

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 878**

51 Int. Cl.:

C22C 16/00 (2006.01)

C22F 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2004 PCT/FR2004/002467**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2005 WO05035817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2004 E 04787483 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 1670963**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de un producto plano de aleación de circonio, producto plano así obtenido y rejilla de reactor de central nuclear realizada a partir de este producto plano**

30 Prioridad:

08.10.2003 FR 0311767

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

04.07.2018

73 Titular/es:

**FRAMATOME (100.0%)
1 Place Jean Millier Tour Areva
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**BARBERIS, PIERRE y
SIMONOT, CLAUDE**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 674 878 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

Procedimiento de elaboración de un producto plano de aleación de circonio, producto plano así obtenido y rejilla de reactor de central nuclear realizada a partir de este producto plano

5

[0001] La invención se refiere al ámbito de los productos planos (chapas y flejes) de aleación de circonio utilizados, en particular, para fabricar elementos de un reactor de central nuclear de agua ligera.

[0002] En los reactores nucleares de agua ligera, las rejillas de aleación de circonio que sujetan las varillas (los tubos que contienen el combustible) forman celdas en las que se insertan las varillas y donde se sujetan por conjuntos de medios rígidos y de medios elásticos.

[0003] Estas rejillas están sometidas a fenómenos de crecimiento bajo irradiación, bajo cuyo efecto las dimensiones de las celdas se modifican durante el uso del reactor. Esta modificación hace que la sujeción de las varillas esté cada vez más suelta, y las rejillas acaban por no desempeñar su función de forma satisfactoria.

[0004] En el documento EP-A-0 220 060 se ha propuesto realizar estas rejillas a partir de un producto plano de aleación de circonio enteramente recristalizado que posee una textura particular. Esta textura es tal que los factores de Kearns medidos según la dirección transversal y la dirección longitudinal de la celda, cuando la rejilla está en su sitio, se combinan para que la irradiación de la rejilla durante el funcionamiento del reactor provoque una contracción de la celda en lugar de un aumento de su sección. Así, la presión ejercida por la rejilla sobre las varillas tiende a aumentar en lugar de a disminuir.

[0005] Hay que señalar que el documento EP-A-0 220 060 no propone un procedimiento que permita obtener efectivamente la textura buscada. Se conocen procedimientos que permiten obtener esta textura, pero no pueden utilizarse por problemas mayores de resistencia a la corrosión del reactor.

[0006] WO0048199 A1 describe un procedimiento de fabricación de elementos delgados planos, según el cual se constituye un esbozo de una aleación a base de circonio que contiene asimismo en peso, además de las impurezas inevitables, del 0,8 al 1,3 % de niobio, 500 a 2000 ppm de oxígeno, y 5 a 35 ppm de azufre y opcionalmente hasta el 0,25 % de Fe+Cr+V y hasta 300 ppm de estaño; se efectúa un temple beta y un laminado en caliente para obtener un esbozo, se lamina en al menos tres pasadas de laminado en frío con tratamientos térmicos intermedios de recocción y se ejecuta eventualmente una operación final de recocción de recristalización a una temperatura inferior a 620 °C durante como máximo 15 minutos.

35

[0007] El objetivo de la invención es proponer un procedimiento de elaboración de un producto plano, chapa o fleje, de aleación de circonio que comporta en particular como elemento de adición niobio y no necesariamente recristalizado al 100 %, destinado concretamente a la fabricación de rejillas de reactores de centrales nucleares de agua ligera, que resuelva los problemas relacionados con el crecimiento bajo irradiación del metal, al tiempo que conserva propiedades de resistencia a la corrosión suficientes.

