

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6963022号
(P6963022)

(45) 発行日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(24) 登録日 令和3年10月18日 (2021. 10. 18)

(51) Int. Cl.

F I

G 2 1 C 21/02 (2006. 01)

G 2 1 C 21/02 1 0 0

G 2 1 C 3/06 (2006. 01)

G 2 1 C 3/06 1 0 0

G 2 1 C 3/07 (2006. 01)

G 2 1 C 3/07

G 2 1 C 3/06 2 1 0

請求項の数 33 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2019-547480 (P2019-547480)
 (86) (22) 出願日 平成30年2月27日 (2018. 2. 27)
 (65) 公表番号 特表2020-509384 (P2020-509384A)
 (43) 公表日 令和2年3月26日 (2020. 3. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/019923
 (87) 国際公開番号 W02018/164882
 (87) 国際公開日 平成30年9月13日 (2018. 9. 13)
 審査請求日 令和3年1月7日 (2021. 1. 7)
 (31) 優先権主張番号 15/450, 167
 (32) 優先日 平成29年3月6日 (2017. 3. 6)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 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 1 6
 0 6 6 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 1 0 0 0
 (74) 代理人 100091568
 弁理士 市位 嘉宏
 (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 1 5
 2 1 8 エッジウッド ワシントン・スト
 リート 1 1 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱的付着中間層によって強化された原子燃料被覆管を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料棒 (1 0) を製造する方法であって、

第 1 の開端部および第 2 の開端部を有する管体 (1 2) に原子燃料 (1 4 、 1 4 ') を
充填するステップと、当該燃料充填済み管体 (1 2) を当該燃料 (1 4 、 1 4 ') の周面方向に圧縮して、当
該管体 (1 2) 内の空きスペース (1 6) を減らすステップと、当該管体 (1 2) の当該第 1 の開端部および当該第 2 の開端部のうち少なくとも一方を
閉じるステップと、

当該燃料充填済み管体 (1 2) に熱伝達に適したガスを充填するステップと、

当該燃料充填済み管体 (1 2) に予成形された保護カバー (2 2) を被せるステップと
を含む方法。

【請求項 2】

前記管体 (1 2) の前記第 1 の開端部および前記第 2 の開端部をそれぞれ第 1 の端栓 (1 8)
および第 2 の端栓 (2 0) で閉じるステップをさらに含み、当該第 1 の端栓 (1 8)
および当該第 2 の端栓 (2 0) のうちの少なくとも一方は通気口 (5 4) を有することを
特徴とする、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

前記燃料充填済み管体 (1 2) に前記通気口 (5 4) を介してガスを充填するのに先立
って各開端部を閉じる、請求項 2 の方法。

10

20

【請求項 4】

前記管体 (1 2) を圧縮するステップは、前記管体 (1 2) をチェンバ (5 2) の中に配置し、前記管体 (1 2) を内部の前記燃料 (1 4 、 1 4 ') 上に圧縮するに十分な力 (6 2) を前記管体 (1 2) にかけるために、当該チェンバ (5 2) を流体によって加圧することを含む、請求項 1 の方法。

【請求項 5】

前記流体が液体または圧縮ガスのうちの一方である、請求項 4 の方法。

【請求項 6】

前記チェンバ (5 2) が冷間等方圧プレスである、請求項 4 の方法。

【請求項 7】

前記チェンバ (5 2) が、前記流体と前記管体 (1 2) が柔軟な膜 (6 4) によって分離される乾式冷間等方圧プレス (6 0) である、請求項 6 の方法。

【請求項 8】

前記チェンバが、前記流体と前記管体 (1 2) が接触する湿式冷間等方圧プレス (5 0) である、請求項 6 の方法。

【請求項 9】

前記管体 (1 2) の少なくとも一部の周りにローラによって内向きの圧力 (6 2) をかける、請求項 4 の方法。

【請求項 10】

前記圧縮済み管体 (1 2) に予成形されたカバー (2 2) を被せる前に、前記圧縮済み管体 (1 2) に耐腐食性被膜 (3 0) を施すことをさらに含む、請求項 1 の方法。

【請求項 11】

前記耐腐食性被膜 (3 0) が熱的付着法によって施される、請求項 10 の方法。

【請求項 12】

前記熱的付着法がコールドスプレー法である、請求項 11 の方法。

【請求項 13】

前記コールドスプレー法が、
加圧されたキャリアガスを 1 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度に加熱するステップと、
当該加熱されたキャリアガスに粒子 (3 6 0) を添加するステップと、
当該キャリアガスおよび同伴粒子 (3 6 0) を 8 0 0 ~ 4 0 0 0 フィート / 秒 (約 2 4 3 . 8 4 ~ 1 2 1 9 . 2 0 メートル / 秒) の速度でスプレーするステップとを含むことを特徴とする、請求項 12 の方法。

【請求項 14】

前記キャリアガスが、窒素 (N_2)、水素 (H_2)、アルゴン (Ar)、二酸化炭素 (CO_2)、ヘリウム (He) およびそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項 13 の方法。

【請求項 15】

前記粒子 (3 6 0) が、クロム、クロム合金およびそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項 13 の方法。

【請求項 16】

前記耐腐食性被膜 (3 0) を施すステップが二重層を施すことを含む、請求項 10 の方法。

【請求項 17】

前記二重層を施すステップが、前記コールドスプレー法を用いて中間層を施すステップと前記コールドスプレー法を用いて外層を施すステップとを含み、当該中間層の形成に使用する前記粒子 (3 6 0) はモリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、タングステン (W) およびそれらの組み合わせから成る群より選択される遷移金属粒子であり、当該外層の形成に使用する前記粒子 (3 6 0) はクロム、クロム合金、およびそれらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする、請求項 16 の方法。

【請求項 18】

前記管体(12)がZr合金製である、請求項1の方法。

【請求項19】

前記予成形された保護カバー(22)がSiC複合材料製である、請求項1の方法。

【請求項20】

前記ガスが、 H_2 、Heおよびそれらの組み合わせから成る群より選択される、請求項1の方法。

【請求項21】

前記燃料が積み重ねられた核分裂性物質のペレット(14、14')より成る、請求項1の方法。

【請求項22】

前記端栓(18、20)の直径が前記ペレット(14、14')の直径とほぼ同じ大きさである、請求項21の方法。

【請求項23】

燃料棒を製造する方法であって、

頂端部、底端部、内面(38)および外面(42)を有する中空の管体(12)を提供するステップと、

当該中空の管体(12)の中に核分裂性物質(14、14')を積み重ねるステップと、

積み重ねられた当該核分裂性物質(14、14')と当該管体(12)の内面(38)との間の空きスペース(16)を減らすように、当該管体(12)を当該核分裂性物質(14、14')上に圧縮するステップと、

