(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4837825号
(P4837825)

(45)発行日　平成23年12月14日(2011.12.14)　(24)登録日　平成23年10月7日(2011.10.7)

(51)Int.Cl.		F I		
C22C 16/00	(2006.01)	C22C	16/00	
G21C 3/07	(2006.01)	G21C	3/06	N
G21C 3/30	(2006.01)	G21C	3/30	V

請求項の数 3　(全 6 頁)

(21)出願番号	特願2000-541690 (P2000-541690)
(86)(22)出願日	平成11年3月30日 (1999.3.30)
(65)公表番号	特表2002-509991 (P2002-509991A)
(43)公表日	平成14年4月2日 (2002.4.2)
(86)国際出願番号	PCT/FR1999/000737
(87)国際公開番号	WO1999/050854
(87)国際公開日	平成11年10月7日 (1999.10.7)
審査請求日	平成17年11月2日 (2005.11.2)
審判番号	不服2009-16914 (P2009-16914/J1)
審判請求日	平成21年9月11日 (2009.9.11)
(31)優先権主張番号	98/03970
(32)優先日	平成10年3月31日 (1998.3.31)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(73)特許権者　301038988
フラマトム・アエヌペ
フランス・９２４００・クールブヴォワ・プラス・ドゥ・ラ・クプール・１・トゥール・アレヴァ
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】核燃料アッセンブリのための合金とチューブ及びそれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

核燃料棒のための外ケースチューブ全体または外ケースの外皮部分、あるいは核燃料アッセンブリのためのガイドチューブの形成を目的としたチューブを製造する方法であって、

少なくとも重量で75ppm～2000ppmの鉄を第１成分として、且つ少なくとも5ppmのクロム及び／またはバナジウムからなる元素中から選択された少なくとも１つの成分を第２成分として、Fe/(Cr+V)重量比が0.5～30の範囲で合計0.03～0.25重量％含み、さらに、0.8～1.3重量％のニオブと、2000ppm以下のスズと、500～2000ppmの酸素と、100ppm以下の炭素と、5～35ppmの硫黄と、50ppm以下の珪素と、を除去できない不純物以外に含むジルコニウムベースの合金から棒材を形成し、

・前記棒材を1000～1200℃に加熱した後に水冷焼入れし、

・600～800℃に加熱した後にブランクを押出し、

・560～620℃の中間熱処理と共に前記ブランクに少なくとも４回の冷間圧延加工を施してチューブを形成し、

・560～620℃の最終熱処理を行う工程を有し、

全ての熱処理は不活性雰囲気中または真空中で行うことを特徴とするチューブ製造方法。

【請求項２】

前記合金は最大0.20％の鉄を含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】
Fe/(Cr+V)重量比が0.5～30の範囲にあることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、核燃料棒の外ケース全体または外ケースの外皮部分、あるいはガイドチューブを形成することを目的として構成されたジルコニウムベースの合金からなるチューブと、そのようなチューブを形成するために用いられる合金とに関するものである。これに限定されるわけではないが重要な応用は、高いリチウム濃度によって生じる腐食の危険性、及び／または沸騰の危険性を有している軽水型反応炉、及び特に加圧水型反応炉に適応するように構成された核燃料棒の外ケースを製造することである。
【０００２】
【従来の技術】
高い耐腐食性を有しかつクリープに耐え得る十分な強度を有するチューブを製造する方法は、既に提案されている（仏国特許第729 000号公開公報または欧州特許文献第720 177号）。そのような方法によれば、50～250ppmの鉄と、0.8～1.3重量％のニオブと、1600ppm以下の酸素と、200ppm以下の炭素と、120ppm以下の珪素とを含むジルコニウムベースの合金のインゴットから製造を始める。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の課題は、さらに耐食性が高く、その組成が圧延工程に悪影響を及ぼすことのない合金を提供し、かつ、そのような合金からなるチューブの製造方法を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、除去できない不純物を除いた重量比で、鉄を第１成分としクロム及びバナジウムを含む部類中から選択された成分を第２成分としたトータル0.03～0.25％の成分と、0.8～1.3％のニオブと、2000ppm以下のスズと、500～2000ppmの酸素と、100ppm以下の炭素と、5～35ppmの硫黄と、50ppm以下の珪素とを含むジルコニウムベースの合金を提供する。第１成分としての鉄と、第２成分としてのクロムまたはバナジウムとの比は0.5～30である。
【０００５】
鉄、クロム、バナジウム、及びスズの量が少なければ、この種の合金を核燃料アッセンブリのためのグリルプレートの製造に用いることもできる。
【０００６】
本発明はまた、ジルコニウムベースの合金から形成される、核燃料棒のチューブ状ケースまたは燃料アッセンブリのためのガイドチューブを提供する。ここで使用される合金もまた、鉄を第１成分としクロム及びバナジウムを含む部類中から選択された成分を第２成分としたトータル0.03～0.25％の成分と、0.8～1.3重量％のニオブと、2000ppm以下のスズと、500～2000ppmの酸素と、100ppm以下の炭素と、5～35ppmの硫黄と、50ppm以下の珪素とを、再結晶状態で含み、含有される鉄の大部分は$Zr(Nb,Fe,Cr)_2$または$Zr(Nb,Fe,V)_2$の形態で存在する。
【０００７】
本発明はまた、以下の工程を含む製造方法を提供する。すなわち、この製造方法は、
・少なくとも重量で75ppm～2000ppmの鉄を第１成分として、クロム及びバナジウムからなる元素中から選択された少なくとも１つの成分を第２成分として、Fe/(Cr+V)重量比が0.5～30の範囲で合計0.03～0.25重量％含み、さらに、0.8～1.3重量％のニオブと、2000ppm以下のスズと、500～2000ppmの酸素と、100ppm以下の炭素と、5～35ppmの硫黄と、50ppm以下の珪素と、を除去できない不純物以外に含むジルコニウムベースの合金から棒材を形成し、

