公告本

申請日期	88. 4. 28
案號	88104880
類別	G21C 13/032, 21/00

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

440875

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	用於核子燃燒總成之管及此管的製備方法
	英文	
二、發明創作人	姓名	1 馬登 傑保羅 2 薩那瓦 傑 3 查快特 但以理
	國籍	法國
	住、居所	1 法國，卡魯依 69300，安德瑞拉薩那路 27A 2 法國，賽伯拉瓦拉 44250，帕那，八提路 11 3 法國，烏吉英 73400，烏吉英研究中心
三、申請人	姓名（名稱）	1 浮拉馬托馬公司 2 核心材料公司
	國籍	法國
	住、居所（事務所）	1 法國,庫爾巴瓦 92400,圓屋頂廣場 1,浮拉馬托馬大樓 2 法國，維理茲維拉可波里 78140，保祿都提爾路 2
	代表人姓名	1 A. 查瑞頓 2 傑克斯 多德勒

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

440875

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6
大　　類：	B6
IPC分類：	

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，☑有　□無主張優先權

法國　　1998/03/31　FR 98 03970

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

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ / ）

本發明是有關於以氧化鋯合金所製造之管。此管用來形成一根導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩的外在或全部的部分。本發明有一項特別重要的應用，雖說不是一項獨有的應用，但製造之管罩爲針對那些用於輕水反應器的像鉛筆狀的核燃料之管罩，尤其是壓力下的水，由於鋰含量大且/或沸騰的危險，腐蝕的危險性皆提高。

曾經提出（FR A-2 729 000 或 EP 720 177）一種管的製造方法，它能夠抵抗腐蝕且耐得住液體長時間在管子中流動。它主要是氧化鋯合金的錠金屬，其成分包括 50 至 250ppm 鐵，0.8 至 1.3 重量%鈮，少於 1600ppm 氧，至多 200ppm 碳，和少於 120ppm 矽。

本發明的目的是提供一種管之製造方法，其更能抵抗腐蝕，且其中的成分實質上在製造的過程中不會過度地阻礙延壓的步驟。

因此，本發明提供一種管之製造方法如下：

-形成一氧化鋯合金桿，除了一些不可必免的雜質，包含總重的 0.03 至 0.25%鐵，與至少一部分的鉻及釩，0.8 至 1.3%的鈮，少於 2000ppm 的錫，500 至 2000ppm 氧，少於 100ppm 碳，5 至 35ppm 硫，少於 50ppm 矽，而鐵含量與鉻釩的含量的比率介於 0.5/1 與 30 之間，

-加熱至 1000 與 1200℃之間後，將桿浸入水中，

-溫度達到 600 與 800℃之間後，拉長粗坯，

-用溫度介於 560 與 620℃之間的熱處理，冷延壓至少四次之後，上述的粗坯形成一根管子且，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（２）

-進行最後的介於 560 與 620℃之間的熱處理，全部的熱處理都在靜止或真空下進行，

最後的熱處理讓管再度呈現凝結的狀態，而不用改變相位的狀態。

特別是介於 1000 與 1600ppm 之間的氧含量較佳。它能在融流之前，經由鋯石有節制的添加而得到調整。

最常見的是，使用不含釩的合金。然而，釩可取代部分的鉻或甚至提高 Fe/Cr 的比率。

本發明亦提供一根像鉛筆狀的核燃料之管罩或一根導管材料用氧化鋯合金爲主以集中核燃料，其中包含總重的 0.03 至 0.25%鐵，與至少另一部分的鉻及釩，0.8 至 1.3%鈮，少於 2000ppm 錫，500 至 2000ppm 氧，少於 100ppm 碳，5 至 35ppm 硫，少於 50ppm 矽，在再度凝結的狀態下，其中鐵佔絕大部分，至少在 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 或 $Zr(Nb,Fe,V)_2$ 的形式下。

含量超過 75ppm 鐵與含量超過 5ppm 鉻與/或釩，在大約 1%Nb 的合金之中，能使鐵含量不超過 0.20%，且產生 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 或 $Zr(Nb,Fe,V)_2$ 的金屬化合物。爲了組成此類混合物，只要含量超過 5ppm 鉻就存在。金屬化合物的存在降低 β 相位鈮的沉澱，且同樣降低固溶體鈮的含量。

上述構成 Laves 相位的金屬化合物以極細的狀態沉澱，大小介於 100 與 200 微米之間。它們取代鈮 β 相位的沉澱。它們大大地改善鋰介質的耐久度，而不會明顯地影響抵抗 400℃相同的侵蝕，此爲反應器中支配的代表性抗

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（3）

力。

雖然以鋰介質侵蝕的耐久度來含量提高仍有益處，最好還是不要超過總含量 2500ppm 的 Fe+(Cr 且/或 V)（也就是說重量的 0.25%)。原因是除了 Laves 相位外，$(Zr,Nb)_4Fe_2$ 沉澱的直徑可達 1μm，且此種沉澱以壓延的角度來看是有害的。0.20%的最大含量構成一個介於鋰介質與壓延之間接近妥協的最佳狀態。

