

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4086331号
(P4086331)

(45) 発行日 平成20年5月14日(2008.5.14)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 2 C	16/00	(2006.01)	C 2 2 C 16/00
G 2 1 C	3/07	(2006.01)	G 2 1 C 3/06 N
G 2 1 C	3/34	(2006.01)	G 2 1 C 3/34 Y
G 2 1 D	1/00	(2006.01)	G 2 1 D 1/00 W

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-71935	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成8年3月27日(1996.3.27)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
(65) 公開番号	特開平9-13135		GENERAL ELECTRIC CO
(43) 公開日	平成9年1月14日(1997.1.14)		MPANY
審査請求日	平成15年2月14日(2003.2.14)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(31) 優先権主張番号	08/412499	(74) 代理人	100093908
(32) 優先日	平成7年3月28日(1995.3.28)		弁理士 松本 研一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ロナルド・バート・アダムソン
			アメリカ合衆国、カリフォルニア州、フレ
			モント、モンテシト・ドライブ、3684
			8番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子炉部品の耐食性を向上させるための合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. 0重量%のスズ、1.2重量%のクロム、0.1重量%の鉄及び残部のジルコニウムと不可避不純物から成る組成を有し、且つ500~2000ppmの酸素を含有することを特徴とするジルコニウム基合金。

【請求項 2】

ニッケルを含有しない請求項1記載のジルコニウム基合金。

【請求項 3】

請求項1又は2に記載のジルコニウム基合金で製造されたことを特徴とする軽水型原子炉用の部品。

【請求項 4】

前記原子炉部品が燃料チャネル、燃料被覆管又は燃料棒スペーサである請求項3記載の軽水型原子炉用の部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は、原子炉部品の製造するために有用な合金に関するものである。更に詳しく言えば、本発明は燃料チャネル、燃料被覆管及び燃料棒スペーサのごとき軽水型原子炉用の部品を製造するために有用なジルコニウム基合金に関する。

【0002】

【発明の背景】

沸騰水型原子炉（BWR）は、有限数の中性子を放出し得る核分裂性物質で製造された燃料棒の束から成る燃料集合体を含んでいる。核分裂の結果として高速の中性子が放出されるが、それらは水によってより遅い速度に減速され、従って核分裂連鎖反応を引起すことが可能となる。各々の燃料集合体は、金属で製造された筒形のチャンネル部材（以後は「燃料チャンネル」と呼ぶ）によって包囲されている。これらの燃料チャンネルは細長い筒形の部品であって、寄生的に中性子を吸収することがある。従来技術に従えば、それらを製造するための好適な材料は125ミル程度の厚さを有するジルコニウム基合金である。ジルコニウム基合金は、中性子吸収断面積が小さく、十分な強度を有し、かつ炉水及び蒸気中において良好な耐食性を示すため、原子炉内において使用されている。

10

【0003】

炉内における寸法安定性及び耐食性は、燃料チャンネル、燃料被覆管及び燃料棒スペーサのごとき原子炉部品の重要な性質である。中性子の寄生吸収を最少限に抑えるため、燃料チャンネル、燃料被覆管及び燃料棒スペーサはジルカロイで製造されるのが通例であるが、これは少量の鉄、スズ及びその他の合金元素を含有するジルコニウム基合金である。詳しく述べれば、ジルカロイ-2は約1.5重量%のスズ、0.15重量%の鉄、0.1重量%のクロム、0.05重量%のニッケル及び0.1重量%の酸素を含有するのに対し、ジルカロイ-4は実質的にニッケルを含有せずかつ約0.2重量%の鉄を含有する点を除けばジルカロイ-2と同様なものである。かかるジルカロイの優れた耐食性は、従来、（たとえば、誘導加熱及び水冷を用いて）チャンネル材料を高温に加熱してから急冷することによって得られていた。

