33	34	36
Hf (ppm)	47	47	49	45	49	49
S (ppm)	12	15	18	26	15	12
Si (ppm)	< 10					

[0038] Todas estas muestras se han sometido a la serie de tratamientos siguiente:

- fusión del lingote;
- 5 - forjatura en el dominio β en forma de barras;
- forjatura de las barras en palanquillas de $\varnothing 200\text{mm}$ en el dominio α ;
- temple en agua fría a partir de $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Perforación de las palanquillas,
- Hilado después del calentamiento a 600°C ;
- 10 - 4 pasadas de laminado en frío sobre un laminador de paso de pelegrino, con una tasa de laminado a cada pasada comprendido entre 55 % y 83 %, separados por unas recocciones intermedias de 2 horas a $575\text{ }^{\circ}\text{C}$, y un tratamiento térmico final de 2 horas a $560\text{-}590\text{ }^{\circ}\text{C}$, para obtener el tubo final de diámetro $9,75\text{ mm}$ y de espesor de pared de $0,57\text{mm}$.
- 15 **[0039]** La figura 1 muestra el aumento de peso de los tubos A a F después de 112, 168 y 196 días en el medio considerado, sin acoplamiento galvánico. Se ha visto que las muestras de referencia A y B al 0,039 % y 0,19 % presentan una resistencia a la corrosión en agua litiada que empieza a degradarse entre 112 y 168 días, y que se vuelven francamente mediocres entre 168 y 196 días. En los mismos periodos, las muestras según la invención C a F se mantienen estables en corrosión. Es por lo tanto necesario imponer a las aleaciones de la invención un contenido
- 20 en Sn de por lo menos 0,20 % preferentemente por lo menos 0,25 % para que las zonas no sometidas a la *shadow corrosion* tengan un buen comportamiento en corrosión.

[0040] La sensibilidad a la *shadow corrosion* se ha ensayado en las muestras cuyas composiciones y realizaciones se exponen en la tabla 2.

Tabla 2: composiciones, tratamientos y rendimientos de las muestras recristalizadas ensayadas en *shadow corrosion*.

Componente	Tubos	Fleje	Tubo
Gamma	Fusión del lingote		
	Forraje beta		
	Forraje alfa	Temple beta	Forraje alfa
	Temple beta, perforación de las palanquillas	Laminado en caliente 770-790 °C	Temple beta, perforación de las palanquillas
	Hilatura a 600 °C	Recocción 560m-590°C 1 hora	Hilatura a 600 °C
	4 pasadas de laminado en frío (LAF) con una tasa de laminado a cada paso comprendido entre 55 y 83 %, recocciones intermedias 2h a 560-590 °C	4 ciclos de LAF (tasas entre 30 y 45 %), recocciones intermedias a 560-590 °C 1h	5 ciclos de LAF (tasas entre 42 y 83 %), recocciones intermedias 2h a 560-590 °C
	Recocción final 2h 560-590 °C	Recocción final 560-590°C 7 minutos	Recocción final 2h 560-590 °C
Sensibilidad a la <i>shadow corrosion</i>			

[0041] De entre los laminados en frío de estos ejemplos, los últimos se han realizados a unas tasas de por lo menos 25 %.

[0042] Estos ensayos muestran que, de forma sorprendente, en las aleaciones Zr-Nb-Sn-Fe a Nb \geq 0,4 % y Sn \geq 0,2 % reducir el contenido en Fe a unos valores tan bajos como 0,1 %, ver 0,06 %, no conduce a unas aleaciones que presentan una sensibilidad particular a la *shadow corrosion*. Solo por debajo de Fe=0,05 % (muestras G y H) que la sensibilidad a la *shadow corrosion* se vuelve demasiado elevada (es decir, superior a 2,5, según el criterio definido anteriormente).

10 **[0043]** Se piensa que se puede atribuir este efecto favorable a la formación de precipitados inter-metálicos Zr(Nb, Fe)₂ o de otros inter-metálicos que contienen Nb y unos elementos seleccionados de entre Fe, Cr, Ni y/p V, por oposición a los precipitados de β Nb que no contienen estos elementos. Los tratamientos termomecánicos efectuados según la invención permiten obtener unos precipitados de equilibrio que contienen Nb, en una cantidad suficiente de manera débil.

15

[0044] Al mismo tiempo, la presencia de precipitados de β Nb, y no de β z, permite conservar una buena resistencia a la corrosión uniforme.

20 **[0045]** La figura 2 muestra una micrografía realizada a gran aumento al microscopio electrónico de transmisión de una aleación según la invención, a saber la muestra L de la tabla 2. Se observa la presencia de precipitados 1 de β Nb y también de unos compuestos inter-metálicos Zr(Nb, Fe)₂ (2,3) típicos de la invención.

