(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3564646号
(P3564646)
(45)発行日　平成16年9月15日(2004.9.15)　(24)登録日　平成16年6月18日(2004.6.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G21C 3/20	G21C	3/20	GDDD
G21C 3/07	G21C	3/06	N
G21D 1/00	G21D	1/00	GDLX

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-74731
(22)出願日　平成7年3月8日(1995.3.8)
(65)公開番号　特開平8-248160
(43)公開日　平成8年9月27日(1996.9.27)
審査請求日　平成13年6月18日(2001.6.18)

(73)特許権者　000165697
原子燃料工業株式会社
東京都港区三田三丁目１４番１０号
(74)代理人　100092082
弁理士　佐藤　正年
(74)代理人　100099586
弁理士　佐藤　年哉
(72)発明者　武田　透
茨城県ひたちなか市外野２丁目１１－１１

審査官　今浦　陽恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】原子炉用燃料被覆管

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ジルコニウム合金からなる被覆管基材と、前記被覆管基材のジルコニウム合金とは異なる組成で前記被覆管基材の内面に冶金的に結合した別のジルコニウム合金からなる内張り層とを備えた原子炉用燃料被覆管において、
前記別のジルコニウム合金は、ジルコニウム中に、微量添加物としての鉄及びニッケルを 0.8 wt%以下含むと共に、鉄が 0.2～ 0.6 wt%、ニッケルが 0.4 wt%以下であり、且つ、酸素含有量が 1200ppm以下、その他の不可避不純物の総量が 2000ppm以下であることを特徴とする原子炉用燃料被覆管。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、原子炉用燃料棒に用いられる原子炉用燃料被覆管に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
軽水又は重水冷却型原子炉用燃料集合体には通常ジルコニウム合金からなる燃料被覆管を備えた燃料棒が用いられている。このような燃料棒について図３に簡単に示す。図３は燃料棒の縦断面の構成を示す説明図である。
【０００３】
図３に示す通り、軽水又は重水冷却型原子炉用燃料棒には、通常ジルコニウム合金からな

る燃料被覆管２が用いられ、内部に多数の燃料ペレット１とプレナムスプリング３とが装填され、上下部端栓４で密封して燃料棒とされる。

【０００４】

ところで、ジルコニウム合金製の被覆管は中性子の照射を受けると硬化し、ＰＣＭＩ（ペレット・被覆管機械的相互作用）によって、被覆管に発生する応力を緩和しにくくなる。そのため、応力腐食割れ（ＳＣＣ，Ｓｔｒｅｓｓ　Ｃｏｒｒｏｓｉｏｎ　Ｃｒａｃｋｉｎｇ）が起き易くなり、さらにこの応力腐蝕割れによる破損が起きやすくなる。

【０００５】

そのため、一般に被覆管内面に被覆管のジルコニウム合金よりも軟質で純度の高いジルコニウム（以後、「純ジルコニウム」と記す）を内張り層５として形成させ、応力腐蝕割れを防ぐことが知られている。このような構成の燃料棒の横断面を図４に示す。図４において、ジルコニウム合金からなる燃料被覆管２の内側壁に純ジルコニウム製の内張り層５が形成されており、その中央に燃料ペレット１が設けられている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、被覆管のジルコニウム合金よりも軟質で純度の高いジルコニウムを内張り層として形成させたものは、被覆管の製造欠陥や異物とのフレッティングによりリークを起した場合に、被覆管内に水が侵入して内張り層のジルコニウムが急激に酸化して燃料の破損が拡大してしまう。そのため、いわゆる被覆管の二次破損が生じ、燃料棒内の放射能が多量に原子炉炉水中に放出される恐れがある。

【０００７】

このような燃料の破損拡大を防止するために、内張り層として純ジルコニウムを用いずに、鉄等の他の合金元素を添加したものを用いることが考えられる。この場合、内張り層の急激な酸化を抑制することはできるが、内張り層の硬度が大きくなるために、内張り層の応力腐蝕割れに対する耐性が相対的に低下するという新たな欠点が生じてしまう。

【０００８】

本発明は以上の問題点を解決するためになされたものであり、応力腐蝕割れに対する耐性が良好であるだけでなく、内張り層の急激な酸化等による被覆管の二次破損の心配がなく、信頼性の高い燃料集合体を得るための原子炉用燃料被覆管を提供するものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

請求項１に記載の発明では、ジルコニウム合金からなる被覆管基材と、前記被覆管基材のジルコニウム合金とは異なる組成で前記被覆管基材の内面に冶金的に結合した別のジルコニウム合金からなる内張り層とを備えた原子炉用燃料被覆管において、前記別のジルコニウム合金は、ジルコニウム中に、微量添加物としての鉄及びニッケルを 0.8 wt%以下含むと共に、鉄が 0.2～ 0.6 wt%、ニッケルが 0.4 wt%以下であり、且つ、酸素含有量が 1200ppm以下、その他の不可避不純物の総量が 2000ppm以下のものを提案している。