40

[0008] A estos efectos la invención tiene por objeto un procedimiento de elaboración de un producto plano de aleación de circonio que presenta un coeficiente de Kearns FT comprendido entre 0,30 y 0,70, caracterizado porque:

45

se elabora un lingote de aleación de circonio de composición, en porcentajes ponderales;

- Nb = 0,5 a 3,5 %
- Sn = 0 a 1,5 %
- 50 - Fe = 0 a 0,5 %
- Cr + V = 0 a 0,3 %
- S = 0 a 100ppm
- O = 0 a 2000 ppm
- Si = 0 a 150ppm

55

el resto siendo circonio e impurezas resultantes de la elaboración

- se conforma dicho lingote;
- se ejecutan uno o varios laminados en caliente de dicho lingote conformado, para obtener un producto plano, el

último de dichos laminados en caliente se ejecuta a entre $(820-20 \times Nb\%)^{\circ}\text{C}$ y 1100°C y no está seguido de ninguna operación de temple después de la fase $\alpha + \beta$ o β

- se ejecuta eventualmente una recocción del producto plano a una temperatura que no exceda 800°C ;

- se ejecuta uno o varios ciclos de laminado en frío y recocción del producto plano, dichas recocciones no se hacen nunca a más de 800°C .

[0009] En un ejemplo de aplicación, el contenido en Nb de la aleación es del 0,5 al 1,5 %.

[0010] Dicho último laminado en caliente se ejecuta preferentemente a una temperatura de $\pm 130^{\circ}\text{C}$ cerca de la temperatura del transus $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ de la aleación.

[0011] Dicho último laminado en caliente se ejecuta preferentemente entre 900 y 1030°C .

[0012] La invención se refiere asimismo a un producto plano de aleación de circonio que presenta un coeficiente de Kearns FT comprendido entre 0,30 y 0,70, caracterizado porque se obtiene por el procedimiento anterior.

[0013] La invención se refiere por último a una rejilla de sujeción de las varillas de combustible en un reactor de central nuclear de agua ligera, caracterizada porque se obtiene por conformado de un producto plano del tipo anterior.

[0014] Como se habrá comprendido, la invención consiste en elaborar un producto plano que se puede calificar de chapa o de fleje según su grosor final, que presenta una excelente estabilidad dimensional bajo irradiación en el sentido transversal (respecto de la dirección de laminado). Esta estabilidad dimensional resulta de la obtención, después de la elaboración del producto plano, de una textura tal que el coeficiente de Kearns en el sentido transversal FT sea superior o igual a 0,30, en la práctica comprendido entre 0,30 y 0,70 frente a menos de 0,25 en los procedimientos estándar actuales y 0,4 a 0,5 en el procedimiento de EP-A-0 220 060 que, además, exige un estado enteramente recristalizado del producto plano, no necesario en el caso de la invención. De esta forma, si se corta la chapa según una dirección juiciosamente elegida para constituir, después del conformado, la rejilla de reactor según la invención, se obtiene una rejilla que presenta una excelente estabilidad dimensional bajo irradiación en la sección de las celdas de sujeción de las varillas. Se evitan así a la vez problemas relacionados con un aflojamiento excesivo de la sujeción de las varillas o, al contrario, a una presión, a la larga excesiva, de las varillas en las celdas.

[0015] Este resultado se obtiene por la aplicación a una aleación Zr-Nb (que puede contener también uno o varios de los elementos Sn, Fe, Cr, V, S, O y Si con contenidos significativos) de tratamientos térmicos y termomecánicos que se describirán más adelante.

[0016] Recordamos que el agrandamiento de las rejillas bajo irradiación está vinculado a tres parámetros:

- la textura de la chapa o del fleje, con la que se puede jugar para obtener un coeficiente de Kearns que vaya en el sentido de un agrandamiento o de un encogimiento según un eje privilegiado (crecimiento libre); un coeficiente de Kearns inferior a 0,33 en una dirección dada corresponde a un crecimiento libre que da lugar a un agrandamiento en esa misma dirección, y un coeficiente de Kearns superior a 0,33 corresponde a un crecimiento libre que da lugar a una constricción;
- la corrosión/oxidación que siempre va en el sentido del agrandamiento;
- la hidruración que también va en el sentido del agrandamiento.

