

51

Int. Cl. 2:

C 25 D 5/28

G 21 C 3/06

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



Behördenstempel

DE 27 44 253 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 44 253

21

Aktenzeichen: P 27 44 253.1

22

Anmeldetag: 1. 10. 77

43

Offenlegungstag: 6. 4. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

4. 10. 76 V.St.v.Amerika 729861

54

Bezeichnung: Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Metallen auf Zirkonium-Gegenständen

71

Anmelder: General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter: Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

72

Erfinder: Donaghy, Robert Erandel, Wilmington, N.C. (V.St.A.)

DE 27 44 253 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Metallfilmes auf einem Gegenstand aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h folgende Stufen:
 - a) Aktivieren des Gegenstandes in einer wässrigen Aktivierungslösung aus 10 bis 20 g/l Ammoniumbifluorid und 0,75 bis 2 g/l Schwefelsäure, wobei die Lösung durch Eintauchen von gebeiztem Zirconium für 10 Minuten gealtert worden ist.
 - b) Entfernen des während des Aktivierens auf dem Gegenstand gebildeten lose haftenden Films und
 - c) In-Berührung-bringen des Gegenstandes mit einer elektrolytischen Plattierungslösung, die das auf dem Gegenstand abzuscheidende Metall sowie eine Elektrode enthält, die Strom empfängt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß der Gegenstand nach jeder im Anspruch 1 genannten Stufen in Wasser gespült wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das verwendete Wasser deionisiert ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der lose haftende Film
durch Eintauchen des Gegenstandes in Wasser und Anwenden
von Ultraschallenergie auf den eingetauchten Gegenstand
entfernt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der lose anhaftende Film
durch In-Berührung-bringen des Gegenstandes mit einer
wässrigen Lösung mit 2 bis 10 Volumen-% Fluorbor- oder
Hydrofluorkieselsäure entfernt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der lose haftende Film
mit einem Abstreifer von dem Gegenstand entfernt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß der Abstreifer aus einem um einen
Gummistopfen gewickelten organischen Material besteht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß das organische Material ein Poly-
ester oder Nylon ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß der Abstreifer aus
Baumwolle besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der plattierte Gegen-
stand nachfolgend durch Erhitzen auf eine Temperatur im
Bereich von etwa 150 bis etwa 200°C entgast wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , daß der Gegenstand die
Form eines langen, hohlen, zylindrischen Rohres aus
Zircaloy hat.

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

2744253
6000 Frankfurt/Main 1, 30. 9. 1977
Kaiserstraße 41 Dr. Sb/We.
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postscheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.
4388-24NF-04232

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1 River Road
Schenectady, N.Y./U.S.A.

Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von
Metallen auf Zirkonium-Gegenständen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Metallschicht aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung, und sie betrifft mehr im besonderen das Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden eines Metallfilmes, wie eines Kupferfilmes, auf der inneren Oberfläche eines langen, hohlen, zylindrischen Rohres aus Zirkonium oder einer Zirkoniumlegierung.

Kernreaktoren werden derzeit entworfen, gebaut und betrieben, bei denen der Kernbrennstoff in Brennstoffelementen enthalten ist, die verschiedene geometrische Gestalten haben können, wie Platten, Rohre oder Stangen. Das Brennstoffmaterial ist üblicherweise in einem korrosionsbeständigen, nicht reaktiven, wärmeleitenden Behälter oder in einer ebensolchen Umhüllung eingeschlossen. Die Elemente werden in einem Gitter in festen Abständen voneinander in einem Kühlmittelströmungskanal unter Bildung einer Brennstoffeinheit zusammengebaut. Ausreichend Brennstoffeinheiten werden zu einem Reaktorkern kombiniert, der in der Lage ist, eine Spaltkettenreaktion aufrecht zu er-

809814/0874

halten. Der Reaktorkern, wiederum, ist innerhalb eines Reaktorgefäßes eingeschlossen, durch das ein Kühlmittel geleitet wird.

