

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-84701
(P2009-84701A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
 C 2 2 C 16/00 (2006.01) C 2 2 C 16/00
 G 2 1 C 3/07 (2006.01) G 2 1 C 3/06 N

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2008-320863 (P2008-320863)
 (22) 出願日 平成20年12月17日 (2008.12.17)
 (62) 分割の表示 特願平11-217338の分割
 原出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71) 出願人 000006208
 三菱重工業株式会社
 東京都港区港南二丁目16番5号
 (74) 代理人 100102864
 弁理士 工藤 実
 (74) 代理人 100117617
 弁理士 中尾 圭策
 (72) 発明者 鈴木 成光
 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
 (72) 発明者 高橋 利通
 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内

最終頁に続く

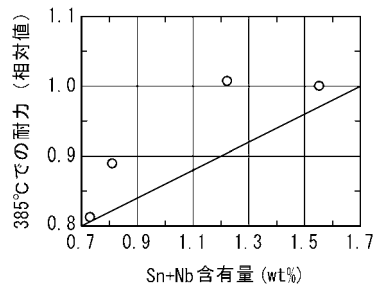
(54) 【発明の名称】 原子燃料集合体用 Z r 合金

(57) 【要約】

【課題】 耐力（強度）を増強し、同時に耐食性を改善し、更に、水素吸収性、寸法安定性を改善する。

【解決手段】 Fe、Cr、Sn、Nbを含み、更に、Oを積極的に含む。これらの配合割合は、強度と耐食性の両面で改善効果を示す。Sn、Nbの総量規定は、強度に影響する。Sn、Nbの総量は、0.7%以上であることがよい。FeとCrの総量規定も重要である。その総量規定は、0.28%~10%であることがよい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Fe、Cr、Sn、Nbを含み、更に、
Oを積極的に含む
原子燃料集合体用Zr合金。

【請求項 2】

請求項 1 において、

下記重量%：

Sn；0.2～1.0

Nb；0.05～1.0

Fe；0.18～0.4

Cr；0.07～0.6

O；0.09～0.18

である

原子燃料集合体用Zr合金。

【請求項 3】

請求項 2 において、

下記重量%：

Sn；0.2～0.6

Nb；0.45～0.55

Fe；0.27～0.33

Cr；0.36～0.44

O；0.10～0.16

である

原子燃料集合体用Zr合金。

【請求項 4】

請求項 1～3 において、

FeとCrの総量が0.28%～1.0%である

原子燃料集合体用Zr合金。

【請求項 5】

Fe、Crを含み、更に、

SnとNbのうちの少なくともいずれかを含み、

前記いずれかは固溶して存在し、前記Snと前記Nbの総量が0.7重量%以上である

原子燃料集合体用Zr合金。

【請求項 6】

請求項 5 において、更に、

Oを積極的に含む

原子燃料集合体用Zr合金。

【請求項 7】

請求項 6 において、

下記重量%：

Sn；0.2～1.0

Nb；0.05～1.0

Fe；0.18～0.4

Cr；0.07～0.6

である

原子燃料集合体用Zr合金。

【請求項 8】

請求項 7 において、

10

20

30

40

50

FeとCrの総量が0.28%~1.0%である
原子燃料集合体用Zr合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原子燃料集合体用Zr合金に関し、特に、求められる耐力（強度）を満足し、耐食性、水素吸収性、炉内寸法安定性を更に満足する加圧水型原子炉の原子燃料被覆管、案内管、支持格子のような構造部材の原子燃料集合体用Zr合金に関する。

【背景技術】

【0002】

加圧水型原子炉の原子燃料被覆管、案内管、支持格子のような構造部材の材料として、熱中性子の吸収性が低いZrが用いられる。このような材料には、まず、規定される耐力が求められる。その耐力があれば、次に耐食性が求められ、更に、水素吸収性、炉内寸法安定性が求められる。そのような合金としては、ジルカロイ-4が一般的である。原子力発電の経済性向上のために、燃料が高燃焼度化する傾向があり、そのような使用環境のもとでは、ジルカロイ-4の耐食性が更に求められることになる。耐食性の点で改良された原子燃料集合体用Zr合金が、日本特許1984830、2139789、2674052号で知られている。

【0003】

このような特許は、添加元素の個々の量比について規定はあるが、添加元素の総量に関する規定がない。そのような規定がない公知物質は、強度の点で不十分な場合がある。

【0004】

添加元素、特に、Zrに固溶するSn、Nbが添加されたZr合金は、385°Cのような高温では、その添加元素の量が耐力絶対値に大きく影響することが本発明者により確認されている。Zrに固溶するSn、Nbが添加されたZr合金の耐力を増強することが望まれる。更には、強度の向上と同時に耐食性が改善され、更には、水素吸収性、寸法安定性が改善されることが望まれる。

