

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-504565  
(P2016-504565A)

(43) 公表日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G 2 1 D</b> 1/00 (2006.01)	G 2 1 D 1/00 W	4 F 1 0 0
<b>C 2 3 C</b> 24/04 (2006.01)	C 2 3 C 24/04	4 K 0 4 4
<b>B 3 2 B</b> 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A	
<b>B 3 2 B</b> 15/01 (2006.01)	B 3 2 B 15/01 Z	
<b>G 2 1 C</b> 3/06 (2006.01)	G 2 1 C 3/06 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-540929 (P2015-540929)  
 (86) (22) 出願日 平成25年11月21日 (2013.11.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成27年6月1日 (2015.6.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/071151  
 (87) 国際公開番号 WO2014/133609  
 (87) 国際公開日 平成26年9月4日 (2014.9.4)

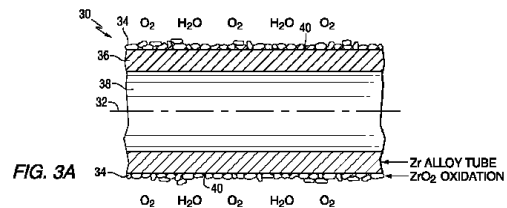
(71) 出願人 501010395  
 ウエスチングハウス・エレクトリック・カンパニー・エルエルシー  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 16066 クランベリー・タウンシップ ウエスチングハウス・ドライブ 1000  
 (74) 代理人 100091568  
 弁理士 市位 嘉宏  
 (72) 発明者 マゾコーリ、ジェイソン、ピー  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 15228 ピッツバーグ レバノン・アベニュー 230

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高速熱処理法による原子炉用ジルコニウム被覆への一体型保護材の堆積

(57) 【要約】

原子炉用円筒形ジルコニウム合金被覆は、Zr 基質内部表面 (10)、保護材の外部体積領域 (22)、ならびに酸化ジルコニウム、ジルコニウムおよび保護材の一体化された中間体積領域 (20) を有し、当該保護材が毎秒340メートルを超える衝突速度で塗布されることによって当該一体化された中間体積領域 (20) が形成され、その結果当該被覆に構造健全性が与えられる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

原子炉環境に晒される原子炉用円筒形ジルコニウム合金被覆であって、当該被覆はジルコニウム合金の内部表面および内部体積領域、Ti-Al-Cセラミック、鉄系合金、Nanossteel（登録商標）またはZr-Alから成る合金から成る群より選択された保護材の外部表面および外部体積領域、ならびに酸化ジルコニウム、ジルコニウムおよび超音速で衝突させた保護材から成る一体化された中間体積領域を有し、原子炉環境およびジルコニウムのさらなる酸化から被覆を保護するために保護材の密度は被覆外部表面において最も高く、当該一体化された中間体積領域によって被覆の構造健全性が与えられることを特徴とする被覆。

10

## 【請求項 2】

前記保護材がTi-Al-Cセラミックである請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 3】

前記保護材が鉄系合金である請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 4】

前記保護材がNanossteel（登録商標）である請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 5】

前記保護材がZr-Al合金である請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 6】

毎秒 3 40 メートルを超える衝突速度で前記保護材が当該酸化ジルコニウムを貫通して当該ジルコニウム合金中まで浸透する請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

20

## 【請求項 7】

毎秒 4 0 0 メートルから毎秒 1 , 2 0 0 メートルの間の衝突速度で前記保護材が前記酸化ジルコニウムを貫通して前記ジルコニウム合金中まで浸透する請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 8】

前記保護材がコールドスプレー法または熱的・動的堆積法によって塗布された請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 9】

コールドスプレー法の温度が 2 5 0 から 1 , 2 0 0 の間で、熱的・動的堆積法の温度が 1 , 2 0 0 から 3 , 5 0 0 の間である、請求項 8 の原子炉用円筒形被覆。

30

## 【請求項 1 0】

前記保護材の粒径が 1 マイクロメートルから 5 0 0 マイクロメートルの間である請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 1 1】

前記保護材の堆積厚さが 1 マイクロメートルから 2 0 0 マイクロメートルの間である請求項 1 の原子炉用円筒形被覆。

## 【請求項 1 2】

原子炉用被覆のZrO<sub>2</sub>層およびZr管基材中に保護材粒子の一体型漸移網目構造を形成する方法であって、

40

a) ZrO<sub>2</sub>層を有する原子炉用Zr合金被覆を提供し、

b) 保護材を提供し、

c) 随意的に当該原子炉用被覆を加熱し、

d) 当該保護材を熱的・動的複合スプレー堆積装置またはコールドスプレー装置に装荷し、

e) 前記保護材を高速で当該原子炉用被覆に衝突させ、ZrO<sub>2</sub>層を貫通させてZr合金基材中まで到達させ、保護材粒子、保護材粒子+ZrO<sub>2</sub>+ZrおよびZr基材の一体型漸移網目構造を形成させる

各ステップから成る方法。

## 【請求項 1 3】

50

当該衝突の速度が毎秒340メートルを超える請求項12の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子炉用被覆への一体型保護材の浸透・堆積に関する。