[0017] Los tratamientos térmicos y termomecánicos según la invención, en combinación con la composición de la aleación al que se aplican, permiten modular el coeficiente de Kearns en el sentido transversal FT de forma que, teniendo en cuenta la morfología y las condiciones de utilización futuras de la rejilla (por ejemplo, la temperatura y la potencia linéica del reactor del que forma parte), se observa simplemente un crecimiento bajo irradiación débil o nulo.

[0018] En los casos en que la corrosión/oxidación y/o la hidruración sean débiles, será interesante obtener un FT cercano a 0,33.

[0019] En los casos en que la corrosión/oxidación y la hidruración sean más importantes, será interesante obtener un FT más elevado (hasta 0,70) para que el crecimiento bajo irradiación resultante de estos fenómenos se

compense con un encogimiento por crecimiento libre resultante de la textura obtenida.

[0020] La invención se entenderá mejor tras la lectura de la descripción que sigue, que toma como referencia a las siguientes figuras adjuntas:

5

- la figura 1 que muestra a modo de referencia figuras de polos de una muestra de producto plano de aleación Zr-Nb con aproximadamente un 1 % de Nb sometidos a un último laminado en caliente a 780 °C;
- la figura 2 que muestra figuras de polos de una muestra de producto plano de aleación Zr-Nb con aproximadamente un 1 % de Nb sometido a un último laminado en caliente a 900 °C según la invención.

10

[0021] Las aleaciones de circonio a las que se aplica la invención contienen (los porcentajes son ponderales):

- del 0,5 al 3,5 % de Nb, en particular 0,5 al 1,5 %;
- de 0 al 1,5 % de Sn;
- 15 - 0 al 0,5 % de Fe;
- Cr y/o V, con Cr + V 0-0,3 %;
- eventualmente azufre, hasta 100ppm;
- eventualmente oxígeno hasta 2000ppm;
- eventualmente silicio, hasta 150ppm;
- 20 - y las impurezas inevitables que resultan de la elaboración.

[0022] Según la invención, después de la elaboración y conformado de un lingote que presenta la composición mencionada, se ejecutan uno o varios laminados en caliente. Este laminado en caliente (el último de ellos si hay varios) debe producirse mientras que la aleación de circonio se encuentre en uno de los intervalos $\alpha + \beta$ o β , y más precisamente según la invención, entre una temperatura mínima que está en función del contenido en Nb de la aleación y 1100 °C. La temperatura mínima para este último laminado en caliente es igual (en °C) a 820-
25 (20xNb)%, con vistas a procurarse un buen margen de maniobra. En particular, se garantiza así que el conjunto del producto que se va a laminar se encontrará permanentemente a una temperatura conveniente durante el laminado. Preferentemente esta temperatura del último laminado en caliente se sitúa a ± 130 °C alrededor del transus $\alpha + \beta \rightarrow$
30 β ; el rango de temperaturas óptimo suele ser de 900 a 1030 °C. La proporción de reducción de este último laminado en caliente está comprendida típicamente entre el 50 y el 95 %.

[0023] Es imperativo que este último laminado en caliente en el intervalo $\alpha + \beta$ o β no esté seguido de ninguna operación de temple a partir de este mismo intervalo. De hecho, se produciría en ese caso la formación de βZr en caliente lo que haría perder la textura durante el temple. Se volvería entonces a productos que presentan características no conformes a la invención.
35

[0024] Después de este laminado en caliente y con una recocción eventual, el producto plano obtenido se somete a las recocciones y laminados en frío habituales, las recocciones no se producen a más de 800 °C.
40

[0025] No es indispensable que el producto plano obtenido al final del tratamiento esté en el estado completamente recristalizado. La condición FT = 0,30 a 0,70, que garantiza un débil crecimiento bajo irradiación en la dirección transversal, puede cumplirse incluso con un producto plano en estado distendido o parcialmente recristalizado si se respetan las condiciones de la invención.
45

