

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87420129.6**

⑤ Int. Cl.⁴: **C 22 F 1/18**

㉑ Date de dépôt: **18.05.87**

③① Priorité: **21.05.86 FR 8607760**

④③ Date de publication de la demande:
25.11.87 Bulletin 87/48

⑥④ Etats contractants désignés: **BE DE ES SE**

⑦① Demandeur: **CEZUS Compagnie Européenne du Zirconium**
Tour Manhattan - La Défense 26, Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur: **Bunel, Gérard**
Cezus Ambenay
F-27250 Rugles (FR)

Charquet, Daniel
31 rue Félix Chautemps
F-73200 Albertville (FR)

Dombre, Max
2 route du Moulin à Papier
F-27250 Rugles (FR)

⑦④ Mandataire: **Pascaud, Claude et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 3 (FR)

⑤④ **Procédé de fabrication d'un feuilard en zircaloy 2 ou zircaloy 4 partiellement recristallisé et feuilard obtenu.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fabrication d'un feuilard en Zircaloy 2 ou 4 de teneur en oxygène comprise entre 900 et 1600 ppm et de caractéristiques mécaniques répondant aux trois conditions :

$E_{0,2}$ à 315°C \geq 250 MPa

A % réparti "long" à 20°C \geq 4

et A % réparti "travers" à 20°C \geq 4

dans lequel, après corroyage à chaud d'un lingot en ébauche, on lamine à froid cette ébauche en feuilard avec des recuits intermédiaires, caractérisé en ce que :

a) chacun des deux derniers recuits intermédiaires est un traitement de 0,5 min à 10 min entre 750 et 650°C.

b) le traitement thermique final, succédant au dernier laminage, est de 1,5 à 7 min entre 630 et 590°C.

c) on lamine le feuilard avec des taux de déformation particuliers pour chacun des trois derniers laminages.

L'invention concerne aussi le feuilard obtenu, qui présente en outre sur coupe travers un grain plus fin que "11" ASTM et une recristallisation partielle affectant 20 à 40 % du volume.

Le feuilard de l'invention est utilisé en particulier pour la fabrication de grilles d'espacement utilisées dans les éléments combustibles nucléaires.

Description

PROCEDE DE FABRICATION D'UN FEUILLARD EN ZIRCALOY 2 OU ZIRCALOY 4 PARTIELLEMENT RECRISTALLISE ET FEUILLARD OBTENU

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un feuilard en alliage de zirconium pour usage nucléaire "Zircaloy 2" (spécification ASTM B52, grades R 60802 et R 60812) ou "Zircaloy 4" (même spécification, grades R 60804 et R 60814), aboutissant pour ce feuilard à un état "restauré" correspondant à un compromis de résistance mécanique et de ductilité. Par état "restauré", on désigne ici un état traité thermiquement sans qu'il y ait recristallisation complète comme dans un état recuit, dans lequel les contraintes dues à l'écrasement sont en partie au moins relâchées. La présente invention concerne aussi le feuilard obtenu.

EXPOSE DU PROBLEME

Pour la fabrication de grilles d'espacement utilisées dans les éléments combustibles nucléaires, on souhaite disposer de feuilard en Zircaloy 2 ou 4, d'épaisseur typiquement comprise entre 0,3 et 0,9 mm, ayant à la fois : une bonne limite élastique à la température d'utilisation, et une bonne ductilité à la température ambiante (20°C) repérée par l'allongement réparti dans le sens long et aussi dans le sens travers du feuilard- de façon à bien se comporter vis-à-vis des conformations de cette fabrication de grilles. L'"allongement réparti" est l'allongement maximal d'une éprouvette lors d'un essai de traction, avant début de la striction.

Les caractéristiques ainsi recherchées pour ce feuilard sont typiquement :

$E_{0,2}$ à 315°C \geq 250 MPa

A% réparti sens long \geq 4 et si possible \geq 5

A% réparti sens travers \geq 4 et si possible \geq 5.

De façon plus précise, on a cherché à obtenir un feuilard possédant ces caractéristiques en lui appliquant après laminage un traitement thermique final de courte durée, par exemple au défilé, et soit à l'air, soit sous atmosphère protectrice, suivi éventuellement d'un traitement de surface.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention concerne un feuilard en Zircaloy 2 ou Zircaloy 4, ayant typiquement :

- une teneur en oxygène comprise entre 900 et 1600 ppm,

- et une teneur en carbone de préférence comprise entre 50 et 160 ppm.