Die Umhüllung dient verschiedenen Zwecken, und die beiden Hauptzwecke sind die folgenden: erstens, den Kontakt und chemische Reaktionen zwischen dem Kernbrennstoff und dem Kühlmittel oder dem Moderator oder mit beiden zu vermeiden, wenn ein solcher Moderator vorhanden ist, und zweitens, zu verhindern, daß radioaktive Spaltprodukte, von denen einige Gase sind, vom Brennstoff in das Kühlmittel und/oder den Moderator entweichen können. Übliche Umhüllungsmaterialien sind Zirconium und seine Legierungen sowie andere üblicherweise verwendete Metalle und Legierungen. Bei Auftreten einer Beschädigung in der Umhüllung, z.B. bei Bildung eines Lecks, können Kühlmittel oder Moderator und die damit verbundenen Systeme mit langlebigen radioaktiven Produkten zu einem Grade kontaminiert werden, der den Betrieb der Anlage beeinträchtigt.

Beim Betrieb von Kernbrennstoffelementen, bei denen gewisse Metalle und Legierungen als Umhüllungsmaterialien verwendet werden, sind aufgrund mechanischer oder chemischer Reaktionen dieser Materialien unter gewissen Umständen Probleme aufgetreten. Zirconium und seine Legierungen sind unter normalen Umständen ausgezeichnete Materialien für Kernbrennstoffumhüllungen, da sie einen geringen Neutronenabsorptionsquerschnitt haben und bei Temperaturen unterhalb von etwa 400°C fest, duktil, stabil und nicht reaktiv in Gegenwart von entmineralisiertem Wasser oder Dampf sind, die üblicherweise als Reaktorkühlmittel und Moderatoren eingesetzt werden.

Aufgrund der kombinierten Wechselwirkungen zwischen Kernbrennstoff, Umhüllung und den während der Kernspaltreaktionen gebildeten Spaltprodukte ist jedoch ein Brüchigwerden der Umhüllung aufgetreten. Dieses Brüchigwerden mit folgendem Ab-

splittern ist lokalen, mechanischen Belastungen zuzuschreiben, die von der unterschiedlichen Expansion des Brennstoffes herühren, d.h. Belastungen der Umhüllung an solchen Stellen, an denen Brüche im Kernbrennstoff auftreten. An der Stelle der Brüche im Brennstoff werden korrosive Spaltprodukte aus dem Kernbrennstoff freigesetzt. Die lokale Belastung wird durch die hohe Reibung zwischen dem Kernbrennstoff und der Umhüllung noch verstärkt.

In der BE-PS 835 480 ist ein Verbundbehälter offenbart, der eine verbesserte Leistungsfähigkeit und Beständigkeit gegenüber chemischen und mechanischen Reaktionen aufweist. Dieser Verbundbehälter besteht aus einer äußeren Schicht aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung, die auf der Innenseite eine Schutzschicht aus Kupfer, Nickel, Eisen oder deren Legierungen aufweist. Es sind verschiedene Verfahren zum Überziehen der inneren Oberfläche der äußeren Schicht aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung mit der Schutzschicht offenbart und eines der Verfahren ist das Elektroplattieren. Kupfer ist ein besonders bevorzugtes Material zur Verwendung für die Schutzschicht.

Eine neue, wässrige, elektrolytische Aktivierungslösung und ein Verfahren zum Elektroplattieren einer Metallschicht auf Zirconium und Zirconiumlegierungen sind in der US-PS 4 017 368 offenbart. Das Verfahren zum Elektroplattieren nach dieser US-PS ist besonders geeignet zum Überziehen der inneren Oberfläche von Gegenständen aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung mit der Schutzschicht aus Kupfer, Nickel oder Eisen. Die erste Stufe dieses Verfahrens umfaßt das Aktivieren des Gegenstandes aus Zirconium oder Zirconiumlegierung in einer gealterten, wässrigen Aktivierungslösung mit 10 bis 20 g/l Ammoniumbifluorid und 0,75 bis 2 g/l Schwefelsäure. Die Lösung

wurde durch Eintauchen gebeizten Zirconiums für etwa 10 Minuten in die Lösung gealtert. Die zweite Stufe dieses Verfahrens umfaßt das Elektroplattieren des Zirconium-Materials in einem Plattierungsbad des aufzubringenden Metalles in Gegenwart einer Elektrode.

Ein Verfahren zum Elektroplattieren erfordert die Anwendung einer Elektrode mit etwa der gleichen Länge wie der des zu plattierenden Stückes. Die Umhüllung für den Kernbrennstoff ist ein Rohr von etwa 4,20 m Länge und einem Innendurchmesser von etwa 1,25 cm. Das heißt, daß eine Elektrode von etwa 4,20 m Länge und einem Durchmesser von etwa 0,6 cm für das Elektroplattieren erforderlich ist.

