

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—45342

⑤Int. Cl.³
C 22 C 1/02
16/00
C 22 F 1/18

識別記号

庁内整理番号
8019—4K
6411—4K
8019—4K

④公開 昭和58年(1983)3月16日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤④ジルコニウム系合金およびその製造方法

⑪特 願 昭57—64863

⑫出 願 昭57(1982)4月20日

優先権主張 ⑬1981年4月20日⑭アルゼンテ
イン(A R)⑮285018

⑯発 明 者 ヘルナン・ペレッティ
アルゼンチン国プロヴィンス・
オブ・リオ・ネグロ・サン・カ
ルロス・ド・パリロツシエ8400

⑰発 明 者 ジュアン・カルロス・ボルシツ
シ
アルゼンチン国プロヴィンス・

⑱発 明 者 マンフレート・アーレス
アルゼンチン国プロヴィンス・
オブ・リオ・ネグロ・サン・カ
ルロス・パリロツシエ8400

⑲出 願 人 インヴァアップ・ソシエダード・
デル・エスタード
アルゼンチン国プロヴィンス・
オブ・リオ・ネグロ・サン・カ
ルロス・ド・パリロツシエ・エ
ロルデイ・ストリート31

⑳代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

ジルコニウム系合金およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ジルコニウム系合金の製造方法において、
次の段階：

a) Nb含量が7ないし15重量％であり、Al
含量が0.5ないし3重量％であり、酸素量も制御
したジルコニウム基礎材料を少なくとも1回アー
ク炉内で融解すること；

b) 得られた合金を900℃(1173°K)の温度
で鍛造して、元の凝固組織を破壊すること；

c) この材料を1273°K(1000℃)から水中に
急冷すること；

d) この材料を大体温で変形させること；
および

e) 誘発されたマルテンサイトを有する、必要
条件に従う適当な形態のβ相が得られるまで段階
c)とd)を繰返すこと；
を特徴とする方法。

(2) いずれもジルコニウムに関して、Nbの量が
10重量％であり、そしてAlの量が1重量％であ
ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の
ジルコニウム系合金の製造方法。

(3) 合金化用元素として7ないし15重量％の
Nbと0.5ないし3重量％のAlを含む、基礎材料
としてのZrからなる三元合金であることを特徴
とする、特許請求の範囲第1項の方法で製造した
ジルコニウム系合金。

(4) いずれもZrに関して、Nbの量が10重量
％であり、そしてAlの量が1重量％であることを
特徴とする特許請求の範囲第3項記載のジルコニ
ウム系合金。

(5) 特許請求の範囲第1項記載の方法で製造し
た、特許請求の範囲第3項記載の合金を用いて製
作した、原子炉のまたは原子炉用の構造部材。

3. 発明の詳細な説明

本発明の目的は一つの面では、合金化用元素ニ
オブ(Nb)とアルミニウム(Al)を含有するジル
コニウム(Zr)系合金であり、この合金で、原子

炉の構造部材および燃料要素の製作が可能である。また他の面では、本発明の目的は前記合金の製造方法である。特に、提案される合金は、既に述べたNbとAlである合金化用元素の含量が低い。

原子炉の分野では、被覆管、圧力管、カランドリヤ管、制御チャンネル用および炉内測定用の管などを、熱中性子の有効捕獲断面積を小さくし、しかも良好な機械的性質の不利な損失を伴わないようにして作ることが企てられている。

現在までに行なわれたいくつかの研究では、部材の過大寸法を避けて良好な機械的性質を得ること、ならびに寸法を小さくして中性子捕獲断面積を小さくすることにより折衷案を得ようとした。ジルコニウムは熱中性子捕獲断面積の小さい(0.18バーン)金属である。その良好な機械的性質のために、ジルコニウムは、所与の機械的設計荷重に対する捕獲断面積が最も小さい金属である。