Ce feuilard est dans un état "restauré" partiellement recuit et plus précisément partiellement recristallisé, répondant aux caractéristiques mécaniques indiquées dans l'"exposé du problème". Le procédé de fabrication de ce feuilard comporte comme il est connu le corroyage à chaud d'un lingot en ébauche, puis le laminage à froid (température du métal laminé habituellement comprise entre 10 et 50°C) de cette ébauche en feuilard avec plusieurs recuits intermédiaires, puis un traitement thermique final du feuilard et éventuellement ensuite un traitement de surface. De façon particulière, le procédé de l'invention est caractérisé par l'ensemble des me-

sures suivantes :

a) pour chacun des deux derniers recuits intermédiaires, on effectue sur le feuilard un traitement de 0,5 min à 10 min entre 650 et 750°C;

b) on effectue sur le feuilard après le dernier laminage, un traitement thermique final de 1,5 à 7 min entre 590 et 630°C;

c) on lamine le feuilard avec les taux de déformation suivants entre recuits un traitement thermique consécutifs :

c1/avant l'avant-dernier recuit intermédiaire : 20 à 55 %

c2/entre les deux derniers recuits intermédiaires : 30 à 55%;

c3/entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final : 30 à 55 %.

Les taux de déformation (%) correspondant à chaque laminage ou séquence de laminage sont calculés selon la formule :

$(1 - \text{épaisseur finale}/\text{épaisseur initiale}) \times 100$.

Les taux de déformation intermédiaires et les conditions de recuits intermédiaires sont choisis de telle sorte que, après chacun de ces recuits intermédiaires, on obtienne un état juste recristallisé, tout en évitant un grossissement du grain, ce qui permet d'obtenir un grain équiaxe extrêmement fin par recuit. Le taux de déformation et les conditions de traitement thermique final sont eux-mêmes choisis, et ce sont là des points particulièrement importants, de façon que ce traitement entraîne une recristallisation partielle du feuilard. Micrographiquement le feuilard comporte alors des grains très fins obtenus par le dernier recuit intermédiaire et allongés par le dernier laminage, grains qui ont souvent une longueur comprise entre 10 et 20 microns. Les examens au microscope électronique montrent que dans ces grains allongés il y a localement des sous-grains de quelques microns de diamètre qui sont entièrement recristallisés, alors que la matrice environnante est restée écrouie. Les sous-grains entièrement recristallisés représentent un volume compris entre 20 et 40 % du total.

Les caractéristiques mécaniques recherchées sont obtenues en même temps que cette structure particulièrement fine, permettant d'avoir un très bel état de surface après conformation.

De façon à obtenir avec une très bonne régularité la structure et les caractéristiques mécaniques recherchées, et à pouvoir les améliorer encore de façon fiable, on effectue de préférence le traitement thermique final au défilé entre 600 et 625°C, la vitesse constante du feuilard assurant un maintien de 2 à 5 min à la température de traitement. Et, de préférence encore, indépendamment de, ou en combinaison avec la mesure précédente, on lamine le feuilard entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final avec un taux de déformation de 35 à 45%.

Comme on l'a vu plus haut, les déformations et les deux recuits intermédiaires précédents interviennent également dans l'obtention et dans l'amélioration du compromis surprenant de caractéristiques du feuillard de l'invention. L'ajustement de ces recuits intermédiaires est alors particulièrement souhaitable (obtention d'états juste recristallisés à 100 %), et on préfère resserrer les conditions de durée et de température de ces deux derniers recuits intermédiaires : chacun comportant alors pour le feuillard un séjour de 1 à 3 min entre 680 et 720°C, qu'il s'agisse du cas général ou du procédé déjà amélioré au niveau du traitement thermique final ou du taux de déformation final. Un optimum consiste à faire les deux derniers recuits intermédiaires aussi bien que le traitement thermique final au défilé à vitesse constante, chacun de ces deux recuits intermédiaires étant alors de préférence effectué entre 680 et 720°C avec une vitesse de défilement assurant un maintien de 1 à 3 min à la température de traitement.

Le traitement thermique final est ainsi de préférence effectué au défilé, sous atmosphère protectrice ou éventuellement à l'air, et il est alors suivi soit d'un décapage, soit d'un léger avivage de surface lui-même suivi d'un décapage.

Lorsque le traitement thermique est fait au défilé, ou dans un four à passage, sous atmosphère protectrice à base d'argon ou d'hélium ou encore d'azote ou d'un mélange argon + hélium ou argon + azote, le gaz protecteur est de préférence en légère surpression dans la chambre de chauffe, et à la sortie de cette chambre de chauffe, le feuillard pénètre dans un sas ou dans une chambre de refroidissement où il est refroidi en-dessous de 300°C par soufflage de gaz inerte froid.

L'invention a aussi pour objet le feuillard de l'invention qui, avec sa composition et ses caractéristiques mécaniques particulières, se distingue notamment des feuillards précédemment connus par un grain particulièrement fin, ce grain étant en coupe travers plus fin que l'indice ASTM "11" avec un recristallisation partielle affectant 20 à 40 % du volume.