【００１１】

【作用】

本発明においては、ジルコニウム合金からなる被覆管基材と、この被覆管基材のジルコニウム合金とは異なる組成で前記被覆管基材の内面に冶金的に結合した別のジルコニウム合金からなる内張り層が、ジルコニウム中に、微量添加物としての鉄及びニッケルを　０．１～０．８　ｗｔ％　含むと共に、酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他の不可避不純物の総量が　２０００ｐｐｍ以下のものである。

【００１２】

そのため、急激な酸化に対する耐性が向上すると共に、純ジルコニウムと同等の硬度を維持して、応力腐食割れに対する耐性が向上した原子炉燃料被覆管を得ることができる。

【００１３】

ここで、先にも述べたように、ジルコニウム中に鉄等の他の合金元素を添加すると、得られるジルコニウム合金は、急激な酸化に対する耐性が向上する一方で応力腐食割れに対す

る耐性が低下したものとなってしまう。

【００１４】

しかし、ジルコニウム中の酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他不可避不純物の合計の含有量が　２０００ｐｐｍ以下という条件を満たすジルコニウムに、鉄だけでなくニッケルを添加し、加えて鉄及びニッケルの総添加量が　０．１～０．８　ｗｔ％　程度となるようにしたジルコニウム合金は、急激な酸化に対する耐性が向上するだけでなく、純ジルコニウムと同等の硬度を維持することが見いだされた。

【００１５】

従って、本発明では、ジルコニウム中の酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他の不可避不純物の総量が　２０００ｐｐｍ以下という条件を満たすジルコニウムに、微量添加物として鉄及びニッケルの合計が　０．１～０．８　ｗｔ％　となるように含むものを内張り層として用いることにより、純ジルコニウムと同等の硬度を持ち、急激な酸化に対する耐性が向上すると共に、応力腐食割れに対する耐性が向上した原子炉燃料被覆管を得ている。

【００１６】

さらに、酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他の不可避不純物の総量が　２０００ｐｐｍ以下のジルコニウム中に微量添加物として鉄とニッケルとをその合計量で　０．１～０．８　ｗｔ％　含むものを内張り層であるジルコニウム合金ライナ層として用いた場合、その結晶粒径は小さくなる。そのため、応力腐食割れの原因となるヨウ素等の元素の拡散経路が長くなると共に、発生したクラックは四方に分散しながら進行することになる。

【００１７】

すなわち、発生したクラックが一方向に限定されずあらゆる方向に進展することになるので、特定のクラックへの応力が緩和され、応力腐食割れの危険性を大幅に軽減することとなる。

【００１８】

この様子を図２に示す。図２（ａ）は、従来より用いられている内張り層であるジルコニウムライナ層を被覆管基材上に設けた場合に、内圧法ヨウ素ＳＣＣ試験に供した被覆管の断面クラックの発生状態を示す拡大断面図である。このジルコニウムライナ層は結晶粒径が大きいため、発生したクラックの進行方向はほぼ一方向に限定されることになる。そのため、クラックが被覆管基材までほぼ一直線状に進展することとなる。

【００１９】

これに対し、図２（ｂ）は、酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他の不可避不純物の総量が　２０００ｐｐｍ以下のジルコニウム中に微量添加物として鉄とニッケルとをその合計量で　０．１～０．８　ｗｔ％　含むものを内張り層であるライナ層として用いた場合に、内圧法ヨウ素ＳＣＣ試験に供した被覆管の断面クラックの発生状態を示す拡大断面図である。

【００２０】

図２（ｂ）のジルコニウム合金ライナ層は、結晶粒径が小さいため、発生したクラックの進行方向は一方向に限定されず四方に分散することとなる。即ち、クラックは四方に分散しながら進行することになるため、クラックが被覆管基材まで到達するには時間がかかり、図２（ｂ）では発生したクラックはまだ被覆管基材まで到達していない。

【００２１】

このように酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他の不可避不純物の総量が　２０００ｐｐｍ以下のジルコニウム中に微量添加物として鉄とニッケルとをその合計量で　０．１～０．８　ｗｔ％　含むものをライナ層として用いることで、応力腐食割れが被覆管基材まで進展するまでの時間が長くなると共に、特定のクラックへの応力が緩和され、応力腐食割れの危険性を大幅に軽減することができる。