【背景技術】

【0002】

ジルコニウム被覆が原子炉内の高温・高圧水環境に晒されると、表面が腐食（酸化）され、その結果被覆全体の水素化が生じ（水との酸化反応によって金属中に水素が放出されるため）、最終的には金属が脆化する可能性がある。このような金属の弱体化は、原子燃料炉心の性能、耐用期間および安全裕度に悪影響を与える可能性がある。こうした認識から、ジルコニウム外部表面を様々な材質の1つ以上の層で被覆する試みが数多くなされてきた。例えば、Knightら、Bryanら、VanSwamおよびLahodara（それぞれ米国特許第6,231,969号、第5,171,520号、第6,005,906号および第7,815,964号）が挙げられる。ジルコニウム表面に単に酸化防止被膜を施すことにより、理論上、ジルコニウム基質を原子炉環境から保護できる。しかし、図1の先行技術に示すように、ジルコニウム表面の最外部には常に微細な酸化層が存在するので、ジルコニウム基質に被膜を強く付着させるのは難しい課題である。これら先行技術のプロセスでは、被膜を施された被覆が先行技術の原子炉運転条件に晒された場合に、往々にして被膜が酸化物表面から剥がれたり破碎・離脱したりする。

【0003】

Knightらは、孔隙率30%未満、厚さ0.002~0.005インチの $Ti_3SiC_2$ などの分離型被膜を発表した。Bryanらは、被覆を300から400に初期加熱し、直径約30マイクロメートルのジルコンと10マイクロメートル未満のガラス接着剤との混合物をフレイム溶射し、分離型混合被膜を被覆上に施す方法を発表した。

【0004】

Lahodaraらは、ジルコニウム被覆の表面を研磨して酸化物および表面堆積物を取り除き、ホウ素、ガドリニウム、ハフニウム、エルビウム、 $HfB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $Gd_2O_3$ もしくは $Er_2O_3$ 、またはこれらの混合物（いずれも粒子サイズ1マイクロメートルから250マイクロメートルの可燃性毒物）を毎秒1,500フィートから2,500フィート（毎秒457メートルから762メートル）の速度で噴射する方法を発表した。これは、被覆外部表面の相変化を引き起こし、一部の分子が溶解し（原子間結合またはクラスタの形成）、衝突粒子が、やはり分離型の表面衝突被膜を形成する。VanSwanは、最大3層の様々な酸素濃度の分離型「被膜」/層を有するジルコニウム被覆を提供している。

【0005】

Knightらはさらに、浸漬/塗布、化学吸着および溶射にわたる種々の被膜プロセスを発表した。Bryanら（米国特許第5,301,211号）は、アルゴンガス雰囲気において原子炉用ジルコニウム合金被覆に均等な被膜を施すための線形マグネトロンスパッタリング装置を発表した。 $TiN$ 、 $TiAlN$ 、 $TiC$ および $TiCN$ を含む様々な被膜剤に言及している。Cokerほか（米国特許第4,049,841号）は、プラズマおよびフレイム溶射技術について全般的に教示している。

【0006】

Cabreroら（米国特許出願公開第US2011/0170653A1号）は、組織構造が一般的にランダム配向であったり、織物、編物またはフェルト状である $SiC$ セラミックファイバー基材の合成物が全部または一部を構成する被覆を発表した。この被覆は、いくつかの重畳層を含むことができる。この基材は、 $TiC$ および $Ti_3SiC_2$ のような炭化物を含む。

【0007】

10

20

30

40

50

新しいタイプの保護手段が必要とされている。本発明の主目的は、そのような手段を提供し、上述の問題を解決することである。

【発明の概要】

【0008】

以下の被覆を提供することによって、上述の問題を解決し、目的を達成した。原子炉環境に晒される原子炉用円筒形ジルコニウム合金被覆であって、当該被覆は、ジルコニウム合金の内部表面および内部体積領域、Ti-Al-Cセラミック、鉄系合金、Nanosteel Super Hard Steel (登録商標)級の材料(以下、Nanosteel (登録商標)という)、またはZr-Al混合物のみから成る合金から成る群より選択された保護材の外部表面および外部体積領域、ならびに酸化ジルコニウム、ジルコニウムおよび超音速で衝突させた保護材から成る一体化された中間体積領域を有し、原子炉環境およびジルコニウムのさらなる酸化から被覆を保護するために保護材の密度は被覆外部表面において最も高く、一体化された中間体積領域によって被覆の構造健全性が与えられることを特徴とする。

10

【0009】

また本発明は、原子炉用被覆のZrO<sub>2</sub>層およびZr管基材の中に保護材粒子の一体型漸移網目構造を形成する方法であって、ZrO<sub>2</sub>層を有する原子炉用Zr合金被覆を提供し、保護材を提供し、随意的に原子炉用被覆を加熱し、保護材を熱的・動的複合堆積装置またはコールドサーマルスプレー装置に装荷し、保護材を高速で原子炉用被覆に衝突させ、ZrO<sub>2</sub>層を貫通させてZr合金基材中まで到達させ、保護材粒子、保護材粒子+ZrO<sub>2</sub>+ZrおよびZr基材の一体型漸移網目構造を形成させる各ステップから成る方法にも属している。

20

【0010】

本発明の詳細を、好ましい実施態様を例にとり、添付の図面を参照して以下に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】先行技術の被膜を施された原子炉用保護被覆の理想的な概略断面図である。

【0012】

【図2】ZrO<sub>2</sub>と混合し、Zr基質に浸透する保護材の一体型漸移網目構造の理想的な概略断面図である。

30

【0013】

【図3A】原子炉用ジルコニウム合金シース複合体の一実施態様の概略断面図である。この複合体は少なくとも2つのシースを有し、複合体の外部表面は酸化ジルコニウムスケールを含み、シースの中心部に燃料ペレットが入れられる。

