

申請日期：~~87.5.4~~

案號：87119735

類別：

G01C 1/08, 1/12

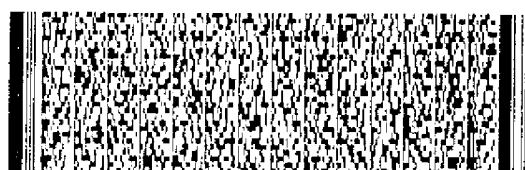
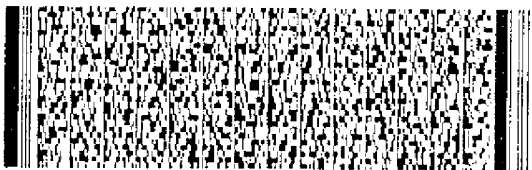
(以上各欄由本局填註)

417112

公告本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	用以調控塗敷於金屬氧化物表面之金屬量以減少腐蝕及應力腐蝕龜裂之以溫度為基準之方法
	英文	TEMPERATURE-BASED METHOD FOR CONTROLLING THE AMOUNT OF METAL APPLIED TO METAL OXIDE SURFACES TO REDUCE CORROSION AND STRESS CORROSION CRACKING
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 杉森 海堤瑞契 2. 羅勃 詹姆斯 洛 3. 大街 菲利浦 希渥斯 4. 湯瑪斯 龐派利歐 戴茲
	姓名 (英文)	1. SAMSON HETTIARACHCHI 2. ROBERT JAMES LAW 3. DAVID PHILLIP SIEGWARTH 4. THOMAS POMPILIO DIAZ
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國加州曼洛公園市羅瑞街19號 2. 美國加州利摩市赫爾辛基大道1925號 3. 美國加州聖荷西市弗瑞斯林街4071號 4. 美國加州聖馬汀市東聖馬汀街1770號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商奇異電器公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. GENERAL ELECTRIC COMPANY
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國紐約州司安納他地市河道路1號
	代表人 姓名 (中文)	1. 傑·L·喬斯更
	代表人 姓名 (英文)	1. JAY L. CHASKIN



417112

申請日期：

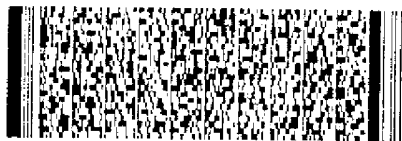
案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 羅勃 李 科文 二世
	姓 名 (英文)	5. ROBERT LEE COWAN II
	國 籍	5. 美國
	住、居所	5. 美國加州利摩市聖查爾斯區2273號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1997/11/28 60/066,992

有

美國 US

1998/11/20 1585-172

有

本案優先權之主張應不予受理

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明範疇

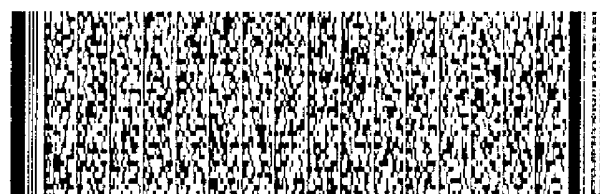
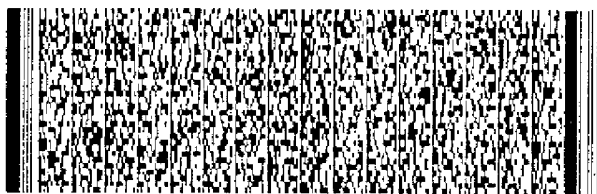
此發明廣言之係關於降低曝露至高溫水下之元件腐蝕電位。更特定而言，此發明係關於以溫度為基準之方法，用以調控沉積在沸水反應器及其組成中之貴金屬量，以在元件表面上提供經選擇之金屬物種負荷。

發明背景

核子反應器乃用於中央發電站、研究及推進力。反應器壓力艙含反應器冷卻劑，也就是水，其將熱自核子核心移除。個別的管路迴路係將經過加熱的水或蒸氣攜至蒸汽鍋爐或渦輪機並將循環水或給水攜回艙中。反應器壓力艙所用的操作壓力及溫度對沸水反應器(BWR)約7 MPa及288 °C，而對加壓式水反應器(PWR)約15 MPa及320 °C。用於BWRs及PWRs兩者的材料必需忍受不同的負荷、環境及輻射條件。

有些材料係曝露至高溫的水之下，包括碳鋼、合金鋼、不鏽鋼、鎳基、鈷基及鉍基合金。雖然在水反應器中使用上對此等材料小心的選擇和處理，腐蝕仍發生於曝露至高溫水下的材料中。諸此腐蝕係造成各樣的問題，例如，應力腐蝕龜裂、間隙腐蝕、沖蝕腐蝕、釋壓閥之黏附及伽瑪輻射-放射性鈷-60同位素堆積。