・前記棒材を1000～1200℃に加熱した後に水冷焼入れし、
・600～800℃に加熱した後にブランクを押出し、
・560～620℃の中間熱処理と共に前記ブランクに少なくとも４回の冷間圧延加工を施してチューブを形成し、
・560～620℃の最終熱処理を行う工程を有し、
全ての熱処理は不活性雰囲気中または真空中で行うことを特徴とする。

【０００８】
最終熱処理は、相状態を変えることなく、チューブを再結晶状態にもって行く。

【０００９】
酸素含有量が1000～1600ppmであると特に好ましい。その量は、意図してコントロールされたジルコニアを鋳造前に加えることによって調整可能である。

【００１０】
バナジウムを含まない合金が用いられることもある。しかし、バナジウムは、高いFe/Cr比を構成するクロムの一部、または全てに置き換えて用いることができる。

【００１１】
約１％のNbを含む合金では、75ppmを越える鉄、及び5ppmを越えるクロム及び／またはバナジウムが存在すると、$Zr(Nb,Fe,Cr)_2$または$Zr(Nb,Fe,V)_2$の形態の金属間化合物を有する0.20％以下の鉄成分が形成される。合金中にクロムが5ppm以上含まれていると、クロムは必ずこのような化合物の形成に関与する。金属間化合物が存在すると析出するβ相ニオブの質が低下し、また、固溶体中のニオブ成分が低減される。

【００１２】
Laves相を形成する上記に述べた金属間化合物は、100～200ナノメーターという非常に微細な粒子の状態で析出する。それらは、β相のニオブにとって替わる。それらの粒子は、反応炉内において代表的な温度である400℃における均一腐食に対する耐食性に大きな影響を与えることなく、リチウム含有媒体中における耐久性を著しく向上させる。

【００１３】
Fe+(Cr及び／またはV)が多いとリチウム含有媒体中における耐食性の観点で有利ではあるが、そのトータル量は、2500ppm（すなわち0.25重量％）を越えないようにすることが好ましい。その理由は、Laves相に加えて、直径１μm程度である$(Zr,Nb)_4Fe_2$タイプの析出物が生成され、これは圧延加工性の観点で障害となるからである。最大限0.20％が、リチウム含有媒体中における腐食と圧延加工性との間の妥協点となる。

【００１４】
$Zr(Nb,Fe,Cr)_2$タイプの金属間化合物の析出物中におけるクロムの存在は、Fe/Cr比が30までの範囲では、400℃における腐食に顕著な影響を及ぼさない。なぜなら、この範囲においてクロム含有量が増加しても、クロムは金属間化合物の析出物中に含まれる鉄を置換して行くだけだからである。(Zr,Nb)4 Fe2 相における鉄が過剰にならないようにするためには、鉄含有量は0.20％に抑えるべきである。Fe/(Cr+V)比が0.5であり、かつFe+Cr+Vのトータル量が少なくとも0.03％であると、400℃における耐食性が向上する。