【0014】

【図3B】図3Aのシースの概略断面図であり、簡略化のため1つのシースを示している。図3Aのシースの加熱されたジルコニウム表面に向けて、粒子源からチタン系もしくは鉄系粒子またはZr-Al合金粒子が高速で当てられる。

40

【0015】

【図3C】図3Bの原子炉用ジルコニウム合金シースの仕上がり図である。酸化物被膜管に衝突した粒子が浸透して酸化物スケールと混合し、最終的にジルコニウム内にクレータを形成し、ジルコニウム合金シースの中間層に及ぶ粒子の漸移帯を形成する。

【0016】

【図4】本発明の方法の概略流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

出願者らは、表面酸化物と混合したセラミック合金または金属合金から成る混成漸移層を形成するために使用できるTi-Al-Cセラミックス(例えばTi<sub>2</sub>AlCや元素組成が異なるその変種)もしくは鉄系合金(Al、CまたはCrなどの追加の元素を含む非

50

晶質合金、準非晶質合金または金属合金)、Nanosteel(登録商標)、またはZr-Al合金に関連する動的・熱的複合堆積プロセスを発見した。この混成漸移層は、ジルコニウム基質に浸透して堅固な付着性基材を形成し、原子炉環境に晒されたときにジルコニウム金属全体が破壊的に酸化されるのを防ぐ。この堆積法は、熱および運動エネルギーを組み合わせて利用することによって、セラミック合金または金属合金を基質表面下へ推進させる。材料は、堆積過程で融点を超えて加熱されることもあるが、このことは漸移層を形成するための機能的要件ではないので、本発明の実施態様は、堆積物の融点を超える温度または下回る温度での堆積を含む。本堆積法の概略を図2、3に示す。

#### 【0018】

一般に、本発明は熱的・動的堆積(コールドスプレー法を含む)を利用して、鉄系ガラス非晶質/準非晶質/金属合金と $ZrO_2$ との混合物の漸移層、またはTi-Al-Cセラミックと $ZrO_2$ もしくはNanosteel(登録商標)との混合物の漸移層、またはZr-Al合金漸移層を、ジルコニウム被覆の表面上のみならず表面下にも導入する。耐酸化性鉄系合金もしくはTi-Al-C系セラミックス、またはZr-Al合金は、保護されていないあらゆるジルコニウム表面上に存在する酸化層中に直接浸透して散在する。この堆積物の網目構造が存在することにより、被覆表面に端を発する漸移帯が生じ、それによって、加圧水型原子炉(PWR)または沸騰水型原子炉(BWR)環境に晒されたときのジルコニウム全体の酸化と水素化が効果的に排除される。この堆積法は、材料が加熱・推進されて何らかの最適化された様式でZr基質の中へ組み込まれる熱的・動的複合プロセスまたはコールドスプレープロセスである。「動的・熱的複合堆積」という用語は、高速ガスが音速(340m/s)を超える速度で保護材粒子を推進させ、同粒子を表面酸化物およびその下位のジルコニウム層本体の中へ送り込むプロセスとして定義される。粒径は、管周辺のガスジェット流、酸化層および酸化されていない管合金材によって形成される境界層中に粒子が十分深く浸透するほどに大きくするが、管構造材および他の保護材粒子と相互作用して不透性保護層を形成するほどに小さくする。

#### 【0019】

材料は、堆積の際に、適用する温度次第で溶解することも溶解しないこともある。前述のいずれかの材料と組み合わせた熱的・動的的方法またはコールドスプレー法によって、ジルコニウムと原子炉環境との間に酸化物のない界面が形成される。これにより、ジルコニウム被覆の耐腐食性が高まり、性能と安全性が有意に改善される。

#### 【0020】

適用できる保護材粒径は、冷温法と高温法のいずれも1~500マイクロメートルである。コールドスプレー温度は、250~1,200である。材料は、 $N_2$ 、He、Arなどの加圧された不活性ガス(ジルコニウム表面の過度な酸化を防ぐため)を用いて推進される。典型的な噴射速度は、音速(340m/s)を超える。HVOF(高速酸素燃料)の適用温度は800~2,800である。噴射速度は音速(340m/s)を超え、400m/s~1,200m/sであることが望ましく、最も望ましい範囲は450m/s~1,000m/sである。ケロシンは推進剤の一種であり、それ以外の剤種として、プロピレン、アセチレン、天然ガス、その他の可燃性ガスまたは可燃性液体を使用することもできる。堆積時の表面酸化を低減または排除するために、基質を不活性環境下に置いてHVOF溶射(またはコールドスプレー)を実施することもできる。

#### 【0021】

図1は、先行技術のZrO表面上の $ZrO_2$ 層に重なる分離型被膜を示す。この場合の表面は、原子炉用被覆管の上半部である。Zr基質は10、 $ZrO_2$ 層(表面酸化物)は14、最上部の分離型保護被膜は16の符号で表す。