應力腐蝕龜裂(SCC)為發生在反應器元件中之已知現象，諸如曝露至高溫水下的構件、管路、接線柱及焊接物。如本文中所使用，SCC係指藉由靜或動態拉伸應力傳播的龜裂與龜裂尖端處之腐蝕互相結合。反應器元件乃受



五、發明說明 (2)

到各式的應力，例如與熱膨脹差異、用於容納反應器冷卻水所需之操作壓力、及諸如來自焊接、冷作及其它非對稱性金屬處理之殘留應力之其它來源有關。此外，水化學、焊接、熱處理、及輻射係能增加元件中金屬對SCC的敏感性。

SCC被熟知當氧存於反應器水中約5 ppb或更高之濃度時發生在高溫之下。SCC於高輻射通量中係進一步地增加，其中諸如氧、過氧化氫及短壽命游離基的氧化物種乃藉由反應器水的輻射分解產生。諸此氧化物種乃增加金屬之電化學腐蝕電位(ECP)。電化學腐蝕係由金屬表面上由陽極至陰極區的電子流所造成。ECP為腐蝕現象發生時熱力學趨勢的測量，並是決定例如SCC、腐蝕疲勞、腐蝕膜變厚、及一般性腐蝕速率中的基本參數。

於BWR中，反應器核心中主要水冷卻劑之輻射分解係造成少部分的水淨分解成化學產物 H_2 、 H_2O_2 、 O_2 並且氧化及還原游離基。對穩定態操作條件而言， O_2 、 H_2O_2 、及 H_2 之平衡濃度於二次循環的水及至渦輪的蒸氣中被建立起。此 O_2 、 H_2O_2 、及 H_2 之濃度為氧化性的並造成能使構中致敏性材料晶間應力腐蝕龜裂(IGSCC)的條件。用於減輕致敏性材料之IGSCC的一個方法為應用氫水化學(HWC)，其中BWR環境之氧化特性乃被修正至較具還原性的條件。此效應係藉由將氫氣添加至反應器給水來達成。當氫到達反應艙時，其和輻射分解形成之氧化性物種反應以將水進行轉化，因此降低了金屬表面附近溶解在水中之氧化性物種的濃度。此

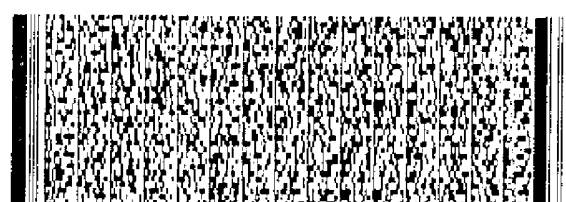
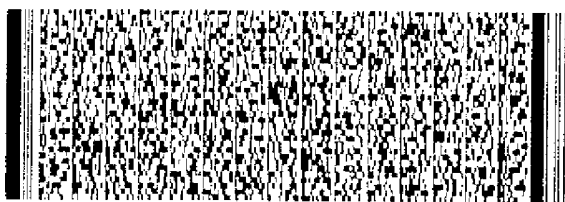
五、發明說明 (3)

等復合反應速率乃視區部性輻射區、水流速率及其它變數而定。

注入的氫乃降低水中氧化性物種的水平，諸如溶解的氧，而結果降低水中金屬之ECP。然而，諸如水流速率及曝露至中子或伽瑪輻射時間或強度之變動因素，係造成在不同的反應器中有不同水平的氧化性物種產生。因此，已經要求改變氫量以降低氧化性物種之水平，以足能於高溫的水中將ECP維持在保護抵抗IGSCC所需之臨界電位以下。如本文中所使用，"臨界電位"專有名詞，係指以標準氫電極(SHE)標度為基準於約-0.230至-0.300伏特值範圍或以下之腐蝕電位。IGSCC乃在系統中以加速率進行，其中ECP在臨界電位以上，而在其中ECP低於臨界電位的系統中實質上較低或零速率。含諸如氧之氧化性物種的水，係增加曝露至高於臨界電位之水之金屬ECP，其中具有少或無氧化性物種存在的水造成ECP低於臨界電位。

與含有氧化性物種之反應器水接觸之不鏽鋼腐蝕速率，可藉由將氫注入水中降低而低於臨界電位，故所被溶解的氫濃度約50至100 ppb或更多。對足夠的給水氫添加速率而言，抑制IGSCC所需條件可建立在反應器之特定位置中。反應器系統中的不同位置乃需要不同的氫添加水平。欲在反應器核心之高輻射通量內降低ECP，或當有例如二價銅離子之氧化性陽離子雜質存在時，乃需要更高的氫注入水平。

已示出用於BWRs之304型不鏽鋼(成份以重量%，



五、發明說明 (4)

