

# 公告本

申請日期	83.8.18
案 號	87112623
類 別	22C 45/10

443234<sub>A4</sub>

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl.<sup>6</sup>

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製造用於高燃耗核燃料棒及結構件之銻錳錫合金的方法
	英 文	METHOD OF MANUFACTURING ZIRCONIUM NIOBIUM TIN ALLOYS FOR NUCLEAR FUEL RODS AND STRUCTURAL PARTS FOR HIGH BURNUP
二、發明 創作人	姓 名	1. 李奧納多 F.P. 芬斯葛 (Dr. Leonard F.P. VAN SWAM) 2. 弗瑞德瑞奇賈拉羅里 (Dr. Friedrich GARZAROLLI) 3. 翰瑞奇羅曼 (Dr. Heinrich RUHMANN)
	國 籍	1. 美國 2-3 皆屬德國
	住、居所	1. 美國華盛頓州 99352 瑞奇蘭德森林道 1974 號 2. 德國賀屈斯達泰佩里勒街 4 號 3. 德國賀羅格勞瑞 D-91074 格拉勒街 11 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	西門斯能源股份有限公司 Siemens Power Corporation
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國華盛頓州 99352-0130 里奇區合恩瑞比得路 2101 號
	代 表 人 姓 名	羅賓 L. 費爾巴查 (Robin L. Feuerbacher)

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期： 1997年 8月 1日 案號： 08/904,366號 (主張優先權)  
有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 發明範圍

本發明總括關係於核反應爐，特別對於用於核燃料棒之核燃料棒護套，以及用於核燃料組件或爐芯之結構件。

### 發明背景

鈾合金在過去曾被廣泛用於核反應爐之各種用途，包括核燃料棒之護套，核燃料組成元件，和爐芯元件。此等合金包括鈾合金-2(Zircaloy-2)和鈾合金-4(Zircaloy-4)，為以添加銻和鐵而予稀釋之鈾-錫合金，且其氧、矽和碳之用量受到控制，並對含 Zircaloy-2 者添加鎳。Zircaloy-2 和 Zircaloy-4 主要用於美國和歐洲所設計之輕水反應器，特別是沸水反應器(BWR)和壓水式反應器(PWR)。

含有鈮作為主要合金成份之其他鈾合金通常被用於俄羅斯和加拿大的反應爐。一種二元鈾鈮合金，通常含鈮1%者，曾被廣用於俄羅斯的核反應爐，而含2.5至2.8%鈮之鈾合金則被用於加拿大設計之反應爐壓力管。二元鈾-鈮合金經證實對類似經節型之腐蝕敏感，其中有100微米或更厚之厚氧化物斑屑，發生於在金屬上還較為薄而通常不超過20-30微米之氧化物區域之中，類似之結節腐蝕首先出現於此等合金所製成之燃料棒護套處於中度至高度燃耗之時，且因水中有溶解氧之存在而被加重。此種發生於結節區中的極高腐蝕率，因為在爐內進一步照射時將威脅到燃料棒與其他結構件之完整性而亟不願見。因為BWR一般是在相當高的溶解氧含量冷媒水中

## 五、發明說明(2)

運轉，而PWR在運轉當中偶存冷媒氧漂移，所以在美國或歐洲的反應爐在商業上之未曾採用過二元鋳-鈮合金。最近，含有鋳、錫、鈮和一通常為鐵之第三合金元素等之四元鋳合金已被採用於美國和歐洲的PWR和俄羅斯的各種反應爐中，用於核燃料組合之核燃料棒護套和結構件，但仍比Zircaloy-2和Zircaloy-4為少。

一般而言，以上所述各種合金在其特定用途上表現良好。然而，由於核燃料組合和爐心元件的需求增加，特別是核反應爐燃料棒，尤其是核燃料棒護套，為達到燃耗在60-70MWd/KgU或更高，這些合金的耐蝕功能未達適當程度。尤其這些合金在60-70MWd/KgU高燃耗中之結節腐蝕、均勻腐蝕、及/或加速腐蝕，使其功能未達所預期者。這些合金耐蝕功能之進一步惡化，已增加現代燃料循環責任的需求。迄今近年，燃料循環長度已自10或12個月，在更新爐心管理計畫中增加到18或甚至24個月。在若干核電廠和較長的燃料循環中平均冷媒溫度已被升高，就核能蒸汽供應系統中不銹鋼管件和構件在應力腐蝕破裂的防護上，和在人身輻射防護等之考慮，在冷卻水化學中已全面要求改變。

特別是，各種鋳錫合金在超過大約50MWd/KgU之高燃耗時之加速腐蝕，和充氧之反應器冷媒中各種鋳錫合金對結節腐蝕的敏感性，以及二元鋳鈮合金在大約45MWd/KgU以上的燃耗中對類似結節腐蝕之敏感性，使得其在60-70MWd/KgU之高燃耗功能邊緣難被接受。

## 五、發明說明(3)

現今用於超過大約 35 至 50 MWd/KgU 燃耗核燃料棒護套和燃料組合結構件等之合金，承受加速腐蝕，導致在氧化物厚度之增加十分迅速，並造成材料對氫高度吸收，使其因氫化喪失延展性而不被接受。隨著特別的合金組成，加工過程中所接受的熱處理，和反應爐的操作條件腐蝕率可能迅速變成極高，使由這些合金所製成之核燃料棒護套、燃料組合結構件和其他反應爐芯元件不能適合 60-70 MWd/KgU 或更高的高燃耗用途。

各種鋳合金之加速腐蝕發生於燃料的高燃耗，是在高燃耗當中腐蝕率增加的結果。輕水反應爐所用各種鋳合金的耐蝕性，一部份與合金中第二相粒子或沉澱物的存在有關。例如，由錫在鋳中之固溶液和金屬間化合物的第二相沉澱物所組成的各種鋳合金。在 Zircaloy-2 中普遍發現的沉澱物為  $Zr_2(Fe, Ni)$ ，一種所謂津特爾 (Zintl) 相，衍生自所具有之  $Zr_2Ni$  晶體結構，其中有一部份之鎳已被鐵所取代而形成金屬間化合物。另一遍遍發現於 Zircaloy-2 以及 Zircaloy-4 之沉澱物是一種所謂拉夫斯 (Laves) 相，衍生自所具有之晶體結構  $ZrCr_2$ ，其中一部份之鉻已被鐵所取代。相似者，四元鋳錫銻鐵合金含有鋳、銻和鐵的各種組成和化合所成的沉澱物。隨著熱處理和其他可能的加工變數，已知有下列各種沉澱物發生：斜方晶形的  $(ZrNb)_3Fe$ ，體心四方晶形的  $(ZrNb)_2Fe$ ，密堆六方晶形的  $Zr(FeNb)_2$  和  $(ZrNb)_3Fe$  以及  $\beta$ -鋳（一種大約有 19% 銻和 81% 鋳的固溶液）和  $\beta$ -銻（一

### 五、發明說明(4)

種大約有7.8%鋅和92.2%銻的固溶液)。具有1%和2.5%銻之二元鋅-銻合金依熱處理分別含有 $\beta$ -鋅或 $\beta$ -銻。

上面所述第二相沉澱物，在其所形成中之合金中之腐蝕作用為一重要角色。平均沉澱物粒度和沉澱物分佈(亦即粒子間之間距)兩者明顯影響以上各合金之腐蝕性質。在通行之反應爐操作溫度中，在以上各種含鐵或其他過渡金屬之合金中，各種第二相沉澱物在中子射場中為不穩定。在足夠長的爐內留駐時間之後，第二相沉澱物溶解於合金基材之中，導致平均沉澱物粒度減小而粒子間之間距加大，昇高合金元素在基材中溶解之程度。