その結果得られる厚さの予備品は中性子の吸収が、ほかのどんな金属を使つて製作した場合より

低いであろう。

ジルコニウムの性質を改良するために、種々の金属、なかんずくSn、MoおよびNbがジルコニウムの合金化用金属として使用されていた。しかし、温度に安定で、たとえば破断時の最高引張応力と全伸度の比率が良好であるような十分にすぐれた機械的性質をもち、そして部材製作がむずかしくない材料は現在まで得られていない。

これまでに得られた合金は、延性が十分ではなく、そのため機械仕上げにより予備品を同じ形にすることが困難であつた。

材料の変形によりマルテンサイト相変態を誘発させることは、擬似弾性効果が生じるために必要な条件であるが、十分な条件ではない。

ジルコニウムでは、耐熱(bcc)ベータ(β)相は1133°K(860°C)以上で安定であり、それより低い温度では(hcp)アルファ(α)相が得られる。Zr-Nb二元合金では、Nb含量が低い(6.5重量%以下)場合、急冷後にマルテンサイト相が得られる。Nb含量が6.5重量%と20重量%の間で

あると、試料を急冷後にベータ(β)相が保持され、そしてオメガ(ω)沈澱が現れる。Nb含量が20重量%より高いと、急冷後にベータ相のみが保持される。

よく知られているように、Nbの状態図によつてこうなる。

その挙動はLucke規準により説明される。それによれば、TiまたはZr(原子価4)の合金では、電子の多い、すなわち原子価が4より大きい合金化用元素を加えると、耐熱 β 相が安定化される。

要するに、 β 相の安定性は1原子当りの電子の数 De/a と直接関係がある。純粋なZrについては De/a は4.00に等しい。

$De/a \leq 4.06$ の場合、急冷によりマルテンサイトが得られる。

$De/a \geq 4.14$ の場合、ベータ相が保持される。

$4.06 \leq De/a \leq 4.14$ の場合、オメガ沈澱を含むベータ相が保持される。

この分野で行なわれ、そして本発明の基礎となっている研究から、Nb含量が7-15重量%のZr

合金のベータ相を変えることは熱化学的処理では非常に困難であることが証明された。恐らくオメガの存在のためと思われるが材料は非常に脆くなり、それを変形させようとすると、認め得る相変化を伴わずに破壊が起こる。

Nb含量が20重量%より高い場合、ベータ相だけが安定で、変形させても新しい相が全く誘発されない。

Nbは原子価が5であるので、ベータの安定剤であるといえるであろう。

前記の問題の解決策を求めて、Zr-Nb二元合金をAlの添加により変性した。Alは原子価3であり、Nbとは逆の作用をし、アルファ相の安定化を有利にする。

したがつて、本発明の目的の第1は、急冷によつて耐熱ベータ相を保持することができ、その後の変形により材料中にマルテンサイト相を誘発させるZr-Nb-Al三元合金を得る方法を開発することである。

本発明の第2の目的は、変形によつてマルテン

サイト相を誘発させる(滑りによる変形だけではない)ことができるZr-Nb-Al三元合金を、硬化度の高い材料の延伸を可能とするように得る方法を創出することである。

前記の諸欠点を克服し、また諸利益を示す三元合金を提供することも本発明の別の目的である。

延性、高い最高破断点引張応力と高い伸度、および原子炉部材の製作用途に特に適した諸性質を示すZr-Nb-Al三元合金を提供することも本発明のさらに別の目的である。

前記の諸目的は、Zr-Nb合金にAlを添加して変性することにより達せられ、後で記載する新規な方法により、新しい材料が得られた。この材料は延性があり、原子核冶金の分野の用途に適している。

事実、Nb含量が約10重量%のZr-Nb二元合金に、たとえば1重量%のAl(アルファ安定剤)を加えることにより、急冷後に観察されたのはベータ相と変形のオメガ沈澱である。これにより一層延性のある材料が得られる。その後、この材料