#### 【0022】

図2は、本発明の概略図であり、Zr基質を10、Zr基質に浸透した保護材と $ZrO_2$ の混合堆積物を包括的に20、外側の高密度部の保護材を22の符号で表す。

#### 【0023】

図1に示す先行技術の被膜法は、 $ZrO_2$ 層の上に単に材料を塗布するものであり、付

10

20

30

40

50

着力が弱く、破損の可能性がある。図2、3に示す本発明の一体型堆積法では、酸化防止剤が $ZrO_2$ 層の中に直接入って混合し、最終的にZr基質本体に浸透して、強い付着力を持つ高密度の酸化防止表面を形成するため、下位の基質が原子炉環境から保護される。保護材が塗布される際の動的な力によって、材料が $ZrO_2$ を貫通して実質的な「クレーター」を形成する。十分な運動エネルギー/力を伴って飛来した材料は、被覆表面に存在する薄い酸化物層を貫通する。

#### 【0024】

図3A~3Cは、本発明のプロセスと結果をさらに詳細に示している。図3Aは、軸32を有する円筒形の原子炉用ジルコニウム合金被覆30の概略図であり、被覆30は、95%超のZr合金36から成ることから酸化物被膜34（この場合、 $ZrO_2$ ）が常に成長する、運転中の通常の $H_2O$ 環境または通常の周囲空気の中にある。円筒の穴を38で示す。これは開始時の状況である。酸化物被膜/層34は、使用に先立って、空気に晒された場合にのみ、厚さがほぼ10ナノメートル（数層の $ZrO_2$ 原子層になる）であり、適度に緻密であるが空隙を有する $ZrO_2$ 被膜として被覆の最上部表面40に付着する。

10

#### 【0025】

図3Bは、熱的・動的堆積法を用いて保護材42を音速の最大3.5倍で衝突させる「高速」プロセスを示している。この方法は、場合によっては、原子炉用被覆の最上部外部表面を非酸化雰囲気中200から400の温度に加熱し（この際に内部は実質的により低温に保たれる）、保護材を音速（340m/s）を超える速度で衝突させるために使用できるが、このような速度と加熱とを組み合わせると非常に強い衝突効果により、保護材は $ZrO_2$ スケール34を直接貫通してZr合金36内に深く入り込むため、図3Cに示すように実質的なクレーターおよび付着性網目構造が形成される。

20

#### 【0026】

保護材の粒径は、大規模な衝突が起きてZr合金36に実質的なクレーターが形成されるほどに大きいことが望ましいが、粒子同士が相互作用して緻密な不透過性層を形成するほどに小さいことが望ましい。粒径は、一般に1マイクロメートル~500マイクロメートルであり、望ましくは10マイクロメートル~100マイクロメートルの範囲である。1マイクロメートル未満では、衝突の効果が比較的小さく、過度な粒子損失が生じ、貫通が不十分となる。

30

#### 【0027】

保護材粒子は、 $Ti_xAl_yC_z$ セラミック（ $x=2\sim4$ 、 $y=1\sim1$ 、 $z=1\sim3$ ）か、または鉄系合金 $Fe_xAl_yCr_z(G)$ （ $x=0\sim70$ 、 $y=0\sim30$ 、 $z=0\sim30$ ）であり、ここに（G）は元素Ni、Si、Mn、Mo、P、S、Co、W、B、またはCを含む任意の数の微量成分から成る。保護材粒子はNanosteel（登録商標）とすることも可能であり、その化学組成（重量百分率）は、 $Cr < 25\%$ 、 $W < 15\%$ 、 $Nb < 12\%$ 、 $Mo < 6\%$ 、 $B < 5\%$ 、 $C < 4\%$ 、 $Mn < 3\%$ 、 $Si < 2\%$ 、およびFe（残り）である。また、堆積した粒子の化学配合は、Alの原子百分率が最大99.9%のZr-Al合金から成ることも可能である。ただし、好ましい保護材粒子はTi-Al-Cであり、最も好ましい組成は $Ti_2AlC$ である。 $Ti_2AlC$ は、1,250を超える温度で耐腐食性があるので好ましい。このような一体型保護層は、硬質で耐摩耗性があるので、燃料の信頼性や燃料サイクルの経済性を高めることにも役立つ。さらに、このような保護層は耐腐食性を改善する高温能力が非常に高いため、高温の事故条件での耐事故性が高い。

40

#### 【0028】

図3Cは、熱的・動的に複合堆積させた漸移保護材を有する原子炉用被覆の仕上がり図である。同図に示すように、保護材42が浸透して一体型漸移網目構造を形成する。図に示すように、保護材42は無秩序に酸化物被膜34を貫通し、中間領域Zで酸化物と混ざり合うことが分かる。ここに、Xは原子炉被覆30の全径、Yは円筒の穴38の直径、Qは外側の $ZrO_2$ と保護材の混合部であり、保護材の密度は原子炉用被覆の最終的な外面44で最も高い。原子炉冷却水は、矢印46で示す。距離を判断する目安として、X-Y

50

= 1,000 単位とすると、 $2Z = 1 \sim 10$  単位（浸透部）、 $Q = 100 \sim 600$  単位（外部粒子 + 酸化物 + Zr 合金）となる。

【0029】

図4は、本発明の方法の概略を示す。同図において、まず被覆材が提供される（60）。随意的に、原子炉用被覆を加熱する（62）。保護材を熱的・動的複合堆積装置またはコールドサーマルスプレー装置に装荷する（64）。保護材を高速で原子炉用被覆に衝突させ（66）、図3Cに示すように、 $ZrO_2$  層を貫通させてZr管基材中まで到達させる。これによって、保護材粒子、保護材粒子 +  $ZrO_2$  + Zr およびZr基材の一体型漸移網目構造が形成される（68）。

