

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5274837号
(P5274837)

(45) 発行日 平成25年8月28日 (2013. 8. 28)

(24) 登録日 平成25年5月24日 (2013. 5. 24)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 2 F 1/18 (2006. 01)	C 2 2 F 1/18 E
C 2 2 C 16/00 (2006. 01)	C 2 2 C 16/00
G 2 1 C 3/06 (2006. 01)	G 2 1 C 3/06 G
G 2 1 C 3/07 (2006. 01)	G 2 1 C 3/06 N
C 2 2 F 1/00 (2006. 01)	C 2 2 F 1/00 6 2 6

請求項の数 14 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-524365 (P2007-524365)	(73) 特許権者	509104562
(86) (22) 出願日	平成17年7月19日 (2005. 7. 19)		アレヴァ エヌベ
(65) 公表番号	特表2008-509281 (P2008-509281A)		フランス 9 2 4 0 0 クールベヴォワ
(43) 公表日	平成20年3月27日 (2008. 3. 27)		ブラス ジャン ミリエ 1 トゥール
(86) 国際出願番号	PCT/FR2005/001844		アレヴァ
(87) 国際公開番号	W02006/027436	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開日	平成18年3月16日 (2006. 3. 16)		弁理士 熊倉 禎男
審査請求日	平成20年6月24日 (2008. 6. 24)	(74) 代理人	100084009
(31) 優先権主張番号	0408637		弁理士 小川 信夫
(32) 優先日	平成16年8月4日 (2004. 8. 4)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子炉用の燃料クラッド管の製造方法及びそれによって得られる管

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原子炉用の燃料クラッド管の製造方法であって、以下の工程

(1) 以下の質量百分率での組成物、

- ・ $0.8\% \leq \text{Nb} \leq 2.8\%$ 、
- ・ $0\% < \text{Sn} \leq 0.65\%$ 、
- ・ $0.015\% \leq \text{Fe} \leq 0.40\%$ 、
- ・ $\text{C} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $600\text{ppm} \leq 0 \leq 2300\text{ppm}$ 、
- ・ $5\text{ppm} \leq \text{S} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $\text{Cr} + \text{V} \leq 0.25\%$ 、
- ・ $0\text{ppm} < \text{Hf} \leq 75\text{ppm}$ 、及び
- ・ $0\text{ppm} < \text{F} \leq 1\text{ppm}$ 、

を含み、残部は、ジルコニウム及び調製で生じる不純物であるジルコニウム合金のインゴットを調製する工程、

(2) 前記インゴットの鍛造の後、急冷し、成形し、また中間アニールを介在する冷ロールを含む熱機械的処理し、前記中間アニール操作のすべては、前記合金の $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 遷移温度より下の温度で実施され、及び再結晶アニールを終結させて、及び管を得る工程、

(3) 任意に前記管の外側表面をデスケールする工程、及び

(4) 前記外側表面の機械的研磨を実行し $0.5 \mu\text{m}$ 以下の荒さ Ra を与える工程、

を特徴とする方法。

【請求項 2】

前記インゴットの硫黄含有量が、8ppm～35ppmである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記インゴットの酸素含有量が、900ppm～1800ppmである請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記インゴットの鉄含有量が、0.020%～0.35%である請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記中間アニール操作が、600℃以下の温度で実施される請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の方法。 10

【請求項 6】

研磨後の前記管の外側表面に付与された荒さRaが、0.3μm以下である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

機械的研磨が、更に前記管の内部表面でなされる請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記機械的研磨が、前記管の内部表面に0.4μm以下の荒さRaを与える請求項 7 記載の方法。 20

【請求項 9】

原子炉用の燃料クラッド管であって、その組成が、以下

- ・ $0.8\% \leq \text{Nb} \leq 2.8\%$ 、
- ・ $0\% < \text{Sn} \leq 0.65\%$ 、
- ・ $0.015\% \leq \text{Fe} \leq 0.40\%$ 、
- ・ $\text{C} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $600\text{ppm} \leq \text{O} \leq 2300\text{ppm}$ 、
- ・ $5\text{ppm} \leq \text{S} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $\text{Cr} + \text{V} \leq 0.25\%$ 、
- ・ $0\text{ppm} < \text{Hf} \leq 75\text{ppm}$ 、及び
- ・ $0\text{ppm} < \text{F} \leq 1\text{ppm}$