在 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 的沉澱中，鉻的存在對 400℃的侵蝕並無顯著的影響，甚至 Fe/Cr 的關係比率接近 30 也是一樣，因爲簡單地說有鉻代替鐵，在金屬沉澱中，漸漸地提高鉻的含量。我們能限制鐵的含量在 0.20%內，以避免多餘的鐵在 $(Zr,Nb)_4Fe_2$ 的相位方面產生含量太高的情形。當 Fe/(Cr+V) 的關係比率超過 0.5 且 Fe+Cr+V 的總合至少有 0.03%時，就可產生 400℃的侵蝕之改善的耐久度。

下列的表 I 呈現 1% 鈮的氧化鋯合金樣本的侵蝕狀態，在不同的鐵含量下的作用：

表 I

Fe (ppm_	質量的增益(mg/dm^2)	
	70 ppm 鋰的鋰水	蒸汽相位
	360℃ - 28 天（預先拍攝）	400℃ - 262 天
120	2070	240
1480	1670	250
2920	315	240
4300	25	270

對所有的樣品來說，C，Si，S，O_2 及 Sn 的含量顯然

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A1 規格(210×297 公釐)
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

五、發明說明（4）

是相同的，且低於前面所提供的最大質；對錫來說，這些含量也低於 300ppm。

預先拍攝是由一項用來促進侵蝕測試之選擇性與反應的操作。此項操作能迅速確定侵蝕狀態下添加物的作用。

樣品是由熱治金操作所製作的，此操作類似先前所提的操作，也就是說同時溫度不超過 620℃。

在沉澱物中 Fe/Cr 關係比率的影響如圖表 2 所示，在 400℃蒸汽中，持續 200 天之後，它提供了合金樣品的重量的呈現。我們發現到依據 Fe/Cr 的關係，變化相對地變弱。

表 II

在沉澱物中的 Fe/Cr	重量的呈現 Mg/dm^2
0.5	100
1	110
2	120
5	110
30	100

一些補充的分析試驗皆指出由釩代替鉻也可得到類似的結果。鉻與釩的含量非常的少，爲了不在治金處理及特別是在壓延期間，引起一些困難的麻煩。

此時，在壓力下的水之反應器的水的鋰含量不少超過幾個 ppm。如此一來，錫含量最好維持在少於 300ppm。含量提高不利於同樣的侵蝕之耐久度，此在接近 415℃的水蒸汽中。（那麼在 500℃蒸汽中，在小結節上的侵蝕之效果就

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210×297 公釐）

五、發明說明（ 6 ）

無關緊要了）。

相反地，錫的添加含量介於 300 與 2000ppm 之間，尤其是介於 1000 與 1500ppm 之間，以明顯地減低鋰含量升高之水性介質的侵蝕，針對今日而言是爲配合新的反應器的管道。超過 1500ppm，鋰介質的耐久度絲毫沒有增加錫的含量，以致於錫的值少有超過 1500ppm 的。上述的效果如表 III：

表 III － 壓力鍋的侵蝕

質量的增益（mg/dm^2）

錫含量%	500℃的蒸汽一天	415℃的蒸汽105天	預先加熱成蒸汽，360℃，28天後，在水中70ppm的鋰的質量的增量
0.00	37	135	2560
0.05	43	141	2270
0.10	43	155	1200
0.15	42	165	580
0.25	44	173	280

表 III 的分析試驗爲了找出錫的影響，皆被置於 1%Nb 的合金之中，鐵，鉻，釩只有在不純的情形下才存在。這些分析表現出在鋰介質方面，錫意外的效果，且這在蒸汽相位的侵蝕上不會有嚴重的損壞。

（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
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（6）

對所有的樣品來說，C，Si，S，O2 及 Sn 的含量皆明顯地相同，且低於前面所提供的最大值。

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者爲準。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

四、中文發明摘要（發明之名稱：　用於核子燃燒總成之管及此管的製備方法　）

本發明揭露一根導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩，形成一支氧化鋯合金所製的桿，同樣包含總重的 0.03 至 0.25%鐵，與至少一部分的鉻及釩，0.8 至 1.3%鈮、少於 2000ppm 錫，500 至 2000ppm 氧，少於 100ppm 碳，5 至 35ppm 硫，少於 50ppm 矽，其中鐵含量與鉻釩的含量的比率介於 0.5/1 至 30 之間。加熱至 1000 與 1200℃之間後，桿浸入水中。溫度達到 600 與 800℃之間後，拉長粗坯。用溫度介於 560 與 620℃之間的熱處理，冷延壓至少四次之後，粗坯形成一根管子且，然後在靜止或真空下，進行最後介於 560 與 620℃之間的熱處理。