18.0-20.0 銻，8.0-10.0 鎳，2.00 錳，1.0 矽，0.08 碳，0.08 硫，0.045 磷)，可藉由降低不鏽鋼之ECP至低於-0.230 伏特(SHE)而減輕。達成此目的有效方法為使用HWC。然而，可能需要添加高的氫，例如約200 ppb或更大，以將ECP降低至臨界電位以下，可由蒸氣中短壽命之N-16物種結合於蒸氣驅動渦輪部分中以造成較高的輻射水平。對大部分的BWRs，提供減輕壓力艙內部元件IGSCC所需的氫添加量，係造成主蒸氣管線輻射監控增加五倍。此主蒸氣管線輻射的增加係能造成高的、甚至是無法接受的环境劑量速率，其於屏蔽及輻射曝露控制乃需要昂貴的投資。因此，最近的研究已聚集在利用最低水平的氫達到HWC之優點，其具有最少之主蒸氣輻射劑量速率增加。

達成此目標之一有效途徑，係以鈀或任何其它之鉑族金屬塗覆或與不鏽鋼表面形成合金。不鏽鋼表面上鈀的存在乃降低所需要的氫，以達到所需之-0.230 伏特(SHE)之IGSCC臨界電位。使用溯及鈀塗覆之技術包括電鍍、無電鍍、等離子沉積及相關之高真空技術。鈀合金係利用標準之合金製備技術實施。此等途徑二者乃為現場外技術，其中當反應器於操作時它們無法被實施。

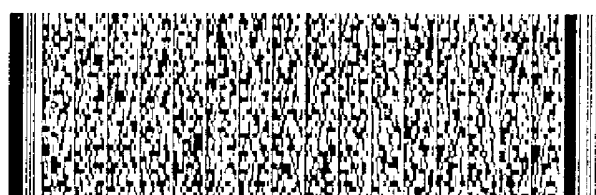
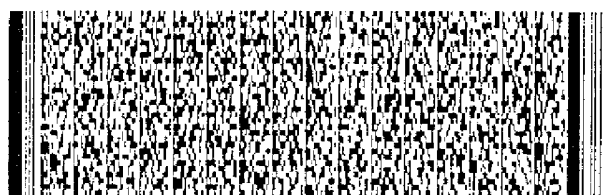
予安德森等人之美國專利案5,135,709號，係揭示藉由形成具有鉑族金屬潤煤層的元件，用以降低由碳鋼、合金鋼、不鏽鋼、鎳基合金或鈷基合金所形成元件之ECP之方法，該等合金係曝露至高溫下的水。如於該文中所使用，"解煤層"專有名詞係指基材上之塗層，或合金中之溶質形

五、發明說明 (5)

成在基材內，此塗層或溶質於基材之表面處乃足以催化氧化性及還原性物種的復合。如於本文中所使用，"鉑族金屬"專用名詞，係指選自包括鉑、鈀、銕、釷、銻、銻、及其混合物之金屬。

於核子反應器中，ECP係藉由較高水平之氧化性物種的增加，例如在水中上至200 ppb或更多的氧於循環管路中測量，於核子反應器核心中來自水的輻射分解。於美國專利案5,135,709號中所揭示之方法，尚包括於高溫之下的水中提供能與氧化性物種結合之還原性物種。根據此已知方法，高濃度的氫，也就是約100 ppb或更大，必須被添加至此水以對反應器核心區域外的材料提供足夠的保護，並且須有更高之濃度以對反應器核心中之材料提供保護。

於由前述合金族之上鉑族金屬觸媒層的形成，乃催化諸如氫之還原性物種與諸如氧或過氧化氫之氧化性物種的復合，其存在於BWR的水中。諸此在合金表面處的催化作用乃能將合金的ECP降低至臨界電位以下，其中IGSCC係被降至最少。結果，當降低由合金所製造的元件之ECP及曝露至所注入的水時，將氫添加至高溫水的功效乃增加了許多倍。再者，若諸此表面之金屬基材含有鉑族金屬觸媒層，則在金屬合金表面處提供觸媒活性度係有可能。相對少量地鉑族金屬係足以在金屬基材表面處提供觸媒層及觸媒活性度。例如，美國專利案5,135,709號教導在至少約0.01重量%之合金中之溶質，較佳至少0.1重量%，提供之觸媒層足以將合金之ECP降低至臨界電位以下。出現之鉑族金



五、發明說明 (6)

