

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
29 de agosto de 2019 (29.08.2019)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2019/162876 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C22C 16/00 (2006.01) G21C 3/07 (2006.01)
C22F1/18 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/IB20 19/05 1425

(22) Fecha de presentación internacional:

21 de febrero de 2019 (21.02.2019)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

20180100400 21 de febrero de 2018 (21.02.2018) AR

(71) Solicitantes: COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA
ATÓMICA (CNEA) [AR/AR]; Av. del Libertador 8250,

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 1429 (AR). UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN [AR/AR]; Yapeyú 2068, Billingham - Peía. de Buenos Aires, 1650 (AR). UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL [AR/AR]; Sarmiento 440 Piso 7, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1041AAJ (AR). CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TÉCNICAS (CONICET) [AR/AR]; Godoy Cruz 2290 Piso 10, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1425FQB (AR).

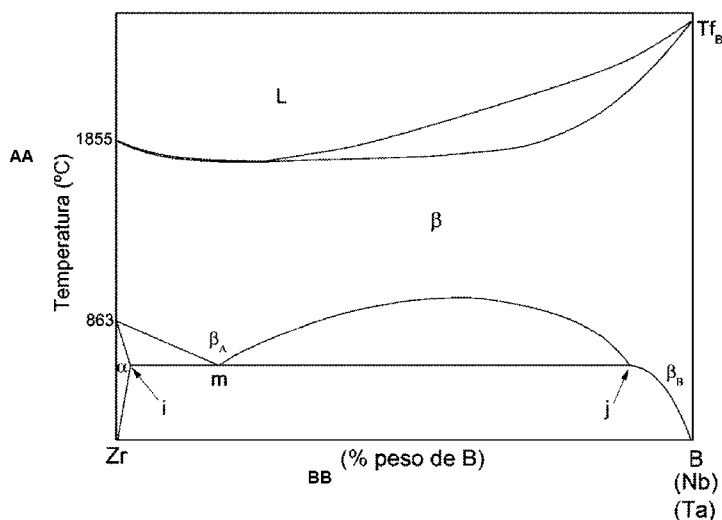
(72) Inventor; y

(71) Solicitante: FERREIRÓS AUER, Pedro A. [ES/AR]; Azopardo 262, Bella Vista - Peía. de Buenos Aires, B 1661JDB (AR).

(72) Inventores: ALONSO, Paula R.; Gurruchaga 2407 - 6°M, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1425FEK (AR).

(54) Title: ZIRCONIUM ALLOYS WITH IMPROVED CORROSION RESISTANCE AND SERVICE TEMPERATURE FOR USE IN THE FUEL CLADDING AND CORE STRUCTURAL PARTS OF A NUCLEAR REACTOR

(54) Título: ALEACIONES DE CIRCONIO CON RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y TEMPERATURA DE SERVICIO MEJORADAS PARA USAR EN EL REVESTIMIENTO DEL COMBUSTIBLE Y LAS PARTES ESTRUCTURALES DEL NÚCLEO DE UN REACTOR NUCLEAR



CC Figura 1 Arte Previo

AA Temperature (°C)
BB (% by weight of B)
CC Figure 1 - Prior art

(57) Abstract: This invention relates to alloys based on zirconium (Zr) and containing small percentages of niobium (Nb) and tantalum (Ta), which are corrosion-resistant and have a Service temperature suitable for use in zones with a high neutrón flux of nuclear power reactors, such as the nuclear fuel cladding and structural components of the reactor core.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a aleaciones de circonio (Zr) con pequeños porcentajes de niobio (Nb) y tantalio (Ta), con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio, para la utilización en zonas de elevado flujo neutrónico de los reactores

[Continúa en la página siguiente]

FORTI, Mariano D.; Cangallo 19 - 1°A, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1405CZA (AR). GARGANO, Pablo H.; Correa 4541 - 1°B, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1430CMG (AR). KNIZNIK, Laura; Argerich 3942, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1419DAD (AR). LANZANI, Liliana A.; Avellaneda 164 - 7°A, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1405CNO (AR). RUBIOLO, Gerardo H.; L.N. Alem 2096, Castelar - Peña. de Buenos Aires, B 17 12BIP (AR).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

**ALEACIONES DE CIRCONIO CON RESISTENCIA A LA CORROSIÓN
Y TEMPERATURA DE SERVICIO MEJORADAS PARA USAR
EN EL REVESTIMIENTO DEL COMBUSTIBLE Y LAS PARTES
ESTRUCTURALES DEL NÚCLEO DE UN REACTOR NUCLEAR**

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

[1] La presente invención se refiere a aleaciones de circonio con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio mejoradas para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear.