【0030】

以下に例を挙げる。前述のプロセスを用いて、長さ48mm、幅10mm、厚さ3mmの複数のジルコニウム片に酸化防止剤を堆積させた。火炎温度が華氏約5,000度（2,760）のHVOF（高速酸素燃料）を用いて、ジルコニウム片に $Ti_2AlC$ を堆積させた。ただし、粒子温度はこの数値に達しないものが多かった。ケロシンを燃料として使用した。 $Ti_2AlC$ の粒径は10マイクロメートル～60マイクロメートルの範囲で、噴射速度は約2,000ft/s～2,700ft/s（600m/s～800m/s）であった。この噴射プロセスで使用したノズル技術は、ロケットエンジンのノズル技術に類する。

【0031】

やはり熱的・動的複合堆積法の一つであるコールドスプレー法を用いて、公称粒径が15マイクロメートル～53マイクロメートルのNanossteel（登録商標）粉末を、華氏932度～1,652度（500～900）の堆積温度で塗布した。ただし、粒子温度はこの値に達しないものが多かった。コールドスプレーの粒子速度は2,230ft/s～3,500ft/s（680m/s～1,050m/s）の範囲であり、加圧された窒素ガスを用いて噴射した。

【0032】

いずれの方法でも、堆積プロセスでジルコニウム片を意図的には加熱しなかった。次に、ジルコニウム片を華氏800度（426.6）、絶対圧1,500psiaのオートクレーブに28日間入れて、原子炉の高温・高圧条件を模した促進暴露試験を行った。このオートクレーブ試験の結果、上述の材料に応じたこの堆積法によって、原子炉環境におけるジルコニウム表面の全体的な酸化を防げることがわかった。顕微鏡写真から、図2、3Cに示すように衝突した粒子がジルコニウム片中に漸移的に浸透し、酸化ジルコニウムと混合することがわかった。

【0033】

本発明の特定の実施態様について詳しく説明してきたが、当業者は、本開示書全体の教示するところに照らして、これら詳述した実施態様に対する種々の変更および代替への展開が可能である。したがって、ここに開示した特定の実施態様は説明目的だけのものであり、本発明の範囲を何らも制約せず、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲に記載の全範囲およびその全ての均等物である。