当該管体(12)の頂端部および底端部のうちの少なくとも一方を少なくとも一方が通気口(54)を有する端栓(18、20)で閉じるステップと、

当該端栓(18、20)の通気口(54)を介して熱伝達に適したガスを当該管体(12)に導入するステップと、

当該通気口(54)を閉じるステップと、

当該圧縮済み管体(12)の外面(42)に耐腐食性被膜(30)を形成するステップと、

予成形されたカバー(22)を提供するステップと、

当該圧縮および被膜形成済み管体(12)を当該予成形されたカバー(22)の中に収めるステップと

を含む方法。

【請求項24】

前記管体(12)を圧縮するステップは、前記管体(12)をチェンバ(52)の中に配置し、前記管体(12)を内部の前記核分裂性物質(14、14')上に圧縮するに十分な力(62)を前記管体(12)にかけるために、当該チェンバ(52)を流体によって加圧することを含む、請求項23の方法。

【請求項25】

前記流体が液体または圧縮ガスのうち的一方である、請求項24の方法。

【請求項26】

前記チェンバ(52)は冷間等方圧プレスである、請求項25の方法。

【請求項27】

前記チェンバ(52)は、前記流体と前記管体(12)が柔軟な膜(64)によって分離される乾式冷間等方圧プレス(60)である、請求項26の方法。

【請求項28】

前記チェンバ(52)が、前記流体と前記管体(12)が接触する湿式冷間等方圧プレス(50)である、請求項26の方法。

【請求項29】

前記管体(12)の少なくとも一部の周りにローラによって内向きの圧力(62)をかける、請求項24の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 30】

前記耐腐食性被膜(30)が熱的付着法によって施される、請求項23の方法。

【請求項 31】

前記熱的付着法がコールドスプレー法である請求項30の方法であって、

窒素(N_2)、水素(H_2)、アルゴン(Ar)、二酸化炭素(CO_2)、ヘリウム(He)およびそれらの組み合わせから成る群より選択される加圧されたキャリアガスを100 ~ 1200 の間の温度まで加熱するステップと、

外層(30)を形成するために当該加熱されたキャリアガスに、クロム、クロム合金およびそれらの組み合わせから成る群より選択される粒子(360)を添加するステップと、

当該キャリアガスおよび同伴粒子(360)を800 ~ 4000フィート/秒(約243.84 ~ 1219.20メートル/秒)の速度でスプレーするステップを含む請求項30の方法。

【請求項 32】

前記耐腐食性被膜(30)を施すステップは二重層を施すことを含み、当該二重層は前記外層を施すのに先立ってコールドスプレー法によって施された中間層を含み、当該中間層の前記粒子(360)はモリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、タングステン(W)およびそれらの組み合わせから成る群より選択される遷移金属粒子である、請求項31の方法。

【請求項 33】

原子炉の燃料棒(10)向けの被覆管(12)であって、当該被覆管(12)は、ジルコニウム合金製であり、外側の耐腐食性被膜(30)がMo、Ta、WおよびNbから成る群より選択した内部被膜と、クロム、クロム合金、およびそれらの組み合わせから成る群より選択した外部被膜とより成ることを特徴とする被覆管(12)と、

当該被覆管(12)の中に積み重ねられた複数の原子燃料ペレット(14、14')と、ペレットが充填された当該被覆管(12)を保持するための予成形されたSiCカバー(22)とを具備し、

当該積み重ねられた燃料ペレット(14、14')に接触するように構成されている被覆管(12)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

政府の権利に関する陳述

本発明は、エネルギー省との契約第DE-NE0008222号に基づく政府支援の下でなされたものである。米国政府は、本発明に対して一定の権利を有している。

【0002】

本発明は原子力発電所に関し、具体的には、原子燃料棒の被覆管を強化する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

典型的な原子炉の炉心には多数の燃料集合体が収容されており、その各々は、両端が端栓などで閉じられた複数の細長い燃料要素または燃料棒を具備する。各々の燃料棒は、通常、Heや H_2 などの気体に取り囲まれた原子燃料ペレットを積み重ねた形態の原子燃料用核分裂性物質を含む。燃料棒は、核分裂性物質を封じ込める機能を果たす被覆を有している。燃料棒の被覆管は、ジルコニウム合金製である場合がある。例示的なジルコニウム(Zr)合金は、米国特許第3,427,222号、第5,075,075号および第7,139,360号に開示されており、それらの関連部分は参照により本願に組み込まれている。燃料棒被覆管に外部腐食を防ぐ物質の被膜を施すことが、米国特許第9,336

10

20

30

40

50

、909号および第8,971,476号に開示されたように提案されており、それらの関連部分は参照により本願に組み込まれている。炭化ケイ素(SiC)のようなセラミック含有被膜材は、安全上望ましい特性を有することがわかっている。SiCモノリス、SiC繊維およびそれらの組み合わせのような試験的なセラミック材料は、米国特許第6,246,740号、第5,391,428号、第5,338,576号および第5,182,077号、ならびに米国特許出願公開第2006/0039524号、第2007/0189952号および第2015/0078505号に教示されており、それらの関連部分は参照により本願に組み込まれている。

【0004】

SiCは、特に、例えば温度が1200を超えようような「設計基準外」事故のときでも原子燃料被覆管として使用する上で多くの望ましい性質を有している。しかし、通常の実運用時、事故時、または地震等の自然現象により曲げが生じても、核分裂生成ガスが透過しないようにするのは、あらゆるセラミック材に弾性がないという固有の性質があるため非常に難しい。セラミック複合材を端栓によって封止しても、端栓の周りの気密封止を維持するのが難しいことが判明している。Zr合金にSiC繊維を巻回した内部スリーブが試用されている。しかし、SiC繊維の中および表面に追加のSiC被膜を付着させて両者を結合させるための化学気相含浸(CVI)法に必要とされる温度(800~1200)は、Zr被覆管の腐食をもたらすと考えられる。

【0005】

代替法として、まずSiCの巻回体を作製し、この巻回体に別個にCVI被膜プロセスを施したあと、当該巻回体をZr管の上にはめ込むことが試みられた。この方法では、Zr被覆管外面とSiC複合基材との間、およびZr被覆管内面と燃料ペレットとの間に、それぞれ隙間が形成されることがわかった。これらの隙間があるために、管体に沿った、線出力密度が非常に高い(5kW/ftを超える)位置にあるペレットおよび被覆管の層内に、ホットスポットが形成される。また、被覆管の端部が覆われていない場合に、高温蒸気および他の気体がSiC複合材の下へ浸透してZr合金管を腐食させる経路が形成された。

【0006】

原子燃料の幾何学的形状を維持し、燃料が溶融しても炉心から漏出しないようにするためには、Zr合金被覆管の上に耐高温カバーを維持する必要がある。

【発明の概要】

【0007】

これまでさまざまな設計の原子燃料棒で遭遇した上述の問題は、本願の方法によって克服できる。管体内の隙間を減らす、原子燃料用の強化された被覆管を製造する改良された方法を開示する。