30

であり、残部が、ジルコニウム及び調製で生じる不純物であり、その外側表面が、機械的研磨によって得られた0.5μm以下の荒さRaを有することを特徴とする管。

【請求項 10】

前記硫黄含有量が、8ppm～35ppmである請求項 9 記載の管。

【請求項 11】

前記酸素含有量が、900ppm～1800ppmである請求項 9 又は 10 記載の管。

【請求項 12】

前記鉄含有量が、0.020%～0.35%である請求項 9～11 のいずれか 1 項記載の管。

【請求項 13】

前記外側表面が、0.3μm以下の荒さRaを有する請求項 9～12 のいずれか 1 項記載の管。 40

【請求項 14】

機械的研磨により得られたその内部表面が、0.4μm以下の荒さRaを有する請求項 9～13 のいずれか 1 項記載の管。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、原子力発電所の原子炉、特に燃料クラッド管に使用されるジルコニウム合金元素に関する。

50

原子力発電所の加圧型の水反応器に使用されるジルコニウム合金元素、特に燃料ペレット用のクラッド管を作るために使用されるものは、種々の腐食に耐える高レベルの特性の存在を必要とする。特に、リチウムを含む媒体及びリチウムを含まない媒体に生じた腐食は、特に考慮する必要がある。

この問題への種々の解決が提案されてきている。

文献EP-B1-0840931は、四元合金、即ち有意な量の3種の合金元素、即ち0.8%~1.8%のニオブ、0.2~0.6%のスズ、及び0.02%~0.4%の鉄を含むジルコニウムの合金を提案する。(ここで、これらすべての割合は、以下の記載の中での割合であるように、質量%である。)

そのような合金において、炭素含有量は、30百万分の一(ppm)~180ppmで、10ppm~120ppmのケイ素含有量、及び1600ppm~1800ppmの酸素含有量で維持されなくてはならない。この組成は、特別な熱機械的处理方法に関係し得る。

文献EP-B1-1 149 180は、更に0.5%~1.6%のニオブ、0.3%~0.6%の鉄、及び0.65%~0.85%の錫、場合によっては50ppm~120ppmのケイ素及び場合によって500ppm~1600ppmの酸素を含む四元合金を提案する。

【0002】

本発明の目的は、腐食耐性を有し、いままで既知のものより優れ、特に900℃~1400℃のオーダーの非常に高温に曝されるクラッド原子炉燃料ペレット用の管を提案することである。これらの温度は、冷却流体の減少を導く事故の間に直面し得る。

この目的を達成するために、本発明は、原子炉用の燃料クラッド管の製造方法を提供し、この方法は、以下の工程、

(1) 以下の質量百分率での組成物、

- ・ $0.8\% \leq \text{Nb} \leq 2.8\%$ 、
- ・ 痕跡量 $\leq \text{Sn} \leq 0.65\%$ 、
- ・ $0.015\% \leq \text{Fe} \leq 0.40\%$ 、
- ・ $\text{C} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $600\text{ppm} \leq \text{O} \leq 2300\text{ppm}$ 、
- ・ $5\text{ppm} \leq \text{S} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $\text{Cr} + \text{V} \leq 0.25\%$ 、
- ・ $\text{Hf} \leq 75\text{ppm}$ 、及び
- ・ $\text{F} \leq 1\text{ppm}$ 、

を含み、残部は、ジルコニウム及び調製で生じる不純物であるジルコニウム合金のインゴットを調製する工程、

(2) 上記インゴットの鍛造の後、急冷し、成形し、また中間アニールを介在する冷ロールを含む熱機械的处理し、前記中間アニール操作のすべては、前記合金の $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 遷移(transus)温度より下の温度で実施され、及び再結晶アニールを終結させて、及び管を得る工程、