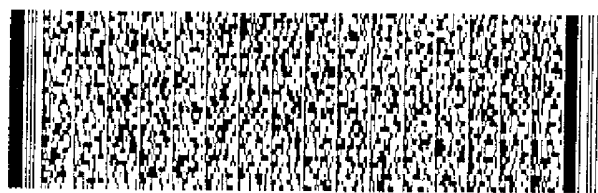
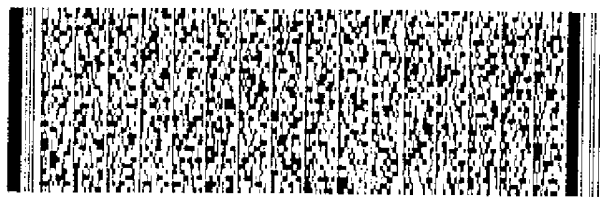
溶質能上至某個量而其實質上並不損害冶金學的性質，包括合金的強度、延展性、及韌性。溶質可利用此技藝中已知方法進行提供，例如利用添加至合金熔融物或利用表面合金化。此外，鉕族金屬塗層、或包括如上所述之鉕族金屬溶質之合金塗層，係能在金屬之表面處提供觸媒層及觸媒活性度。能利用此技藝中所熟知的方法沉積適當的塗層，以在金屬基材上沉積實質上連續的塗層，諸如等離子塗佈法、火焰塗佈法、化學氣相沉積法、諸如以濺鍍之物理氣相沉積法，諸如以金屬惰氣焊接之焊接法、無電鍍法、及電鍍法。

因此，較少量諸如氫的還原性物種，於使金屬元件之ECP降低至低於臨界電位為有效的，因氧化性及還原性物種之復合效率係藉由觸媒層而被增加許多倍。於高溫下的水中能與氧化性物種結合之還原性物種係由此技藝中所知之傳統方法提供。其特別之處係將諸如氫、氨、或胼之還原性物種注入核子反應器之給水中。

提供用於元件表面上金屬沉積其經改良之調控係存有此一需求。本發明乃為尋求滿足該需求。

發明總結

根據本發明，由小心地控制金屬所被引入的水溫在特定的溫度範圍內，其被發覺調控沉積於金屬表面上之金屬物種量係有可能。根據另一方面，其被發現，根據此發明，藉由小心的選擇水溫、金屬濃度及時間，調控來自金屬混合物之特定金屬之沉積比係有可能。

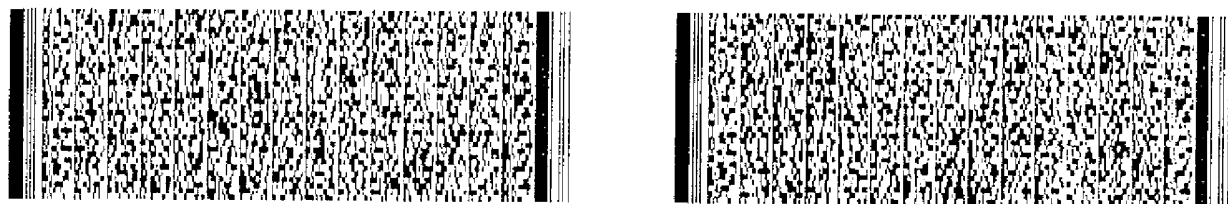


五、發明說明 (7)

此發明的結果，達成金屬表面抗腐蝕性之進一步改為可能，該表面典型係配置在高溫之下的水中。其被發覺，例如當選擇之水溫於約 200°F 至 550°F 之範圍內時，更特定於約 300°F 至約 450°F 之範圍內，與高於或低於該範圍之溫度時所獲得的負荷相比較，所沉積金屬未預期之負荷增加乃發生。藉由選擇適當的水溫，將欲沉積之含金屬物種之化合物引入在該溫度下，此發明乃容許能在金屬表面上選擇特定的金屬負荷。此被沉積之金屬典型為貴金屬並在無氫或其它的添加還原劑下被引入。此方法可於氫及其它還原劑存在下實施。金屬係被當作含金屬之化合物的添加，在水中當此含金屬之化合物分解時，引入該化合物的量使足夠之金屬原子被釋放，當其出現在金屬表面上時係將金屬之電化學腐蝕電位降低至低於臨界電位水平，因此可保護抵抗晶間應力腐蝕龜裂。

在一方面，此發明提供調控沉積入呈現在金屬表面上氧化層金屬原子的量之方法，當出現氧化膜中時該金屬原子係增加金屬表面之抗腐蝕性。此方法包括於約 200° 至 550°F 範圍內之選擇性溫度下，例如於約 300° 至 450°F 之範圍內，使金屬表面浸漬於入水中，並注入含金屬之化合物溶液，該金屬當出現在氧化膜中時係增加金屬面之抗腐蝕性。該化合物在此經選擇之溫度下分解以釋放金屬原子，其係結合在氧化膜中。