【0008】

さまざまな局面において、本願の方法の一実施態様は、第1の開端部および第2の開端部を有する管体に原子燃料を充填するステップと、当該燃料充填済み管体を圧縮して当該管体内の当該燃料の周りの空きスペースを減少させるステップと、当該管体の第1の開端部および第2の開端部のうちの少なくとも一方を閉じるステップと、当該燃料充填済み管体にヘリウム(He)または水素(H₂)などの熱伝達に適したガスを充填するステップと、当該圧縮済み管体に予成形された保護カバーを被せるステップとを含む。

【0009】

さまざまな局面において、本願の方法は、当該管体の当該第1の開端部および当該第2の開端部をそれぞれ第1の端栓および第2の端栓で閉じるステップをさらに含むが、当該第1の端栓および当該第2の端栓のうち少なくとも一方は通気口を有する。当該燃料充填済み管体に当該通気口を介してガスを充填するのに先立って、各開端部を閉じてよい。別案として、当該燃料充填済み管体に当該通気口を介してガスを充填するのに先立って、一方の開端部のみを閉じてよい。

【0010】

さまざまな実施態様において、本願の方法は、壁厚の小さい（例えば0.125～0.762ミリメートル（約5～30ミル））Zr合金製の管体を製造するステップと、当該管体に原子燃料ペレットを充填するステップと、当該管体を当該燃料ペレット上に圧縮するステップと、当該管体の第1の端部および第2の端部のうちの少なくとも一方を閉じるステップと、当該管体にHeまたはH₂などのガスを充填するステップと、次いで、コールドスプレー法などの熱的付着法を用いて当該管体に被膜を形成するステップと、その後、少なくとも一方の端部が閉じた状態の予成形SiC複合材カバーの中に当該管体を挿入するステップとを含むことができる。当該SiCカバーの当該第2の端部を閉じるのは随意的である。この方法により、設計基準外事故（1200を超える温度）に耐えられる管体を、費用効率の高い方式で製造・提供できる。本願で説明する方法は、さまざまな局面において、1200を超える温度に少なくとも1時間以上耐えられるようにするため、設計基準外事故による損傷を防ぐかまたは少なくとも最小限に抑えるための是正措置を講じる十分な時間が得られる。

10

【0011】

当該管体を圧縮するステップは、冷間等方圧加圧ステップを含んでもよい。その方法は例えば、当該管体をチェンバの中に配置し、当該管体を内部の当該燃料上に圧縮するに十分な力が当該管体にかかるように当該チェンバを流体で加圧することにより行う。当該流体は、液体または圧縮ガスでよい。当該管体の圧縮には、柔軟な膜によって当該流体を当該管体から分離する乾式冷間等方圧プレスを使用してもよい。当該管体の圧縮を、当該流体が当該管体に接触する湿式冷間等方圧プレスにより行うこともできる。当該管体を圧縮する際に、当該管体の少なくとも一部の周りでローラを使用してもよい。

20

【0012】

さまざまな局面において、当該圧縮済み管体に耐腐食性被膜を施す。当該耐腐食性被膜は単層または二重層であり、いずれの層もコールドスプレー法のような熱的付着法によって施される。コールドスプレー法は例えば、加圧されたキャリアガスを100～1200の間の温度に加熱し、当該加熱されたキャリアガスに粒子を添加し、当該キャリアガスおよび同伴粒子を800～4000フィート/秒（約243.84～1219.20メートル/秒）の速度で当該管体の表面にスプレーする。

【0013】

さまざまな局面において、当該二重層は、CrまたはCr合金の耐腐食性外層と、Mo、Ta、WまたはNbから選択した粒子の内層とを具備する。各層の厚さは2～100ミクロンの間でよい。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

添付の図面を参照することにより、本発明の特徴と利点の理解が深まるであろう。

【0015】

【図1】燃料ペレットを充填する際に管体の内径を維持するために一方の開端部に中実の棒が挿入された、壁厚の小さい被覆管を示す概略図である。

【0016】

【図2】圧縮時に管体の内径を維持するために両方の開端部に中実の棒が挿入された、図1の被覆管を示す図である。

40

【0017】

【図3A】球状の燃料ペレットが充填された原子炉用被覆管の一実施態様の概略図である。

【図3B】図3Aの線I-Iに沿う被覆管およびペレットの断面図である。

【0018】

【図4A】面取りされた円筒形燃料ペレットが充填された原子炉用被覆管の一実施態様を示す概略図である。

【図4B】図4Aの線II-IIに沿う被覆管およびペレットの断面図である。

【0019】

50

【図 5】湿式冷間等方圧プレスの概略図である。

【 0 0 2 0 】

【図 6】乾式冷間等方圧プレスの概略図である。

【 0 0 2 1 】

【図 7】乾式冷間等方圧プレスのチェンバ内の、燃料充填済み管体を示す概略図である。

【 0 0 2 2 】

【図 8】図 3 A のペレット充填済み原子炉用被覆管の圧縮後の状態を示す概略図である。

【 0 0 2 3 】

【図 9】図 4 A のペレット充填済み原子炉用被覆管の圧縮後の状態を示す概略図である。

【 0 0 2 4 】

【図 10】図 8、9 に示すような圧縮済み原子燃料棒に保護被膜を形成するための例示的な被膜システムを示す概略図である。

【 0 0 2 5 】

【図 11】図 8 または 9 の被覆管に使用する保護カバーの一実施態様を示す概略図である。

【 0 0 2 6 】

【図 12 A】図 11 の保護カバー内に挿入された、図 8 の圧縮および被膜形成済み原子燃料被覆管を示す概略図である。

【図 12 B】図 11 の保護カバー内に挿入された、図 9 の圧縮および被膜形成済み原子燃料被覆管の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 7 】

本願で使用する「a」、「an」および「the」に先導される単数形は、文脈からそうでないことが明らかでない限り、複数形をも包含する。したがって、本願で使用する冠詞「a」および「an」は、1つまたは複数の（すなわち、少なくとも1つの）、冠詞の文法上における対象物を表す。例として、「an element」は1つの要素または複数の要素を意味する。

【 0 0 2 8 】

非限定的な例として、本願で使用する最上部、最下部、左、右、下方、上方、前、後ろ、およびそれらの変形例などの方向性を示唆する語句は、添付の図面に示す要素の幾何学的配置に関連し、特段の記載がない限り、本願の特許請求の範囲を限定するものではない。

【 0 0 2 9 】

特許請求の範囲を含み、本願では、特段の指示がない限り、量、値または特性を表すあらゆる数字は、すべての場合において「約」という用語により修飾されると理解されたい。したがって、数字と一緒に「約」という用語が明示されていない場合でも、数字の前に「約」という語があるものと読み替えることができる。したがって、別段の指示がない限り、以下の説明で記載されるすべての数値パラメータは、本発明に基づく組成物および方法が指向する所望の特性に応じて変わる可能性がある。最低限のこととして、また均等論の適用の特許請求の範囲に限定する意図はないが、本願に記載された各数値パラメータは、少なくとも、報告された有効数字の数を勘案し、通常の丸め手法を適用して解釈すべきである。