Les essais dont il est rendu compte ci-dessous permettront de mieux comprendre l'invention.

ESSAIS EFFECTUES

1ère série d'essais

Elle concerne au feuillard en Zircaloy 4 (composition nominale : Sn 1,5% - Fe 0,2% - Cr 0,1% - Zr le solde), provenant d'une coulée X de teneur en oxygène 1290 ppm et de teneur en carbone 90 ppm, laminé à épaisseur 0,44 mm. Le taux de déformation final était de 43 % et le traitement thermique final a été fait en statique sous vide comme il était alors habituel à 460°C pendant 24 h, les recuits intermédiaires étant eux-mêmes de 3 à 4 h à 650/700°C.

Les caractéristiques mécaniques mesurés étaient les suivantes :

. à la température ambiante, dans le sens travers : charge de rupture R = 550 à 570 MPa

$E_{0,2} = 510$ à 530 MPa

A% = 17 à 21

A% réparti = 4 à 5.

. à la température ambiante dans le sens long :

A% réparti = 5 à 7

. à 315°C, dans le sens long :

5 $E_{0,2} = 300$ à 320 MPa.

Les échantillons traités thermiquement présentent un grain recristallisé déformé dans le sens long, correspondant sur coupe travers à l'indice ASTM "10".

10 En microscopie électronique en transmission, ces échantillons montrent un degré de recristallisation très faible, compris entre 0,5 et 5 % du volume.

15 Ces conditions de fabrication ont l'inconvénient de comporter un traitement thermique final de longue durée et de donner pour les caractéristiques souhaitées des résultats assez dispersés.

2ème série d'essais

20 Elle concerne un feuillard en Zircaloy 4 selon l'invention provenant d'une coulée Y de teneur en oxygène 1360 ppm et de teneur en carbone 120 ppm, laminé à épaisseur 0,43 mm, la gamme de transformation étant la suivante :

1) Laminage à chaud jusqu'à épaisseur 6 mm.

2) Recuit statique à plat : 3 à 4 h à 650/700°C.

3) LAF (laminage à froid) à 3,5 mm.

4) Recuit statique à plat : 3 à 4 h à 650/700°C.

25 5) LAF à 2,5 mm, soudage en bobine, puis LAF à 1,85 mm (taux de déformation depuis 3,5 mm : 47 %).

6) Recuit au défilé : 3 min à 700°C (1,5 m/mn)

7) LAF à 1,45 mm (22 %).

8) Recuit au défilé : 3 min à 700°C (1,5 m/mn).

30 9) LAF à 0,75 mm (48 %).

10) Recuit au défilé : 2 minutes et demie à 700°C (2 m/mn).

11) LAF à 0,43 mm (43 %).

40 12) Traitement thermique final au défilé sous argon, à 605°C, produisant un maintien de chaque portion du feuillard traité de 4 minutes à 605°C.

L'ajustement des taux de déformation successifs des étapes 7)- 9)-11) résultait d'essais successifs, leurs niveaux ainsi que les conditions de traitement thermique suivant chacun des trois derniers laminages agissant en combinaison sur les caractéristiques mécaniques et la structure du feuillard obtenu.

50 Les traitements thermiques au défilé étaient effectués dans un four fonctionnant avec une atmosphère protectrice d'argon. La vitesse de défilement du feuillard était choisie de façon à obtenir le temps de séjour à température souhaité pour chaque portion du feuillard traitée. Chacun des trois recuits intermédiaires au défilé donne pour le feuillard, d'après les examens effectués au microscope électronique, un état juste recristallisé à grain très fin.

60 Les caractéristiques mécaniques mesurées sur le feuillard étaient :

. à l'ambiante, dans le sens travers :

charge de rupture = 591 MPa

$E_{0,2} = 552$ MPa

A% réparti travers = 4,6 %

65 . à 315°C, dans le sens long :

$E_{0,2} = 298 \text{ MPa}$.

La grosseur du grain fin recristallisé au dernier recuit intermédiaire mesurée sur coupe travers, est de "11" à "11,5" ASTM. La recristallisation finale, appréciée au microscope électronique, est très fine et affecte 20 à 40 % du volume.

On a en outre fait des examens de texture sur un échantillon de feuillard et obtenu des figures de pôles 002, sur lesquels on a mesuré les facteurs de Kearn :

$f_N = 0,70$

$f_T = 0,21$

$f_L = 0,09$.

La différence entre f_T et f_L montre que l'anisotropie reste relativement faible, ce qui est favorable pour le comportement en réacteur, les déformations des grilles y étant alors moins gênantes (moins de distorsions en service). Le feuillard obtenu réalise ainsi un bon compromis entre aptitude à l'emboutissage et isotropie de texture.