により、耐熱相 β (bcc)を保持することが可能であり、後で変形により材料にマルテンサイト相を誘起させることが可能である。この挙動はTRIP(変態誘発可塑性)の名称で知られる非常に興味ある機械的現象の原因となる。本発明の目的である合金の場合、この機械的挙動(TRIP)は、Nbが7ないし15重量%であり、Alが0.5ないし3重量%である組成範囲について観察される。

前記のことを証明するために、 β 相を保持した急冷試料を用いて引張試験を行なった。

測定は、80°Kないし373°K(-193℃ないし100℃)の種々の温度で行なった。それぞれの場合、臨界降伏応力、最高および全伸度の値を求めた。

こうして、第1図に、縦軸を試料に加えた荷重とし、横軸を変形量($\Delta l/l$)・100として荷重対変形を示す。第2図は同じ試料について、横軸に示した測定温度の関数としての臨界降伏応力を示している。第3図に示す2本の曲線は、上の曲線が極限引張応力 σ_{utb} に相当し、下の曲線が塑性

を室温と液体窒素の温度で圧延により変形させた。存在する各相の評価は、各処理後に、後で記載するように光学および電子透過顕微鏡により行なつた。

室温で5%の変形を行なった後に既に、試料のいくつかの結晶粒子には十分にはつきりした方向に沿つてマルテンサイト・プレートが観察された。

同じ変形量で低温度で圧延を行なうと、より多量のマルテンサイトと、異なつた形態が観察される。急冷と変形の1サイクルについて、変形が進む間に、マルテンサイト・プレートの数は増加するが、70%変形後では一部のベータ相がまだ未変換のまま残る。

本発明の目的を添付の図面についてさらに詳細に述べる。

Zrの合金化用元素としてAlとNbを使用することは、Alも熱中性子吸収断面積が小さく(0.23バーン)、またNb(1.18バーン)の同断面積がMoの約 $\frac{1}{8}$ であるので、好都合である。

合金化用元素を適当な比率でZrに加えること

変形 ϵ に相当し、いずれも横軸の温度の関数である。

形態学的の観点から、第4aと4b図に相当する光学顕微鏡写真は変形前の材料を示し、他方、第5,6,7および8図の光学顕微鏡写真は変形後の試料に関するものである。第9および10図に相当する走査顕微鏡検査により、典型的な延性構造をもつた破断域が観察された。比較として、これらの合金でNb含量が低い場合、すなわち6重量%以下であると、透過電子顕微鏡で得た写真を示す第11図に見られるように、冷却によりマルテンサイトが自然に生成されることが挙げられる。この構造はマルテンサイトに典型的な針状形態をした六方最密構造をしている。これらの条件下では、材料はマルテンサイトの形状のため弾性応力エネルギー領域が大きい。このマルテンサイトは内部で双晶をなしている。他方、本発明の材料は変形によりマルテンサイト・プレートが誘発され、次の特徴をもつたプレートが存在する：

a) このプレートは内部で双晶とならず、また

互いに双晶関係も示さない。

b) ベータ相マトリックスは変形するらしく、転位を含み、また誘発されたマルテンサイト・プレートはこのマトリックス中に調和していると思われる。

これらの特徴は第12および第13図に相当する電子顕微鏡写真によく見ることができる。前述の説明と観察結果から結論されることは、本発明者らの扱っている合金は耐熱ヒステリシスをもつた合金である、すなわち、変形により誘発されたマルテンサイト相は大体600℃(873°K)の加熱温度に十分安定であるということである。このために、ジルカロイ2やジルカロイ4のような公知のZr合金の場合に普通使用される温度より高い温度での本発明の合金の使用が可能となる。

こうして得られた合金は擬弾性特性を示さない。この特性を得るには、応力の助けによつてマルテンサイトへ変態させる必要がある。すなわち、材料は急冷後 β 相を保持し、適用される応力によつてマルテンサイトが誘発されるが、 β 相は普通