10

20

30

40

【 3 C 】

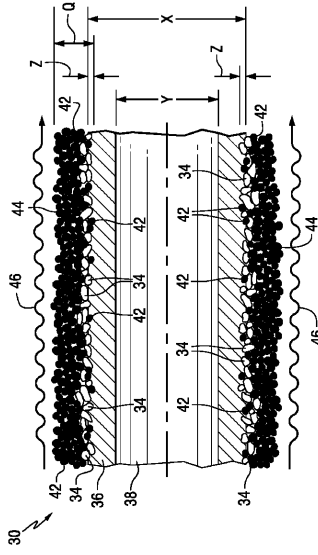


FIG. 3C

【 図 1 】

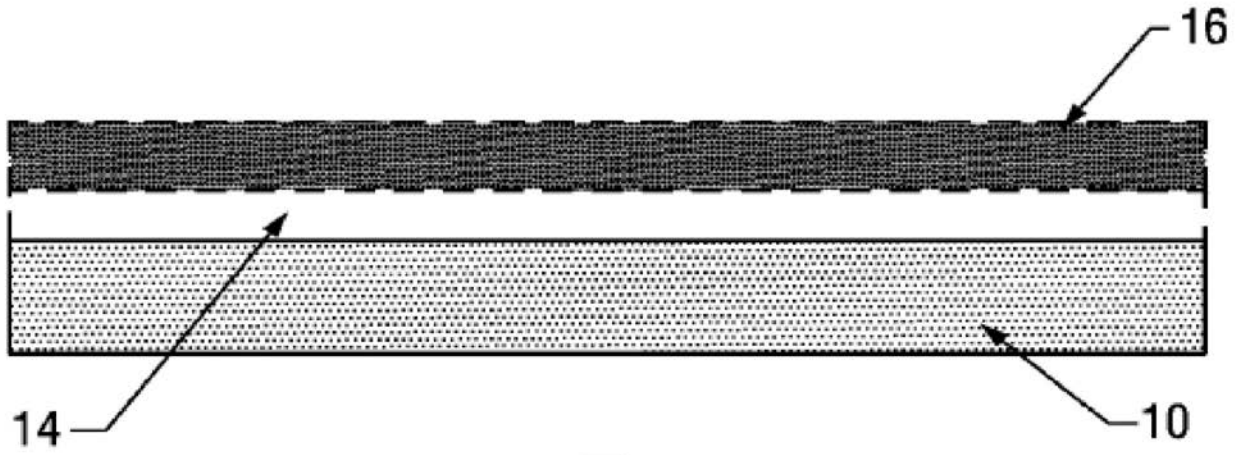


図 1  
先行技術

【図2】