【００１５】
以下に示す表１は、１％のニオブを含むジルコニウム合金のサンプルにおける腐食挙動に対して鉄の含有量がどのように影響するかを表している。

【表１】

Fe ppm	質量増加（mg/dm²）	
	70ppmのリチウムを含むリチウム含有水	蒸気相
	360℃－28日（予備被覆有り）	400℃－262日
120	2070	240
1480	1670	250
2920	315	240
4300	25	270

【００１６】
全てのサンプルにおいて、炭素、珪素、硫黄、酸素、スズの含有量は同様であり、それらの量は前述の最大値以下であり、すなわち、100ppm以下の炭素と、35ppm以下の硫黄と、50ppm以下の珪素と、2000ppm以下の酸素と、を含んでいる。スズについては300ppm以下である。
【００１７】
予備被覆工程は、腐食実験の反応と感度とを向上させるために行われるものであり、この工程によって、添加剤が腐食に与える影響をより速く捉えることが可能になる。
【００１８】
サンプルは、上記工程に類似した加熱冶金学的工程により、すなわち620℃を越えない温度範囲で作成される。
【００１９】
析出物中におけるFe/Cr比の影響を表２に示す。この表は、400℃で200日間、蒸気中に放置した場合の合金の重量増加を示している。Fe/Cr比の変更に基づく変化が比較的小さいことに留意されたい。
【００２０】
クロムをバナジウムで置き換えても同様の結果になることが補足実験によって明らかになっている。クロムまたはバナジウムの含有量は、冶金学的処理、特に圧延工程に悪影響を及ぼさない程度に少なく抑えられる。
【００２１】
加圧水型反応炉の水に含まれるリチウム成分は、今のところ数ppmを越えない範囲にある。この事実に基づき、スズの含有量を300ppm以下に抑えることが好ましい。スズ含有量が多いと、蒸気中の415℃における均一腐食に対する耐食性に悪影響が出る（一方で、蒸気中の500℃における部分腐食に対する耐食性にスズ含有量が与える影響は無視できる）。
【００２２】
一方、300～2000ppm、特に1000～1500ppmのスズを含有していると、今日反応炉の運転に用いられている程度のリチウム成分を含む水溶性媒体中における腐食が著しく低減される。1500ppm以上になると、スズ含有量を増加させてもリチウム含有媒体中における耐食性はわずかに向上するだけであり、1500ppmのスズ量が最適であると言える。
【００２３】
以上述べた作用を下記表３に示す。
【表３】

表３．加圧釜における腐食

スズ含有量 %	質量増加（mg/dm^2）		
	蒸気 500℃において 1日放置	蒸気 415℃において 105日放置	蒸気中で予備加熱を行い、70ppmのリチウムを含む水に 360℃で28日放置した場合の質量増加
0.00	37	135	2560
0.05	43	141	2270
0.10	43	155	1200
0.15	42	165	580
0.25	44	173	280

【００２４】

表３に示す実験の目的はスズの影響を確認することであり、この実験は、１％のニオブと、不純物程度の鉄、クロム、バナジウムを含む合金について実施した。この合金は100ppm以下の炭素と、35ppm以下の硫黄と、50ppm以下の珪素と、2000ppm以下の酸素と、を含んでいる。この実験により、蒸気中における耐食性を許容できない程に劣化させることなく、スズがリチウム含有媒体中において予想以上に好適な効果を奏することが明らかになった。

【００２５】

全てのサンプルにおいて、炭素、珪素、硫黄、酸素、スズの含有量は実質的に同じであり、それらの量は前述の最大値以下である。

フロントページの続き

(72)発明者　ジャンーポール・マルドン
フランス・Ｆ－６９３００・カリュイル・リュ・アンドレ・ラサニェ・２７アー
(72)発明者　ジャン・セネヴァ
フランス・Ｆ－４４２５０・サンーブルヴィンーレーピン・アヴニュ・ベルティ・１１
(72)発明者　ダニエル・シャルケ
フランス・Ｆ－７３４００・ユジャン・セデックス・サントル・ドゥ・リシェルシェ・デュジャン・（番地なし）・セズ

合議体
審判長　山田　靖
審判官　大橋　賢一
審判官　野田　定文

(56)参考文献　国際公開第１９９７／００５６２８（WO，Ａ１）
特開平１０－６８０３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C22C 16/00　G21C 3/07 3/30
ICIREPAT