在另一方面，係提供用以減少諸如不鏽鋼元件之合金元件於水冷式核子反應器或相關元件中的腐蝕，其中含金屬



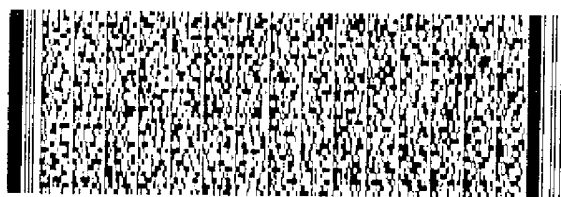
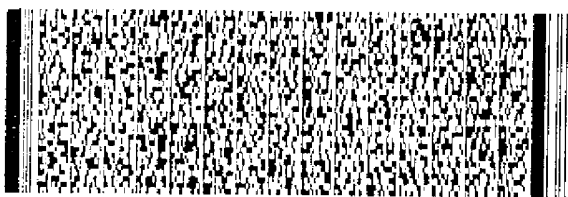
五、發明說明 (8)

之化合物溶液於約200°至550°F之溫度下，例如約300°至450°F，以某一個量注入反應器水中，以在操作反應器熱條件之化合物分解時，金屬化合物的原子乃以某一速率被釋放而使水中金屬濃度足夠，一旦其結合在合金元件中，係使合金元件之電化學腐蝕電位降低至低於臨界電位水平。氫能夠以低水平之方式出現，例如小於400 ppb，更通常約300-600 ppb。以此方式，合金元件乃受到保護抵抗晶間應力腐蝕龜裂。

根據其它的方面，係提供用以調控負載氧化膜之金屬表面上一個貴金屬與來自貴金屬混合物之不同貴金屬之沉積比之方法，包括在200°至550°F範圍內所選擇之溫度下將金屬表面浸漬於水中並引入含不同貴金屬之化合物混合物，此化合物每者具有能在水中分解的性質以釋放個別貴金屬的原子，其在所需沉積比下結合於氧化膜中。

一般而言貴金屬為鉑及銨，而溫度乃在200°至550°F之範圍內選取。對鉑/銨混合物而言，200°至550°F溫度範圍內之重量比典型自約5:1至約40:1鉑:銨。

在另一方面，係提供表面上具有含經選擇金屬量之氧化膜之合金元件，當其結合在氧化膜中時乃能增加合金之抗腐蝕性。金屬物種係利用一種方法結合在氧化膜中，其中使合金於約200°至550°F範圍內之選擇性溫度下浸漬於水中，例如約300°至450°F，其中含金屬之化合物可被溶解。此化合物具有之性質為其在高溫下的水中可分解以釋放金屬原子，其於特定負荷水平之下結合於氧化膜中。



五、發明說明 (9)

圖式簡單說明

圖1為一示意圖，其示出傳統BWR之部分剖面透視圖；

圖2A及2B為曲線圖，其個別地示出鉑及銑負荷水平對水溫的變化；

圖3為一曲線圖，其示出沉積之鉑與銑之比為溫度的函數；

圖4示出鉑/銑沉積速率之曲線圖，為絕對溫度倒數之函數；

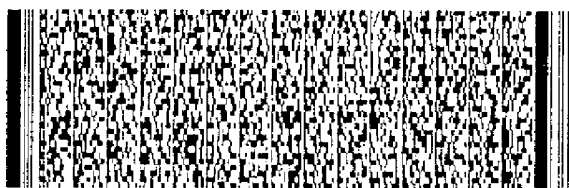
圖5及6分別地示出鉑及銑濃度對鉑及銑沉積速率的影響；及

圖7A及7B示出鉑及銑負荷為時間之函數。

較佳具體實例之詳細說明

於沸水反應器中之液體流動將參考圖1作一般性的說明。給水乃經由給水入口12及給水噴射器14引入反應器壓力艙(RPV) 10中，該噴射器為一環狀管，其具有適當的孔徑以在RPV內將給水分配在四周。核心噴射入口11經由核心噴射管線13將水供應至核心噴射器15。來自給水噴射器14之給水向下地流動通過下水管環狀孔道16，其為介於RPV 10及核心屏蔽18間的環狀區域。核心屏蔽18為不鏽鋼圓柱體，其包圍含許多燃料組合22(圖1中僅繪出兩個2x2的陣列)之核蕊20。每個燃料組合係藉由頂導向裝置19支撐在頂部處並藉由核心板21支撐在底部處。水流動通過下水管環狀孔道16，隨後流至核心下通氣24。

水後續進入配置於核蕊20內的燃料組合22，其中沸騰之



五、發明說明 (10)

邊界層(未示出)乃被建立。水及蒸氣之混合物進入屏蔽蓋28下之核心上通氣26。核心上通氣26乃在蒸氣混合物出口核蕊20及入口垂直豎管30之間提供支座，該等豎管係配在屏蔽蓋28頂部並與核心上通氣26以液體連通。