[2] Las aleaciones presentan pequeños porcentajes de niobio (Nb) y tantalio (Ta) para la utilización en zonas de elevado flujo neutrónico de los reactores nucleares, y se caracterizan por una elevada resistencia a la corrosión y baja absorción de hidrógeno al ser utilizada con una microestructura de matriz α -Zr (hcp) y distribución uniforme de precipitados β (bcc) con elevado contenido en Nb y Ta. El agregado de Ta le confiere una estabilidad microestructural (α -Zr + β) a temperaturas de servicio superiores respecto las aleaciones base circonio utilizadas hasta el momento (α -Zr + β -Nb).

[3] La presente invención abarca la composición química de las aleaciones y no incluye el método de procesamiento requerido para lograr la microestructura de óptimas características de resistencia a la corrosión (α -Zr + β).

[4] El campo técnico al cual pertenece la presente invención es la metalurgia, más precisamente las aleaciones base circonio con aplicación a la industria nuclear.

ESTADO DE LA TÉCNICA Y PROBLEMAS A SOLUCIONAR

[5] Las aleaciones utilizadas como estructura de los elementos combustibles en los reactores nucleares del tipo PWR (reactor de agua a presión) y BWR (reactor de agua en ebullición) eran comúnmente las aleaciones Zircaloy-2 (% en peso: 1,20-1,70 %Sn, 0,07-0,20 %Fe, 0,05-1,15 %Cr, 0,03-0,08 %Ni, 900-1500 ppm O, y el resto de Zr) y Zircaloy-4 (% en peso: 1,20-1,70 %Sn, 0,18-0,24 %Fe, 0,07-1,13 %Cr, <0,007 %Ni, 900-1500 ppm O, y el resto de Zr). La necesidad de mejorar el rendimiento económico de los reactores nucleares a través de un incremento en el quemado del combustible con mayores niveles de temperatura, presión de agua y vapor, produjeron un incremento en la degradación de las aleaciones por corrosión [Patente EP1930454A1]. Algunas patentes propusieron modificaciones de las aleaciones agregando bajas cantidades de aleantes como V, Mo, Cu, Mn y Ta, (por ejemplo de Ta utilizan porcentajes en peso inferiores al 0,2 %) pero siempre manteniendo los

contenidos de Sn y aumentando el Fe, lo cual es negativo para la resistencia a la corrosión [Patentes US5017336, US5196163, JP63035751, US6261516B1, FR2769637].

[6] En consecuencia, en las últimas décadas, aleaciones con mayor resistencia a la corrosión y baja absorción de hidrógeno lograron reemplazarlas, por ejemplo: Zirloy (Zr-1%Nb-1%Sn), M5 (Zr-1%Nb), E110 (Zr-1%Nb), (% en peso). Las dos últimas aleaciones se diferencian en el contenido de impurezas, en los elementos de aleación (por ejemplo, oxígeno), y en el proceso de fabricación y acabado final de la superficie. Ante la evidencia de que el contenido de Sn afecta la resistencia a la corrosión, este elemento fue eliminado en las aleaciones tipo M5 y tipo E110; lo cual las distingue respecto de las aleaciones de Zircaloy y Zirloy [Patentes US5648995, ES00966213T, US2016/0304991 A1]. El nivel crítico de oxidación donde la aleación se fragiliza es función de la temperatura de oxidación y la concentración de hidrógeno [Y. Yan, T.A. Burtseva, M.C. Billone, J. Núñez. Mat. 393(2009)433]. Ejemplos de patentes que proponen aleaciones que minimizan la incorporación de hidrógeno y aumentan la resistencia a la corrosión: La US9481921B2 de % en peso 1-1,4 %Nb, 0,1-0,3 %Sc con diferentes combinaciones de otros aleantes de valores inferiores al 0,3 % en los elementos Al, Sn, Fe, Cu y el resto de Zr, y la US2016/0158374A1 de % en peso 0,8-1,3 %Nb, < 1600 ppm O, 50-250 ppm Fe, < 200 ppm C, < 120 ppm Si.