3ème série d'essais

Elle concerne un feuillard de la même coulée Y transformé de la même façon à l'exception du traitement thermique final (opération 12)) qui a été effectué dans les conditions de la 1ère série d'essais : sous vide à 460°C pendant 24 h.

Les caractéristiques mécaniques mesurées étaient les suivantes :

. à la température ambiante, dans le sens travers : charge de rupture $R = 608 \text{ MPa}$

$E_{0,2} = 572 \text{ MPa}$

A % réparti travers = 3,8 %

. à 315°C, dans le sens long :

$E_{0,2} = 330 \text{ MPa}$.

D'après des essais de conformation et correspondant à certaines de ses caractéristiques, ce feuillard est trop raide ($E_{0,2}$ travers fort) et difficile à conformer (voir également A% réparti travers).

4ème série d'essai

Elle concerne un feuillard de la même coulée Y, transformé selon le procédé de l'invention, selon les mêmes étapes 1) à 11) que le feuillard de la 2ème série d'essais et en faisant le traitement thermique final (opération 12)) dans les conditions suivantes : Traitement au défilé sous argon à 620°C avec maintien d'environ 2,5 min à 620°C.

Les caractéristiques mécaniques mesurées étaient :

. à l'ambiante dans le sens travers :

charge de rupture = 573 MPa

$E_{0,2} = 534 \text{ MPa}$

A % réparti travers = 5,6 %

. à 315°C dans le sens long :

$E_{0,2} = 285 \text{ MPa}$.

La grosseur du grain fin recristallisé au dernier recuit intermédiaire est la même que dans la 2ème série d'essais (seul le traitement thermique final diffère). La recristallisation finale affecte 20 à 40 % du volume.

Ce feuillard est un peu moins raide et un peu plus facile à conformer que celui de la 2ème série d'essais.

Le procédé de l'invention permet donc des

réglages précis de qualité, avec des résultats particulièrement reproductibles dans le cas des traitements au défilé.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un feuillard en Zircaloy 2 ou 4 de teneur en oxygène comprise entre 900 et 1600 ppm et de caractéristiques mécaniques répondant aux trois conditions :

$E_{0,2}$ à 315°C $\geq 250 \text{ MPa}$

A % réparti "long" à 20°C ≥ 4

et A % réparti "travers" à 20°C ≥ 4 ,

dans lequel on transforme par corroyage à chaud un lingot en ébauché, puis dans lequel on lamine à froid cette ébauche en feuillard avec des recuits intermédiaires, caractérisé en ce que :

a) pour chacun des deux derniers recuits intermédiaires, on effectue sur le feuillard un traitement de 0,5 min à 10 min entre 650 et 750°C;

b) on effectue sur le feuillard après le dernier laminage un traitement thermique final de 1,5 à 7 min entre 590 et 630°C;

c) on lamine le feuillard avec les taux de déformation suivants entre recuits ou traitement thermique consécutifs :

c1/avant l'avant dernier recuit intermédiaire : 20 à 55 %

c2/entre les deux derniers recuits intermédiaires : 30 à 55 %

c3/entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final : 30 à 55 %.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que on effectue le traitement thermique final au défilé entre 600 et 625°C, la vitesse constante du feuillard assurant un maintien de 2 à 5 min à la température de traitement.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que on lamine le feuillard entre le dernier recuit intermédiaire et le traitement thermique final avec un taux de déformation de 35 à 45 %.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour chacun des deux derniers recuits intermédiaires, on effectue sur le feuillard un traitement de 1 à 3 min entre 680 et 720°C.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que on effectue chacun des deux derniers recuits intermédiaires au défilé entre 680 et 720°C, la vitesse constante du feuillard assurant un maintien de 1 à 3 min à la température de traitement.

6. Feuillard en Zircaloy 2 ou 4, de teneur en oxygène comprise entre 900 et 1600 ppm et de caractéristiques mécaniques répondant aux trois conditions :

$E_{0,2}$ à 315°C $\geq 250 \text{ MPa}$

A% réparti "long" à 20°C ≥ 4

A% réparti "travers" à 20°C ≥ 4

caractérisé en ce qu'il présente sur coupe
travers un grain plus fin que l'indice ASTM "11"
et une recristallisation partielle affectant 20 à
40 % du volume.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 540 140 (COMPAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM "CEZUS") * Revendications 1-4 *	1	C 22 F 1/18
A	FR-A-2 307 884 (EXXON NUCLEAR CO.) * Revendications 1-5 *	1	
A	FR-A-2 509 510 (AB ASEA-ATOM) * Revendications 1-3 *	1,4	
A	US-A-3 865 635 (HOFVENSTAM et al.) * Revendications 1-4 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 22 F 1/18
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-08-1987	Examineur LIPPENS M.H.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			