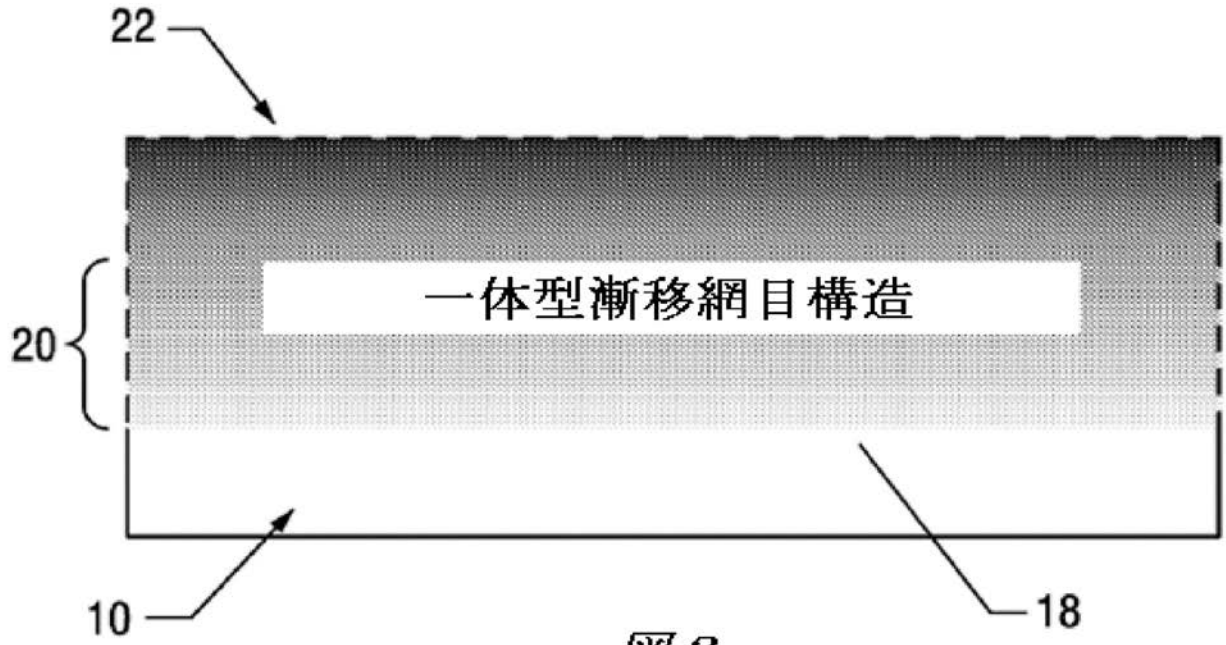


図2

【 图 3 A 】

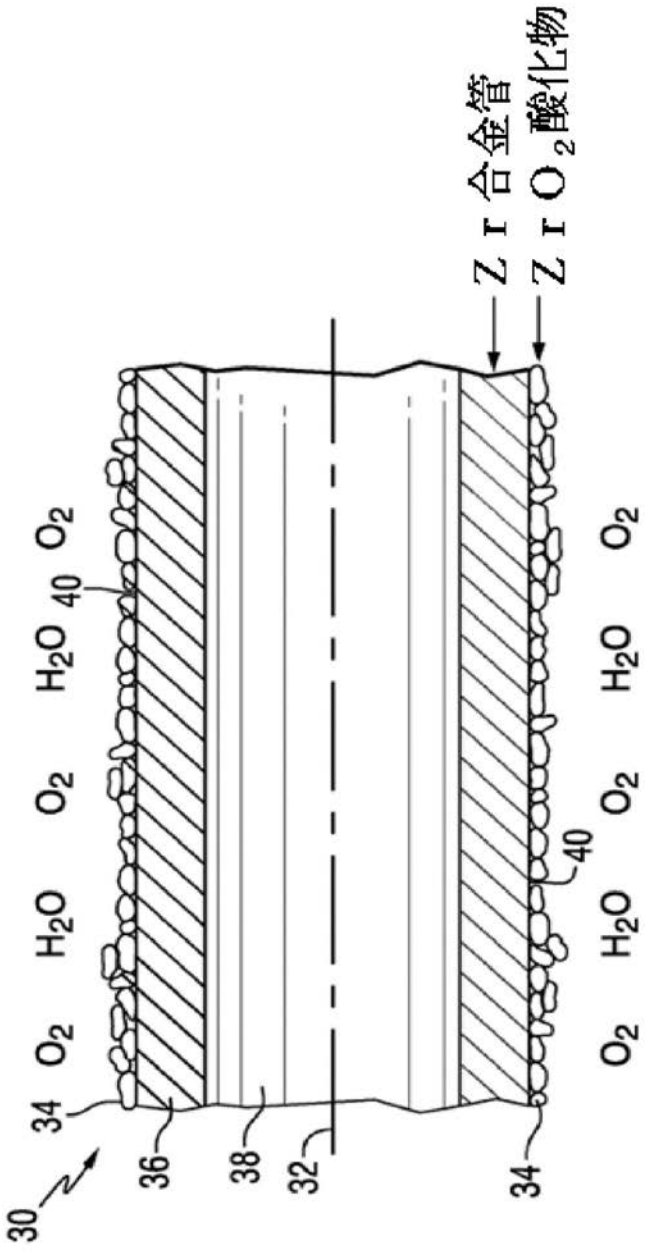
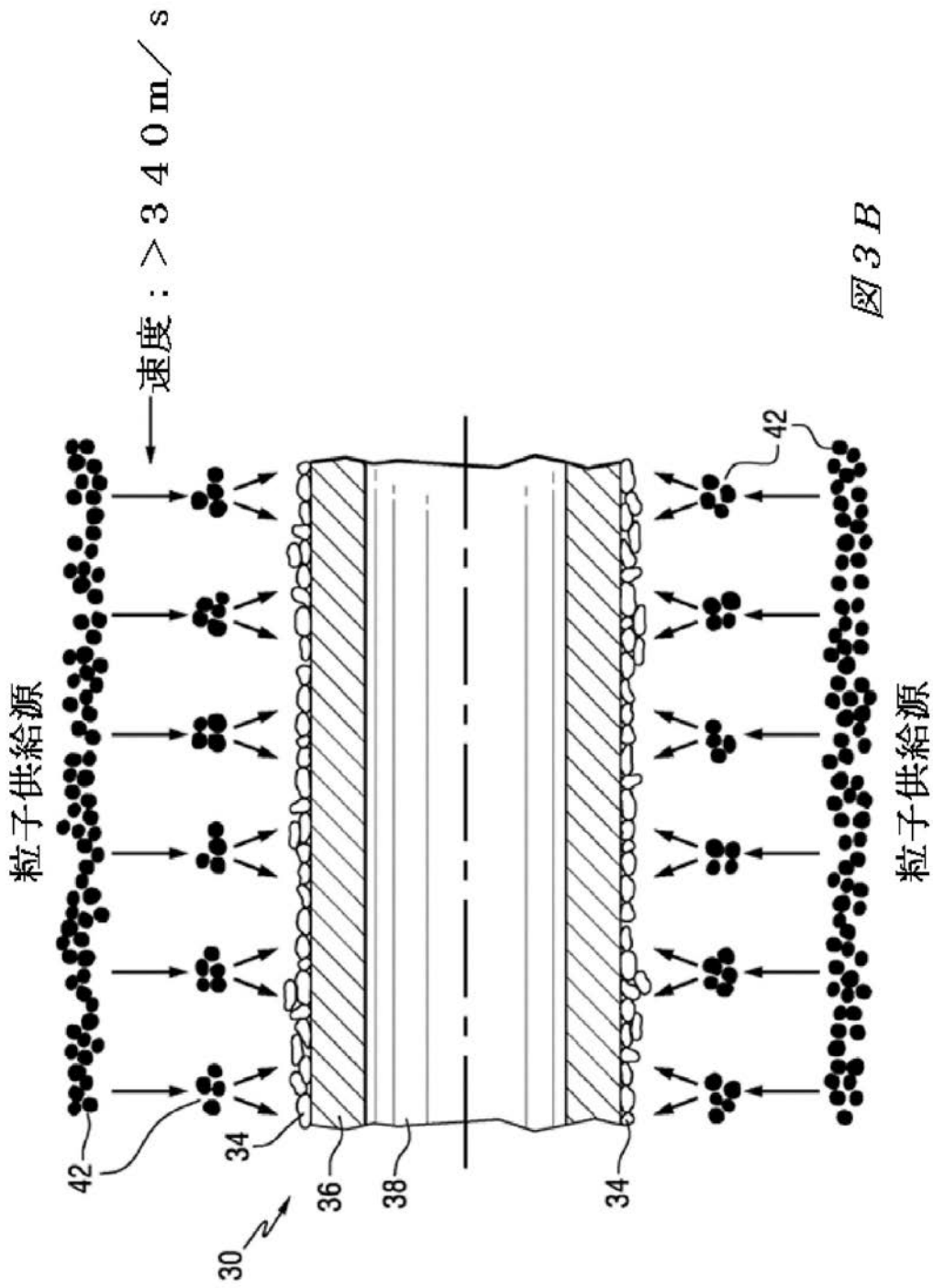