在第二相沉澱物之平均粒度和平均密度中之變化，和從沉澱物隨加大的燃耗將合金元素溶解入於基材中之增量，導致各種Zircaloy及四元鋅-錫-銻-鐵合金在中度至高度燃耗時腐蝕率之加大。隨特別的合金組成，反應爐操作條件、和合金或由合金所製反應爐元件在製作當中所接受的熱處理，這些合金的腐蝕率可能變成很高，使由此等合金所製成之核燃料棒護套、核燃料組合構件、和反應爐心元件不適於高的燃耗。

例如經第1和2圖證明者，圖中以腐蝕率、沉澱物密度和沉澱物平均粒度為Zircaloy-4在一壓水式反應爐中於大約300℃被照射之能量密度之函數繪出。平均沉澱物粒度在照射前為在0.19和0.34之間微米。當約50%之金屬間第二相沉澱物已溶解而平均沉澱物粒度明顯變成較小之時，腐蝕之增加發生於約 $10 \times 10^{21}$ 中子每公分<sup>2</sup>

## 五、發明說明(5)

( $n/cm^2$ )之能量密度(大約50MWd/KgU)。

高溫水典型之結節腐蝕，或在材料表面局部被攻擊而形成小的凹凸形墩狀或結節而可見之氧化物厚度或深度的蒸汽腐蝕，在結節之間之表面只稍受腐蝕而只形薄的氧化物層，這是在沸水式反應爐中的Zircalloys，和在沸水反應爐、壓水反應爐、與俄式反應爐中曝於含氧氣水冷媒之銦銱合金等之中所最常見。雖然已知熱處理有助於減少Zircalloys在高燃耗中發展出結節腐蝕的傾向，然而熱處理能夠導致功能上的問題，尤其對上述加速均勻腐蝕的早發。銦銱二元合金不含錫，因此理由，對在含氧冷媒中對結節或類似結節之腐蝕的耐力薄弱，特別是在各BWR中，和在偶而發生氧漂移之各PWR中。此外，熱處理對銦-銱二元合金在避免結節腐蝕攻擊方面亦有所知。

除結節腐蝕之外，用Zircaloy-4應用於壓水式反應爐中常常遭遇高的均勻腐蝕率。當Zircaloy-4產品用美國試驗與材料協會標準(ASTM)B350-93(1993)所訂1.2至1.7重量百分比上限水準，通常大概超過1.5重量百分比之錫製作時，此材料受到高的均勻腐蝕率，特別是在用於採取低中子滲漏之燃料循環時，在高冷媒溫度之壓水反應爐中。亦曾觀察到高的均勻腐蝕率能夠導致上述加速腐蝕的早發。雖然均勻腐蝕之程度可以利用接近適用範圍下限，限制錫含量而予局部限制，但如此之低錫Zircaloy在高燃耗的腐蝕中終歸太高而結果不合適大部

## 五、發明說明(6)

份狀況中的設計邊限。

因此必須提供一種優於先前技術之合金，使用於核燃料棒護套、核燃料組合元件和反應爐心構件，克復上述缺失，改善在輕水核反應爐中達到高燃耗時對均勻、加速、和結節等腐蝕的耐力。

發明概述

本發明是關於一種製作由鋳合金構成的核燃料棒護套之方法，合金中主要含有0.5至3.25重量百分比之鈮，自0.3至1.8重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核料級之鋳而偶存雜質，具有 $\beta$ 第二相沉澱物微結構，均勻分佈於晶粒內和晶粒間，在合金基材中形成抗輻射第二相沉澱物，包含有：將含自0.5至3.25重量百分比之鈮、自0.3至1.8重量百分比之錫和該合金主要為核用料級之鐵與偶存雜質之鐵量等。鋳合金坯被加熱於 $950^{\circ}\text{C}$ 以上之 $\beta$ 範圍溫度而快速淬冷坯件至一溫度，低於從 $\alpha$ 加 $\beta$ 轉至 $\alpha$ 之轉移溫度，而作 $\beta$ 淬冷，形成馬田散鐵結構；在 $600^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度將經 $\beta$ 淬冷之坯件擠塑形成一空心件；於高至 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱退火該空心件；滾軋該已退火之空心件；最後使該經滾軋並退火之空心件於最高 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度退火形成該核燃料棒護套，其含有具有 $\beta$ 鈮第二相沉澱物微結構之合金，沉澱物均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，使在被照射至高能量密度時，得以增進Zircaloy對水性腐蝕之耐性。

## 五、發明說明(7)

在另一具體例中，提供用於核燃料棒承受水反應爐高能量密度之核燃料棒護套，並以改進耐腐蝕性為特徵，由一種合金構成，主要含自0.5至3.25重量百分比之鈮，自0.3至1.8重量百分比之錫，其餘在合金中主要為核用料級之銻和偶存之雜質，具有第二相鈮沉澱物均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間的 $\beta$ 鈮微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，使在被照射於高能量密度時增加Zircaloy對水性腐蝕之耐性，該核燃料棒護套之製法包括各項步驟，如：將銻合金坯作 $\beta$ 淬火，合金主要含約自0.5至3.25重量百分比之鈮，自0.3至1.8重量百分比之錫，其餘在合金中主要為核用料級之銻和偶有之雜質，被加熱至於 $950^{\circ}\text{C}$ 以上 $\beta$ 範圍內之溫度，以大於約 $300\text{K}/\text{秒}$ 之速率淬冷至一溫度，低於從 $\alpha$ 加 $\beta$ 轉至 $\alpha$ 之轉移溫度，形成馬田散鐵結構；於低於 $600^{\circ}\text{C}$ 之溫度擠壓經過 $\beta$ 淬火之坯件使形成空心件；於最高為 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱於該空心件而退火；滾軋該已退火之空心件；最後於最高為 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度使已滾軋及退火之空心件退火而形成該核燃料棒護套，所含合金具有第二相沉澱物均勻分佈於晶核之內和晶核間之 $\beta$ 鈮微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，使在被照射至高能量密度時，Zircaloy得以增進對水腐蝕之耐性。

在另一具體例中，提供製作一種合金的方法，合金主要含有0.5至3.25重量百分比之鈮，自0.3至1.8重量百分比之錫，該合金所餘主要為核用料級之銻及偶存之

## 五、發明說明(8)

雜質，具有 $\beta$ 鈮第二相沉澱物之微結構，均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，包括：在 $950^{\circ}\text{C}$ 之 $\beta$ 範圍內之溫度加熱於合金以形成錫和鈮在 $\beta$ 鎢中之固溶液，並在低於 $\alpha$ 和 $\beta$ 之溫度淬冷合金至 $\alpha$ 轉移溫度，速率大於約 $300\text{K}/\text{秒}$ ，形成馬田散鐵結構；至少有一次在 $\alpha$ 相域內於低於大約 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度，將已淬火之合金退火，使形成該 $\beta$ 鈮沉澱物。

在另一具體例中，提供製作用於核燃料總成或反應爐心結構件之方法，結構件由鎢合金構成，主要含 $0.5$ 至 $3.25$ 重量百分比之鈮，自 $0.3$ 至 $1.8$ 重量百分比之錫，該合金所餘主要為核用料級之鎢和偶存之雜質，具有 $\beta$ 鈮第二相沉澱物之微結構，均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，所包括步驟為：熔融鎢、鈮和錫以形成鎢合金鐵；在約 $950$ - $1000^{\circ}\text{C}$ 間之溫度於 $\beta$ 相中熱煨合金錠 $0.1$ 至 $1$ 小時使成扁坯；加熱至約 $1000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 之溫度約 $20$ 至 $120$ 分鐘並以 $300\text{K}/\text{秒}$ 之速率淬冷至低於 $250^{\circ}\text{C}$ 之溫度而淬火；於約 $600^{\circ}\text{C}$ 熱軋已作為 $\beta$ 淬火之扁坯；冷軋經過熱軋之扁坯，在低於約 $590^{\circ}\text{C}$ 退火。

在再另一具體例中，提供製作核燃料棒護套之方法，護套由鎢合金構成，主要含有 $0.5$ 至 $3.25$ 重量百分比之鈮，自 $0.3$ 至 $1.8$ 重量百分比之錫，該合金所餘主要為核用料級之鎢和偶存之雜質，具有 $\beta$ 鈮第二相沉澱物之微結構，均勻分佈於晶核之內和晶核之間，在合金基材