【特許文献1】特許第1984830号

【特許文献2】特許第2139789号

【特許文献3】特許第2674052号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、Zrに共存して固溶する(Sn+Nb)が添加されていて耐力（強度）を増強することができる原子燃料集合体用Zr合金を提供することにある。

本発明の他の課題は、Zrに固溶する(Sn+Nb)が添加されていて強度が向上すると同時に耐食性を改善することができる原子燃料集合体用Zr合金を提供することにある。

本発明の別な課題は、Zrに固溶する(Sn+Nb)の総量が規定され、その(Sn+Nb)の固溶状態の物性を定量的に制御して強度を増強することができる原子燃料集合体用Zr合金を提供することにある。

本発明の更に別な課題は、Zrに固溶するSn、Nbの総量が規定され、そのSn、Nbの固溶状態の物性を定量的に制御して強度の向上と同時に耐食性その他の物理的・化学的特性を改善することができる原子燃料集合体用Zr合金を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明による原子燃料集合体用Zr合金は、Fe、Cr、Sn、Nbを含み、更に、Oを積極的に含む。通常は、酸素を0.05重量%ほどを含む。酸素含有が物性にどのように影響するか知られていなかった。Fe、Cr、Sn、Nbの他に酸素を積極的に含有することは、耐食性を改善する。

10

20

30

40

50

【0007】

それぞれに重量%で、Sn; 0.2~1.0、Nb; 0.05~1.0、Fe; 0.18~0.4、Cr; 0.07~0.6、O; 0.09~0.18であることが、従来通りの強度を保持しながら、酸素含有効果を示す。それぞれに、Sn; 0.2~0.6、Nb; 0.45~0.55、Fe; 0.27~0.33、Cr; 0.36~0.44、O; 0.10~0.16に更に範囲が狭くなることにより、更に強度を増強しながら、酸素含有効果がある。特に、FeとCrの総量が0.28%~1.0%であることが好ましい。

【0008】

固溶状態で共存するSnとNbは、これらが固溶物質として集合・群(Sn+Nb)の要素であると考えることが重要である。SnとNbがそれぞれに単独で強度と耐食性に影響することが、既述の特許第2674052号で述べられているが、固溶物質としての(Sn+Nb)が強度に敏感に影響することは述べられていない。Fe、Crを含み、更に、SnとNbのうちの少なくともいずれかを含み、そのいずれかが固溶して存在し、SnとNbの総量が0.7重量%以上である場合に、強度の低下を20%よりも低く抑えることができることが本発明者により見出されている。この場合、SnとNbの総量%が重要であり、極端に言えば、SnとNbの比は、0対100であってもその効果を保持している。(Sn+Nb)の総量が0.7%以上であれば、強度の低下は20%以下に抑えることができる。

10

【0009】

特に、Sn; 0.2~1.0、Nb; 0.05~1.0、Fe; 0.18~0.4、Cr; 0.07~0.6であれば、(Sn+Nb)の総量規定が確実に有効である。FeとCrの総量が0.28%~1.0%である場合に、その総量規定はより効果的である。

20

【0010】

このように、Sn又はNbも添加による強度制御と酸素の添加による耐食性制御、特に、配合割合の他に温度の点で数値制御を行うことにより、強度と耐食性を独立に制御して、所望の用途に適するZr合金を得ることができる。耐食性の改善により、水素吸収量が減少する付加的効果が得られ、更に、寸法安定性が改善されるZr合金は、炉内で使用される合金材料、特に、原子燃料集合体用の管の材料として有効である。

【発明の効果】

【0011】

本発明による原子燃料集合体用Zr合金は、強度を保持しながら耐食性を改善することができる。SnとNbの固溶性の制御は有効である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明による原子燃料集合体用Zr合金の実施の形態は、Sn、Nb、Fe、Crを含み、更には、Oを含む。SnとNbの総量規定は、一定の強度保持のために有効である。特に、その総量(重量)%が0.7以上である場合に、強度保持を定量化することができる。この場合、Snは実質的に0%であってよい。

【0013】

このようなZr合金は、Niを含むことがあり、その場合、Niは0.1%以下であることが好ましい。これら以外に不可避不純物が含まれるが、それら以外が実質的にはZrである。385°Cでは、このようなZr合金は、その耐力絶対値に関して、SnとNbは、それぞれに1%当たり、Snで2%、Nbで3%影響することが本発明者により確認されている。