[0046] La presencia de Fe va también en el mismo sentido favorable, para las aleaciones que contienen aproximadamente 3 % de NB y 1 % de Sn, hacia una recristalización más fácil, por lo tanto de una mejor capacidad para la aleación de ser transformado.

25

[0047] Se ha comprobado asimismo que el oxígeno a unos contenidos de 600 a 1800 pp., y el azufre a unos contenidos de 10 a 400 ppm, no tenían ningún efecto sobre la resistencia a la corrosión y la sensibilidad al acoplamiento galvánico. Se pueden añadir, de forma clásica, como se ha expuesto en los documentos FR-A-2 219 978 para el oxígeno y EP-A-0 802 264 para el azufre, con el objetivo de afinar las propiedades mecánicas de la aleación, como la resistencia a la fluencia.

30

[0048] Sn no tiene, aparentemente, ningún efecto sobre la sensibilidad a la *shadow corrosion*. Por lo tanto su contenido se deberá seleccionar con el fin de obtener un compromiso entre la resistencia a la corrosión uniforme y a la corrosión nodular que tiende a degradar (pero no la corrosión en un medio litiado), y las propiedades mecánicas que tiende a mejorar. Este compromiso varía en función de las aplicaciones. De forma general, se mantiene el contenido en Sn entre 0,2 y 1,7 %, preferentemente entre 0,25 y 1,7 %.

35

[0049] Asimismo se deben tener en cuentas las dificultades de transformación que pueden aparecer en determinadas aleaciones.

40

[0050] De este modo, no se puede superar Fe = 0,45 % porque, si no, estarán presentes unos precipitados de muy gran tamaño.

45 **[0051]** Además, el contenido en Nb, si es muy elevado (superior a 4,5 %), tiende a endurecer la aleación y a ralentizar la recristalización, sobre todo porque el contenido en Fe es elevado y que, por lo tanto, los precipitados que contiene a la vez Fe y Nb son más numerosos y tienden a anclar las dislocaciones y las juntas de los granos.

[0052] Cr, V i Ni, que conducen a unos precipitados análogos a los formados por el Fe y que lo pueden sustituir se deben, desde este punto de vista, tener en cuenta también.

50

[0053] Se ha observado que por debajo de un contenido en Nb = 9 x [0,5 - (Fe+Cr+V+Ni)], de forma óptima por debajo de Nb = 9 x [0,4 - (Fe+Cr+v+Ni)], las aleaciones según la invención no presentan dificultades particulares de transformación, incluso para la recristalización.

55

[0054] Pero si el contenido en Nb es inferior al 0,4 %, la resistencia a la corrosión nodular a 500 °C se vuelve insuficiente.

[0055] Por lo tanto, se seleccionará un contenido en Nb entre 0,4 y 4,5 %, y también haciendo satisfacer la

relación $Nb \leq 9 \times [0,5 - (Fe+Cr+V+Ni)]$ precipitadas, mejor $Nb \leq 9 \times [0,4 - (Fe+Cr+V+Ni)]$.

[0056] Asimismo se han realizado unos ensayos de sensibilidad a la *shadow corrosion* sobre unos tubos de aleación en estado extendido. Su composición, los tratamientos que han sufrido y los resultados de sensibilidad a la *shadow corrosion* figuran en la tabla 3.

Tabla 3: composiciones, tratamientos y rendimientos de las muestras extendidas probadas para la *shadow corrosion*

Componente	Tubos
Gamma	Fusión del lingote
	Forraje beta
	Forraje alfa
	Perforación de las palanquillas
	Hilatura a 600 °C
	4 pasadas de laminado en frío (LAF) con unas tasas comprendidos entre 55 y 83 %, recocciones intermedias 2h a 575°C
Sensibilidad a la <i>shadow corrosion</i>	

[0057] La recocción de 2 horas a 575°C llevada a cabo después del primer laminado en frío constituye la recocción final en el sentido de la invención.

[0058] La muestra W no es conforme a la invención, porque no contiene Sn. Pero permite comprobar que Sn no tiene un efecto marcado sobre la *shadow corrosion*, por lo menos en combinación con los otros elementos presentes a los contenidos recomendados.

15

[0059] Vemos que para unas composiciones comparables a las de las muestras recristalizadas, la sensibilidad a la *shadow corrosion* de las muestras extendidas es todavía más débil. La invención es por lo tanto compatible con los dos estados, y por consiguiente con los estados intermedios parcialmente recristalizados.