## 五、發明說明(9)

中形成耐輻射之第二相沉澱物，包含：將鋳合金坯作 $\beta$ 淬火，合金主要含0.5至3.25重量百分比之鈮，自0.3至1.8重量百分比之錫，該合金所餘主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，加熱至在 $\beta$ 範圍內於950℃以上之溫度，迅速淬冷坯料至一溫度，低於 $\alpha$ 加 $\beta$ 轉至 $\alpha$ 之轉移溫度，形成馬田散鐵結構；加熱於坯件於最高590℃之溫度予以退火；於低於650℃之溫度擠壓已退火之坯件形成空心件；滾軋該已退火之空心件；最後使該經過滾軋及退火之空心件於最高590℃之溫度退火，形成該核燃料棒護套，所含合金具有 $\beta$ 鈮第二相沉澱物之微結構，均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，使在被照射至高的能量密度時，鋳合金得以增進對水性腐蝕之耐性。

在另一具體例中，提供一種用於核燃料棒，承受水反應爐之高能量密度之核燃料棒護套，以改進其耐腐蝕性為特徵，其包括一種合金構成，主要含有0.5至3.25重量百分比之鈮，自0.3至1.8重量百分比之錫，該合金所餘主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，具有 $\beta$ 鈮第二相沉澱物之微結構，均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，使鋳合金在被照射高的能量密度時，得以增進對水性腐蝕的耐力。該核燃料棒護套之製法包括如下各步驟：使合金坯作 $\beta$ 淬火，該合金主要含約自0.5至3.25重量百分比之鈮，自0.3至1.8重量百分比之錫，該合金所餘主要為核用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

## 五、發明說明(10)

料級之銻和偶存之雜質，加熱至在 $\beta$ 範圍內於 $950^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度，並於大於約 $300\text{K}/\text{秒}$ 之速率淬冷坯件至一溫度，低於 $\alpha$ 加 $\beta$ 轉至 $\alpha$ 之轉移溫度，形成馬田散鐵結構；加熱至最高 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度將已 $\beta$ 淬火之坯件退火；擠壓經退火之坯件於低於 $650^{\circ}\text{C}$ 之溫度使形成之空心件；滾軋該已退火之空心件；最後將該經過滾軋和退火之空心件退火於最高 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度，形成由合金構成之該核燃料棒護套，此合金含有 $\beta$ 銻第二相沉澱物之微結構，均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，使銻合金在受照射於高的能量密度時得以增進對水性腐蝕的耐力。

在再另一具體例中，提供一種製作用於核燃料組合或反應爐心等之結構件之方法，由鐵合金構成，主要含有 $0.5$ 至 $3.25$ 重量百分比之銻，自 $0.3$ 至 $1.8$ 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之銻和偶存之雜質，具有 $\beta$ 銻第二相沉澱物之微結構，均勻分佈於晶粒之內和晶粒之間，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，所含步驟為：熔融銻、銻和錫以形成銻合金錠；在第二相中熱煅合金錠於約 $950^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ 間之溫度約 $0.1$ 至 $1$ 小時，使成扁坯；將扁坯加熱至約 $1000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 之溫度約 $20$ 至 $120$ 分鐘而以 $300\text{K}/\text{秒}$ 之速率淬冷於 $250^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度而淬火；將已作 $\beta$ 淬火之扁坯退火於 $590^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度；冷軋經過熱軋之扁坯；並於低於約 $650^{\circ}\text{C}$ 熱軋經過退火之扁坯。

## 五、發明說明 ( 11 )

### 圖式簡單說明

第 1 圖為以圖解表示在一壓水式反應爐中於正常和高  
的燃耗當中，輻射對 Zircaloy-4 之粒度和密度的效果；

第 2 圖為以圖解表示在一壓水式反應爐中於正常和高  
的燃耗當中，輻射對 Zircaloy-4 的腐蝕的效果；和

第 3 圖為以圖解表示在一沸水反應爐中，輻射對  
Zircaloy-4 在正常和高燃耗當中引發生長之效果。

### 詳細說明

根據本發明，為求克復上述各種鋳、-鋳-銻二元，和  
四元族群各種合金所受的限制，特別提供用於輕水核反  
應爐設施的元件材料，對高燃耗具有優越的耐蝕性，新  
的鋳基合金，供用於核燃料棒護套，以及核燃料組合的  
結構元件，和其他爐心元件，具有特別的第三相沉澱物  
，利用微結構特點，經已開發克復上述缺失而供包括高  
燃耗之各種核能用途。這些新的鋳基合金已被證明在沸  
水和壓水式反應爐中達到高燃耗時，普通具有低腐蝕率  
和抵抗發生加速腐蝕和結節腐蝕之能力。

這些鋳合金含有從 0.5 至 3.25 重量百分比之銻，0.3  
至 1.8 重量百分比之錫，合金中所餘者為核用料級之鋳  
和偶存之雜質，具有  $\beta$  銻之細小第二相沉澱物於晶粒內  
和晶粒間的分佈，對腐蝕、加速腐蝕、和結節腐蝕等，  
在達高燃耗中，具備耐性。如將予詳細說明於後者，在  
各合金中錫的呈現可以保護抵抗結節腐蝕，而銻在合金  
中的存在提供穩定的沉澱物，有助於在高燃耗或大的中

## 五、發明說明 ( 12 )

子能量密度的累積中維持低的均勻腐蝕率。除微量不純物外，這些合金不可含有其他元素，如鐵、鉻、鉬、鈮、銅、鎳、鎢或能形成第二相沉澱物之合金元素，免致在高的燃耗時不安定且在高燃耗造成不可接受之腐蝕程度。

為求在輕水反應爐之水性環境中用於高燃耗時獲得所需之改良腐蝕功能，各種合金或合金製品被加工並熱處理，使第二相沉澱物整個均勻分佈於合金或合金製品晶粒間或晶粒內。根據本發明對合金或合金製品的熱處理和加工，得以使第二相沉澱物均勻分佈於晶粒間和晶粒內，與其他熱處理和加工相反，後者僅獲得沉澱物之非均勻分佈，出現於晶粒之外緣或其 $\beta$ 晶粒之外緣，晶粒內未見有沉澱物。

為使本發明鉛-銻-錫合金的第二相沉澱物在晶粒內和晶粒間獲得均勻分佈，將合金加熱於 $\beta$ 範圍大於約 $950^{\circ}\text{C}$ 之溫度，形成無第二相沉澱物之固溶液，然後迅速淬冷以達成不擴散之馬田散鐵轉移。當鉛-銻-錫合金被加熱於 $\beta$ 範圍高於大約 $950^{\circ}\text{C}$ 之溫度時，合金元素銻和錫與鉛成固溶液而具有體心立方晶體結構。從 $\beta$ 範圍之溫度迅速淬冷合金，至少在材料表面發生不擴散的馬田散鐵轉移，其間之淬火速率為最高而承受腐蝕作用，且其中之體心立方晶體結構相被轉移成為 $\alpha$ 相，具有密堆六方晶結構。因為馬田散鐵轉移之不擴散性質，當迅速冷卻至一溫度低於 $\alpha + \beta$ 之溫度而轉至 $\alpha$ 轉移溫度（大約 $590$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

## 五、發明說明 (13)

-600℃) 之時，合金元素保持在 $\alpha$ 相中的超飽和的暫穩溶液中。在從高溫 $\beta$ 相區域迅速淬冷促成 $\beta$ 銻沉澱物的形成(亦即銻與少量溶解之鉛)之後，繼之在 $\alpha$ 相區域於低於大約590℃之溫度作退火熱處理，繼而在鉛-錫固溶液基材中，於維持晶粒內和晶粒間之均勻分佈之際，成長為較大粒度之沉澱物。 $\beta$ 銻沉澱物之存在和在晶粒內與晶粒間的均勻分佈給予合金優異腐蝕性質，而且由於在輕水核反應爐所遭遇全部溫度中 $\beta$ -銻在中子輻射場內之穩定性，合金之腐蝕性質在高燃耗或高中子能量密度水準中並無折損。