Zirconiummaterialien, die in einer Lösung mit Ammoniumbifluorid und Schwefelsäure aktiviert worden sind, weisen auf der Oberfläche eine erste schwarze Schicht auf, die fest an dem Zirconiumsubstrat haftet und elektrisch leitend ist. Es wird angenommen, daß es diese Schicht ist, die es ermöglicht, das Elektroplattieren des Zirconiums einzuleiten. Diese aktivierten Zirconiummaterialien weisen aber auch eine zweite Schicht auf der ersten Schicht auf, die eine ähnliche Farbe wie die erste Schicht hat, aber nur lose haftet. Von dieser zweiten Schicht wird angenommen, daß sie eine nachteilige Wirkung auf die Haftung hat und die Bildung von Blasen im Überzug ermöglicht.

Es ist daher erwünscht, ein elektrolytisches Verfahren zum Plattieren von Zirconiummaterialien zu schaffen, das die Stufe der Entfernung der lose haftenden Schicht, die sich bei der Aktivierung des Zirconiummaterials in der Ammoniumbifluorid- und Schwefelsäure enthaltenden Lösung gebildet hat, von dem Zirconiummaterial einschließt.

Es ist in der vorliegenden Erfindung gefunden worden, daß ein Gegenstand aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung

elektrolytisch mit einer Metallschicht aus Kupfer, Nickel und Chrom mit verbesserter Haftung zwischen der Metallschicht und dem Gegenstand elektrolytisch plattiert werden kann, wenn der Gegenstand frei ist von lose haftenden Filmen, die sich während einer Aktivierungsstufe gebildet haben können. Die erste Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht im Aktivieren des Gegenstandes in einer gealterten, wässrigen Aktivierungslösung mit 10 bis 20 g/l Ammoniumbifluorid und 0,75 bis 2 g/l Schwefelsäure. Die nächste Stufe des Verfahrens ist das Entfernen des während der Aktivierungsstufe auf dem Gegenstand gebildeten, lose haftenden Films. Bei der letzten Verfahrensstufe wird der Gegenstand mit einer elektrolytischen Plattierungslösung in Berührung gebracht, die das abzuscheidende Metall in Gegenwart einer Elektrode enthält, die Strom empfängt.

Die Entfernung des während der Aktivierung auf dem Gegenstand gebildeten, lose haftenden Films kann durch chemische Behandlung, Ultraschallbehandlung oder durch Abstreifen der Oberfläche mit Baumwolle oder einem organischen Material erfolgen. Die chemische Entfernung des Films erfolgt durch Verwenden einer wässrigen Lösung mit 2 bis 10 % Fluorborsäure oder einer wässrigen Lösung mit 2 - 10 % Hydrofluorkieselsäure. Die Entfernung des Filmes mittel Ultraschall erfolgt durch Eintauchen des Gegenstandes in Wasser und Anwenden von Ultraschallenergie auf dem Gegenstand.

Neben den vorgenannten Hauptstufen des Aktivierens, des Entfernens lose haftender Filme und des In-Berührung-bringens mit einer elektrolytischen Plattierungslösung kann das Verfahren auch die wahlweisen Stufen des Spülens des Gegenstandes in Wasser, vorzugsweise in entionisiertem Wasser, nach jeder der drei Hauptstufen einschließen. Das Spülen verhindert das Übertragen von Lösung aus der vorgehenden Stufe, so daß sich keine Ablagerungen oder Filme

von dieser Lösung auf dem Gegenstand bilden. Durch das Spülen wird auch das Einführungen von Verunreinigungen in die nachfolgende Lösung vermieden.

Die ausführliche Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnung ausgeführt, in der ein Fließdiagramm des Verfahrens dargestellt ist. Bei der ersten Stufe wird der Gegenstand aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung mit einer gealterten, wässrigen Aktivierungslösung in Berührung gebracht, die 10 bis 20 g/l Ammoniumbifluorid, vorzugsweise eine Anfangsmenge 15 g/l Ammoniumbifluorid und etwa 0,75 bis etwa 2 g/l Schwefelsäure, vorzugsweise eine Anfangsmenge von 1 g/l enthält. Die Lösung wurde durch Eintauchen eines Stückes gebeizten Zirconiums für etwa 10 Minuten bei Umgebungstemperatur gealtert. Es wurde festgestellt, daß Lösungen, die nicht die innerhalb der oben genannten Bereiche fallenden Mengen an Ammoniumbifluorid und Schwefelsäure enthalten, die Erzeugung gut haftender Plattierungen auf dem Gegenstand nicht gestatten.