[7] Otras patentes se centraron en modificar los aleantes para superar determinadas propiedades mecánicas como por ejemplo: una mayor resistencia a la termofluencia (creep) en las Patentes EP1688508A1 y US2016/0304991 A1 (en esta última agregando bajos contenidos de % en peso; 0,01-0,2 %P y 0,01-0,15 %Ta), superiores valores de tensión de fluencia en las Patentes US5972288A y US5985211A.

[8] En la Patente US4649023 fue propuesta una aleación "Zirloy" de 0,5-2,0 %Nb, <1,5 %Sn, 0,25 % (Fe+Cr+Mo+V+Cu+W), resto de Zr, que mejora la resistencia a la corrosión en alta temperatura de vapor de agua controlando la microestructura con precipitados homogéneamente dispersos y de tamaño menor a 80 nm. Similares niveles de resistencia a la corrosión se sugieren en una aleación tipo Zirloy en la Patente US5112573 con mayores contenidos de Fe, Cr y Ni respecto la aleación Zirloy. El método de producción de esta aleación se detalla en la Patente US5230758 en donde se mejora la economía de la producción, se posibilita el reciclado del Zircaloy y un control más simple de la composición. Recientemente, en la Patente CN106929706A se propuso una aleación con contenido reducido de Nb que mejora la resistencia a la corrosión respecto la aleación Zirloy en alta temperatura en ambientes de agua pura y también de agua con alto contenido de litio. La aleación contiene (% en peso); 0,36-0,69 %Nb, 0,21-0,40 %Fe, 0,10-0,20 %O, 0,01-0,09 %Cu o una

combinación de 0,01-0,09 %Cu y 0,01-0,20 %V y balance de Zr incluyendo sus impurezas.

[9] La resistencia a la corrosión de aleaciones de circonio depende en gran parte de la presencia de partículas o precipitados de segunda fase en la aleación. Hasta el momento se conoce que una microestructura de matriz α -Zr y precipitados de β -Nb distribuidos uniformemente dan el mayor incremento de dicha resistencia [Patentes EP1 184472A, ES2202235T3].

[10] Debido a que la elevada resistencia a la corrosión y reducida incorporación de hidrógeno en este tipo de aleaciones están básicamente reguladas por la precipitación de la segunda fase β -Nb, la temperatura máxima en donde la fase β -Nb aún es estable (temperatura monotectoide) marca el límite térmico que dichas aleaciones no deberían superar para evitar la degradación acelerada. Es decir que el incremento de la temperatura monotectoide es tecnológicamente un desafío en la actualidad.

[11] La presente invención comprende la modificación de la composición química de las aleaciones base circonio para incrementar el límite térmico de estabilidad microestructural α -Zr + β (temperatura monotectoide), posibilitando, desde el punto de vista de las aleaciones utilizadas estructuralmente, la adopción de mejoras en los reactores nucleares tales como: incrementar el nivel de seguridad de la instalación, elevar la temperatura de operación, aumentar el quemado del combustible, prolongar la vida útil de las aleaciones.

OBJETO DE LA INVENCION

[12] El objeto de la presente invención se refiere a aleaciones de circonio (Zr) con pequeños porcentajes de niobio (Nb) y tantalio (Ta), con resistencia a la corrosión y temperatura de servicio, para usar en el revestimiento del combustible y las partes estructurales del núcleo de un reactor nuclear.

[13] La metodología para producir esta mejora en las aleaciones del tipo Zr - 1 % peso de Nb, es la adición de Ta (0,2 - 4,7 % peso), pudiendo inclusive superar el contenido de Nb o reemplazarlo parcialmente. Las aleaciones propuestas poseen pequeños contenidos de O, se limitan los contenidos de Fe por debajo de 900 ppm y Hf por debajo de 100 ppm (% en peso) y a su vez deben ser libres de Sn.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

[14] Figura 1: Arte Previo. Esquema de diagramas de fases binarios Zr-Nb y Zr-Ta.