20

【0004】

燃料チャンネル及び燃料被覆管のごとき炉心部品についてより長い寿命を要求するように原子炉の設計が変更されたのに伴い、従来使用されてきたジルカロイ及びその他のジルコニウム基合金に比べて改善された性質〔特に、耐食性及び水素化（水素吸収）抵抗性〕を有する合金を沸騰水型原子炉において使用することが必要となっている。なお、ジルコニウム基合金における水素化の傾向は脆化を誘起する点で有害であることが知られている。

【0005】**【発明の概要】**

本発明は、改善された組合せの耐食性及び水素化抵抗性並びに良好な強度及び加工性を有する合金に関する。これらの性質のため、かかる新規な合金は燃料チャンネル、燃料被覆管及び燃料棒スペーサのごときBWR部品用として極めて好適である。

30

【0006】

本発明の合金は、1.0重量%のスズ（Sn）、1.2重量%のクロム（Cr）、0.1重量%の鉄（Fe）及び実質的に残部のジルコニウム（Zr）から成り且つ500~2000ppmの酸素を含有するジルコニウム基合金である。ここで使用される「実質的に残部のジルコニウム」という表現は、ジルコニウムが残りの重量百分率を占める主要元素であることを意味している。とは言え、本発明の合金における耐食性及び水素化抵抗性の改善並びに良好な強度及び延性の達成を妨害しないその他の元素が、原子炉用のスポンジジルコニウム中に通常見出される不純物として、あるいは非妨害レベルで存在していても差支えない。たとえば、原子炉用のスポンジジルコニウム中に見出される不純物としては、75ppm以下のアルミニウム、0.4ppm以下のホウ素、0.4ppm以下のカドミウム、270ppm以下の炭素、200ppm以下のクロム、20ppm以下のコバルト、50ppm以下の銅、100ppm以下のハフニウム、25ppm以下の水素、1500ppm以下の鉄、20ppm以下のマグネシウム、50ppm以下のマンガン、50ppm以下のモリブデン、70ppm以下のニッケル、100ppm以下のニオブ、80ppm以下の窒素、120ppm以下のケイ素、50ppm以下のスズ、100ppm以下のタングステン、50ppm以下のチタン及び3.5ppm以下のウランが挙げられる。なお、本発明の合金は、実質的にニッケルを含有しないことが好ましい。ここで使用される「実質的にニッケルを含有しない」という表現は、合金が痕跡量（すなわち、約70

40

50

ppm以下)のニッケルしか含有しないことを意味する。

【0007】

【好適な実施の態様の詳細な説明】

本発明は、改善された組合せの耐食性及び水素化抵抗性並びに良好な強度及び加工性を有する1群のジルコニウム基合金に関する。かかる合金は、1.0重量%のSn、1.2重量%のCr、0.1重量%のFe及び実質的に残部のZrから成り、500~2000ppmの酸素を含有する。スズの含量は、これらの合金の腐食性能の変動を低減させると共に、強度を付与するように選定された。クロムは腐食性能を向上させる。鉄は小さくて一様な析出物粒度を与えるが、これは耐食性にとって望ましいものである。本発明の好適な合金の一例は、実質的にニッケルを含有しない。

10

【0008】

【実施例】

下記表1中に示された組成を有する数種のジルコニウム基合金を調製した。表1中、VAが本発明のジルコニウム合金である。

【0009】

【表1】

表 1

合 金	元素組成* (重量%)		
	S n	C r	F e
V	0	1.2	0.1
VA	1.0	1.2	0.1
VB	0.5	1.0	0.5
ジルカロイ-2†	1.5	0.1	0.15

20

30

* 各合金中のO₂含量は約500~2000ppmであった。

† 0.05重量%のNiをも含有していた。

【0010】

上記の合金で平板を作製し、切断して試験片とし、そして沸騰水型原子炉内で2回の完全な原子炉サイクルにわたり照射した。かかる試験片が受けた中性子のフルエンスは(2~4)×10²⁵個/m²であった。合金V、VA及びVBに関する腐食性能データを下記に示す。また、比較のため、燃料被覆管や燃料チャネルのごときBWR部品用の標準的な材料であるジルカロイ-2に関する腐食データも示されている。