图 3 A

【 図 3 B 】



【図4】

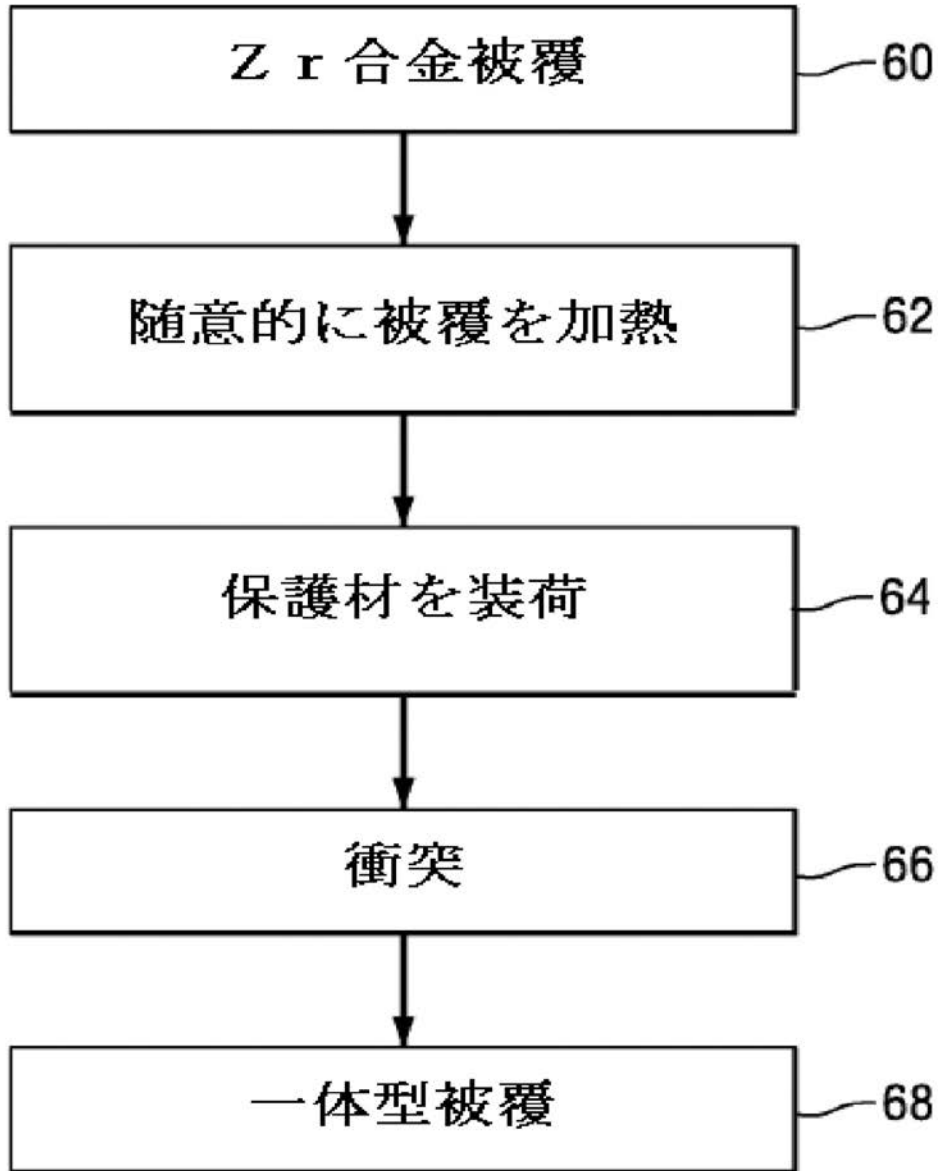




図4

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2013/071151</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>G21C 3/20(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G21C 3/20; G21C 3/04; G21C 9/00; G21C 7/04; G21C 3/00; G21F 1/08; G21C 3/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: zirconium, oxide, spray, thermal, nuclear, reactor, velocity, temperature		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011-0002434 A1 (EDWARD J. LAHODA et al.) 06 January 2011 See paragraphs [0024]-[0039] and figures 1-2.	1-13
Y	US 2010-0014624 A1 (DANIEL R. LUTZ et al.) 21 January 2010 See paragraphs [0032]-[0035] and figures 2A-2B.	1-13
A	US 2006-0039524 A1 (HERBERT FEINROTH et al.) 23 February 2006 See abstract, paragraphs [0033]-[0060] and figures 1-7.	1-13
A	JP 2001-004768 A (HITACHI LTD.) 12 January 2001 See abstract, paragraphs [0007]-[0013] and figures 1-8.	1-13
A	US 2011-0317800 A1 (GREGORY A. JOHNSON) 29 December 2011 See abstract, paragraphs [0011]-[0020] and figures 1A-3.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 15 September 2014 (15.09.2014)		Date of mailing of the international search report <b>16 September 2014 (16.09.2014)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer PARK, Hye Lyun Telephone No. +82-42-481-3463 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/US2013/071151**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 2011-0002434 A1	06/01/2011	CN 101276657 A	01/10/2008		
		CN 101276657 B	06/03/2013		
		CN 103151085 A	12/06/2013		
		EP 1975944 A1	01/10/2008		
		EP 1975944 B1	27/07/2011		
		ES 2369306 T3	29/11/2011		
		JP 2008-249709 A	16/10/2008		
		JP 5349823 B2	20/11/2013		
		KR 10-2008-0088398 A	02/10/2008		
		US 2008-0237032 A1	02/10/2008		
		US 7815964 B2	19/10/2010		
		US 8675809 B2	18/03/2014		
		US 2010-0014624 A1	21/01/2010	EP 2146349 A2	20/01/2010
				EP 2146349 A3	23/10/2013
JP 2010-025936 A	04/02/2010				
MX 2009007690 A	22/03/2010				
TW 201015584 A	16/04/2010				
US 2006-0039524 A1	23/02/2006	CN 101019193 A	15/08/2007		
		EP 1774534 A2	18/04/2007		
		EP 1774534 A4	03/11/2010		
		JP 2008-501977 A	24/01/2008		
		JP 4763699 B2	31/08/2011		
		KR 10-0877757 B1	08/01/2009		
		KR 10-2007-0020128 A	16/02/2007		
		US 2009-032178 A1	05/02/2009		
		WO 2006-076039 A2	20/07/2006		
WO 2006-076039 A3	22/02/2007				
JP 2001-004768 A	12/01/2001	None			
US 2011-0317800 A1	29/12/2011	CN 102298977 A	28/12/2011		
		FR 2961939 A1	30/12/2011		
		JP 2012-008128 A	12/01/2012		
		RU 2011124290 A	27/12/2012		
		RU 2482556 C2	20/05/2013		
		US 8755483 B2	17/06/2014		

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ラホーダ、エドワード、ジェイ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 15218 エッジウッド ワシントン・ストリート 116

(72)発明者 シュウ、ペン

アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29209 コロンビア ガーナーズ・フェリー・ロード 7645 アpartment1024エヌ

Fターム(参考) 4F100 AA27C AB02B AB10B AB19A AB19B AB19C AB31B AD07B BA03 BA07  
EH90 GB90 YY00B  
4K044 AA01 AB03 BA02 BA06 BA10 BA11 BA12 BB03 BB11 BB13  
BC02 BC05 CA11 CA23 CA24 CA25 CA29 CA44 CA53