蒸氣-水之混合物流通過豎管30並進入蒸氣分離器32，其為軸向流動離心型。所被分離之液態水隨後與混合通氣33中之給水混合，該混合物隨後經由下水管環孔道返回核蕊。蒸氣乃通過蒸氣乾燥器34並進入蒸氣圓頂36。蒸氣乃經由蒸氣出口38自RPV排出。

BWR亦包括冷卻劑二次循環系統，其提供強迫對流通過核蕊，其對獲得所需功率密度是必須的。一部份的水由下水管環狀孔道16下端抽吸通過二次循環水出口43，並藉由離心二次循環泵(未示出)加壓進入噴射泵組合42(僅示出其中一個)通過二次循環水入口45。BWR具有兩個二次循環泵，其每者對多個噴射泵組合提供驅動流力。經加壓之驅動水其流動順序係經由入口升管、肘管48及入口混合器46被提供至每個噴射泵噴嘴44。典型之BWR具有16至24個入口混合器。

本發明係根據此發現，藉由小心的選擇水溫、金屬之濃度及時間，於高溫水中調控沉積在氧化金屬表面上之金屬量、及來自金屬混合物之金屬沉積比係成為可能。在以下討論中，為說明上的方便，將參考使用鉑當作典型的貴金屬。當考慮混合物時，為參考之便乃將說明鉑及銨。然而，需理解此發明並非限定於使用鉑及銨，而其它鈷族及

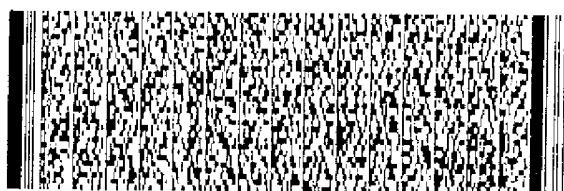
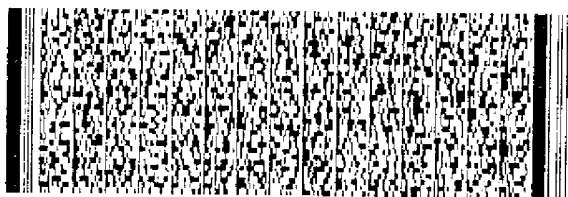
五、發明說明 (11)

/ 或非鉑族金屬係可單獨或當作混合物使用。

鉑族金屬之化合物乃較佳。如本文中所使用，"鉑族金屬"專用名詞，係指鉑、鈀、銕、釷、銻、銻及其混合物。使用非鉑族金屬之化合物亦有可能，諸如例如鋅、鈦、銻、銻、鈾、鎢及鈾。亦可使用鉑族化合物之混合物。鉑族化合物及非鉑族化合物之混合物，例如鉑及鋅，亦可加以組合使用。化合物可為有機金屬、有機或無機的並可在水中溶解或不溶解(也就是說可能在水中形成溶液或懸浮液及/或諸如醇及/或酸之其它介質)。一般而言，當使用鉑及非鉑族金屬的混合物時，鉑族金屬乃多於其它的金屬。

可被使用之較佳鉑族金屬化合物實例為乙醯丙酮酸鈀、硝酸鈀、醋酸鈀、乙醯丙酮酸鉑、六羥鉑酸、 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ 及 $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ 。其它之實例為氧化鉑(IV)($\text{Pt}(\text{IV})\text{O}_2$)、氧化鉑(IV)水合物($\text{Pt}(\text{IV})\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中x為1-10)、醋酸銻(II)($\text{Rh}(\text{II})\text{ac}_2$)、硝酸銻(III)($\text{Rh}(\text{III})(\text{NO}_3)_3$)、氧化銻(III)($\text{Rh}(\text{III})_2\text{O}_3$)、氧化銻(III)水合物($\text{Rh}(\text{III})_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中x為1-10)、磷酸銻(II)($\text{Rh}(\text{III})\text{PO}_4$)及硫酸銻(III)($\text{Rh}(\text{III})_2(\text{SO}_4)_3$)。

其可被使用之化合物混合物實例為含有鉑及銻、及鉑及銻之混合物。使用諸此混合物乃造成貴金屬結合在兩個貴金屬被氧化之不鏽鋼表面上。具有鉑的銻或銻的存在下係可賦予良好之經久耐受性。其被發覺約40-80 ppb鉑及



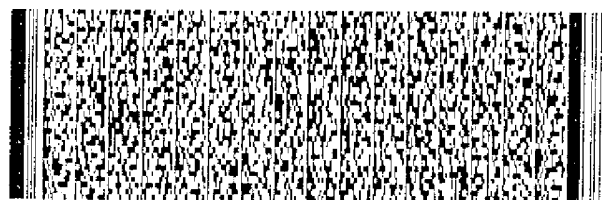
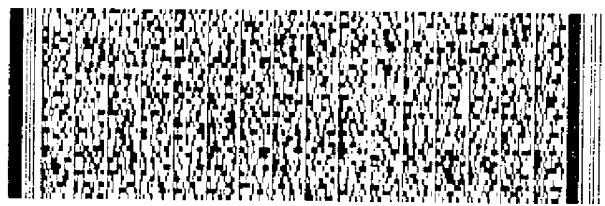
五、發明說明 (12)