[0060] Los excelentes rendimientos de los componentes de ensamblaje de combustible RAE según la invención hacen posible su utilización en unas condiciones en las que la *shadow corrosion* es susceptible de ser particularmente eleva, por ejemplo cuando unos metales nobles y/o hierro y/o hidrógeno se disuelven en gran cantidad en el agua del reactor.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación de circonio resistente a la corrosión en sombras proyectadas para un componente de ensamblaje de combustible para un reactor nuclear de agua en ebullición, **caracterizada porque:**
- 5 - su composición es, en porcentajes ponderados:
- Nb = 0,4 - 4,5 %
 - Sn = 0,20 - 1,7 %
- 10 • Fe = 0,05 - 0,45 %
- Fe + Cr + Ni + V = 0,05 - 0,45 % con $Nb \leq 9 \times [0,5 - (Fe + Cr + Ni + V)]$
 - S = trazas – 400 ppm
 - C = trazas – 200 ppm
 - Si = trazas – 120 ppm
- 15 • O = 600 – 1800 ppm
- siendo el resto Zr e impurezas resultantes de la realización
- **porque**, en el momento de su fabricación, posteriormente a su última deformación en caliente, ha sufrido uno o varios
- 20 tratamientos térmicos a una temperatura comprendida entre 450 y 610 °C a lo largo de una duración total de por lo menos 4 horas, y por lo menos un laminado en frío con una tasa de laminado de por lo menos 25 %, ningún tratamiento térmico posterior a la deformación en caliente debiendo superar los 610 °C,
- y porque se lleva a cabo un tratamiento térmico final a una temperatura comprendida entre 450 y 610 °C, a lo largo de una duración comprendida entre 1 minuto y 20 horas.
- 25
2. Aleación según la reivindicación 1, caracterizada porque su composición es, en porcentajes ponderados:
- Nb = 0,8 - 3,6 %
 - Sn = 0,25 - 1,7 %
- 30 • Fe = 0,05 - 0,32 %
- Fe + Cr + Ni + V = 0,05 - 0,32 % con $Nb \leq 9 \times [0,4 - (Fe + Cr + Ni + V)]$
 - S = 10 – 35 ppm
 - C = trazas – 100 ppm
 - Si = trazas – 30 ppm
- 35 • O = 600 – 1800 ppm
- siendo el resto Zr e impurezas resultantes de la realización.
3. Aleación según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** en el momento de su fabricación ha sufrido
- 40 uno o varios laminados en frío, situados antes o entre, o antes y entre el o los dichos tratamientos térmicos efectuados a una temperatura comprendida entre 450 y 610 °C de duración total de por lo menos 4h.
4. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se encuentra en el estado
- 45 parcialmente o totalmente recristalizado.
5. Aleación según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** se encuentra en el estado extendido.
6. Componente de ensamblaje de combustible para un reactor nuclear de agua en ebullición,
- 50 **caracterizado porque** se realiza en una aleación según una de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Ensamblaje de combustible para un reactor nuclear de agua en ebullición, **caracterizado porque** presenta unos componentes según la reivindicación 6, y **porque** por lo menos algunos de sus componentes son susceptibles de ser colocados en condición de acoplamiento galvánico con otros componentes en aleación de base
- 55 de Ni o de acero inoxidable.
8. Uso de un ensamblaje de combustible según la reivindicación 7 en un reactor nuclear de agua en ebullición cuyo líquido primario contiene hasta 400 partes por mil millones de oxígeno disuelto.

9. Uso según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el fluido primario contiene asimismo hasta 50 ml/kg de hidrógeno disuelto.

10. Uso según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado porque** el fluido primario contiene asimismo hasta 50 partes por mil millones de zinc.

11. Uso según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el líquido primario contiene asimismo especies químicas añadidas para reducir el potencial de corrosión de los materiales que están en contacto con él.