Der Gegenstand verbleibt etwa eine Minute in der wässrigen Aktivierungslösung bei Umgebungstemperatur von etwa 20 bis 30°C und die Aktivierungslösung wird gerührt oder in anderer Weise bewegt, bevor man den Gegenstand mit der Lösung in Berührung bringt. Danach kann der Gegenstand unmittelbar in die folgenden Stufen des Verfahrens eingebracht oder er kann für mehrere Tage oder länger gelagert werden, bevor man ihn nach dem vorliegenden Verfahren weiter verarbeitet.

Nach dem Aktivieren kann der Gegenstand wahlweise durch Spülen in Wasser, vorzugswasser entionisiertem Wasser, von irgendwelchen Resten der Aktivierungslösung befreit werden.

Die nächste Stufe betrifft das Entfernen eines während der Aktivierung auf dem Gegenstand gebildeten, lose haftenden

809814/0874

Films. Diese Entfernung wird entweder durch In-Berührung-bringen des Gegenstandes mit einer chemischen Lösung ausgeführt, so daß die Lösung den Film von dem Gegenstand entfernt, oder durch Anwenden von Ultraschallenergie oder durch Abstreifen der Oberfläche des Gegenstandes mit einem Abstreifer aus Baumwolle oder einem organischen Material wie Nylon oder Polyester. Das organische Material kann um einen Gummistopfen gewickelt und durch den Gegenstand gedrückt werden, wenn dieser Gegenstand ein hohles Rohr ist und der umwickelte Stopfen etwa die gleiche Größe wie der Innendurchmesser des Rohres hat. Es verbleibt auf dem Gegenstand eine dunkle stark haftende, elektrischleitende Oberflächenschicht aus Zirconiumoxid, die mit irgendeiner der bekannten elektrolytischen Metallplattierungslösungen plattiert werden kann.

Eine chemische Lösung zum Entfernen des lose haftenden Films enthält 2 bis 10 Vol.-% Fluorborsäure in Wasser. Lösungen mit weniger als 2 Vol.-% entfernen den lose haftenden Film nicht, und Lösungen mit mehr als 10 Vol.-% Fluorborsäure beginnen den stärker haftenden Film, der unter dem lose haftenden Film liegt, anzugreifen. Die Lösung wird bei etwa $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ benutzt, und der Gegenstand für etwa 1 Minute damit in Berührung gebracht.

Eine andere chemische Lösung zum Entfernen des lose haftenden Films enthält 2 bis 10 Vol.-% Hydrofluorkieselsäure in Wasser. Auch hier sind Lösungen mit weniger oder mehr von der Säure aus den vorgenannten Gründen unwirksam. Sowohl Temperatur als auch Eintauchzeit sind die gleichen wie bei der Fluorborsäure.

Das Entfernen des lose haftenden Filmes von dem Gegenstand kann auch durch Anwendung von Ultraschall erfolgen, d.h. durch Eintauchen des Gegenstandes in Wasser und Anwenden von Ultraschallenergie im Bereich von etwa 20 000 bis etwa 300 000 Schwingungen pro Sekunde. Dies erfolgt für etwa 1 oder 2 Minuten oder mehr, bis die visuelle Beobachtung zeigt, daß kein weiterer Film entfernt wird. Unterhalb von 20 000 Schwin-

gungen pro Sekunde ist die Entfernungsgeschwindigkeit zu gering und die Ausrüstung für Schwingungen oberhalb von 300 000 pro Sekunde erfordert zusätzlichen Aufwand.

Das Abwischen des lose haftenden Filmes von dem Gegenstand wird durch gleichmäßiges Reiben der Oberfläche mit Baumwolle oder Papier oder einem anderen absorbierenden Material oder durch Bürsten der Oberfläche mit einer Bürste, die natürliche Schweineborsten oder Nylonborsten aufweist, ausgeführt. Bei einer Methode werden Baumwollabstreifer oder organische Abstreicher wie Polyester- oder Nylonabstreifer über die Oberfläche des Gegenstandes gerieben. Hat der Gegenstand die Form eines Rohres, dann wird der Abstreifer mittels Luftdruck durch das Rohr getrieben.