【 0 0 3 0 】

また、本願で述べるあらゆる数値範囲は、そこに内包されるすべてのサブレンジタイプを含むものとする。例えば、「1 ~ 10」という範囲は、記述された最小値1と最大値10との間（最小値と最大値を内包）のあらゆるサブレンジタイプを含むことを意図している。すなわち、最小値は1以上、最大値は10以下である。

【 0 0 3 1 】

燃料棒 10 の一実施態様を図 3 A、3 B に示す。燃料棒は、さまざまな局面において、内面 38 および外面 42 を有し、両端が開いた被覆管 12 を含む。或る特定の局面におい

10

20

30

40

50

て、管体 12 の開いた底端部には、当該底端部を閉じるように端栓 18 が取り付けられている。さまざまな局面において、核分裂性物質は燃料ペレットの形態である。管体 12 の内部には、外部表面 36 を有する球体 14 の核分裂性物質が充填されている。さまざまな局面において、管体 12 は壁厚の小さい（例えば 0.125 ~ 0.762 ミリメートル）Zr 合金管であり、原子燃料ペレット 14 が既知の様式で充填されている。球体 14 同士の間および球体 14 と管体 12 の内面 38 との間の空きスペース 16 は、空隙または隙間を画定する。

【0032】

図 4 A、4 B に示す別の実施態様において、被覆管 12 には円筒形ペレット 14' が充填されており、各円筒形ペレットは上縁および下縁に面取り部 34 を有する。ペレット 14' の面取り部 34 および円筒表面 36' と、管体 12 の内面 38 との間には、隙間 16 ができる。

10

【0033】

燃料ペレットは任意の形状でよい。燃料ペレットは一般的に、面取り部 34 を有するペレット 14' のように直円柱形であるが、円柱 14' の端部に皿部（図示せず）をさらに設けてもよい。

【0034】

隙間 16 を最小に保つには、管体 12 の内径を燃料ペレット 14 または 14' の直径をわずかに超える大きさにするとよい。その大きさだと、ペレット 14 または 14' を損傷することなく管体 12 に収容するに十分であり、また、管体 12 内にペレットを積み重ねると各ペレットの軸が必然的に揃うようになる。さまざまな局面において、例えば、管体 12 の内径をペレット 14、14' の直径より 0.15 ミリメートル大きくして、ペレット 14、14' の外面 36、36' と管体 12 の内面 38 との間の最近接点の隙間が平均約 0.075 ミリメートルになるようにする。以下において詳述する特定の手順に従って、被覆管 12 の頂端部、底端部 40 を、ローラーにより端栓 18、20 上に押圧するかまたは他の方法で圧縮し、その後、溶接などの適当な手段によって当該管体 12 に当該端栓 18、20 を封止することができる。さまざまな局面において、端栓 18、20 の直径はペレット 14、14' の直径に等しい。

20

【0035】

本願では、複合材から成る燃料棒 10 の改良された製造方法を説明する。さまざまな局面において、本願の方法は、核分裂性燃料物質と、当該燃料物質を収容する被覆管 12 との間の隙間やガス通路などの空きスペース 16 を減少させ、好ましくは当該空きスペースを大幅に減少させ、そして最も好ましくは当該空きスペースをなくすステップ（図 8、9 を参照）と、当該被覆管に保護材 30 の被膜を施すステップ（図 10、12 を参照）と、当該被膜管 12 を外部保護カバー 22 に収容するステップ（図 12 を参照）とを含む。或る特定の局面において、燃料被覆管 12 はジルコニウム（Zr）合金製であり、好ましくは、壁厚が小さい（約 0.125 ~ 0.762 ミリメートル）Zr 合金製である。或る特定の局面において、保護カバー 22 は、炭化ケイ素（SiC）複合材などのセラミック複合材製である。

30

【0036】

本願の方法は一般的に、管体 12 に核分裂性物質 14、14' を充填し、核分裂性物質 14、14' を取り囲む管体 12 を圧縮して核分裂性物質 14、14' と管体 12 の内面 38 との間の空きスペース 16 を減少させ、当該管体の少なくとも一方の開端部（例えば第 1 の端部）を第 1 の端栓 18、20 によって閉鎖し、当該管体 12 に所望の圧力になるまでガスを充填し、もう一方の開端部（例えば第 2 の端部）を第 2 の端栓 18、20 によって閉鎖するという順序で実施することができる。さまざまな局面において、所望の圧力は 0 ~ 40 気圧である。

40

【0037】

別案として、本願の方法は、管体 12 に核分裂性物質 14 を充填し、管体の端部を端栓 18、20 で閉じ、ただし、当該端栓のうち少なくとも一方は圧縮ステップの際にガスの

50

流出を可能にする孔を有するものとし、核分裂性物質 1 4 を取り囲む管体 1 2 を圧縮して核分裂性物質 1 4 と管体 1 2 の内面 3 8 との間の空きスペース 1 6 を減少させ、ガス充填口 5 4 を介して管体 1 2 にガスを所望の圧力になるまで充填するという順序で実施してもよい。

【 0 0 3 8 】

さまざまな局面において、本願の方法は、完成時の燃料棒 1 0 に要求されるよりも長い、壁厚の小さい Z r 合金管 1 2 の作製を含むことができる。図 1、2 に示すように、管体 1 2 の内径を維持するために、管体 1 2 の一方の開端部に中実の棒 4 8 を挿入することができる。次に、管体 1 2 に燃料ペレット 1 4、1 4' を充填したあと、管体 1 2 のもう一方の開端部に第 2 の中実の棒 4 8 を挿入することができる。燃料が充填された管体 1 2 を等方圧プレス内に配置して、燃料ペレット 1 4、1 4' を取り囲む管体 1 2 を圧縮することにより、管体 1 2 内のペレット 1 4、1 4' の周囲の空きスペース 1 6 を小さくするか、または完全になくせないとしても大幅に減少させることができる。

10

【 0 0 3 9 】

空きスペースまたは隙間 1 6 をできるだけ小さくするか、または好ましくはなくすることを目的とする、ペレット充填済み被覆管 1 2 のペレット 1 4、1 4' 上への圧縮は、さまざまな局面において、管体 1 2 の内面 3 8 がペレット 1 4、1 4' のそれぞれの表面 3 6、3 6' に接触するまで行うことができる。本願の方法の一実施態様において、このステップは、ペレットが充填された被覆管 1 2 を高圧チェンバ 5 2 に入れ、当該チェンバ 5 2 の内面と湿式冷間等方圧プレス 5 0 内の管体 1 2 または乾式冷間等方圧プレス 6 0 内の柔軟な内張り膜 6 4 との間に画定されるプレナム 5 6 に注入された水または他の液体もしくは圧縮ガスのような高圧流体を用いて、当該チェンバを加圧することによって実施できる。本願の方法の別の実施態様において、このステップは、管体 1 2 内のペレット 1 4 が損傷しないよう注意しながら、内袋またはローラを用いて管体 1 2 の一部または全体の周りに内向きの圧力をかけることにより、金属合金製管体 1 2 の外面 4 2 全体を同時にまたは段階的に圧縮することによって機械的に実施できる。