[15] Figura 2: Micrográficas de electrones secundarios tomadas por microscopía electrónica de Barrido. a) Aleación Zr-1,05Nb, b) Aleación Zr-0,85Nb-0,20Ta, c) Aleación Zr-0,85Nb-0,40Ta.

[16] Figura 3: Transformaciones de fase medidas por calorimetría diferencial de barrido en calentamiento a velocidad de 5 °C/min.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[17] La presente invención comprende aleaciones de composiciones en porcentaje en peso de 0,4-1,2 %Nb, 0,2-4,7 %Ta, 0,02-0,16 %O, < 900 ppm Fe, < 100 ppm Hf y el resto de Zr. Los diagramas de equilibrio de fases binarios Zr-Nb y Zr-Ta poseen campos similares tal como se observa en el diagrama de fases esquemático de la Figura 1 (Siendo el elemento "B": Nb o Ta). Los respectivos valores de temperatura y composición de los puntos indicados con las letras: "i" (máxima solubilidad del elemento B en α -Zr), "j" (máxima solubilidad de Zr en la fase β -B a temperatura monotectoide), "m" (punto monotectoide) y " T_{fB} " (Temperatura de fusión del elemento B) del diagrama de fases, se detallan en la Tabla 1. De ambos diagramas de equilibrio, es importante destacar que la temperatura monotectoide es 180 °C mayor en el sistema binario Zr-Ta que en el Zr-Nb. Por lo tanto, las aleaciones binarias α -Zr + β -Ta son estables a mayores temperaturas que las aleaciones binarias α -Zr + β -Nb. A su vez, el diagrama binario de equilibrio de fases Nb-Ta tiene solubilidad total de ambos elementos en la fase β por lo que es esperable que en el ternario Zr-Nb-Ta la estructura cristalina β admita átomos de forma sustitucional en una amplia combinación de composiciones de Nb y Ta.

[18] Tabla 1: Concentraciones y temperaturas de algunos puntos críticos de los diagramas de fases binarios Zr-Nb y Zr-Ta [Alloy Phase Diagrams Vol. 3, ASM Handbook, 1992, ASM International]

Punto	Zr-Nb	Zr-Ta
	Concentración/Temperatura [%peso / °C]	Concentración/Temperatura [%peso / °C]
i	0,7 / 620	4 / 800
j	92,2 / 620	95 / 800
m	19 / 620	12,1 / 800
T_{fB}	100 / 2477	100 / 3020

[19] Interesa identificar la composición en peso de la aleación binaria Zr-Ta tal que los porcentajes atómicos de fases (α + β) resulten similares a los obtenidos con la

aleación binaria Zr-1Nb %peso. Utilizando los datos de Tabla I y aplicando la regla de la palanca a la temperatura monotectoide, se obtiene para la aleación binaria Zr-1Nb %peso una proporción atómica de 99,68 % fase α y 0,32 % fase β . Luego, utilizando la misma metodología de cálculo, esa proporción atómica de fases se obtiene en la aleación binaria Zr-Ta si su composición en peso es Zr-4,54Ta. La importante diferencia entre las mencionadas aleaciones binarias, es que la Zr-4,54Ta presenta la temperatura monotectoide a 800 °C y la Zr-1Nb a 620 °C.

[20] En base a estos dos extremos de las aleaciones binarias Zr-4,54Ta y Zr-1Nb con semejantes microestructuras, es posible diseñar una combinación intermedia de aleaciones ternarias Zr-Nb-Ta en donde las temperaturas monotectoides se encontrarán entre 620 °C y 800 °C en función de los porcentajes que se utilicen de cada uno de los elementos.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN

[21] Para cuantificar la elevación de temperatura monotectoide que produce el aleante Ta, fueron realizados experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en aleaciones de diferentes composiciones. A continuación se describen los experimentos y resultados obtenidos.

[22] Se fundieron en un horno eléctrico de electrodo no consumible tres aleaciones de composición: Zr-1,05Nb, Zr-0,85Nb-0,20Ta y Zr-0,85Nb-0,40Ta (% peso). Las impurezas del Zr esponja utilizado fueron 148 ppm de Fe y 68 ppm Hf. Las aleaciones se templaron a 1080 °C y luego se trataron térmicamente en vacío a 570 °C durante 160 días. El tratamiento prolongado permite alcanzar el equilibrio de las fases presentes y a su vez engrosar la fase β para facilitar su observación.