10

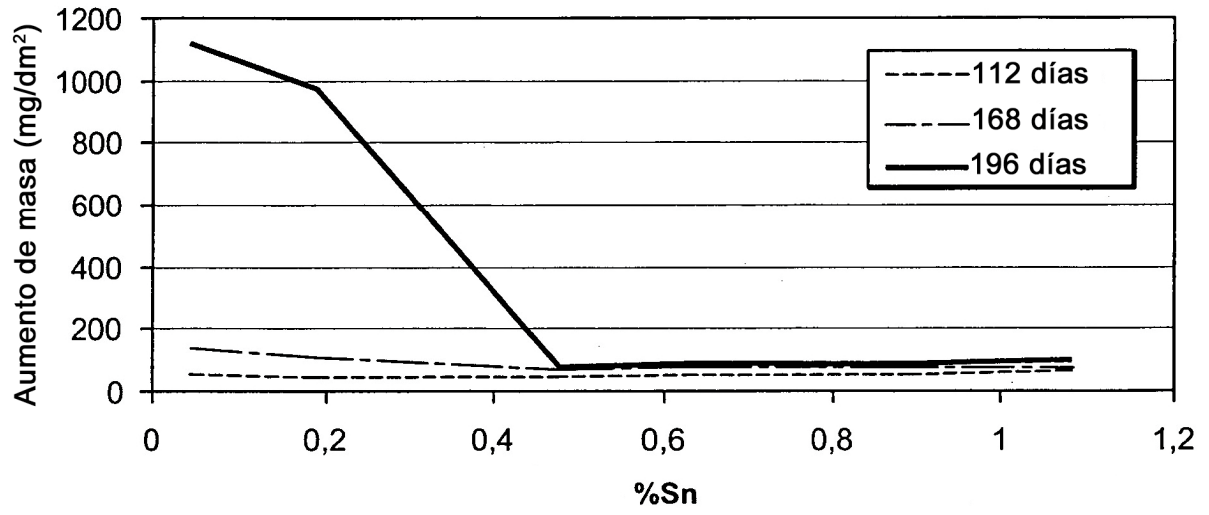


FIG.1

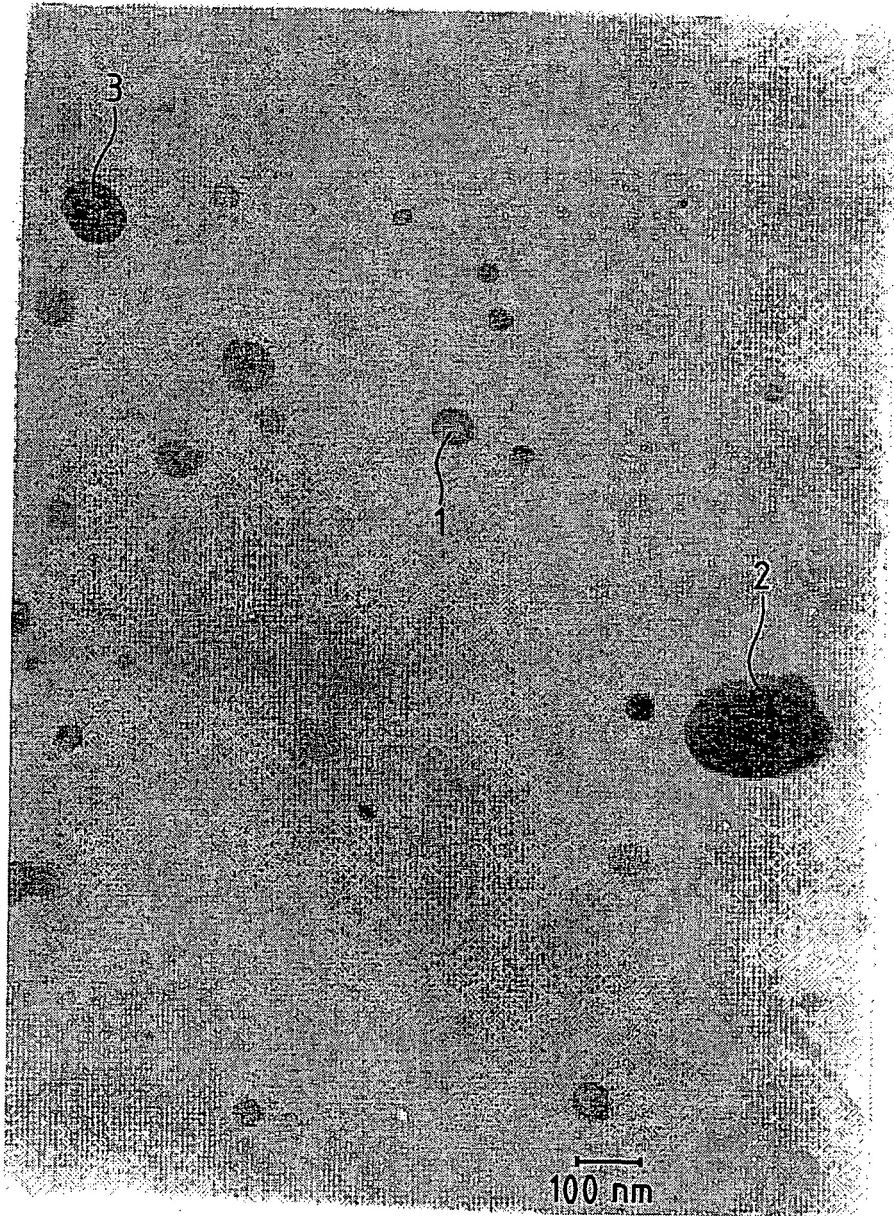


FIG.2