[0026] A modo de ejemplo, se realizó una serie de ensayos sobre un lingote de aleación de circonio con la composición (en porcentajes ponderales):

Nb = 0,95 %	O = 1350 ppm	Fe = 0,037 %
50 Cr = 40 ppm	S = 11-21 ppm	C = 22 ppm
N = 22 ppm	Al = 12 ppm	

[0027] Sobre este lingote de diámetro de 660 mm se realizaron siete tipos de tratamientos termomecánicos: cuatro ensayos de referencia (E1 y E4) y tres ensayos conformes a la invención (E5 a E7) según las indicaciones de
55 la tabla 1.

[0028] Se realizaron otros dos ensayos según la invención (E8 y E9) sobre un lingote de 660 mm de diámetro y de composición:

Nb = 2,50 %
Fe = 0,05 %
O = 1300 ppm
Si = 50 ppm.

5

[0029] La tabla 1 describe estos diversos tratamientos.

Tabla 1

	E1 referencia	E2 referencia	E3 referencia	E4 referencia	E5 invención	E6 invención	E7 invención	E8 invención	E9 invención
Forjado del lingote			900 °C (α + β) grosor 200 mm					900 °C (β) grosor 200 mm	1050 °C (β) grosor 200 mm
Forjado del planchón			900 °C (α + β) grosor 100 mm					900 °C (β) grosor 100 mm	780 °C (α + β) grosor 100 mm
Laminado en caliente			945 °C (α + β) grosor 30 mm					945 °C (β) grosor 30 mm	945 °C (β) grosor 20 mm
Temple β intermedio	Sí					no			sí
Laminado en caliente	780 °C, grosor 4,7 mm		780 °C, grosor 4,7 mm	700 °C, grosor 4,7 mm	900 °C, grosor 4,7 mm	900 °C, grosor 4,7 mm	960 °C, grosor 4,7 mm	945 °C, grosor 4,7 mm	780 °C grosor 6 mm
Recocción continua	700 °C								
N ciclos de laminado en frío y recocción	Grosor 0,425 mm	Grosor 0,6 mm				Grosor 0,425 mm		Grosor 2,0 mm	Grosor 0,5 mm

[0030] Se determinaron las texturas de los productos planos obtenidos tras estos ensayos. Se obtuvieron los factores de Kearns FN, FT y FL que figuran en la tabla 2.

Tabla 2

	Grosor (mm)	FN	FT	FL
Ensayo 1 (referencia)	0,425	0,687	0,230	0,082
Ensayo 2 (referencia)	0,6	0,709	0,208	0,083
Ensayo 3 (referencia)	0,6	0,649	0,270	0,082
Ensayo 4 (referencia)	0,6	0,649	0,269	0,084
Ensayo 5 (invención)	0,6	0,627	0,300	0,073
Ensayo 6 (invención)	0,425	0,622	0,306	0,072
Ensayo 7 (invención)	0,425	0,594	0,339	0,068
Ensayo 8 (invención)	2,0	0,308	0,645	0,047
Ensayo 9 (invención)	0,5	0,576	0,375	0,050

5

[0031] En los ensayos de referencia se obtiene como de costumbre un aumento de FN y una disminución de FT cuando el grosor del producto plano disminuye.