[23] Para la observación por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) las superficies de las aleaciones fueron pulidas mecánicamente con papeles esmeriles hasta granulometría 1000 y luego atacadas químicamente con 45 ml de Glicerina, 45 ml de H₂SO₄ y 10 ml de HF.

[24] En la Figura 2 se muestran las metalografías de las aleaciones. Los puntos claros pertenecen a la segunda fase formada durante el tratamiento térmico prolongado. Esta segunda fase se ordena formando líneas en determinados planos cristalinos. Los cambios de direcciones se deben a la microestructura formada durante el temple, el cual produce “agujas” en diferentes direcciones. En la Figura 2a, se puede observar el límite entre dos agujas decorado con mayores tamaños de partículas. En el interior de las agujas se observan las líneas formadas por las partículas más finas.

[25] Se realizaron ensayos de DSC en las tres aleaciones mencionadas, en la Figura 3 se presentan las mediciones en calentamiento a una velocidad de 5 °C/min. La aleación Zr-1,05Nb posee dos transformaciones indicadas como (1) y (2) respectivamente, y se detallan las transformaciones producidas en cada caso. Para las aleaciones con agregado de Ta, puede verse que se mantienen estas dos transformaciones y en especial la primera transformación eleva considerablemente su temperatura (inicio del pico endotérmico). Por lo tanto se verifica que el agregado del tercer aleante Ta permite incrementar la temperatura monotectoide del sistema binario Zr-Nb.

REIVINDICACIONES

Habiendo descripto y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención, y la manera en que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva:

1. Aleaciones de base circonio resistentes a la corrosión y temperatura de servicio, para la utilización en zonas de elevado flujo neutrónico de los reactores nucleares tales como el revestimiento del combustible y partes estructurales del núcleo, caracterizadas porque comprenden una composición como la que sigue:

Niobio (Nb), entre 0,4 y 1,2 % en peso;
Tantalio (Ta), entre 0,2 y 4,7 % en peso;
Oxígeno (O), entre 0,02 y 0,16 % en peso;
Hierro (Fe), hasta 900 ppm;
Hafnio (Hf), hasta 100 ppm; y
el resto hasta el 100% en peso es circonio (Zr);

2. Las aleaciones de base circonio según la reivindicación 1, caracterizadas porque comprenden preferentemente una composición como la que sigue:

Niobio (Nb), entre 0,4 y 1,2 % en peso;
Tantalio (Ta), entre 0,2 y 2,7 % en peso;
Oxígeno (O), entre 0,02 y 0,15 % en peso;
Hierro (Fe), hasta 500 ppm;
Hafnio (Hf), hasta 100 ppm; y
el resto hasta el 100% en peso es circonio (Zr);