Nach der Entfernung des lose haftenden Filmes kann als wahlweise Stufe das Spülen des Gegenstandes in Wasser ausgeführt werden, wobei man vorzugsweise entionisiertes Wasser benutzt, um den Gegenstand von irgendwelchen Resten des Materials zu befreien, die zum Entfernen des lose haftenden Filmes benutzt wurden. Diese Stufe ist erwünscht, wenn eine der chemischen Lösungen benutzt worden ist.

Der Gegenstand wird dann mit irgendeiner der bekannten elektrolytischen Plattierungslösungen in Berührung gebracht, die das abzuscheidende Metall in Gegenwart einer Elektrode, die Strom aufnimmt, enthält. Der Gegenstand wird üblicherweise in die Plattierungslösung benachbart der Elektrode so eingetaucht, daß ein Spalt von etwa 5 mm oder mehr zwischen dem Gegenstand und der Elektrode vorhanden ist, damit sich das Metall auf dem Gegenstand gleichförmig abscheidet.

Auf dem Gegenstand aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung werden vorzugsweise Kupfer, Nickel und Chrom und ganz besonders bevorzugt Kupfer abgeschieden.

Zum elektrolytischen Abscheiden von Kupfer wurde folgendes wässrige Bad benutzt:

150 - 250 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

45 - 110 g/l H_2SO_4

0,002- 0,005 g/l Thioharnstoff

Rest Wasser

Die Temperatur des Bades wurde während des Plattierens zwischen 32 und 42°C gehalten, und es wurde mit einer Stromdichte von 0,16 bis 0,22 A/cm² gearbeitet. Hatte der Gegenstand die Form eines langen, hohlen, zylindrischen Rohres, dann ließ man das Bad mit einer Geschwindigkeit von 800 bis 1 200 ml/min durch das Rohr fließen, und die Anode war ein festes, sauerstoffreies, hochleitendes, zylindrisches Kupferrohr mit einem Durchmesser von etwa 5 bis 6 mm. Bei diesem Verfahren erhält man bereits beim bloßen Plattieren eine sehr gute Haftung ohne Porosität. Um sicherzustellen, daß der plattierte Gegenstand bei erhöhten Temperaturen ohne wesentlichen Haftungsverlust benutzt werden kann, wird das plattierte Zirconium für etwa 3 Stunden bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 200°C entgast. Bei diesem Entgasen wird die Temperatur von der Umgebungstemperatur bis zur Endtemperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 28 bis etwa 70°C pro Stunde erhöht.

Während der Gegenstand mit Kupfer plattiert wird, entwickelt sich eine beträchtliche Menge Wasserstoffgas. Die elektrolytische Kupferplattierungslösung läßt man langsam über den Gegenstand strömen, und dies führt dazu, daß der Wasserstoff an der Wandung des Rohres haftet. Es ist erforderlich, dieses Wasserstoffgas zu entfernen, so daß es während des Plattierens keinen Druck auf die Oberfläche des zu plattierenden Gegenstandes ausübt, der das Plattieren stoppt. Das Plattieren wird weiter dadurch erleichtert, daß die Oberfläche des zu plattierenden Gegenstandes in einer vertikalen Lage angeordnet wird, so daß der entwickelte Wasserstoff nach oben von der

plattierten Oberfläche abgewischt wird.

Für das elektrolytische Plattieren von Nickel auf Zirconium wurde folgende Lösung verwendet:

320 - 340 g/l Ni SO₄ · 6 H₂O
40 - 50 g/l Ni Cl₂ · 6 H₂O
36 - 40 g/l Borsäure H₃ BO₃
Rest Wasser

Der pH-Wert wurde durch Zugabe weiterer Säure zwischen 1,5 und 4,5 gehalten. Während des Plattierens hielt man die Temperatur des Bades zwischen 45 und 65°C, und es wurde eine Stromdichte von 0,025 bis 0,1 A/cm² angewendet. War der Gegenstand ein langes, hohles, zylindrisches Rohr, dann wurde das Bad wieder mit einer Geschwindigkeit von 800 bis 1 200 ml/min durch das Rohr bewegt, und die Anode war ein festes, gerolltes, zylindrisches Kohlenstoffnickel-Rohr mit einem Durchmesser von etwa 5 bis 6 mm. Man erhielt eine sehr gute Haftung ohne Porosität bereits beim Plattieren. Um jedoch den plattierten Gegenstand bei erhöhten Temperaturen ohne Haftungsverlust benutzen zu können, wurde nach dem gleichen Verfahren wie bei dem kupferplattierten Gegenstand entgast.