[0032] Las muestras obtenidas por el procedimiento según la invención presentan un coeficiente de Kearns FT significativamente más alto que las muestras de referencia. Si FT se sitúa alrededor del valor 0,33 (de ahí el límite inferior de 0,30 para el FT de las chapas según la invención) y si se fabrica una rejilla a partir de una porción del producto plano que se ha cortado según una orientación adecuada, es posible garantizar que, a lo largo de la utilización, esta rejilla solo presentará débiles variaciones de la sección de sus células en ausencia de corrosión/oxidación e hidruración significativas. Si FT es muy superior a 0,33, la tendencia a la constricción bajo irradiación resultante permite compensar el crecimiento bajo irradiación resultante de la corrosión/oxidación y de la hidruración de la rejilla durante su utilización en las condiciones previstas. Se evitarán así a la vez los problemas que pudieran derivarse de un crecimiento excesivo de esta sección bajo irradiación (aflojamiento de la presión de las varillas que deteriora su sujeción) y los problemas que estarían relacionados con una reducción excesiva de esta sección bajo irradiación (presión demasiado importante de las varillas que impediría su inserción y su extracción).

20

[0033] Un examen de las figuras de los polos de un ejemplo de muestra obtenido por el procedimiento según la invención correspondiente al ensayo E5 (figura 2), para el cual el contenido en Nb es del orden del 1 % y el último laminado en caliente ha tenido lugar a 900 °C, muestra que las texturas son claramente más transversales (FT elevado y FN bajo) que las de una muestra de referencia de las mismas composiciones y grosor final correspondiente al ensayo E2 (figura 1) para el cual el último laminado en caliente se ha efectuado a solamente 780 °C.

[0034] Se constata asimismo que el carácter transversal de la textura crece con la temperatura del laminado en caliente, que es por tanto uno de los parámetros, junto con la composición de la aleación, con los que se puede jugar para obtener un FT del valor deseado.

[0035] Para una temperatura de laminado en caliente dada (por ejemplo 960 °C), este carácter transversal de la textura se acentúa aún cuando la temperatura del transus $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ disminuye, por ejemplo, para los contenidos en Nb más elevados, lo que puede tener como efecto que el último laminado en caliente se produzca en el intervalo β puro. Es el caso del ensayo 8 anteriormente descrito, y en menor medida, del ensayo 9 para el cual el último laminado en caliente se ha efectuado en condiciones de reducción menos severas y a una temperatura de 780 °C, por tanto, en el intervalo $\alpha + \beta$ de la aleación.

[0036] Desde el punto de vista de la estructura de las muestras, no se constata una diferencia clara entre los productos de referencia y los productos salidos de la invención después del laminado en caliente, con composiciones y grosores finales comparables.

[0037] Desde el punto de vista de las composiciones de las fases βZr y βNb de los precipitados $Zr(Nb, Fe)_2$, no se advierte tampoco una diferencia sensible entre los ensayos de referencia y los ensayos según la invención con composición de la aleación comparable.

45

[0038] La resistencia a la corrosión tampoco se ve significativamente afectada por la utilización del procedimiento según la invención.

[0039] A partir de los productos planos según la invención, se fabrican rejillas de sujeción de las varillas de reactores de centrales nucleares por los procedimientos habituales de conformado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de un producto plano de aleación de circonio que presenta un coeficiente de Kearns FT comprendido entre 0,30 y 0,70, **caracterizado porque**:
- 5 - se elabora un lingote de aleación de circonio de composición, en porcentajes ponderales;
- Nb = 0,5 a 3,5 %
 - Sn = 0 a 1,5 %
 - 10 - Fe = 0 a 0,5 %
 - Cr + V = 0 a 0,3 %
 - S = 0 a 100ppm
 - O = 0 a 2000 ppm
 - Si = 0 a 150ppm
- 15 el resto siendo circonio e impurezas resultantes de la elaboración
- se conforma dicho lingote
 - se ejecutan uno o varios laminados en caliente de dicho lingote conformado, para obtener un producto plano, el
 - 20 último de dichos laminados en caliente se ejecuta entre 820-(20xNb%)°C y 1100 °C y no está seguido de ninguna operación de temple
 - se ejecuta eventualmente una recocción del producto plano a una temperatura que no exceda 800 °C;
 - se ejecuta uno o varios ciclos de laminado en frío y recocción del producto plano, dichas recocciones no se hacen nunca a más de 800 °C.
- 25
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de Nb de la aleación es del 0,5 al 1,5 %.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** dicho último laminado
- 30 en caliente se ejecuta a una temperatura de ± 130 °C alrededor de la temperatura del transus $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ de la aleación.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** dicho último laminado en caliente se ejecuta entre 900 y 1030 °C.
- 35
5. Producto plano de aleación de circonio que presenta un coeficiente de Kearns FT comprendido entre 0,30 y 0,70, **caracterizado porque** se obtiene por el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Rejilla de sujeción de las varillas de combustible en un reactor de central nuclear de agua ligera,
- 40 **caracterizada porque** se obtiene por el conformado de un producto plano según la reivindicación 5.