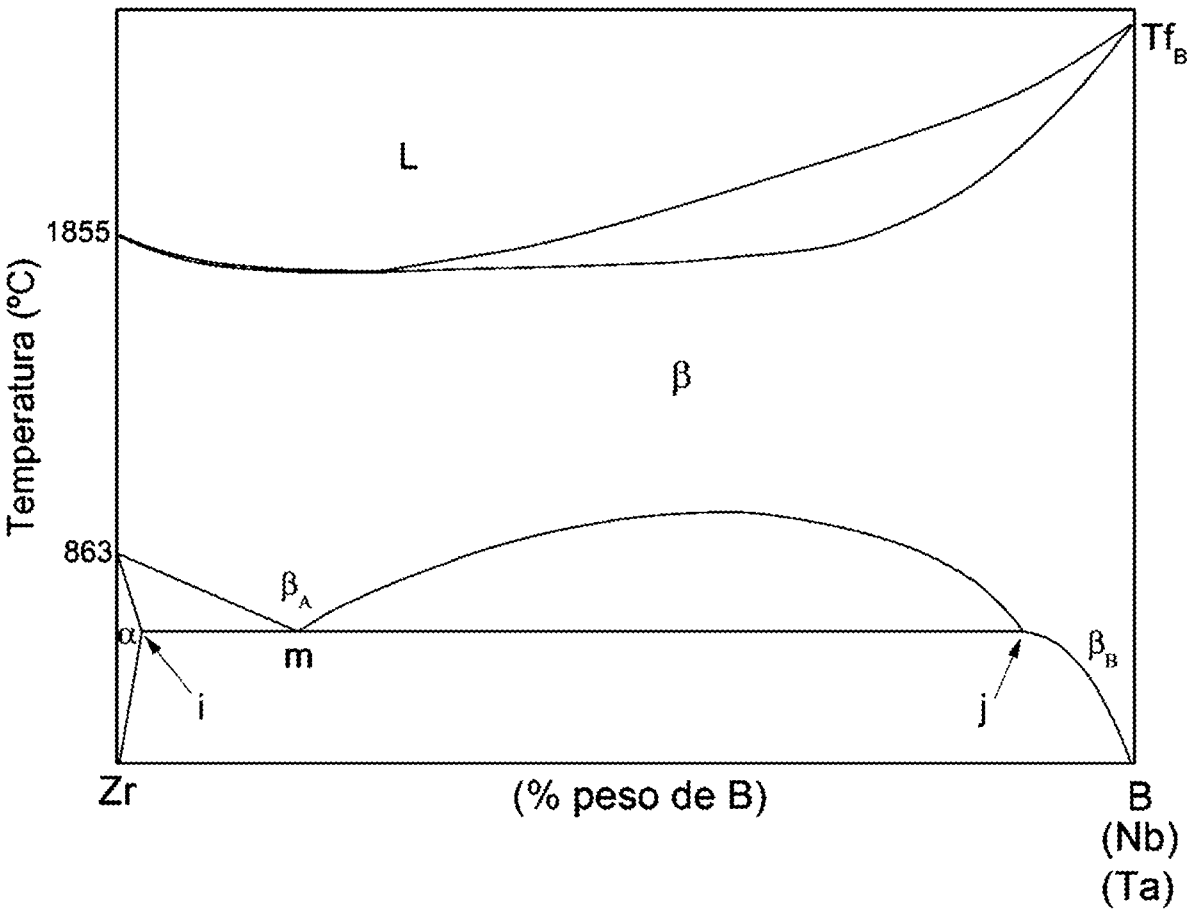


Figura 1 Arte Previo

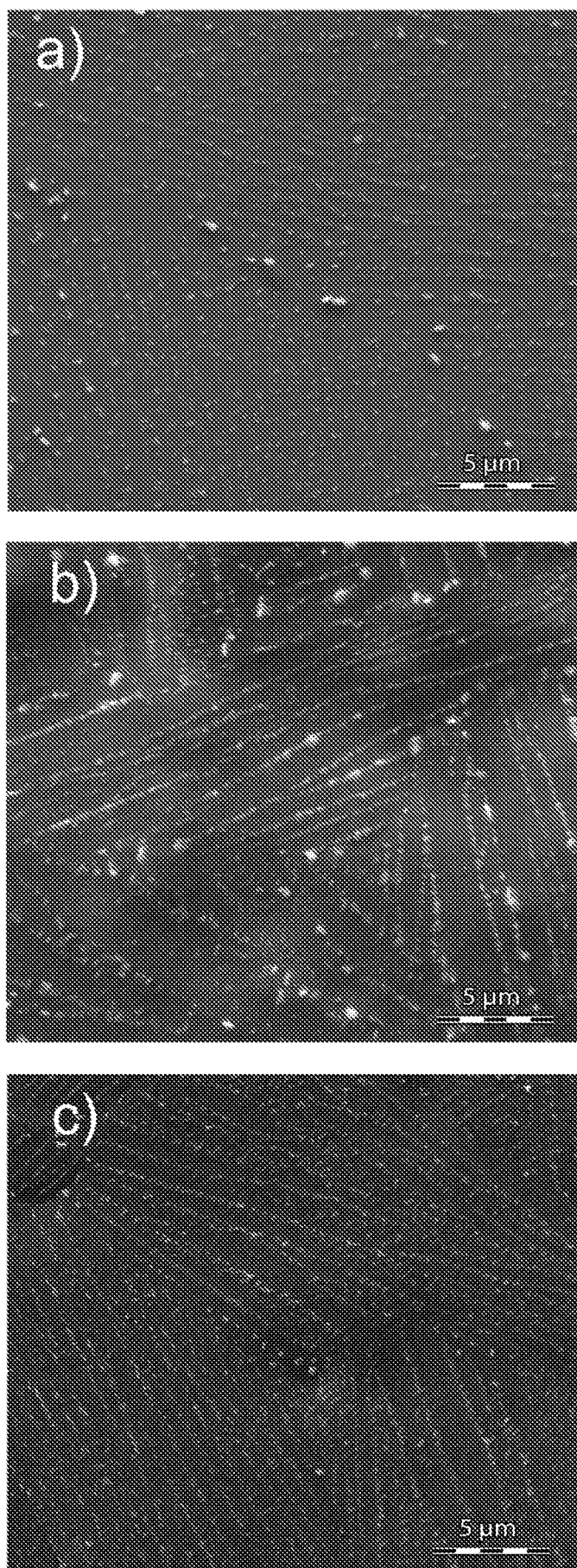


Figura 2

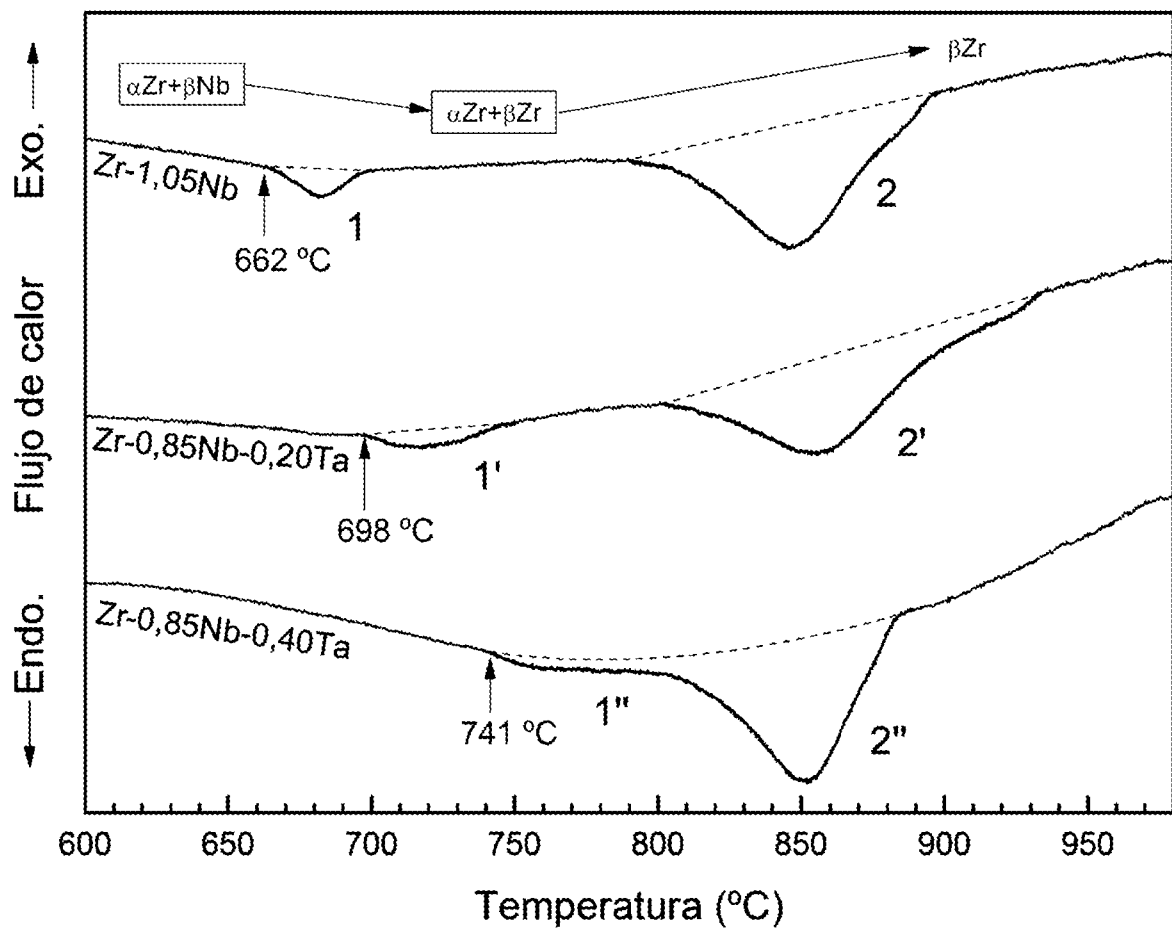


Figura 3

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB2019/051425

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C22C16/00 C22F1/18 G21C3/07

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22C C22F G21J G21C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	US 5 648 995 A (MARDON JEAN-PAUL [FR] ET AL) 15 Juli 1997 (1997-07-15) Citados en la solicitud Todo el document -----	1,2
A	US 2011/158374 A1 (MARDON JEAN-PAUL [FR] ET AL) 30 Junio 2011 (2011-06-30) Citados en la solicitud Todo el document ----- -/-	1,2

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

09.05.2019

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

21.05.2019

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado

Baumgartner, Robin

N° de fax

N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/IB2019/051425

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	YAN Y ET AL: "High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, ELSEVIER B.V, NETHERLANDS, vol. 393, no. 3, 15 Septiembre 2009 (2009-09-15), paginas 433-448, XP026716488, ISSN: 0022-3115, DOI: 10.1016/J.JNUCMAT.2009.06.029 [recuperado el 2009-06-30] Todo el document -----	1,2