10-35 ppb 銻的組合，例如於水中約60 ppb 鉍及約20 ppb 銻的濃度下，係提供延長時間的良好附著性質。

此金屬化合物可於現場以水溶液或懸浮液之形式注入，或可於金屬表面處理引進前溶解在水中。如於本文後之申請專利範圍中所使用，"溶液"專有名詞係指溶液或懸浮液。溶液及懸浮液可使用該等熟習此技藝者所熟知的介質來形成。其中形成溶液及/或懸浮液的合適介質實例為水、諸如乙醇、丙醇、正-丁醇之烷烴醇(alkanols)、及諸如低羧酸之酸，例如醋酸、丙酸及丁酸。

圖2A及2B示出溫度變化對金屬沉積負荷速率之影響，及由化合物引入點至金屬表面上沉積區域間距離的影響。如圖2A及2B中所示，於200°至550°F之溫度範圍中，更特定乃在300°至450°F之範圍中，及特定於約340°至360°F係可觀察到驚人地負荷增長。如由圖2A及2B所見，300°至450°F之溫度範圍中所觀到的負荷，於約300°F時自約10微克/公分²延伸至約340°F時約62微克/公分²的最大值，並隨後降至10微克/公分²及隨著溫度朝向500°F升高而降低。尖峰效應乃是驚人的，而其提供的優點為在金屬表面上之金屬物種負荷可藉由小心的選擇水溫及欲沉積金屬的引入點而加以控制。

當金屬化合物溶液或懸浮液進入高溫水中時，此化合物乃非常迅速地分解以產生原子，此等原子結合進入金屬(典型為不鏽鋼)氧化膜。根據此方法，起初僅有化合物的溶液或懸浮液被引入高溫之水中。當化合物溶液或懸浮液



五、發明說明 (13)

注入高溫的水中及分解時，並無諸如氫、其它還原劑、酸或鹼和其它介質被引入此高溫水中。

圖3示出溫度對沉積在金屬表面上的鉑及銨之比的影響。銨的存在可賦予沉積物更具有耐受性。隨著溫度到達300°至550°F，沉積的鉑與銨之比乃降至約5:1至10:1之範圍內。因此，在已知此關係之前提下，以水普遍的溫度條件為基準來控制沉積層中鉑與銨之比係有可能。

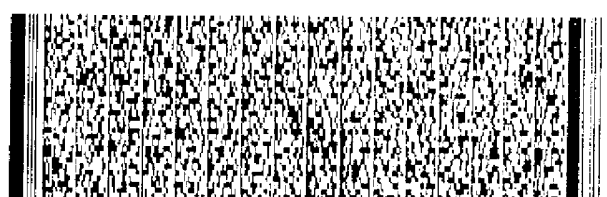
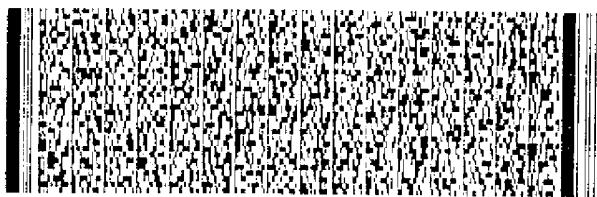
圖4示出用於60 ppb 鉑及20 ppb 銨溶液之沉積速率，於180°至350°F範圍中係隨溫度呈負指數。以此來預測溫度對在氧化物中沉積給定量的貴金屬所需之沉積比及時間的影響係有可能。對銨較高之 ΔE 係指示較慢的銨沉積速率。可利用此圖形選擇沉積鉑/銨比及量所需條件之需要條件。

圖5及圖6示出沉積速率於研究濃度範圍(0-60 ppb)內約呈線性。

圖7A及7B示出鉑及銨的沉積與時間約呈線性。

鉑及銨之體濃度、時間及溫度為變數，可利用其產生所需之鉑對銨沉積比及總貴金屬負荷。

本發明之方法與授予倪德瑞克(Niedrach)之美國專利案5,130,080號及5,130,181號有所區別。倪德瑞克專利案乃教導利用傳統無電鍍技術無電鍍氧化膜為可能。傳統之無電鍍乃在相對地低溫之下實施，典型乃在50至80°C的範圍內，可能會更低，並需有添加性還原劑的存在，以將電子提供至金屬以用於貴金屬離子的還原。反應僅發生於先前