そして

e) 誘発されたマルテンサイトを有する、必要条件に従う適当な形態の β 相が得られるまで段階c)とd)を繰返す。

段階a)で示した酸素量の制御は、酸素が固溶体硬化を生じるので、非常に重要である。その典型的な値は重量で1000ppmと1600ppmである。

段階b)での鍛造により得られる均一で小さい結晶粒子の構造は、後での材料の機械的挙動を有利にする。

段階c)で示した各急冷後に、 β 相が再び保持され、材料は変形させて最終形状につくることができる。変形の間にマルテンサイトが誘発されて、いわゆるTRIP効果を生じる。

この変形が前記の段階d)に相当する。

もちろん、各変形サイクルの間に、破壊応力には到達させず、その前で中止して急冷処理を行なう(段階c)ので、材料を再び変形させることができる。

最後のサイクルの終了時には、「2重構造」す

の二重変形までにはいたらない。その上、擬弾性効果が存在すれば、材料は荷重除去後に初めの形状を回復する。

こうして、破壊応力が高く、伸びの大きい材料が得られる。これは、変形が滑りまたは双晶化(変形時の温度による)によつて過度に進行せず、変形の間に新しいマルテンサイト相が誘発され、これによつて、高い硬化度を得ながら材料の伸びを生じていることによる。

前記の合金を製造するための本発明の新規な方法は次の逐次段階からなる：

a) Nb含量が7ないし15重量%であり、Al含量が0.5ないし3重量%であり、酸素量も制御したジルコニウム基礎原料を少なくとも1回アーク炉内で融触する：

b) こうして得られた合金を1173°K(900℃)の温度で鍛造して、元の凝固組織を破壊する：

c) 鍛造後、この材料を1273°K(1000℃)から水中に急冷する；

d) その後、この材料を大体室温で変形させる；

なわち、使用に適した β 相と誘発マルテンサイトの構造が得られる。

本発明の新規な合金を製造するための開示された方法を実施する場合、特許請求の範囲に反することなく多くの変化を加え得ることは明らかなことである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の合金試料について荷重の関数としての変形曲線を示す。

第2図は、温度の関数としての臨界降伏応力に相当するプロットを示す。

第4a, 4b, 5, 6, 7および8図は、本発明の材料からの試料の光学顕微鏡写真に相当する。

第9および10図は、Nb含量の異なる本発明の合金の試料からの走査電子顕微鏡写真に相当し、第11, 12および13図は、透過型電子顕微鏡写真に相当する。

代理人 弁理士(8107) 佐々木 清 隆
(ほか3名)



図面の浄書(内容に変更なし)