A	JP H04 224648 A (KOBELITE LTD) 13 Agosto 1992 (1992-08-13) Resumen; tabla 1 -----	1,2

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/IB2019/051425

Documento de patente citado en el informe de búsqueda		Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US 5648995	A	15-07-1997	CN 1135534 A	13-11-1996
			CN 1516201 A	28-07-2004
			DE 29521748 U1	10-06-1998
			DE 69502081 D1	20-05-1998
			DE 69502081 T2	06-08-1998
			EP 0720177 A1	03-07-1996
			ES 2114284 T3	16-05-1998
			FR 2729000 A1	05-07-1996
			JP 4018169 B2	05-12-2007
			JP H08239740 A	17-09-1996
			KR 100364093 B1	11-02-2003
			RU 2155997 C2	10-09-2000
			TW 311227 B	21-07-1997
			US 5648995 A	15-07-1997
			ZA 9511004 B	30-06-1997

US 2011158374	A1	30-06-2011	Ninguno	

JP H04224648	A	13-08-1992	Ninguno	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2019/051425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C22C16/00 C22F1/18 G21C3/07
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C C22F G21J G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 648 995 A (MARDON JEAN-PAUL [FR] ET AL) 15 July 1997 (1997-07-15) cited in the application the whole document	1,2
A	US 2011/158374 A1 (MARDON JEAN-PAUL [FR] ET AL) 30 June 2011 (2011-06-30) cited in the application the whole document ----- -/-	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2019