在一較佳具體例中，合金材料先加熱至1000℃ $\pm$ 20℃歷經20至120分鐘以形成錫和銻在 $\beta$ 鉛中之固溶液。然後在水浴、噴水、熔融金屬浴、或其他任何習知方法中將材料以超過300K/秒之速率迅率淬冷於大約低於250℃之溫度，使成一馬田散鐵結構。然後此材料接受熱作或冷作加工，及在540℃與560℃間之熱處理，歷10小時或更久。總計的熱處理時間可以進行於一單一熱處理步驟而經歷一段特定之時間，或可以進行於多次熱處理步驟而合計為此特定之時間。熱處理讓銻原子的擴散結聚合併成為 $\beta$ -銻沉澱物，在鉛-銻基材中為微細均勻分佈於晶粒間和晶粒內。由大約有8%鉛在銻中之固溶液所構成的 $\beta$ 銻，其在晶粒間和晶粒內微細均勻分佈的沉澱物，是在 $\alpha$ 相退火熱處理各步驟當中形成於 $\alpha$ 鉛-錫基材之中。

## 五、發明說明(14)

為本發明各合金未以特定速率和溫度作 $\beta$ 淬火並繼於特定時間長度和溫度接受退火，第二相粒子不均勻沉澱於顆粒邊界或先前 $\beta$ -顆粒的邊界，這是由於從 $\beta$ 體心成為立方晶體結構相的擴散的控制的轉移所致。擴散所控制的轉移加強擴散和析離第二相合金元素至晶粒外緣，至先前 $\beta$ 相晶粒外緣，或其他形成晶粒之位置。

以上各合金族群可以另含最高約為0.015重量百分比之矽以增加強度和顆粒的細化為目的。在一較佳具體例中，最少的矽含量應為0.003重量百分比(30ppm)。這些合金也可以含大約在0.005與0.02重量百分比(50與200ppm)之間的碳供輕度控制之用。在以上各合金中氧之含量可被調整使落於0.04與.10重量百分比(400-1000ppm)之範圍內，而較佳在0.07至0.09重量百分比(700-900ppm)之範圍內，俾予各合金低溫強度。 $\beta$ -銻沉澱物無論如何不受矽、碳或氧的存在所影響，其在中子照射場中的安定性也不受損。

根據本發明之方法，選自本發明各合金族群組成而具有所需組成之鋁合金錠，為熔融鋁和合金元素而成，較佳為以二次或三次熔融錠件使獲組成的均勻性。錠料被製成用於反應爐之結構件或燃料棒護套之空管時，是先於 $\beta$ 相以950至1000℃經0.1至1小時熱煨使成扁坯或成圓棒(或圓材而予切成坯件)。煨造可以在 $\alpha$ 加 $\beta$ 範圍或 $\beta$ 範圍內以一或多步完成。扁坯或切桿或坯件可為實心或鑽孔通過其中，被加熱至1000℃±20℃歷經20至

## 五、發明說明 ( 15 )

120 分鐘而作  $\beta$  淬火，然後於  $300^\circ \text{K/秒}$  之速率迅速淬冷至低於  $250^\circ \text{C}$  之溫度。為求在製作中獲得高淬火速率， $\beta$  淬火步驟可以進行於薄截面工件，在錠料與最終產品之間的中間製作階段。

對用於核設施之結構件之製作，經過  $\beta$  淬火之扁坯被熱軋於  $550$  至  $600^\circ \text{C}$  而成片狀。結構件是於隨後之冷軋步驟  $600^\circ \text{C}$  以下的中間退火而得最終構形。

對於燃料棒護套之製作，經過  $\beta$  淬火之坯件被加工而製成，供擠壓單壁護套，或供共擠壓使成多壁、加襯、或複合之護套。對於單壁護套之製作，經過  $\beta$  淬火之坯件被加熱至  $550$  至  $600^\circ \text{C}$  之間而擠壓成外徑大約為  $40$  至  $100$  毫米範圍之空心件。對於多壁護套、複合護套、或襯裡護套，內壁或襯裡材料之空心坯件被插入外壁材料之另一空心坯料中。此等空心坯料之一或兩者可以含有本發明合金所形成而經  $\beta$  淬火之坯件。兩個組合的空心坯件可用電子束焊焊接定位，然後加熱至  $550$  和  $600^\circ \text{C}$  之間而共擠壓使成具有外徑範圍為自  $40$  至  $100$  毫米之空心件。然後，將擠成之空心管或共擠成之複合或襯裡之空心管加熱數小時至大約  $590^\circ \text{C}$  或較低，隨所需沉澱物粒度而定，作適當之退火。空心管或共擠壓空心管隨後接受一系列循環變動之滾軋和退火步驟，在  $590^\circ \text{C}$  或較低溫度形成大約  $10$  毫米直徑之管件。在最後之滾軋循環之後，所成之管根據所需管之條件作  $600^\circ \text{C}$  或較低作最後的熱處理或退火，如庄力釋放、局部再結晶或再結晶等。

## 五、發明說明 ( 16 )

在上述本發明之若干具體例中，經過 $\beta$ 淬火之工件先在 $\alpha$ 相中以大約低於 $600^{\circ}\text{C}$ 之溫度接受熱作加工，隨後在進一步進行熱或冷作加工並作低於 $590^{\circ}\text{C}$ 中間退火之前，於低於 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度退火。熱作和退火在 $\alpha$ 相中進行而非在 $\alpha$ 和 $\beta$ 相中，提高 $\beta$ -鋁沉澱物之形成而免除 $\beta$ -鋁沉澱物之形成，否則其將形成於 $\alpha$ 和 $\beta$ 相中之溫度（即在大約 $610^{\circ}\text{C}$ 以上）。

在本發明另外之具體例中，經過 $\beta$ 淬火之坯件或扁坯隨後形成之結構件、反應爐元件或燃料棒護套，在其接受熱作和冷作加工並用中間退火之前，在 $\alpha$ 相中以大約低於 $590^{\circ}\text{C}$ 之溫度退火大約10小時。以如此在 $\beta$ 淬火操作之後將工件退火，得促進工件中之 $\beta$ -鋁沉澱物的形成。因為在 $\alpha$ 和 $\beta$ 相中之低溫區內退火或熱作加工， $\beta$ -鋁沉澱物之轉移成為 $\beta$ -鋁沉澱物十分緩慢，所以在 $590^{\circ}\text{C}$ 以下退火之後熱作加工可以進行於最高為 $650^{\circ}\text{C}$ 之溫度，不致形成 $\beta$ -鋁沉澱物，其將有損於如此所加工工件之腐蝕功能。若加熱至 $650^{\circ}\text{C}$ ，熱作加工將更容易進行。

本發明合金製成之護套或結構件也可以使對輻射所引起之成長增加抗力。根據本發明之另一觀點，在高於大約 $950^{\circ}\text{C}$ 之溫度作 $\beta$ 退火0.1至1小時，繼之以在空氣或水中以 $50\text{K}/\text{秒}$ 之控制速率淬火，可以用於產生具有隨機組織之材料，降低軸向的護套生長和燃料總成與反應爐心結構件的軸向成長，否則可能在高燃耗當中發生。 $\beta$

## 五、發明說明 (17)

退火可以在最後的冷作或滾軋步驟之前或之後執行；或在各中間冷作或滾軋步驟之間行之。如果 $\beta$ 退火在最後冷作步驟之後實施，可以繼之以低於 $600^{\circ}\text{C}$ 之溫度作 $\alpha$ 退火，以提供具有所需沉澱粒度之材料。