【００２２】

その結果、応力腐食割れの進展によって破損に至るまでの時間が長い原子炉燃料被覆管が

得られるので、応力腐蝕割れに対する耐性を損なうことなく、破損の拡大の防止を可能とする信頼性の高い燃料集合体を得ることができる。

【００２３】

更に、急激な酸化をより効率的に抑えるためには、ジルコニウム中に微量添加物としての鉄が　０．２～　０．６　ｗｔ％、ニッケルが　０．４　ｗｔ％以下のものを内張り層として用いるとよい。

【００２４】

また、ニッケルを多量に添加すると、得られるジルコニウム合金は水素脆化に対する感受性が高いものとなる。これは、ニッケルが水素を吸収し易いことに起因するためであり、水素脆化に対する感受性が低いジルコニウム合金を得るために、より好ましくはニッケルの添加量を　０．１　ｗｔ％～０．２ｗｔ％の範囲とするとよい。

【００２５】

【実施例】

先程図３及び図４に示した構成の内張り付き原子炉燃料被覆管を製作するにあたり、被覆管の内面に内張りライナ層として、酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他の不可避不純物の総量が　２０００ｐｐｍ以下のジルコニウム中に微量添加物として鉄とニッケルとをその合計量で　０．１～０．８　ｗｔ％　含むものを用い、図１に示す製造工程により原子炉燃料被覆管を製作した。

【００２６】

この実施例の製造条件は種々の組み合わせがあり、同業者であれば、試作試験を繰返すことにより適当な加工度と焼き鈍し条件の組み合わせを選ぶことが可能であることは言うまでもない。

【００２７】

ここで表１に、本実施例のジルコニウム合金におけるその他の不可避不純物の種類と量を示す。

【００２８】

【表１】

元素名	許容濃度(ppm)	元素名	許容濃度(ppm)
Ａｌ	７５	Ｎｂ	１００
Ｐｂ	１００	Ｐ	３０
Ｂ	０．５	Ｏ	４００
Ｃｄ	０．５	Ｓｉ	１２０
Ｃａ	３０	Ｎ	８０
Ｃｌ	２０	Ｔａ	２００
Ｃｒ	２００	Ｔｉ	５０
Ｈｆ	１３０	Ｕ	３．５
Ｃｏ	２０	Ｖ	５０
Ｃ	１２０	Ｈ	２５
Ｃｕ	５０	Ｗ	１００
Ｍｇ	２０	Ｓｎ	１００
Ｍｎ	５０		
Ｍｏ	５０	合計	１７４４．５（酸素を除く）
Ｎａ	２０		

【００２９】

本実施例では、本発明の原子炉燃料被覆管の内張りライナ層として形成させるジルコニウム合金の鉄とニッケルの添加量が相違するライナ材料を複数製作し（実施例１～実施例９）、それぞれについて高温高圧水蒸気中での腐食性試験、ビッカーズ硬度（Ｈｖ）及び結

晶粒径を測定した。それぞれの測定結果を表２に示す。

【００３０】

【表２】

	No.	Fe添加量 wt%	Ni添加量 wt%	耐食性	硬度 Ｈｖ	結晶粒度 ASTM No.
実施例	1	0.2	0.01	◎	118	9.5
	2	0.2	0.2	◎	119	11.5
	3	0.2	0.4	◎	128	12.0
	4	0.4	0.01	◎	119	11.5
	5	0.4	0.1	◎	114	12.0
	6	0.4	0.2	◎	130	12.0
	7	0.4	0.4	◎	135	12.0
	8	0.6	0.01	◎	133	12.0
	9	0.6	0.2	◎	128	12.0
従来品	純ジルコニウム	——	——	×	122	8.5
比較品	ジルカロイ-2	——	——	◎	147	12.0

【００３１】

ここで、耐食性試験は　４００℃の高温水蒸気中で７２時間の試験を行った結果であり、評価は、◎：かなり良好、○：良好、×：不良、である。

【００３２】

表２には、比較として従来用いられている純ジルコニウムライナと、ジルカロイ－２についてもそれぞれ高温高圧水蒸気中での腐食性試験、ビッカーズ硬度（Ｈｖ）、結晶粒径を測定した結果を示している。

【００３３】

表２より、実施例１～実施例９のジルコニウム合金ライナ（材）は、いずれも純ジルコニウムと同程度の軟らかさを維持しているだけでなく、比較品のジルカロイ－２と同程度に良好な耐食性を示している。これは、実施例１～実施例９のジルコニウム合金ライナ（材）が、ＰＣＭＩによって被覆管に発生する応力を容易に緩和でき、耐ＰＣＭＩ特性を良好に維持できることを示している。