(3) 任意に上記管の外側表面をデスケール(descaling)する工程、及び

(4) 上記外側表面の機械的研磨を実行し0.5マイクロメートル(μm)以下の荒さRaを与える工程、
を特徴とする方法である。

【0003】

上記インゴットの硫黄含有量は、好ましくは8ppm~35ppmである。上記インゴットの酸素含有量は、好ましくは900~1800ppmである。

上記インゴットの鉄含有量は、好ましくは0.020%~0.35%である。

研磨後の管の外側表面に与える荒さRaは、好ましくは0.3 μm 以下である。

好ましくは、この管の内部表面は、更に機械的研磨に付される。

この機械的研磨は、管の内部表面上に好ましくは、0.4 μm 以下の荒さRaを与える。

この発明は、更に原子炉用の燃料クラッド管も提供し、この管は、その組成が、

- ・ $0.8\% \leq \text{Nb} \leq 2.8\%$ 、

- ・ 痕跡量 $\leq \text{Sn} \leq 0.65\%$ 、
- ・ $0.015\% \leq \text{Fe} \leq 0.40\%$ 、
- ・ $\text{C} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $600\text{ppm} \leq 0 \leq 2300\text{ppm}$ 、
- ・ $5\text{ppm} \leq \text{S} \leq 100\text{ppm}$ 、
- ・ $\text{Cr} + \text{V} \leq 0.25\%$ 、
- ・ $\text{Hf} \leq 75\text{ppm}$ 、及び
- ・ $\text{F} \leq 1\text{ppm}$

であり、残部が、ジルコニウムと調製から得られる不純物であり、及び機械的研磨によって得られたその外側表面が、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の荒さRaを有することを特徴とする管を提供する。

10

【0004】

その硫黄含有量は、好ましくは $8\text{ppm} \sim 35\text{ppm}$ である。

その酸素含有量は、好ましくは $900\text{ppm} \sim 1800\text{ppm}$ である。

その鉄含有量は、好ましくは $0.020\% \sim 0.35\%$ である。

この管の外側表面は、好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の荒さRaがある。

この管の内部表面は、好ましくは機械的研磨により得た $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下の荒さRaがある。

本発明は、いくつかの側面：

(1) 合金の主要な元素、ニオブ、錫、鉄、酸素、及び更に炭素及び硫黄に対する最適化された組成、

20

(2) 最終生成物において、非常に低いハフニウム及びフッ素含有量を得ること、

(3) 比較的低い温度でなされる種々の操作を有する、及び最終再結晶処理を含む熱機械的処理スキーム、及び

(4) 最終熱処理及び可能なデスケーリングの後、第一に管の外側表面からフッ素の全ての痕跡量を除去し、第二に非常に低い荒さRaを上記表面に与えること、この荒さは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であること、
を有する管の製造方法に基づく。

【0005】

本発明の方法に使用されるジルコニウム合金は、この管が、水性媒体中、特に冷流体の損失を伴う事故の間に遭遇し得る $900^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ のオーダーの非常に高い温度での腐食に耐える優れた能力を有することを確保するのに好適でなければならない。

30

本発明によれば、本発明の合金は、以下の特徴を有する。

ニオブ含有量は、良好な腐食耐性を得るためにまた反応炉の操作の正常な条件下の水素化のために $0.8\% \sim 2.8\%$ である。

錫含有量は、痕跡量 $\sim 0.65\%$ にある。この元素の通常の検出閾値は、約 30ppm であるので、この錫含有量は、低い値に下がり得ることを理解しなくてはならない。 0.65% より高いと、反応炉の正常な操作条件下、腐食耐性を下げる危険が存在する。

この鉄含有量は、 150ppm 以上、また好ましくは 200ppm 以上、また 0.40% 以下、好ましくは 0.35% 以下である。図1に示されるように、高温での腐食挙動における鉄の影響は、最小濃度でさえ有意である。この図は、空气中、 1000°C で酸化試験する間及び22分後(カーブ1)及び30分後(カーブ2)に測定される鉄含有量(ppm)の関数として、

40

以下の組成、

$28\text{ppm} \leq \text{C} \leq 58\text{ppm}$ 、

$32\text{ppm} \leq \text{Hf} \leq 47\text{ppm}$ 、

$0.94\% \leq \text{Nb} \leq 1.05\%$ 、

$927\text{ppm} \leq 0 \leq 1467\text{ppm}$ 、

$10\text{ppm} \leq \text{S} \leq 34\text{ppm}$ 、

$\text{Sn} \leq 47\text{ppm}$ 、及び

$\text{F} < 1\text{ppm}$ 、

を有するサンプルの質量増加(平方デシメートル当たりミリグラム(mg/dm^2))を示す。

50

【0006】

鉄の非常に低い濃度でも、この元素の影響は有意であることが分かる。150ppmの鉄、又は好ましくは200ppmから出発して、腐食感度を示す質量増加は、有意に減少する。

それにもかかわらず、0.40%を超える鉄含有量は、好ましくない。この材料のクリープ挙動が、低下し、かつ更に原子炉の正常な操作温度（例えば300℃-360℃）での腐食耐性も減少する。水素化の増加も懸念される。