根據本發明加工和處理過之合金，其經改善之腐蝕功能，經以試樣曝於核能反應爐中做成試驗。如表1所示，在BWR中反應爐內腐蝕試驗，製自Zr-3w/o Nb-1w/o Sn合金之試樣，具有在晶粒間和晶粒內的均勻分佈之沉澱物，已證明在快速 $\beta$ 淬火之後，繼之以 $540^{\circ}\text{C}$ 熱處理16小時，獲得優越之腐蝕作用。在一BWR中經過2和5個循環之照射後，所得腐蝕重量維持低度，而未見有結節腐蝕。甚至試件曝於與英高合金(Incond1)718材料接觸，後者結節腐蝕通常比鋳合金片遠為嚴重（由於所謂陰影腐蝕），但仍維持低度腐蝕而且未見結節腐蝕。然而，Zr-3w/o Nb-1w/o Sn之試樣，經過加工和熱處理而在晶粒間和晶粒內具有不均勻分之 $\beta$ -銻沉澱物，證明有相當較高的重量增加，且有加重的結節腐蝕形成。

在許多用途之中，可望在合金材料中產生一種沉澱物粒度以調適對不同的高溫水性環境的耐蝕性。在壓水式反應爐中，其中冷媒/減速劑是一種無氧化學，核燃料棒護套，用於核總成之結構件，和反應爐心元件等通常用具有大粒沉澱物之合金材料製成。在一較佳具體例中，用於壓水式反應爐中，在核燃料棒護套、核燃料組合結構件、和反應爐心元件等之合金，其沉澱物粒度為自

## 五、發明說明(18)

50-150nm(微毫米),且較佳為100nm。在沸水反應爐中,冷媒減速劑環繞是一種富氧化學,核燃料棒護套、核燃料組合結構件、和反應爐心元件等,通常製自具有自20-90nm,且較佳為60nm之小沉澱粒子之合金材料。

雖然前述說明與圖式代表本發明之較佳具體例,其對熟諳此技術者將顯然易在不離本發明真正精神和範圍而作各種改變和變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

不

## 五、發明說明 ( 19 )

Zr-3 Nb-1 Sn合金試樣以2 和5  
循環曝於BWR 中之重量增加和結節腐蝕範圍  
不與英高錳合金接觸而曝露

	循環數	重量增加 (毫克/分米 <sup>2</sup> )	結節範圍 (百分比)
供應商供應	2	35	1
	5	111	5
650℃ 淬火； 540℃ 熱處理， 經16小時	2	21	0
	5	82	60
750℃ 淬火； 540℃ 熱處理， 經16小時	2	98	15
	5	148	100
β 淬火； 540℃ 熱處理， 經16小時	2	20	0
	5	35	0
β 淬火； 500℃ 熱處理， 經2 小時	2	46	20
	5	374	100
β 淬火； 580℃ 熱處理， 經2 小時	2	32	5
	5	28	7

與鉻錳鐵合金接觸而曝露

	循環數	重量增加 (毫克/分米 <sup>2</sup> )	結節範圍 (百分比)
供應商供應	2	91	--* *
	5	105	10
650℃ 淬火； 540℃ 熱處理， 經16小時	2	-481*	--
	5	---* *	15
750℃ 淬火； 540℃ 熱處理， 經16小時	2	563	--
	5	-460*	100
β 淬火； 540℃ 熱處理， 經16小時	2	32	-
	5	23	0
β 淬火； 500℃ 熱處理， 經2 小時	2	78	-
	5	301	100
β 淬火； 580℃ 熱處理， 經2 小時	2	40	-
	5	46	40

\* 固氧化物破開造成重量損減

\* \* 未觀察

四、中文發明摘要(發明之名稱：製造用於高燃耗核燃料棒及結構件之銻銱錫合金的方法)

一種製造核燃料棒護套的方法，包括以 $\beta$ 淬冷銻合金坯，其中主要含自0.5至3.25重量百分比之銱，由0.3至1.8重量百分比之錫，合金之餘量主要為核用料級之銻和偶存之雜質，以加熱至 $\beta$ 範圍內高於950℃之溫度並迅速淬冷燃件至一溫度，低於從 $\alpha$ 加 $\beta$ 轉庄 $\alpha$ 之轉移溫度，使成馬田放鐵結構；擠壓經過合金淬水之坯於低於600℃之溫度，使成空心件；加熱至最高為590℃之溫度使空心件退火；滾軋經退火之空心件；於最高590℃之溫度最後退火經滾軋和退火之空心件，形成核燃料棒護套，由合金構成，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之 $\beta$ 銱第二相沉澱物結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物。

英文發明摘要(發明之名稱：METHOD OF MANUFACTURING ZIRCONIUM NIOBIUM TIN ALLOYS FOR NUCLEAR FUEL RODS AND STRUCTURAL PARTS FOR HIGH BURNUP)

A process for fabricating nuclear fuel rod cladding tube comprising beta quenching a zirconium alloy billet consisting essentially of from 0.5 to 3.25 weight percent niobium from 0.3 to 1.8 weight percent tin, the balance of the alloy being essentially nuclear grade zirconium with incidental impurities by heating to a temperature in the beta range above 950°C and rapidly quenching the billet to a temperature below the  $\alpha$  plus  $\beta$  to  $\alpha$  transformation temperature to form a martensitic structure; extruding the beta-quenched billet at a temperature below 600°C to form a hollow; annealing the hollow by heating at a temperature up to 590°C; pilgering the annealed hollow; and final annealing the pilgered annealed hollow to a temperature up to 590°C to form the nuclear fuel rod cladding tube comprising the alloy having a microstructure of beta niobium second phase precipitates distributed uniformly intragranularly and intergranularly forming radiation resistant second phase precipitates in the alloy matrix.

## 六、申請專利範圍

第 87112623 號「製造用於高燃耗核燃料棒及結構件之鉛  
銻錫合金的方法」專利案 (89 年 12 月修正)

## 六申請專利範圍：

1. 一種用於製作由鉛合金構成之核燃料棒護套之方法，於  
鉛合金主要含 0.5 至 3.25 重量百分比之銻，0.3 至 1.8  
重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鉛  
和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  銻  
第二相沉澱物微結構，在合金基材中形成耐輻射之第  
二相沉澱物，此方法包括：

(a)  $\beta$  淬冷鉛合金坯，該銻坯主要含有 0.5 至 3.25  
重量百分比之銻，0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金  
之餘量主要為核用料級之鉛和偶存之雜質，在加熱至  
在  $\beta$  範圍內  $950^{\circ}\text{C}$  以上之溫度並迅速淬冷坯件至一溫度，  
低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  之轉移溫度，形成馬田散鐵結構；

(b) 在低於  $600^{\circ}\text{C}$  之溫度擠製經過  $\beta$  淬火之坯件使成  
空心件；

(c) 加熱高至  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度將空心件退火；

(d) 滾軋該經退火之空心件；並

(e) 將該經滾軋並退火之空心件於高至  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度  
作最後退火，使形成該由合金構成之核燃料棒護套，此  
護套合金基材中具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  銻  
第二相沉澱物微結構，因而在被高能量密度照射時，增  
加鉛合金對水性腐蝕的耐性。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 六、申請專利範圍

- 至  $\alpha$  之轉移溫度之溫度，坯件  $\beta$  淬冷至此溫度為低於  $250^{\circ}\text{C}$ ，其速率大於  $300\text{K}/\text{秒}$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中之合金主要另含最高為 0.015 重量百分比之矽，由 0.005 至 0.02 重量百分比之碳，和自 0.04 至 0.10 重量百分比之氧。
  4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該合金中之第二相  $\beta$ -鋯沉澱物具有 30nm 至 150nm 之平均直徑。
  5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中平均直徑為 20 至 90nm。
  6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中平均直徑為 60nm。
  7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中平均直徑為 50-150nm。
  8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中平均直徑為 80nm。
  9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中滾軋該空心件之步驟為多次的滾軋步驟，並另含在各該多次滾軋步驟之間，以加熱於最高為  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度，使空心件退火。
  10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，另含在最後退火步驟之前，於高於  $950^{\circ}\text{C}$  之溫度加熱並以大於  $300\text{K}/\text{秒}$  之速率淬冷至一溫度，低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  的轉移溫度。
  11. 一種作為在水反應爐中接受高能量密度之核燃料棒所用之核燃料棒護套，具有改良之耐腐蝕性，其由一種合金構成，主要含有自 0.5 至 3.25 重量百分比之鋯，自 0.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