Zum elektrolytischen Plattieren von Chrom auf Zirconium wurde das folgende Bad benutzt:

200 - 300 g/l Cr O₃ und 2 - 3 g/l H₂SO₄, Rest Wasser

Die Temperatur des Bades wurde während des Plattierens zwischen 30 und 50°C gehalten und eine Stromdichte von 0,1 bis 0,2 A/cm² angewendet. Beim Plattieren eines langen, hohlen, zylindrischen Rohres wurde das Bad wiederum mit einer Geschwindigkeit von 800 bis 1 200 ml/min durch das Rohr bewegt, und die Anode war ein festes, bleiüberzogenes, zylindrisches Eisenrohr mit einem Durchmesser von 5 bis 6 mm. Plattierungsgüte und Entgasung waren wie oben für den kupferplattierten Gegenstand beschrieben.

809814/0874

Die dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfenen Gegenstände können direkt von Walzen genommen werden oder sie können einer vorherigen, mechanischen, z.B. durch Sandblasen, oder chemischen, z.B. durch saures und/oder alkalisches Ätzen, unterworfen worden sein.

Unter Anwendung der vorstehenden Methode und der wässrigen Aktivierungslösung ist es möglich, eine kontinuierliche Abscheidung des Metalles auf dem Gegenstand aus Zirconium oder einer Zirconiumlegierung mit einer Minimaldicke von 1,5,um zu erhalten. Für die besten Ergebnisse ist es bevorzugt, eine Dicke von 3 bis 15,um für die Plattierung auf dem Gegenstand zu haben, und es ist mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung möglich, sogar noch dickere Überzüge herzustellen. Die mit solchen Plattierungen gemäß der vorliegenden Erfindung versehenen Gegenstände schützen das Zirconium gegen die meisten der üblichen, bei hohen Temperaturen angetroffenen Agenzien, einschließlich Sauerstoff, Luft, Wasser, Dampf und Spaltprodukten, die während der Kernspaltung in Kernbrennstoffelementen gebildet werden.

Nach dem Plattieren kann man die Metallüberzüge auf dem Gegenstand verschiedenen Behandlungen unterziehen, einschließlich Diffusionsglühbehandlungen oder dem Plattieren eines zweiten Metalles.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man plattierte Gegenstände mit verbesserter Haftung zwischen der aufgetragenen Metallschicht und dem Gegenstand. Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten plattierten Gegenstände bestehen einen Haftungstest (ASTM-Standard B571-72) der verlangt, daß der Testkörper wiederholt um 180° gebogen wird, bis er bricht. Nach dem Brechen des Gegenstandes ist bei den erfindungsgemäß plattierten Gegenständen keine Abtrennung der aufgetragenen Metallschicht nachweisbar.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein hohles Rohr aus Zircaloy-2 mit einer Länge von 4 m, einem Innendurchmesser von 10,7 mm und einem Außendurchmesser von 12,4 mm wurde nach der folgenden Prozedur plattiert. Das Rohr wurde zuerst in einer Säurelösung aus 50 Gew.-% Fluorwasserstoff und 50 Gew.-% Salpetersäure geätzt, mit einer 50 gew.-%-igen wässrigen Natriumhydroxidlösung in Berührung gebracht und danach in Wasser gespült.

Das Rohr wurde in 1.1.1 Trichloräthan gereinigt, in entionisiertem Wasser gespült, und danach ließ man es trocknen. Die innere Oberfläche jedes Endes in einer Länge von $7,6 \pm 1,3$ mm wurde mit einem Vinylack überzogen.