FIG.1

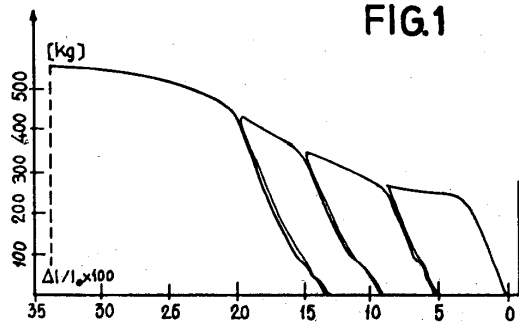


FIG.2

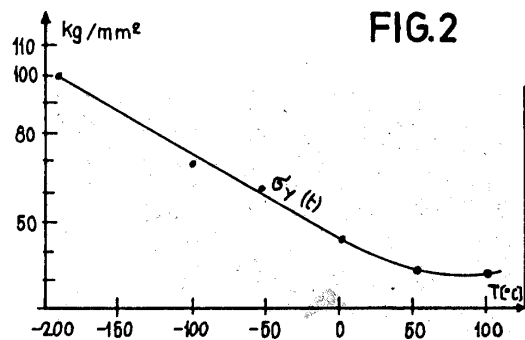


FIG.3

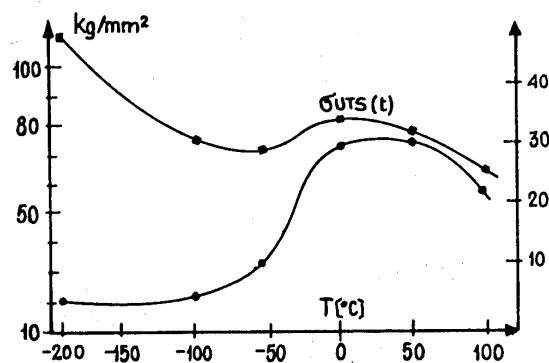


FIG. 4a



FIG. 5

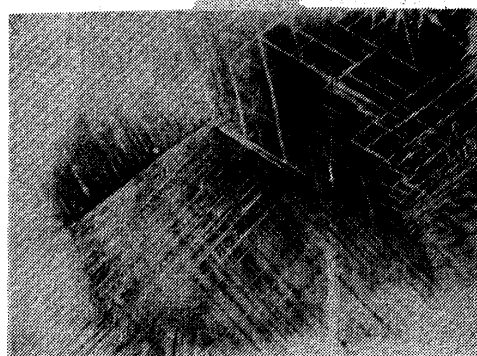


FIG. 4b

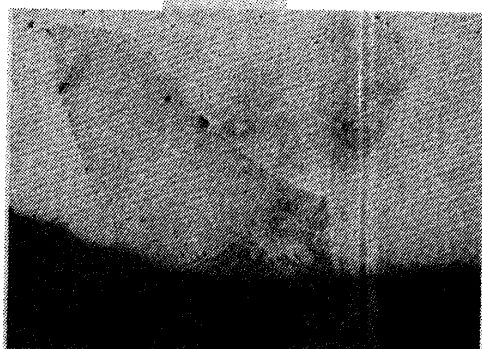


FIG. 6

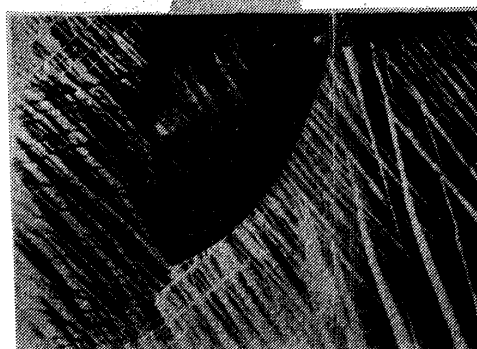


FIG. 7

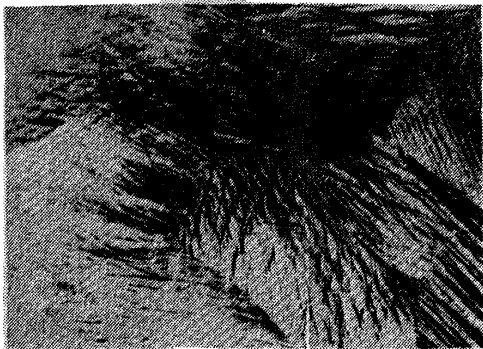


FIG. 9

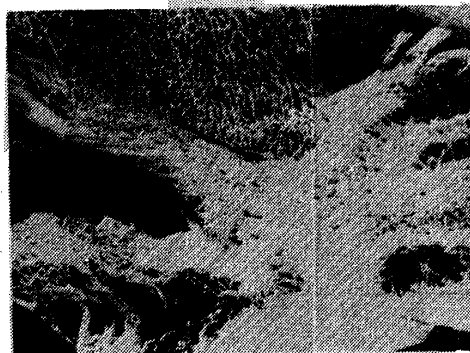


FIG. 8

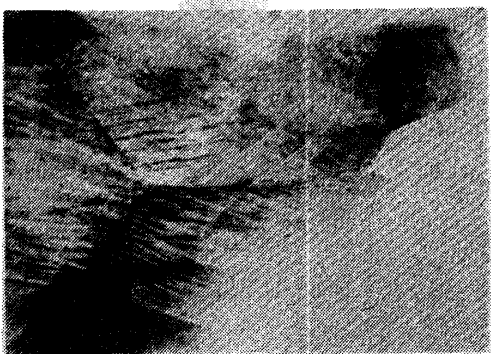


FIG. 10

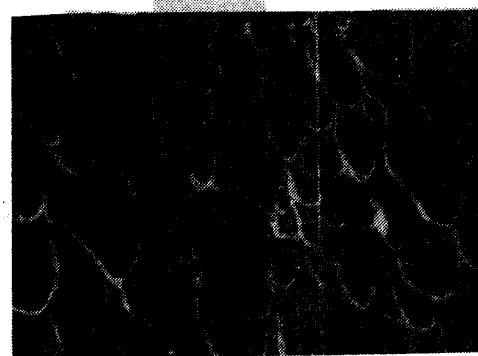


FIG. 11



FIG. 13



FIG. 12



手続補正書

昭和 57 年 6 月 10 日

特許庁長官 島田 春樹 殿
(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示
昭和 57 年特許願第 064863 号
2. 発明の名称
ジルコニウム系合金およびその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係：特許出願人
名称 インヴァツプ、ソシエダード・デル・エスタード
4. 代理人
〒100
住所 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 霞が関ビル 32 階
霞が関ビル内郵便局 私書箱第 49 号
栄光特許事務所 電話 (581)-9601 (代表)
氏名 弁理士 (8107) 佐々木 清 隆 (ほか 3 名)
5. 補正命令の日付 自発
昭和 年 月 日 (発送日：昭和 年 月 日)
6. 補正により増加する発明の数 0
7. 補正の対象
図面の浄書