覽

訂

線

## 六、申請專利範圍

至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之銦和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  銦第二相沉澱物之微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，因而在被高能量密度照射時，增加銦合金對水性腐蝕的耐性，該核燃料棒護套之製包含如下各步驟：

(a)  $\beta$  淬冷銦合金坯，其中主要含有自 0.5 至 3.25 重量百分比之銦，由 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之銦和偶存之雜質，在加熱至在  $\beta$  範圍內  $950^{\circ}\text{C}$  以上之溫度，並以大於  $300\text{K}/\text{秒}$  之速率淬冷坯件，低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  之轉移溫度，使形成一馬田散鐵結構；

(b) 在低於  $600^{\circ}\text{C}$  之溫度擠壓經過  $\beta$  淬火之坯件以可成空心件；

(c) 於高至  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度加熱空心件以退火；

(d) 滾軋該經退火之空心件；及

(e) 將該經滾軋並退火之空心件於最高為  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度最後退火，形成該由合金構成之核燃料棒護套，在合金基材中具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  銦第二相沉澱物微結構，因而在被高能量密度照射時，增加銦合金對水性腐蝕之耐性。

12. 如申請專利範圍第 11 項之核燃料棒護套，其中低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  之轉移溫度為坯件  $\beta$  淬冷之溫度，低於  $250^{\circ}\text{C}$ 。

## 六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第 11 項之核燃料棒護套，其中之合金主要另含最高為 0.015 重量百分比之矽，自 0.005 至 0.02 重量百分比之碳，和自 0.04 至 0.10 重量百分比之氧。
14. 如申請專利範圍第 11 項之核燃料棒護套，其中在該合金中之第二相  $\beta$ -鈮沉澱物具有 30nm 至 150nm 之平均直徑。
15. 如申請專利範圍第 14 項之核燃料棒護套，其中平均直徑為 20 至 90nm。
16. 如申請專利範圍第 15 項之核燃料棒護套，其中平均直徑為 60nm。
17. 如申請專利範圍第 11 項之核燃料棒護套，其中平均直徑為 50-150nm。
18. 如申請專利範圍第 17 項之核燃料棒護套，其中平均直徑為 80nm。
19. 如申請專利範圍第 11 項之核燃料棒護套，其中滾軋該空心件之步驟為多次的滾軋步驟，並在各該多次滾軋步驟之間，另含以加熱於最高為 590°C 之溫度，使空心件退火。
20. 一種製造鋳合金之方法，該合金中主要含 0.5 至 3.25 重量百分比之鈮，自 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，具有均勻分配於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鈮第二相沉澱物微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，包括：
  - (a) 加熱合金至  $\beta$  範圍內 950°C 之溫度，形成錫和鈮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

在  $\beta$  鋳中之固溶液，並以大於 300k/秒之速率淬冷合金至一溫度，低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  之轉移溫度，形成馬田散鐵結構；

(b) 至少有一步驟使經過  $\beta$  淬火之合金在  $\alpha$  區內低於 590°C 之溫度退火，形成該  $\beta$  鋳沉澱物。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中加熱步驟為達 1000°C  $\pm$  20°C 而歷經自 20 至 120 分鐘之時間期限。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中低於從  $\alpha$  加熱  $\beta$  轉至  $\alpha$  轉移溫度之溫度為低於 250°C。
23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中至少一退火步驟發生於 540°C 和 560°C 之間，至少歷經 10 小時。
24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中之至少一退火步驟為在 540°C 和 560°C 之間之多次熱處理步驟，且多次熱處理步驟之時間合計至少 10 小時。
25. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中合金主要另含最高 0.015% 之矽，0.005 至 0.02 重量百分比之碳，和 0.04 至 0.10 重量百分比之氧。
26. 一種製造用於核燃料組合或反應爐心之結構件之方法，結構件由鋳合金構成，主要含有 0.5 至 3.25 重量百分比之鋳，由 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鋳第二相沉澱物微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，所含步驟為：

(a) 熔融鋳、鋳和錫以形成鋳合金錠；

## 六、申請專利範圍

(b) 於  $\beta$  相內在  $950^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$  間之溫度鍛造合金錠，歷經 0.1 至 1 小時使成扁坯；

(c) 以加熱於扁坯至  $1000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$  之溫度，歷經 20 至 120 分鐘，以 300K/秒之速率驟冷至低於  $250^{\circ}\text{C}$  而作  $\beta$  淬火；

(d) 於  $600^{\circ}\text{C}$  熱軋經過  $\beta$  淬火之扁坯；

(e) 冷軋經過熱軋之扁坯；

(f) 在低於  $590^{\circ}\text{C}$  退火。

27. 一種製造由鋳合金構成之核燃料棒護套之方法，鋳合金主要含 0.5 至 3.25 重量百分比之鈮，自 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鈮第二相沉澱物微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，該方法包含：

(a)  $\beta$  淬冷鋳合金坯，其中主要含有自 0.5 至 3.25 重量百分比之鈮，由 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，以加熱至在  $\beta$  範圍內為  $950^{\circ}\text{C}$  以上之溫度，並迅速淬冷坯件至一溫度，低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  之轉移溫度，形成馬田散鐵結構；

(b) 加熱至最高為  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度使經  $\beta$  淬火之坯件退火；

(c) 在低於  $600^{\circ}\text{C}$  之溫度擠壓已退火之坯件使成空心件；

## 六、申請專利範圍

(d) 滾軋該經退火之空心件；及

(e) 將該經滾軋並退火之空心件於最高為 590°C 之溫度最後退火，使形成由合金構成之核燃料棒護套，在合金基材中具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鈮第二相沉澱物微結構，因而在高能量密度照射時，增加鋳合金對水性腐蝕之耐性。

28. 一種核燃料棒護套，用於在水反應爐中接受高能量密度之核燃料棒，具有改良之耐腐蝕性，其包括一種合金，主要含有自 0.5 至 3.25 重量百分比之鈮，自 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鈮第二相沉澱物之微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，因而在被高能量密度照射時，增加鋳合金對水性腐蝕的耐性，該核燃料棒護套之製造包含如下各步驟：

(a)  $\beta$  淬冷鋳合金坯，其中主要含有自 0.5 至 3.25 重量百分比之鈮，由 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，在加熱至在  $\beta$  範圍內 950°C 以上之溫度，並在大於 300K/秒之速率淬冷坯件至一溫度，低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  之轉移溫度，以形成一馬田散鐵結構；

(b) 加熱於最高為 590°C 之溫度使經過  $\beta$  淬火之坯件退火；

(c) 在低於 600°C 之溫度擠壓經退火之坯件以形成空

## 六、申請專利範圍

心件；

(d) 滾軋該經退火之空心件；及

(e) 將該經滾軋並退火之空心件於最高為 590°C 之溫度最後退火，使形成由合金構成之核燃料棒護套，在合金基材中具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鈮第二相沉澱物微結構，因而在高能量密度照射時，增加鋳合金對水性腐蝕之耐性。

29. 一種製造用於核燃料組合或反應爐心之結構件之方法，結構件由鋳合金構成，主要含有 0.5 至 3.25 重量百分比之鈮，由 0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鋳和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鈮第二相沉澱物之微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，此方法包括各步驟為：

(a) 熔融鋳、鈮和錫使形成鋳合金錠；

(b) 在 950°C-1000°C 間之溫度於  $\beta$  相內約經 0.1 至 1 小時熱壞錠件使成扁坯；

(c) 加熱於扁坯至 1000°C  $\pm$  20°C 之溫度，歷經 20 至 120 分鐘，並以 300K/秒之速率驟冷至低於 250°C 之溫度而作  $\beta$  淬火；