20

【 0 0 4 0 】

湿式冷間等方圧プレス 5 0 の例を図 5 に示し、また、乾式冷間等方圧プレス 6 0 の例を図 6 に示す。プレス 5 0 とプレス 6 0 はいずれも、チェンバ 5 2 と、液体またはガスなどの加圧流体が充填されるプレナム 5 6 と、注入口 6 8 (図 6 には示していない)とを含む。湿式プレス 5 0 は、その使用時、プレナム 5 6 内に燃料が充填された管体 1 2 を保持する。管体の一方または両方の端部が端栓 1 8、2 0 によってあらかじめ閉じられていない場合、管体 1 2 の各開端部にストッパー 6 6 が取り付けられる。加圧流体をプレナム 5 6 に充填し、管体 1 2 の外面に圧力をかけて(力の線 6 2 で示す)、燃料ペレット 1 4、1 4' 上に管体 1 2 を十分な力で圧縮することにより、管体 1 2 内のペレット 1 4、1 4' の周囲の空きスペース 1 6 を小さくするか、または完全になくせないとしても大幅に減少させる。図 7 に示すように、乾式プレス 6 0 は、その使用時、燃料が充填された管体 1 2 を、柔軟な内張り 6 4 によって画定される空間内に受け入れる。プレナム 5 6 に加圧流体を充填すると、柔軟な内張り 6 4 が膨張して、管体 1 2 の外面に、管体 1 2 を燃料ペレット 1 4、1 4' 上に圧縮する十分な圧力がかかるため、管体 1 2 内のペレット 1 4、1 4' の周囲の空きスペース 1 6 が小さくなるか、または完全になくならないとしても大幅に減少する。図 8、9 は、圧縮後の管体 1 2 を示す。ペレット 1 4、1 4' の形状によるが、空きスペース 1 6 が小さくなるか、または大幅に減少する。当業者であれば、管体 1 2 内の空きスペースは消滅せず多少残ることがわかるであろう。そのようなスペースにはガスを充填する。

30

40

【 0 0 4 1 】

さまざまな局面において、所望の圧力になるまで管体 1 2 にガスを充填したあと、管体 1 2 の一方または両方の開端部を端栓 1 8、2 0 で閉じてよい。さまざまな局面において、管体 1 2 の開端部を閉じたあと、端栓 1 8、2 0 の一方または両方に設けられたガス充填口 5 4 を介して、管体 1 2 にガスを充填する代替または追加策もある。さまざまな局

50

面において、このガスは、HeやH₂のような熱伝達特性が良好なガスである。

【0042】

圧縮前に管体12内に中実の棒48を配置する場合、圧縮後に中実の棒48を取り出す。作製した管体12が、最終完成品に要求される長さより長ければ、管体12の一方または両方の端部を必要に応じて切り落とすことにより余剰の長さ部分を除去する。次に、管体12の開端部に端栓18、20を挿入し、溶接などによって定位置に封止するのが好ましい。

【0043】

或る特定の局面において、上部端栓20を定位置に溶接する前に、管体12の一方の端部（例えば上端部）の中にプレナムばね72を設けることができる。端栓18、20の一方または両方にガス充填口54を設けてもよい。ヘリウムや水素などのガスの管体12への注入は、ガス充填口54を介して行う。

10

【0044】

本願の方法のいずれの局面においても、圧縮しガスを充填した後、圧縮済み管体12には、さまざまな実施態様で、耐腐食層などの保護被膜30が施される。被膜は、コールドスプレー法などの熱的プロセスを用いて施すことができる。

【0045】

或る特定の局面において、耐腐食層は、中間層と外層を含む二重層でよい。ある特定の局面において、耐腐食層は単一層でよい。

【0046】

20

圧縮された管体12の外面上への耐腐食層30の形成は、例えば、当該管体12の外面に、粒径100ミクロン以下の、好ましくはモリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、タングステン(W)および他の遷移金属粒子などの粒子によって中間層を形成するステップと、当該中間層の上に、Cr、Cr合金およびそれらの組み合わせから成る群より選択した粒子によって外層を形成するステップとを含む。外層の粒径は100ミクロン以下でよい。別案として、耐腐食層を、Cr、Cr合金およびそれらの組み合わせから成る群より選択した粒子から成る単一層としてもよい。

【0047】

耐腐食層の粒子または外層の粒子がクロム系合金の場合、当該粒子は原子濃度80～99%のクロムから成ることがある。さまざまな局面において、このクロム系合金は、ケイ素、イットリウム、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウムおよび遷移金属元素から成る群より選択した少なくとも1つの元素を合計原子濃度で0.1～20%含むことがある。さまざまな局面において、Cr合金はFeCrAlYでよい。

30

【0048】

中間層をコールドスプレー法で付着させる場合、本願の方法は、加圧されたキャリアガスを200～1000の温度に加熱するステップと、当該加熱されたキャリアガスに中間層粒子を添加するステップと、当該キャリアガスおよび同伴粒子を800～4000フィート/秒（約243.84～1219.20メートル/秒）の速度で被覆管12にスプレーするステップとをさらに含むことができる。

【0049】

40

外層をコールドスプレー法で付着させる場合、本願の方法は、加圧されたキャリアガスを200～1000の温度に加熱するステップと、当該加熱されたキャリアガスにCrまたはCr合金粒子を添加するステップと、当該キャリアガスおよび同伴するCrまたはCr合金粒子を800～4000フィート/秒（約243.84～1219.20メートル/秒）の速度で中間層にスプレーするステップとをさらに含むことができる。

【0050】

キャリアガスは、不活性ガスおよび非反応性ガスから選択するのが有利である。さまざまな局面において、キャリアガスは、窒素、水素、アルゴン、二酸化炭素、ヘリウムおよびそれらの組み合わせから成る群より選択することができる。キャリアガスは、最大5.0MPaの圧力下で加熱してもよい。

50

【 0 0 5 1 】

キャリアガスおよび粒子は、被膜が所望の厚さになるまできわめて大きな速度で連続的にスプレーするのが好ましい。付着させる被膜の厚さは、例えば5～100ミクロンの範囲とすることができるが、例えば数百ミクロンのようなより大きな値にしてもよいし、例えば0.5～1ミクロンのようなより小さな厚さにしてもよい。