【００３４】

加えて、実施例１～実施例９のジルコニウム合金ライナ（材）は、純ジルコニウムに比較して耐食性が飛躍的に向上しており、比較品のジルカロイ－２と同等の優れた耐食性を示している。

【００３５】

更に、実施例１～実施例９のジルコニウム合金ライナ（材）は、酸素含有量が　１２００ｐｐｍ以下、その他の不可避不純物の総量が　２０００ｐｐｍ以下のジルコニウム中にその合計量で　０．１～０．８　ｗｔ％　の鉄とニッケルを添加したことにより、ジルコニウム合金ライナ（材）の結晶粒径が小さいものとなり、表２にも示したように比較品のジルカロイ－２と同程度のものとなっている。

【００３６】

そのため、応力腐食割れの原因となるヨウ素等の元素の拡散経路が長くなると共に、発生したクラックは多方向に分散しながら進行することになるため、応力腐食割れによって被

覆管が破損に至るまでの時間が長くなる。更に、急激な酸化をより効率的に抑えるために、微量添加物としての鉄は　０．２～　０．６　ｗｔ％、微量添加物としてのニッケルは　０．４　ｗｔ％以下とするとよい。

【００３７】

【発明の効果】

本発明は以上説明したとおり、内面の急激な酸化に対する抑制力を維持しつつ、応力腐蝕割れに対する耐性を向上させた信頼性の高い原子炉用燃料被覆管を得ることができる。従って、応力腐蝕割れに対する耐性を損なうことなく、破損の拡大の防止を可能とする信頼性の高い燃料集合体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の原子炉用燃料被覆管の一実施例の製造を示す工程図である。

【図２】被覆管の断面クラックの発生状態を示す拡大断面図である。

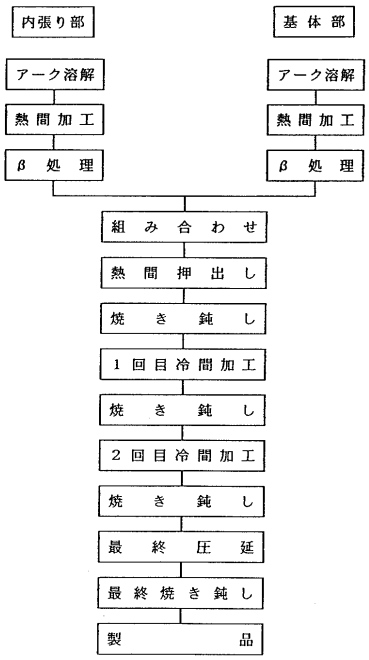
【図３】燃料棒の縦断面の構成を示す説明図である。

【図４】燃料棒の横断面の構成を示す説明図である。

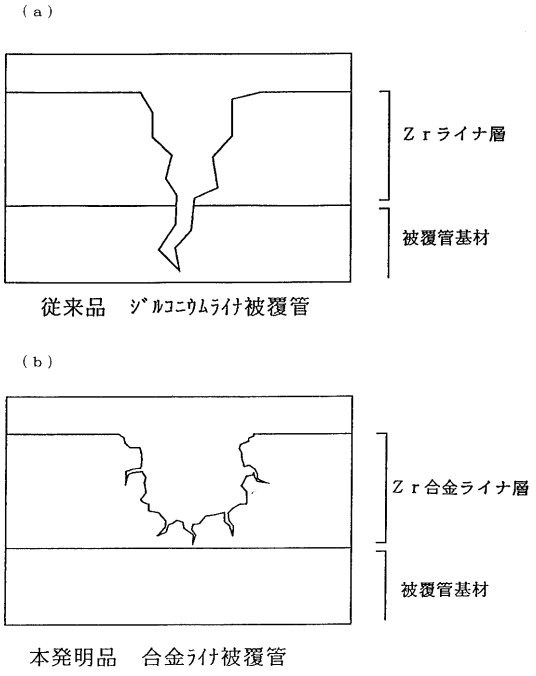
【符号の説明】

１…燃料ペレット、
２…燃料被覆管、
３…プレナムスプリング、
４…上下部端栓、
５…ジルコニウム層

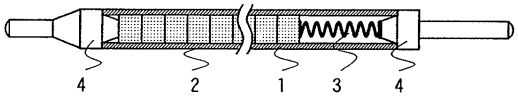
【図１】



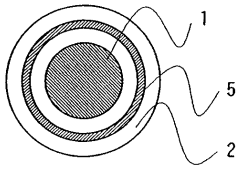
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０２１８８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１７６８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１３５７８８（ＪＰ，Ａ）
特開平８－５０９５４８（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２２４３７３（ＪＰ，Ａ）
特開平７－７７５９０（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２６０９７１（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２６０９７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G21C 3/20 GDD