Als nächstes wurde gealterte, wässrige Aktivierungslösung mit einer Geschwindigkeit von 1000 ± 200 ml/min. durch das Rohr gepumpt. Die Lösung enthielt 15 g/l Ammoniumbifluorid und 0,5 ml/l Schwefelsäure pro Liter wässriger Lösung. Das Altern war durch Eintauchen von gebeiztem Zircon in die Lösung für etwa 10 Minuten erfolgt. Das Hindurchpumpen wurde für etwa 1 Minute durchgeführt. Während dieser Zeit hatte die Lösung eine Temperatur von $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Das Rohr wurde dann durch Hindurchführen von entionisiertem Wasser von Raumtemperatur durch das Rohr für eine Minute mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1000 ± 200 ml/min. gespült. Der lose haftende Film auf der inneren Oberfläche des Rohres wurde entfernt durch Eintauchen des Rohres in ein Wasserbad und Anwenden von Ultraschallenergie mit $40\ 000 \pm 5\ 000$ Schwingungen pro Sekunde, während 1 Minute, während man das entionisierte Wasser durch das Rohr führte. Das das Rohr verlassende

809814/0874

Wasser war dunkel und wurde mit der Zeit heller, bis nach etwa 1 Minute das aus dem Rohr austretende Wasser im wesentlichen sauber war. Dann wurde die Ultraschallenergie abgeschaltet und das Rohr durch Hindurchführen von entionisiertem Wasser für eine weitere Minute mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1000 ± 200 ml/min. bei Raumtemperatur gespült.

Als nächstes führte man eine zylindrische Kupferanode mit einem Durchmesser von etwa 6 mm in das Rohr ein und plattierte das Rohr, indem man eine elektrolytische Kupferplattierungslösung mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 ± 200 ml/min. für 25 Minuten und bei einer Stromdicht von $0,2 \text{ A/cm}^2$ durch das Rohr pumpt. Die Lösung enthielt 200 g/l Kupfersulfat, 100 g/l Schwefelsäure und 0,005 g/l Thioharnstoff, und der Rest war Wasser. Die Temperatur der Plattierungslösung wurde während des Hindurchpumpens durch das Rohr bei 34 bis 36°C gehalten. Als nächstes spülte man das Rohr mit Inertgas (Stickstoff) für etwa eine Minute bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 85 l/min.

Dann spülte man das Rohr, indem man für 5 Minuten mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1000 ± 200 ml/min. entionisiertes Wasser durch das Rohr leitete.

Danach wurde das Rohr luftgetrocknet und der Lack von jedem Ende mit 1.1.1 Trichloräthan entfernt.

Die Untersuchung des Rohres ergab, daß eine im wesentlichen gleichförmige Kupferschicht mit einer Dicke von etwa $10 \mu\text{m}$ auf der inneren Oberfläche des Zircaloy-Rohres mit Ausnahme der mit dem Lack maskierten Enden vorhanden war.

Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde mit einem anderen Zircaloy-2-Rohr identischer Abmessungen wiederholt. Das Verfahren war mit Ausnahme einer Änderung in der Stufe der

Entfernung des lose haftenden Filmes nach der Aktivierungsstufe das gleiche wie in Beispiel 1.

Bei dem vorliegenden Beispiel wurden 6 Baumwollabwischer pneumatisch mit einer Geschwindigkeit von 100 m/sec. durch das Rohr gedrückt. Die ersten 5 Baumwollwischer waren gefärbt, wobei sie nacheinander immer weniger gefärbt waren, während der sechste Abwischer im wesentlichen frei von irgendeiner Verfärbung war.

Die Untersuchung des Rohres nach dem elektrolytischen Plattieren zeigte das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 2 wurde wiederholt, wobei jedoch die Baumwollwischer durch 6 organische Wischer ersetzt wurden, die man durch Umwickeln zylindrischer Gummi-Stopfen mit einer Polyesterschicht hergestellt hatte, wobei man einen Stopfen mit einem Durchmesser von etwa 10 mm erhielt.

Auch hier erwiesen sich die ersten 5 hindurchgedrückten Abwischer zunehmend weniger verfärbt, während der sechste im wesentlichen farblos aus dem Rohr herauskam.

Bei der Untersuchung des Rohres ergab sich das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde mit einem anderen Zircaloy-2-Rohr identischer Abmessungen wiederholt. Mit Ausnahme einer Veränderung in der Stufe des Entferns des lose haftenden Films nach der Aktivierung war das Verfahren identisch mit dem des Beispiels 1.