40

【0011】

2回の完全な原子炉サイクルにわたって原子炉内で照射を受けた結果として生じた試験片の重量増加を測定したが、その結果を下記表2中に示す。

【0012】

【表2】

表 2

本発明の合金	本発明の範囲外の合金	腐食による重量増加(mg/dm ²)
—	V	70～783
VA	—	41～54
VB	—	45～55
—	ジルカロイ-2	54～113

10

【0013】

重量増加は腐食性能の尺度であって、重量増加が大きいほど腐食の程度が大きいことを示し、従って耐食性が低いことを示す。表2中のデータによれば、本発明に従って製造された合金VA及びVBの耐食性は、本発明の範囲外のジルカロイ-2及びその他の合金の耐食性よりも優れていたことが実証される。

更にまた、ジルカロイ-2から成る2個の照射済み試験片における水素化レベルはそれぞれ23ppmH₂及び133ppmH₂であった。それに対し、本発明の合金VBから成る1個の照射済み試験片は10ppm未満のH₂レベルを示した。重量増加が少なくかつ水素化レベルが低いことは、原子炉の炉心内環境に暴露されるジルコニウム基合金にとって良好な性質である。

20

【0014】

表2中の腐食による重量増加データはまた、(本発明の範囲外の)合金Vから成る試験片が沸騰水型原子炉内の高温水中において高度で変動し易い腐食を受けることをも示している。本発明の合金の場合のごとく、合金Vに0.1～1.0重量%のスズを添加すれば腐食の程度及び変動性が低下する。このことは、本発明の合金VA及びVBに関して示された腐食による重量増加データの値が小さいことによって実証される。

30

【0015】

下記表3中には、ジルカロイ-2、合金VA及び合金VBの板から成る非照射試験片及び照射済み試験片の各種の機械的特性の測定によるデータが示されている。表3中のデータは、照射済みの合金VA及びVBがジルカロイ-2よりも高い強度(UTS)並びに高い延性(UE及びTE)を有することを示している。

【0016】

【表3】

表 3

試験片番号	フルエンス (10^{25} 個/ m^2)	UTS* (MPa)	UE† (%)	TE‡ (%)	流動応力 降下	
合金VA						
3A	0	406.5	6.2	32.4	徐々	10
3B	0	390.7	8.9	33.9	徐々	
3C	2.65	751.0	2.4	16.1	急速	
3D	2.65	736.5	2.2	15.5	急速	
合金VB						
8A	0	388.6	8.3	36.5	徐々	
8B	0	385.2	7.9	33.2	徐々	
8C	3.95	828.2	3.9	18.4	徐々	20
8D	3.95	828.2	3.9	17.8	徐々	
ジルカロイ-2						
2-110	2.48	725.0	2.6	20.6	徐々	
2-112	2.48	654.0	0.4	14.8	急速	
2-114	2.48	683.0	1.1	16.9	急速	

* UTS = 極限引張強さ

† UE = 一様伸び

‡ TE = 全伸び

【0017】

要するに、1.0重量%のSn、1.2重量%のCr、0.1重量%のFe及び実質的に残部のZrから成る組成を有し、且つ500~2000ppmの酸素を含有する合金は、ジルカロイ-2に比べ、改善された組合せの耐食性及び水素化抵抗性並びに改善された照射後強度及び延性を有している。従って、本発明に基づく元素組成を有する合金は、燃料チャンネル、燃料被覆管及び燃料棒スペーサのごとく、高レベルの中性子フルエンスに暴露されるBWR部品用として好適である。

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ボ - チン・チェン

アメリカ合衆国、カリフォルニア州、クパーティノ、ウッドリッジ・コート、22603番

審査官 佐藤 陽一

(56)参考文献 特開平01-149932(JP,A)

特開平01-306535(JP,A)

特開平01-240630(JP,A)

特開昭63-213629(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 16/00

G21C 3/06-3/14

G21C 3/34

G21D 1/00-1/04