Date of mailing of the international search report

21/05/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baumgartner, Robin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2019/051425

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YAN Y ET AL: "High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, ELSEVIER B.V, NETHERLANDS, vol. 393, no. 3, 15 September 2009 (2009-09-15), pages 433-448, XP026716488, ISSN: 0022-3115, DOI: 10.1016/J.JNUCMAT.2009.06.029 [retrieved on 2009-06-30] the whole document -----	1,2
A	JP H04 224648 A (KOBELITEEL LTD) 13 August 1992 (1992-08-13) abstract; table 1 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2019/051425

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5648995	A	15-07-1997	CN 1135534 A 13-11-1996
			CN 1516201 A 28-07-2004
			DE 29521748 U1 10-06-1998
			DE 69502081 D1 20-05-1998
			DE 69502081 T2 06-08-1998
			EP 0720177 A1 03-07-1996
			ES 2114284 T3 16-05-1998
			FR 2729000 A1 05-07-1996
			JP 4018169 B2 05-12-2007
			JP H08239740 A 17-09-1996
			KR 100364093 B1 11-02-2003
			RU 2155997 C2 10-09-2000
			TW 311227 B 21-07-1997
			US 5648995 A 15-07-1997
			ZA 9511004 B 30-06-1997

US 2011158374	A1	30-06-2011	NONE

JP H04224648	A	13-08-1992	NONE