上記合金の炭素含有量は、良好な腐食耐性を保持するために100ppmを超えてはならない。

この合金は、600ppm~2300ppm、好ましくは900ppm~1800ppmの酸素を、良好な機械的挙動及び良好なクリープ耐性を得るために含む。

この硫黄含有量は、良好なクリープ挙動を達成するために5ppm~100ppm、及び好ましくは8ppm~35ppmで維持されるべきである。

クロム及びバナジウムは、その含有量の合計が、0.25%を超えないとの条件で、任意に存在し得る。

2種の他の元素、ハフニウム及びフッ素が必ず考慮されるべきである。

この合金内のハフニウムの存在は、避けるべきである。この元素は、極端な温度(extreme temperature)条件下、合金の腐食挙動に有意に影響することが分かる。既知のように中性子透過のブレーキを構成するので、ジルコニウム材料中に存在し、ジルコニウムスポンジを調製する場合にそこから分離されなくてはならない。ジルコニウムスポンジは、核使用のための合金の製造のために使用され得る場合に100ppmより多いハフニウムを含むべきでないと通常考えられる。本発明において、この含有量は、更に低く、最終的な合金において75ppm以下のハフニウムが存在するようであればならない。従って、この合金が製造されるジルコニウムスポンジを調製するときは、ハフニウムを分離することに配慮を要する。

【0007】

上記合金の中に存在するフッ素は、極端な温度条件下腐食挙動における影響を更に有する。この含有量は、最大1ppmまで制限されなくてはならない。合金の製造用ジルコニウムスポンジの調製方法であってフッ化物浴における電気分解に基づく方法は、フッ素化合物は、結晶が形成するときその結晶内にトラップされ得るので、避けられ得る。

別の非常に重要な条件は、合金の表面におけるフッ化物の不存在である。

そのようなフッ化物は、特に管が、フッ化水素酸を含む溶液中のデスケーリングに付されるときに慣習的に存在する。フッ化物は、オートクレーブでの、例えば400℃で10.5メガパスカル(MPa)の圧の蒸気の下での腐食の間、白色のマークを製造することで知られる。こういうわけで、ASTM-G2標準管理腐食試験(standard governing corrosion test)は、痕跡量の残渣のフッ化物、特にNaF及びKFを除去するために、デスケーリングの後、アルコール及びアセトンの混合物での有効なすすぎを推奨する。

【0008】

しかし、本発明者は、このように調製されたジルコニウム合金サンプルは、念入りなすすぎを伴っても、高温(900℃~1050℃)、空气中で生じる不均一な型の腐食が存在することを見出した。蒸気の下でも、この現象は、より著しい。オートクレーブ中400℃、10.5MPaの蒸気の下で試験したそのようなサンプルは、均一な型の腐食を示す。

本発明者は、更にデスケーリングに付されない及びすすぎに付されない類似のサンプルは、高温で局在化した腐食のこれらの現象を示さず、またオートクレーブでの試験において非常に良好にふるまうことを更に見出した。

通常のすすぎは、丁寧に行っても、外側表面に残るフッ化物のすべてが除去されないことが分かった。おそらく、それは、高温でのサンプルの不均一な腐食に寄与する残りのフッ化物である。

従って、本発明が基づく問題を解決するために、フッ化物のラジカル除去を導く表面調製物を使用することは、絶対不可欠である。この観点から、化学デスケーリングに加えて又は代わりに機械的研磨を行うことが使用前に管の表面を調製する最も好適な方法である

。フッ化水素酸及び硝酸の溶液中で通常なされるこの種類の電解質研磨は、管表面の痕跡量のフッ素は、実質的に十分に除去されるので、対照的に非好適である。

【0009】

合金の調製から得られるインゴットに由来する管の調製は、鍛造の後、急冷し、成形し、また中間アニールを介在する冷ロールを含む方法を用いて行われ、このアニール操作のすべては、この合金の $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$ 遷移温度より下の温度、即ち一般的に600℃より下の温度で実施される。相対的に低温のこれらの熱処理によって、良好なクリープ耐性を得るための最後の再結晶化処理を伴う正常な運転条件の下での良好な腐食耐性を得ることを可能にする。

提示される問題の解決に必要な別の条件は、管の外側表面が、非常に低い荒さRa、0.5 μm 以下、好ましくは0.3 μm 以下であることを確保することにある。適当に上記機械的研磨を行うことによってこの結果が得られることを可能にする。