(d) 在低於 590°C 將軋經過  $\beta$  淬火之扁坯退火；

(e) 冷軋經熱軋之扁坯；

(f) 在低於 650°C 熱軋經退火之扁坯。

30. 一種鋳合金，使用於遭受到水反應器之高通量之水溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 六、申請專利範圍

環境中且具有改善腐蝕抗性，該合金主要含 0.5 至 3.25 重量百分比之鈮，0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之銦和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  鈮第二相沉澱物微結構，在合金基材中形成耐輻射之第二相沉澱物，而於銦合金接受高燃耗輻射照射時產生對水溶液腐蝕之增高的抗蝕性。

31 如申請專利範圍第 30 項之合金，另實質上含有上限 0.015 重量百分比的矽、0.005 至 0.02 重量百分比的碳以及從 0.04 至 0.10 重量百分比的氧。

32 如申請專利範圍第 30 項之合金，其中在該合金中之  $\beta$  相鈮第二相沈澱物具有從 30 至 150nm 的平均直徑。

33 如申請專利範圍第 32 項之合金，其中平均直徑係 20 至 90nm。

34 如申請專利範圍第 33 項之合金，其中平均直徑為 60nm。

35 如申請專利範圍第 32 項之合金，其中平均直徑為 50-150nm。

36 如申請專利範圍第 35 項之合金，其中平均直徑為 80nm。

37 如申請專利範圍第 30 項之合金，其中錫的量為 1.2 至 1.7 重量百分比。

38 如申請專利範圍第 37 項之合金，另又實質上含有高至 0.015 重量百分比的矽、0.005 至 0.02 重量百分比的碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

六、申請專利範圍

以及 0.04 至 0.1 重量百分比的氧。

39 一種抗腐蝕性核反應器元件，其包括由 0.5 至 0.35 重量百分比的鈮、0.3 至 1.8 重量百分比的錫、0.003 至 0.015 重量百分比的矽、0.005 至 0.02 重量百分比的碳、以及 0.04 至 0.10 重量百分比的氧所組成的合金，該合金的平衡相必須為具有偶存雜質的核子級鈳並為具有  $\beta$  相鈮第二相沈澱物在晶粒內及晶粒間均勻地分佈之微結構，以形成抗輻射性第二相沈澱物於合金基地中，而於鈳合金接受高通量輻射照射時產生對水溶液腐蝕之增高的抗蝕性，以及其中在該合金內的第二相  $\beta$  相鈮沈澱物具有 30 至 150nm 的平均直徑。

40 一種核反應器燃料總成用構件，其包括由 0.5 至 0.35 重量百分比的鈮、0.3 至 1.8 重量百分比的錫所組成的鈳合金，該合金的平衡相必須為具有偶存雜質的核子級鈳並為具有  $\beta$  相鈮第二相沈澱物在晶粒內及晶粒間均勻地分佈之微結構，以形成抗輻射性第二相析出物於合金基地中，而於鈳合金接受高通量輻射照射時產生對溶液腐蝕之增高的抗蝕性。

41 如申請專利範圍第 40 項之構件，其中該合金另外實質含有 0.003 至 0.015 重量百分比的矽、0.005 至 0.02 重量百分比的碳，以及 0.04 至 0.10 重量百分比的氧，且其中在該合金內的第二相  $\beta$  相鈮沈澱物具有 30 至 150nm 的平均直徑。

42 一種核反應器燃料棒用燃料棒護套，其包括有由 0.5 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

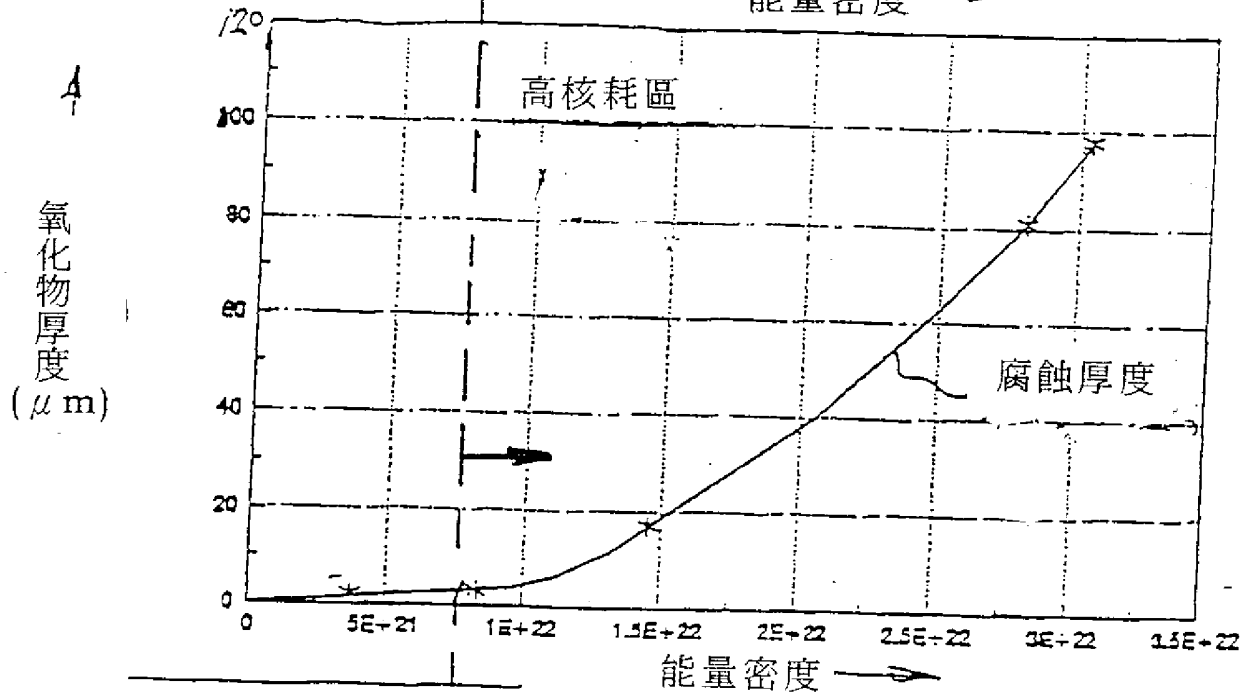
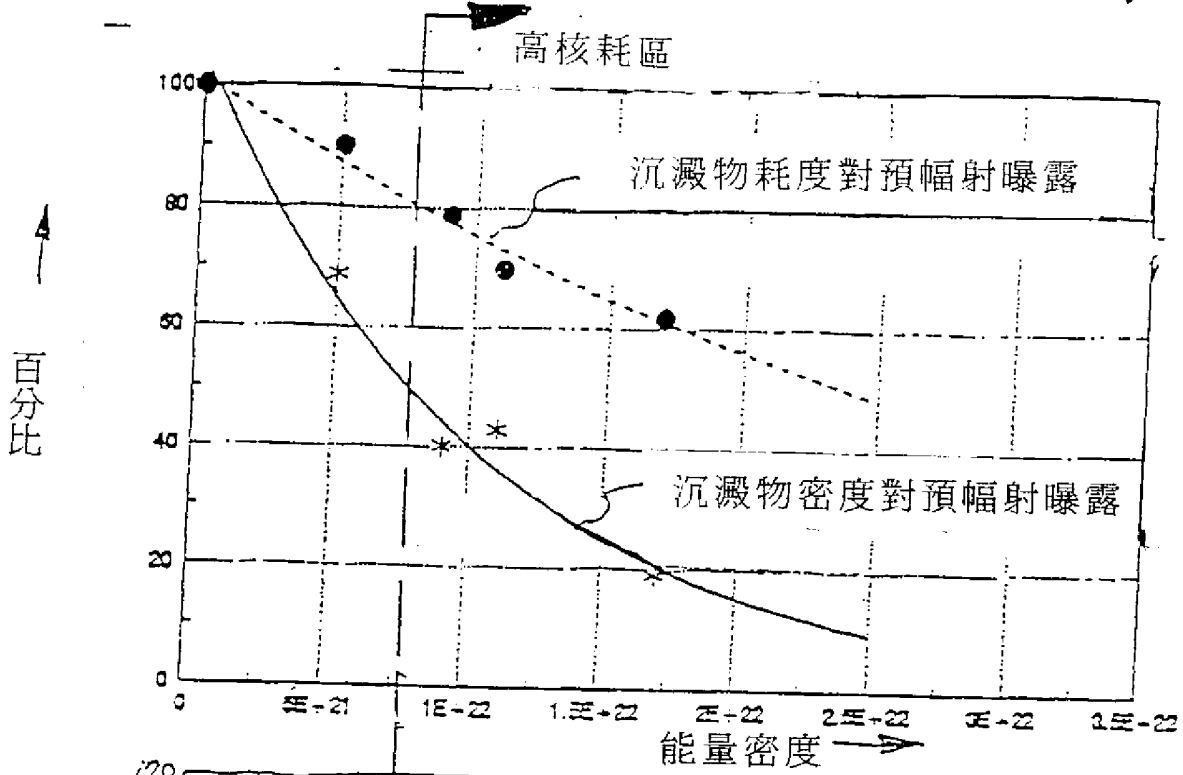
0.35 重量百分比的銱、0.3 至 1.8 重量百分比的錫所組成的鋳合金，該合金的平衡相必須為具有偶存雜質的核子級鋳並為具有 $\beta$ 相銱第二相沈澱物在晶粒內及晶粒間均勻地分佈之微結構，以形成抗輻射性第二相沈澱物於合金基地中，而於鋳合金接受高通量輻射照射時產生對水溶液腐蝕之增高的抗蝕性。