Figura de polo calculado
002

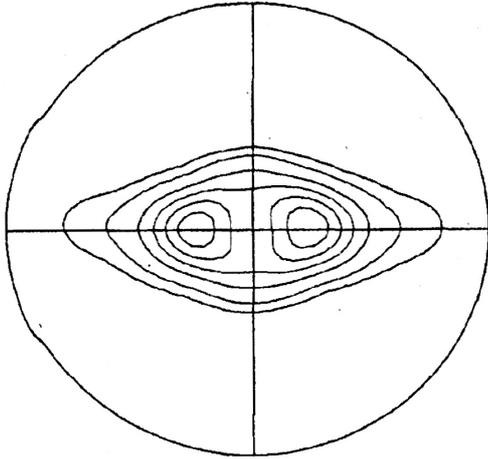


Figura de polo calculado
100

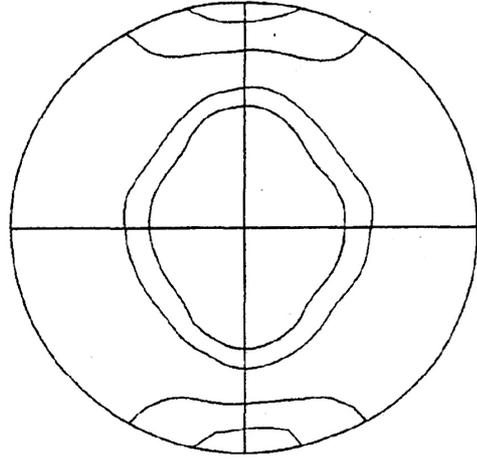


FIG.1

Figura de polo calculado
002

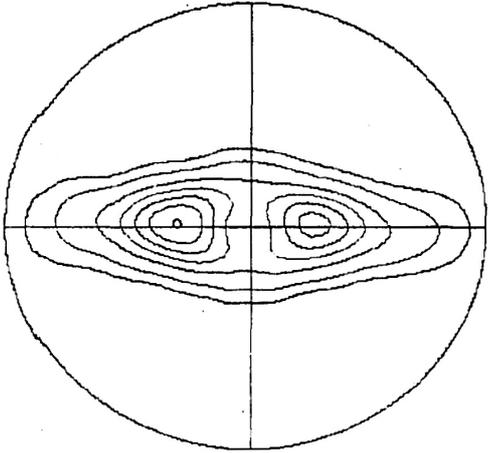


Figura de polo calculado
100

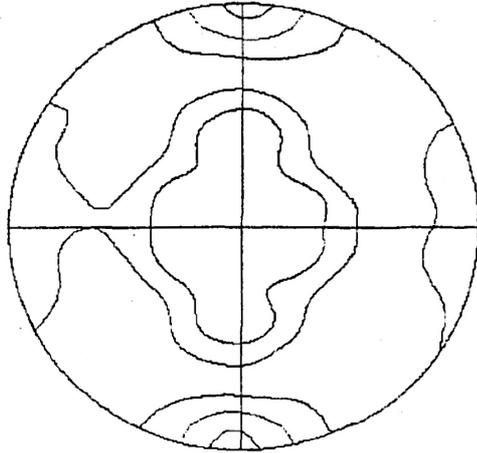


FIG.2