【 0 0 5 2 】

さまざまな局面において、これらの層の一方または両方を熱的付着法によって施すことができる。例えば、図5に示すようなアセンブリを用いてこのプロセスを実施できる。図5は、コールドスプレー用アセンブリ100を示す。アセンブリ100は、加熱器120、粉末または粒子ホッパー140、ガン160、ノズル180および供給用導管340、260、320、280を含む。導管340により加熱器120へ送り込まれる高圧ガスは、そこで実質的に瞬時に急速加熱される。所望の温度に加熱されたガスは、導管260を介してガン160へ差し向けられる。ホッパー140に保持された粒子が放出され、導管280を介してガン160へ送られると、ノズル180により発生する加圧ガス噴流200により粒子が管体12の外面42へスプレーされる。中間層を形成するには、スプレーされた粒子360を管体12の外面42に付着させる。それにより、粒子240を含む保護層30の中間層部分が形成される。

10

【 0 0 5 3 】

一般的に、中間層の材料は、ジルコニウムまたはジルコニウム合金との共晶融点が1400以上であり、熱膨張係数および弾性係数が、中間層により被覆されるジルコニウムまたはジルコニウム合金だけでなく中間層上の被膜材料とも調和的である材料から選択することができる。中間層の形成に用いる粒子はMoであるが、Ta、WまたはNbの粒子でもよく、これらはいずれも、1400を超える温度において、さまざまな局面では1500を超える温度において、ZrまたはZr合金と共晶を形成する。

20

【 0 0 5 4 】

ある特定の局面において、中間層の形成に用いる粒子はMo粒子である。Mo粒子（または他の適当な中間層粒子）は、ホッパー140に供給される。中間層粒子は、ガン160においてキャリアガスに合流して同伴状態になる。ノズル180は、ガスと粒子とを強制的に混合して、ノズル180から出るガス噴流200の速度を増加させる狭隘部を有する。粒子は、緻密で不浸透性または実質的に不浸透性の層を形成するのに十分な速度で管体12の外面42上にスプレーされる。さまざまな局面において、ジェットスプレー速度は800～4000フィート/秒（約243.84～1219.20メートル/秒）である。

30

【 0 0 5 5 】

中間層を研削および研磨してから耐腐食性の外層を付着させたあと、当該外層を研削および研磨することができる。

【 0 0 5 6 】

本願の方法のさまざまな局面において、外部層または耐腐食層の形成に用いる粒子は、平均粒径が20ミクロン未満の純粋な金属クロム粒子でよい。本願で使用する「平均粒径」という用語に関して、当業者であれば次のことを理解するであろう。粒子は球体のことも非球体のこともあるので、「粒径」は、規則的な形状または不規則な形状の粒子の最長寸法であり、平均粒径20ミクロン未満の意味するところは、任意所与の粒子の最長寸法にはバラツキがあるため、20ミクロンを上回ったり下回ったりするが、被膜に使用されるすべての粒子の最長寸法の平均は20ミクロン以下ということである。

40

【 0 0 5 7 】

クロムまたはクロム系合金粒子は、中実の粒子である。二重層の保護被膜30は、中間層を施した後に外層を施すことにより形成される。単一の耐腐食層を有する実施態様では、中間層付着ステップがないので、圧縮ステップの後に耐腐食層を施す。外層または単一の耐腐食層のいずれの場合も、クロムもしくはクロム合金粒子またはそれらの組み合わせが、ホッパー140に添加される。クロムまたはクロム合金粒子は、ガン160において

50

キャリアガスに合流して同伴状態になる。ノズル 180 は、ガスと粒子とを強制的に混合して、ノズル 180 から出るガス噴流 200 の速度を増加させる狭隘部を有する。粒子は、緻密で不浸透性または実質的に不浸透性の Cr および / または Cr 系合金層を形成するのに十分な速度でスプレーされる。さまざまな局面において、ジェットスプレー速度は 800 ~ 4000 フィート / 秒 (約 243 . 84 ~ 1219 . 20 メートル / 秒) である。粒子 240 は、商業または研究レベルにおいて、被膜を施された管体 12 を所望の速度で製造するのに十分な速度で中間層の表面に付着されるか、または中間層を設けない場合管体 12 の表面 42 に直接付着される。

【0058】

粒子の付着速度は、いずれの層についても、粉末の見かけ密度 (すなわち、比容積における空気または空隙に対する粉末の量) と、粉末粒子をガス流へ注入する機械式粉末供給装置またはホッパーとに依存する。当業者は、このプロセスに使用する装置に基づいて付着速度を容易に計算することが可能であり、付着速度の決定因子である装置の構成要素を変えることによって付着速度を調節できる。この方法の或る特定の局面において、粒子の付着速度は最大 1000 kg / 時間であろう。許容できる付着速度は 1 ~ 100 kg / 時間の範囲であり、さまざまな局面において 10 ~ 100 kg / 時間の範囲であるが、これより高い速度や低い速度 (例えば 1 . 5 kg / 時間) も問題なく使用されている。

【0059】

コールドスプレー法は、加熱されたキャリアガスを制御下で膨張させることにより粒子を推進して基材上に付着させる原理を有する。粒子は、管体 12 または付着済みの層の表面に衝突し、断熱せん断による塑性変形を受ける。後続の粒子の衝突が積み重なって被膜 30 が形成される。また、変形を促進するには、粒子を、キャリアガスへ流入させる前に、ケルビン絶対温度スケールで粉末の融点の 3 分の 1 から 2 分の 1 の温度に温めてもよい。被膜を施す領域または材料の付着が必要な領域全体をノズル 180 によって走査する (すなわち、ある領域を端から端まで、最上部から最下部まで線状にスプレーするパターンでスプレーする)。ノズルを管体表面に沿って長さ方向に移動させながら、管体 12 を回転させてもよい。領域を均質にカバーするように、ノズルの長さ方向の速度と管体の回転を同期させる。領域を均質にカバーするように移動と回転を同期させさえすれば、回転速度と移動速度を実質的に変えることができる。表面の汚染物を除去して被膜の付着性と分布を改善するために、管体 12 の表面を研削したり化学洗浄したりするような何らかの表面処理が必要なことがある。所望の表面組織に応じて、被膜を研磨してもしなくてもよい。

【0060】

ペレット充填済み管体 12 は、圧縮および被膜形成ステップが終わったあと、閉端部を有する保護カバーの中に挿入される。図 11 は、底端部 24 が閉じられた例示的なカバー 22 を示す。さまざまな局面において、SiC 複合材のカバー 22 は、内径が圧縮および被膜形成が終わった管体 12 の外径より若干大きいため、管体 12 を損傷することなく挿入できるが、管体 12 の外面とカバー 22 の内面との間の隙間および経路が最小になるように予成形された管体である。圧縮および被膜形成が終わった、ペレット充填済み管体 12 は、予成形された SiC カバー 22 内に挿入される。SiC カバー 22 の底端部 24 は閉じている。SiC カバー 22 の頂端部 26 は開いたままでも閉じていてもよい。