40

【0014】

このような事実によれば、その総量を0.7%以上に規定することにより好結果を得ることができることが結論される。その総量を0.7%以上に規定すれば、図1に示されるように、現行のジルカロイ-4に対して、耐力の低下を20%以内に抑えることができることが確認される。耐力は、本発明による含有率のZr合金について385°Cで単軸引張試験により得た値である。

50

【 0 0 1 5 】

現行のジルカロイ - 4 は、その Sn 量が 1 . 2 ~ 1 . 7 % である。現行のジルカロイ - 4 では、Sn 量が 1 . 7 から 0 . 7 に低下した場合に、耐力が 0 . 8 に低下するが、本発明では、図 1 に示されるように、20% 低下ラインを示す直線よりも上方にその耐力値が位置している。このことは、Sn と Nb の総量を 0 . 7 % 以上に規定することにより、その総量の増大により公知品よりもその耐力の増加率を確実に大きくすることができることを意味している。

【 0 0 1 6 】

図 2 は、酸素の含有率が耐食性に影響することを示している。0 . 7 Sn - 高酸素の Zr 合金と 0 . 8 Sn - 低酸素の Zr 合金を比べると、酸素含有率が低下すると耐食性が悪化していることを示している。

10

【 0 0 1 7 】

耐力は、Zr 中での固溶状態である (Sn + Nb) の濃度に関係し、Sn と Nb の含有率の影響は、固溶状態で共存する (Sn + Nb) の濃度の結果である。Sn と Nb は、それぞれに Zr に対して固溶する。処理時間と処理温度の相関が影響する固溶状態が、結果的に強度に影響するのであろうと推定される。

【 0 0 1 8 】

酸素を含む場合には、

Sn ; 0 . 2 ~ 1 . 0

Nb ; 0 . 0 5 ~ 1 . 0

Fe ; 0 . 1 8 ~ 0 . 4

Cr ; 0 . 0 7 ~ 0 . 6

O ; 0 . 0 9 ~ 0 . 1 8

であることが好ましく、範囲がそれぞれに限定され、

Sn ; 0 . 2 ~ 0 . 6

Nb ; 0 . 4 5 ~ 0 . 5 5

Fe ; 0 . 2 7 ~ 0 . 3 3

Cr ; 0 . 3 6 ~ 0 . 4 4

O ; 0 . 1 0 ~ 0 . 1 6

であることが特に好ましい。

20

30

【 0 0 1 9 】

特に意識をしない場合には、このような Zr 合金には、Ta、酸素、Ni、その他の不純物質 (元素) が入りこんでいる。酸素は、0 . 0 5 % 程度が自然に含まれている。酸素は、不純物質ではなく耐食性に影響することが本発明者により知られた。Zr 合金の燃料被覆管は、加圧型軽水炉の水中で用いられる場合に、水素吸収によって腐食する。本発明は、このような腐食性の改善効果を同時に示している。Zr 合金の燃料被覆管は、原子炉内でその寸法安定性が望まれる。本発明は、その寸法安定性を同時に改善する。

【 図面の簡単な説明 】

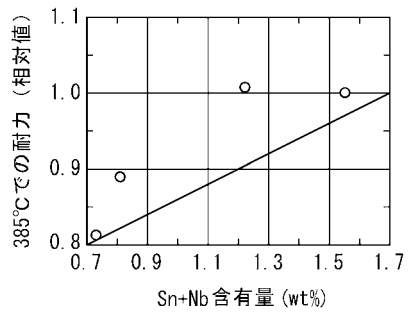
【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明による原子燃料集合体用 Zr 合金の実施の形態の実施例の強度物性を示すグラフである。

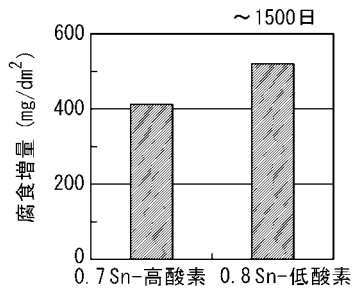
40

【 図 2 】 図 2 は、酸素添加効果を示すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 土井 荘一
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
- (72)発明者 菅野 光照
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
- (72)発明者 千田 康英
兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号 三菱重工業株式会社神戸造船所内
- (72)発明者 木戸 俊哉
茨城県那珂郡東海村舟石川622-12 ニュークリア・デベロップメント株式会社内