8. 補正の内容
別紙の通り



なわち、使用に適した β 相と誘発マルテンサイト
の構造が得られる。

本発明の新規な合金を製造するための開示され
た方法を実施する場合、特許請求の範囲に反する
ことなく多くの変化を加え得ることは明らかなこ
とである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の合金試料について荷重の関
数としての変形曲線を示す。

第 2 図は、温度の関数としての臨界降伏応力に
相当するプロットを示す。

第 3 図は、温度の関数としての極限引張応力
(σ_{ts})、並びに塑性変形 (ϵ_f) に相当する各プロ
ットを示す。

第 4 a、4 b、5、6、7 および 8 図は、本発
明の材料からの試料の粒子構造を示す光学顕微鏡
写真である。

第 9 および 10 図は、Nb 含量の異なる本発明の
合金の試料の粒子構造を示す図面に代る走査電子
顕微鏡写真である。

特開昭 58-45342 (7)

手続補正書 (方式)

昭和 57 年 10 月 25 日

特許庁長官 殿
(特許庁審査官 殿)

1. 事件の表示
昭和 57 年特許願第 64863 号
2. 発明の名称
ジルコニウム系合金およびその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係：特許出願人
名称 インヴァツプ、ソシエダード・デル・エスタード
4. 代理人
〒100
住所 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号 霞が関ビル 32 階
霞が関ビル内郵便局 私書箱第 49 号
栄光特許事務所 電話 (581)-9601 (代表)
氏名 弁理士 (8107) 佐々木 清 隆 (ほか 3 名)
5. 補正命令の日付
昭和 57 年 7 月 9 日 (発送日：昭和 57 年 7 月 27 日)
6. 補正により増加する発明の数 : 0
7. 補正の対象
(1) 明細書 (第 14 頁)。
(2) 法人証明書。
8. 補正の内容
(1)、(2) 共に別紙の通り。

第 11、12 および 13 図は、粒子構造を示す
透過型電子顕微鏡写真である。

代理人 弁理士 (8107) 佐々木 清 隆
(ほか 3 名)