43如申請專利範圍第 42 項之核燃料棒護套，其中該合金實質另由 0.003 至 0.015 重量百分比的矽、0.005 至 0.02 重量百分比的碳，以及 0.04 至 0.10 重量百分比的氧所組成。

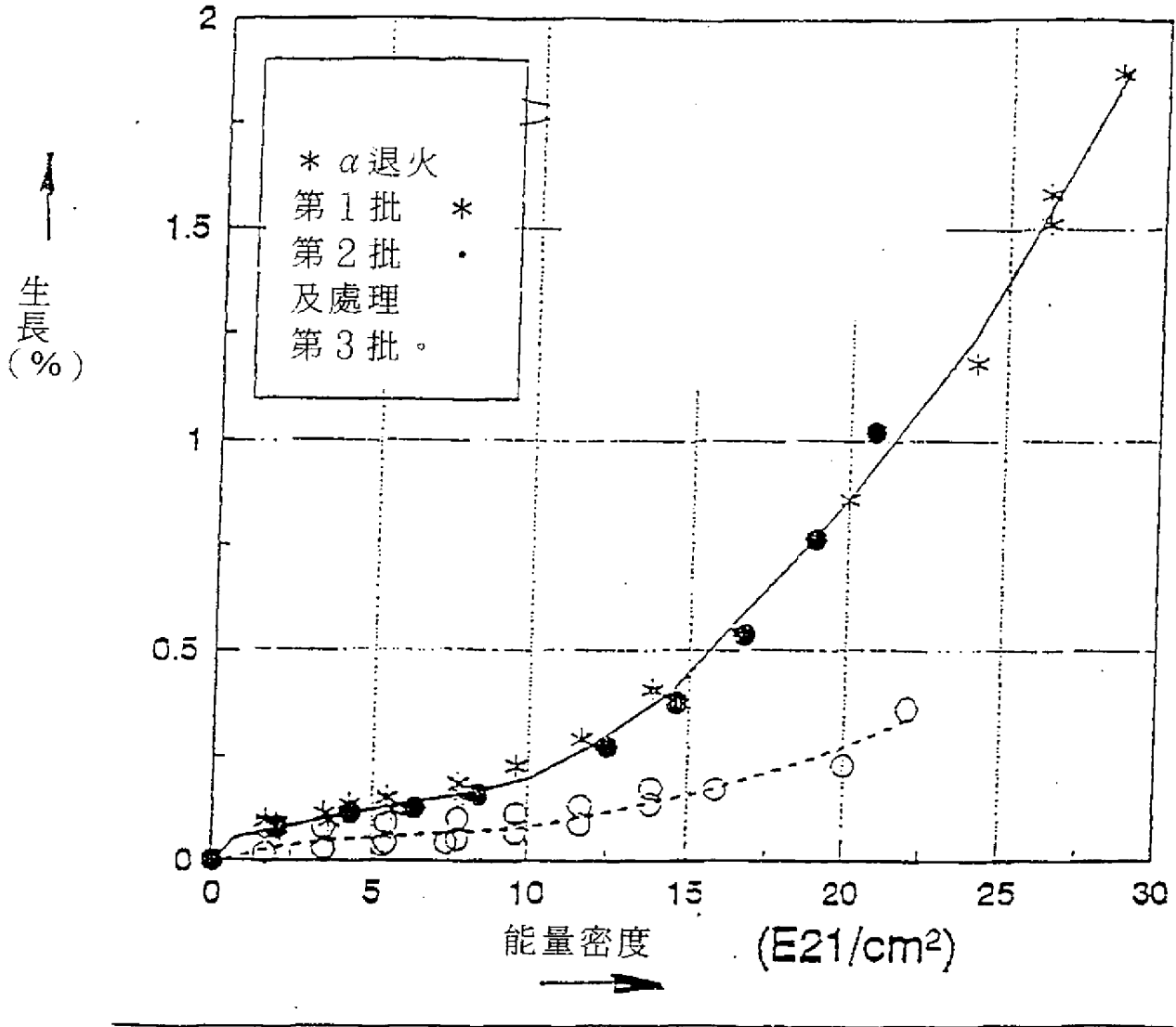
44如申請專利範圍第 43 項之核燃料棒護套，其中在該合金內的沈澱物具有 30 至 150nm 的平均直徑。

(請先閱讀背面的注意事項再填寫本頁)

訂  
線



在反應爐中(PWR在300°C之水化學)之腐蝕和沉澱物之溶解



Zircaloy 製成之護套因照射所引起之生長

第 3 圖

## 六、申請專利範圍

第 87112623 號「製造用於高燃耗核燃料棒及結構件之鉛  
銻錫合金的方法」專利案 (89 年 12 月修正)

## 六申請專利範圍：

1. 一種用於製作由鉛合金構成之核燃料棒護套之方法，於  
鉛合金主要含 0.5 至 3.25 重量百分比之銻，0.3 至 1.8  
重量百分比之錫，該合金之餘量主要為核用料級之鉛  
和偶存之雜質，具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  銻  
第二相沉澱物微結構，在合金基材中形成耐輻射之第  
二相沉澱物，此方法包括：

(a)  $\beta$  淬冷鉛合金坯，該銻坯主要含有 0.5 至 3.25  
重量百分比之銻，0.3 至 1.8 重量百分比之錫，該合金  
之餘量主要為核用料級之鉛和偶存之雜質，在加熱至  
在  $\beta$  範圍內  $950^{\circ}\text{C}$  以上之溫度並迅速淬冷坯件至一溫度，  
低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉至  $\alpha$  之轉移溫度，形成馬田散鐵結構；

(b) 在低於  $600^{\circ}\text{C}$  之溫度擠製經過  $\beta$  淬火之坯件使成  
空心件；

(c) 加熱高至  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度將空心件退火；

(d) 滾軋該經退火之空心件；並

(e) 將該經滾軋並退火之空心件於高至  $590^{\circ}\text{C}$  之溫度  
作最後退火，使形成該由合金構成之核燃料棒護套，此  
護套合金基材中具有均勻分佈於晶粒內和晶粒間之  $\beta$  銻  
第二相沉澱物微結構，因而在被高能量密度照射時，增  
加鉛合金對水性腐蝕的耐性。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中低於從  $\alpha$  加  $\beta$  轉