【0061】

さまざまな局面において、保護カバーは SiC が基材の複合材でできており、確立された製造技術を用いて成形される。さまざまな局面において、SiC 複合材層の厚さは 0 . 10 ~ 0 . 80 ミリメートルの範囲である。図 12 A、12 B に示すように、SiC カバー 22 内には、圧縮された、ペレット充填済み被覆管 12 が挿入されているが、その内径の許容寸法は、被覆管の挿入を可能にし、ペレットの膨張を見込んだ最小限の大きさである。

【0062】

燃料棒 10 の外部カバー 22 に SiC を使用し、内部の被覆管 12 に耐腐食性被膜で保

10

20

30

40

50

護された金属を使用するのが望ましい。内部被覆管 12 が気密封止されるので、外部 SiC カバー 22 は気密封止する必要はない。端栓 18、20 は被覆管 12 に溶接されるので、端栓 18、20 の封止は問題ない。SiC カバー 22 は、原子炉圧力が低いとき（例えば、原子炉の減圧が起こる運転停止時、冷却材喪失事故時または長期電源喪失時）に内部の金属被覆管 12 を支持し、1200 を超える蒸気または空気に晒される内部被覆管 12 の表面積を制限する（それによりジルコニウムの自己触媒的酸化に伴う温度スパイクを防ぐ）。また、単に被膜されただけの管体 12 で起きるような 900 の破裂を防ぐ上で有利である。

【0063】

本願の改良された方法では、ペレットと被覆管の隙間 16 がなくなるかまたは有意に小さくなるため、隙間 16 が全体として最小になることが見込まれる。また、被覆管とカバーの隙間 28 も最小である。被覆管とカバーの隙間 28 を最小にできるのは、カバー 22 は 100% の密封性を維持する必要はなく、90% 程度でもよいから、ペレット充填済み管体 12 を SiC カバー 22 に挿入するとき、この管体 12 に比較的大きな力をかけることができるからである。したがって、ペレット充填済み管体 12 をカバー 22 に挿入するときに、SiC カバー 22 にひび割れが生じる可能性があるが、これは問題ない。第二に、挿入端部上の端栓 18、20 の形状を工夫すると、ペレット充填済み管体 12 が、SiC カバー 22 の凹凸のある内面を通過して SiC カバー 22 の中に入りやすくすることができる。したがって、ペレット 14、14' が及ぼす力、すなわち照射時に膨張して壁厚の小さい金属被覆管 12 を外向きに押圧し、さらには外部 SiC カバー 22 を押圧する力を最小にする必要性に応じて、全体を合計した隙間 16、28 の大きさを設定することができる。

【0064】

SiC の腐食を最小限に抑えるには、通常よりも高い温度で化学気相含浸 (CVI) および化学蒸着 (CVD) を行う必要があることがわかっている。その結果、一般的に、SiC 基材全体の密度が低くなり、圧縮強度が低下する。化学気相含浸を行う前に、織込まれた SiC 基材に事前に充填を行う方法がとられる。織込まれた繊維の隙間を事前に充填するために、SiC のナノサイズ粒子を用いて静電式粒子堆積 (EPD) を行ってもよい。その後、CVI プロセスにより高温で SiC を蒸着させると、主に複合材の表面に耐腐食層が得られる。しかし、事前に隙間が SiC ナノ粒子で充填されているため、基材の密度は高く、したがって高強度である。ただし、SiC カバー 22 の機能は、複合材に引張強度を与えることである。引張強度は、高温による影響を受けない繊維によって与えられるので、高めの浸透・蒸着温度を用いることで SiC 基材の複合材の密度が下がっても、複合材密度の低さが問題になることはない。

【0065】

本願で説明する方法は、燃料棒 10 の製造時に、積み重ねられた燃料ペレットを取り囲む被覆管を圧縮することにより、内部のペレットと被覆管の隙間 16 をなくすか、または当該隙間を少なくとも大幅に小さくする。金属合金の被覆管 12 の耐腐食性を最適化するには、金属の表面全体を覆うように、単層または二重層の被膜を形成する。保護カバー 22 を別途作製して、圧縮および被膜形成が終わった被覆管をカバー 22 の中に収めるようにすると、カバー 22 を作製する際より高い SiC 浸透・蒸着温度の使用が可能になるため、SiC 複合材の密度が多少低下したとしても SiC の腐食が最小限に抑えられる。このようにして、同等の密封性および強度を有する SiC 100% の管体に比べて、被覆管 12 の全体的な壁厚を有意に小さくすることができる。本願で説明する改良された方法は、被覆管 12 を一体的に保持して 1800 を超える温度での腐食を減らすことができる SiC 保護カバー 22 を提供する。この温度は、他の金属合金の場合よりはるかに高く、Zr 合金のみの場合よりもずっと高い。管体 12 の総合的な中性子断面積は、現行の Zr 合金配管のみの場合より小さくなる。なぜならば、管壁が SiC カバー 22 によって支持されるので壁厚をはるかに小さくすることが可能であり、SiC カバー 22 の中性子断面積は Zr 合金の中性子断面積の 25% に過ぎないからである。

【 0 0 6 6 】

本発明をいくつかの例に基づいて説明してきたが、いずれの例も、すべての点において限定的ではなく例示的なものである。したがって、本発明は、詳細な実施態様において、通常の技量を有する当業者が本願の説明から導くことができる多くの変形例が可能である。

【 0 0 6 7 】

本願で言及したすべての特許、特許出願、刊行物または他の開示資料は、各々の参考文献が参照により明示的に本願に組み込まれるように、その全体が参照により本願に組み込まれる。本願で参照により組み込まれると言及されたすべての参考文献およびあらゆる資料またはそれらの一部分は、本願に記載された既存の定義、言明または他の開示資料と矛盾しない範囲でのみ本願に組み込まれる。したがって、本願に記載の開示事項は、必要な範囲において、それと矛盾する、参照により本願に組み込まれた資料に取って代わり、本願に明示的に記載された開示事項が決定権をもつ。

10

【 0 0 6 8 】

本発明を、さまざまな例示的な実施態様を参照して説明してきた。本願に記載の実施態様は、開示された発明のさまざまな実施態様のさまざまな詳細度の例示的な特徴を示すものとして理解されたい。したがって、特に断らない限り、可能な範囲において、開示した実施態様における1つ以上の特徴、要素、構成機器、構成物質、成分、構造物、モジュールおよび/または局面は、本発明の範囲から逸脱することなく、当該開示した実施態様における他の1つ以上の特徴、要素、構成機器、構成物質、成分、構造物、モジュールおよび/または局面との間で、複合、分割、置換えおよび/または再構成が可能であることを理解されたい。したがって、通常の技量を有する当業者であれば、本発明の範囲から逸脱することなく、例示的な実施態様のいずれにおいてもさまざまな置換え、変更または組み合わせが可能であることを理解するであろう。当業者はまた、本願を検討すれば、本願に記載された本発明のさまざまな実施態様に対する多くの均等物に気付くか、あるいは単に定常的な実験を用いてかかる均等物を確認できるであろう。したがって、本発明は、さまざまな実施態様の説明によってではなく、特許請求の範囲によって限定される。