Im vorliegenden Beispiel benutzte man eine wässrige Lösung mit 10 Vol.-% Fluorborsäure, die mit einer Geschwindigkeit

von 1000 ± 200 ml/min. für etwa 1 Minute durch das Rohr gepumpt wurde, um wirksam den lose haftenden Film vom Rohrinernen zu entfernen.

Die Untersuchung des Rohres zeigte das gleiche Ergebnis wie Beispiel 1.

Beispiel 5

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde mit einem anderen Zircaloy-Rohr identischer Abmessungen wiederholt. Mit Ausnahme einer Abänderung bei der Stufe des Entfernens des lose haftenden Filmes nach der Aktivierung war das Verfahren identisch mit Beispiel 1.

Im vorliegenden Beispiel benutzte man eine wässrige Lösung mit 10 Vol-% Hydrofluorkieselsäure, die mit einer Geschwindigkeit von 1000 ± 200 ml/min. für etwa 1 Minute durch das Rohr gepumpt wurde, um wirksam den lose haftenden Film vom Rohr zu entfernen.

Die Untersuchung des Rohres nach dem elektrolytischen Plattieren zeigte die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 1.

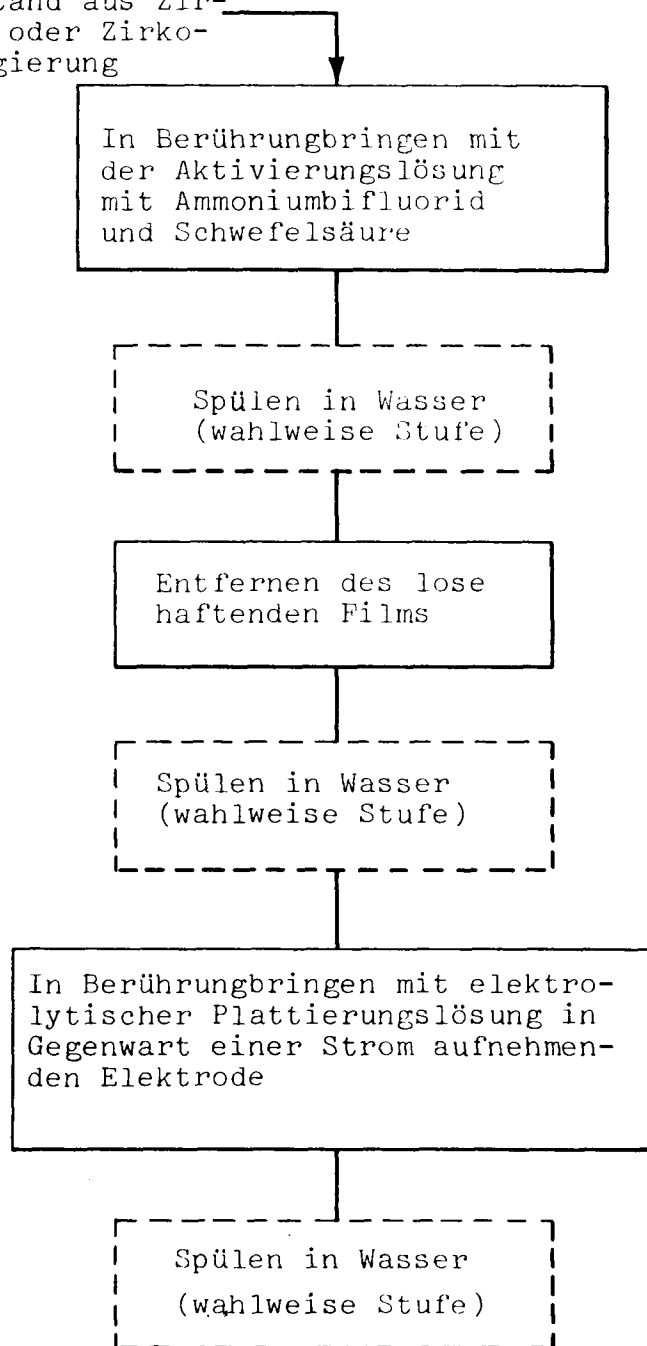
- 18 -
Leerseite

- 19 -
2744253

Nummer:
Int. Cl.²:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

27 44 253
C 25 D 5/28
1. Oktober 1977
6. April 1978

Gegenstand aus Zirkonium oder Zirkoniumlegierung



809814/0874