クラッド管の高精度の表面荒さによって、原子炉のその腐食耐性は低下することがすでに知られている。筆者は、1%ニオブを有するE110型二元合金の研磨によって結節状腐食の表面を鈍化させることが可能であることを示す。それにもかかわらず、高温(1000℃)では、そのような腐食は避けられない(L. Yegorova et al.: LOCA Behaviour of E110 alloy, Nuclear Safety Research Conference, Washington DC, 20-22.X.2003)。

発明者は、0.5 μm 以下また好ましくは0.3 μm 以下の管表面上の荒さRaを導き、上記に従う管用の組成及び管の調製に関連する機械的研磨によって、高温での腐食に耐え得る能力の点で所望の結果を得ることを可能にする。

【0010】

図2は、以下、

Nb=0.94、

Sn<30ppm、

C=42ppm、

Cr=47ppm、

Fe=328ppm、

Hf=42ppm、

O=1467ppm、

S=13ppm、及び

F<1ppm、

を含むジルコニウム合金管の1020℃、空気中での、種々の荒さに対する酸化反応速度の測定結果を示す。

試験の22分後、Ra=0.85 μm を有するサンプルは、その酸化反応速度を相当に加速することを示す。0.48 μm のRaに対して、この現象は、非常に効果を弱めた様式でのみ観測される。最後に、0.22 μm のRaに対して、酸化速度は、実質的に線形である。0.50 μm より大きい荒さでは、酸化速度は、引き起こされる問題を十分な様式で解決されるようにできない腐食感度に対応すると考えられる。

更に、管の内部表面上の機械的研磨を行うことも望ましい。低い荒さ及びそのような研磨によって得られるフッ素混入物の除去は、酸化を減少させる点、更には管と管が含む燃料ペレットの間の相互作用に関連するこの種の加圧下での腐食を減少させる点で更に有利である。この研磨は、好ましくは0.4 μm 以下の荒さRaの内部表面を与えるべきである。

本発明は、以下の添付の図を参考にして以下の記載を読めばより良く理解されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】空気中、1000℃での酸化試験を実施する場合の種々の鉄含有量を有する合金サンプルの質量増加量を示す。

【図2】空気中、1020℃での酸化試験の間、管の外側表面の荒さの関数として本発明の合金サンプルの質量増加量を示す。

【図 1】

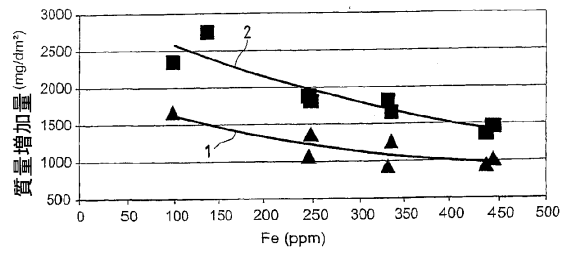


FIG.1

【図 2】

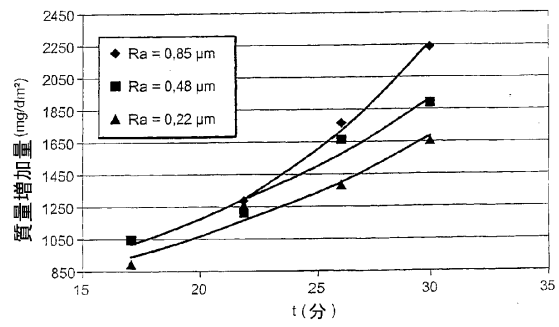


FIG.2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 4 0 A
C 2 2 F	1/00	6 4 0 B
C 2 2 F	1/00	6 4 1 C
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 5
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 2 A

(72)発明者 バルベリ ピエール

フランス エフー7 3 4 0 0 ユジーヌ シュマン ド セドル 3 0 9

(72)発明者 マルドン ジャン ポール

フランス エフー6 9 3 0 0 カルイル リュー ピエール ブルニエ 9 1

(72)発明者 ルベイロール ヴェロニク

フランス エフー6 9 0 0 6 リヨン ブールヴァール ド プロトー 1 8

(72)発明者 オーバン ジャン リューク

フランス エフー4 4 2 5 0 サン ブルヴァン アベニュー ド ラ プリオルデ 1 8

審査官 岸 智之

(56)参考文献 特表2 0 0 3-5 1 0 6 1 9 (J P, A)

特開平1 0-2 6 0 2 8 0 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 F	1 / 1 8
C 2 2 C	1 6 / 0 0
G 2 1 C	3 / 0 6
G 2 1 C	3 / 0 7
C 2 2 F	1 / 0 0