20

【図 4 A】

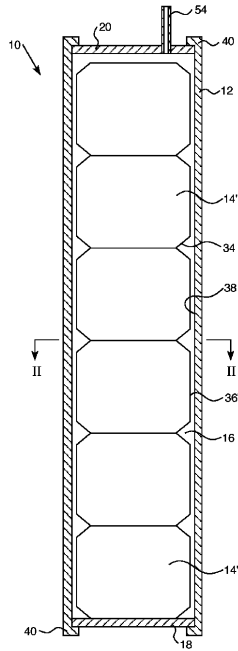


FIG. 4A

【図 4 B】

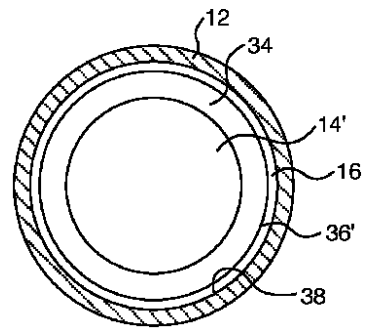


FIG. 4B

【図 5】

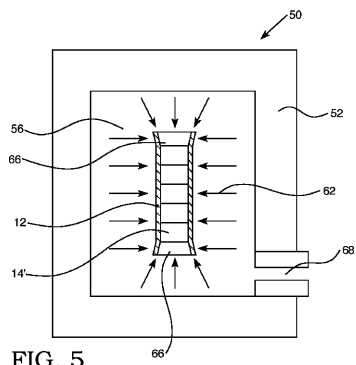


FIG. 5

【図 6】

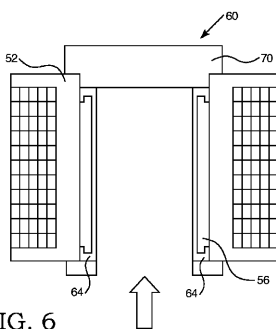


FIG. 6

【図 7】

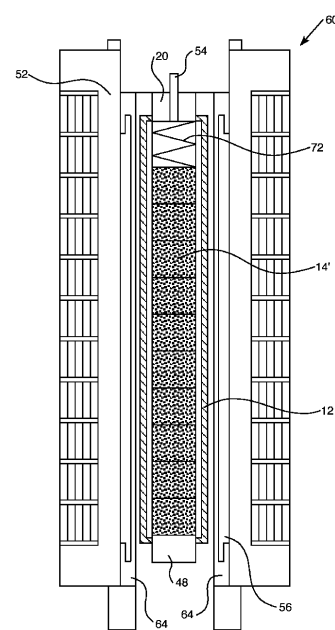


FIG. 7

【図 8】

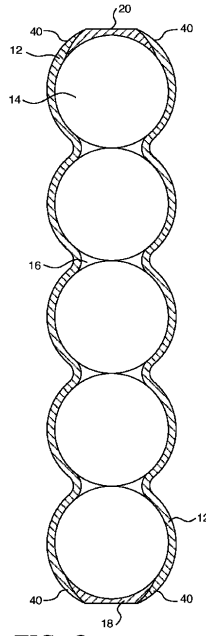


FIG. 8

【図 9】

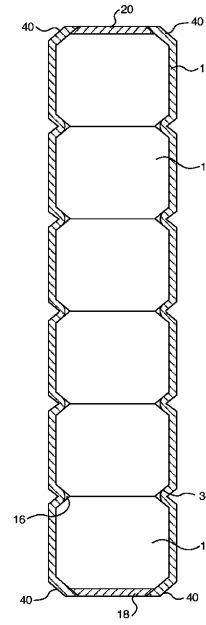


FIG. 9

【図 10】

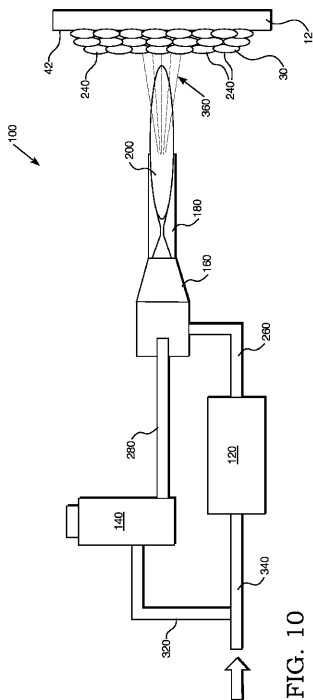


FIG. 10

【図 11】

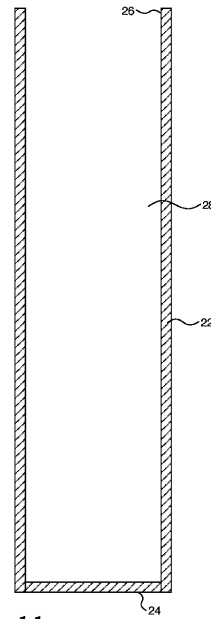


FIG. 11

【図 12 A】

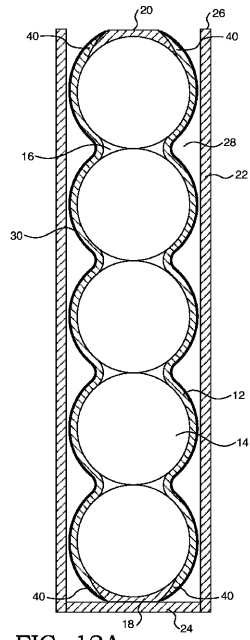


FIG. 12A

【図 12 B】

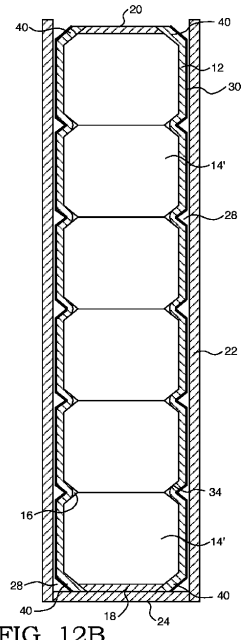


FIG. 12B

フロントページの続き

(72)発明者 モラー、アンドリュー、ジェイ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 15037 エリザベス カレン・ドライブ 208

審査官 右▲高▼ 孝幸

(56)参考文献 実開昭59-185692(JP, U)

特開昭60-238783(JP, A)

米国特許第03088893(US, A)

特表2016-504565(JP, A)

国際公開第2015/175035(WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21C 21/02

G21C 3/06

G21C 3/07