英文發明摘要（發明之名稱：　）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

六、申請專利範圍

1.一種管的製造方法,用來組成一根導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩的外在或全部的部分,以集中核燃料,特徵是組成一支氧化鋯合金所製的桿,其包含總重的 0.03 至 0.25%鐵,與至少一部分的鉻及釩,0.8 至 1.3%鈮, 少於 2000ppm 錫,500 至 2000ppm 氧, 少於 100ppm 碳,5 至 35ppm 硫,少於 50ppm 的矽;

-加熱至 1000 與 1200℃之間後,將桿浸入水中;

-溫度達到 600 與 800℃之間後,拉長粗坯;

-用溫度介於 560 與 620℃之間的熱處理,冷壓延至少四次之後,上述的粗坯形成一根管子;以及

-進行最後的介於 560 與 620℃之間的熱處理,全部的熱處理都在靜止或真空下進行。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法,其特徵在於合金最多包含 0.20%鐵。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法,製作的特徵是 Fe/(Cr+V)的重量關係比率是介於 0.5 與 30 之間。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法,製作的特徵是 Fe/(Cr+V)的重量關係比率至少是 0.5,且 Fe+Cr+V 的含量至少是 0.03%。

5.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之製造方法,其特徵在於氧含量介於 1000 與 1600ppm 之間。

6.一種導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩,以集中核燃料,以氧化鋯合金爲主,包含總重的 0.03 至 0.25%鐵,與至少一部分鉻及釩,0.8 至 1.3%鈮, 少於 2000ppm 錫,500 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
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)

六、申請專利範圍

2000ppm 氧，少於 100ppm 碳，5 至 35ppm 硫，少於 50ppm 矽；在再度凝結的狀態下，其中鐵佔大部分，至少爲 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 或 $Zr(Nb,Fe,V)_2$ 的形式下，且其中金屬化合物的大小不超過 200nm。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩，特徵是氧含量介於 1000 與 1600ppm 之間。

8.如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩，特徵是錫含量低於 300ppm。

9.如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩，特徵是錫含量介於 300 與 1500ppm 之間。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A1 規格（210×297 公釐）

五、發明說明（ 6 ）

無關緊要了）。

相反地，錫的添加含量介於 300 與 2000ppm 之間，尤其是介於 1000 與 1500ppm 之間，以明顯地減低鋰含量升高之水性介質的侵蝕，針對今日而言是爲配合新的反應器的管道。超過 1500ppm，鋰介質的耐久度絲毫沒有增加錫的含量，以致於錫的值少有超過 1500ppm 的。上述的效果如表 III：

表 III － 壓力鍋的侵蝕

質量的增益（mg/dm^2）

錫含量%	500℃的蒸汽一天	415℃的蒸汽105天	預先加熱成蒸汽，360℃，28天後，在水中70ppm的鋰的質量的增量
0.00	37	135	2560
0.05	43	141	2270
0.10	43	155	1200
0.15	42	165	580
0.25	44	173	280

表 III 的分析試驗爲了找出錫的影響，皆被置於 1%Nb 的合金之中，鐵，鉻，釩只有在不純的情形下才存在。這些分析表現出在鋰介質方面，錫意外的效果，且這在蒸汽相位的侵蝕上不會有嚴重的損壞。

（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
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

六、申請專利範圍

1.一種管的製造方法,用來組成一根導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩的外在或全部的部分,以集中核燃料,特徵是組成一支氧化鋯合金所製的桿,其包含總重的 0.03 至 0.25%鐵,與至少一部分的鉻及釩,0.8 至 1.3%鈮, 少於 2000ppm 錫,500 至 2000ppm 氧, 少於 100ppm 碳,5 至 35ppm 硫,少於 50ppm 的矽;

-加熱至 1000 與 1200℃之間後,將桿浸入水中;

-溫度達到 600 與 800℃之間後,拉長粗坯;

-用溫度介於 560 與 620℃之間的熱處理,冷壓延至少四次之後,上述的粗坯形成一根管子;以及

-進行最後的介於 560 與 620℃之間的熱處理,全部的熱處理都在靜止或真空下進行。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法,其特徵在於合金最多包含 0.20%鐵。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法,製作的特徵是 Fe/(Cr+V)的重量關係比率是介於 0.5 與 30 之間。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之製造方法,製作的特徵是 Fe/(Cr+V)的重量關係比率至少是 0.5,且 Fe+Cr+V 的含量至少是 0.03%。

5.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之製造方法,其特徵在於氧含量介於 1000 與 1600ppm 之間。

6.一種導管或像鉛筆狀的核燃料之管罩,以集中核燃料,以氧化鋯合金爲主,包含總重的 0.03 至 0.25%鐵,與至少一部分鉻及釩,0.8 至 1.3%鈮, 少於 2000ppm 錫,500 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
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)