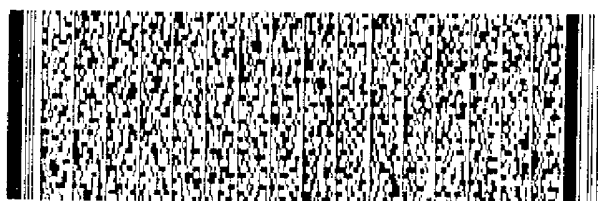
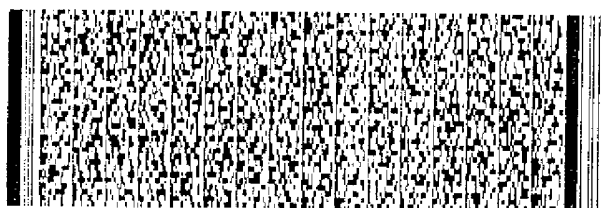


五、發明說明 (14)

已被敏化/活化之觸媒表面上，例如以氯化亞錫，而此過程造成金屬塗層堆積在表面上，其以沉積金屬最終覆蓋住整個表面。無電鍍浴典型含有高的離子濃度，其為數千ppb級數之化學物，包括例如氯化鉑(II)、氫氧化銨、氯化銨、二鈉EDA及胼、及還原劑(例如次亞磷酸鈉)。考慮鹼(氫氧化銨及氯化銨)的存在時，無電鍍浴之pH通常是在9.0至10.5之範圍內。

本發明之方法並未依賴使用無電鍍技術或造成金屬電鍍會在氧化物表面上的其它技術。於本方法中，乃將金屬化合物或金屬化合物之混合物引入高溫的水中，以某一能量使金屬在水中的濃度非常地低，也就是在ppb之範圍中，但當呈現於金屬元件上時其足以使用ECP降低至保護抵抗應力腐蝕龜裂所需的臨界電位以下。典型上，添加之金屬化合物係以產生不高於2000ppb金屬濃度的一個量，例如0.1至1000 ppb，典型是1至500 ppb，更通常5至100 ppb。

可於反應器正在操作並產生核熱能(全功率操作)、或冷卻期間、或運行中斷期間、加熱期間、熱等待期間，將化合物溶液或懸浮液注入於高溫水中。可將貴金屬引入殘留熱移除(RHR)管路、二次循環管路、給水配線、核心三角形P線、噴射泵儀表線、控制桿驅動冷卻水管線、水平控制點、或其提供能使貴金屬引入反應器水中並與水良好混合的任何其它位置。如於本文中所使用，本發明中"高溫水"專有名詞係指具有約200°F或更高溫度的水、蒸氣、或



五、發明說明 (15)

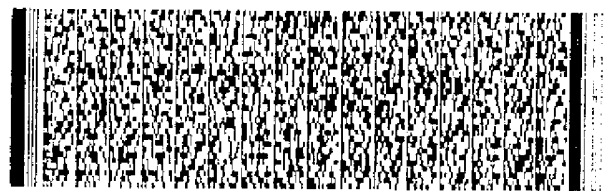
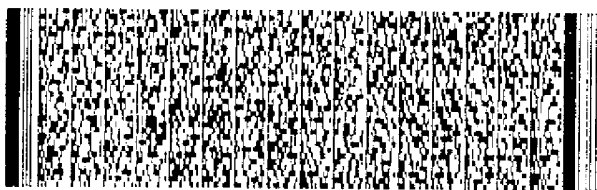
其凝結液。高溫水可在各式已知裝置中發現，諸如水分除氣器、核子反應器、及蒸氣驅動之動力設備。當貴金屬添加至反應器的水時水溫典型係在200-500°F之範圍中，例如200-450°F，更通常於約340°-360°F。當此化合物於高溫水中時，其非常迅速地分解並且金屬原子結合在氧化物表面中。

於非常低水平的金屬被引入反應器中時，不鏽鋼氧化物表面並未被金屬完全地覆蓋住。典型上氧化物表面具有之金屬呈現約0.1-15原子%的量，例如0.5-10原子%，更通常為2-5原子%。

氧化物表面中金屬深度一般在100至1000埃之範圍，更通常200至500埃。根據本發明所處理之氧化合金外觀並未與未處理之不鏽鋼氧化物外觀有所不同。含此表面之貴金屬並不具有如一般以電鍍或無電鍍方法所獲得的明亮金屬光澤。

於本方法中，僅有非常稀的化合物溶液或懸浮液被注入於高溫的水中。並未添加還原劑(包括氫)、酸及鹼。結果，在環境溫度下水的典型pH乃在6.5至7.5的範圍內，而於較高操作溫度時較低，一般於約5.5-5.8之範圍中，例如5.65。此係因在較高溫度時增加的水解離所致。

操作BWR具有非常嚴格之冷卻水導電係數水平，必須對其加以觀察。典型上冷卻水之導電係數必須不超過0.3微秒/公分，而更通常必須小於0.1微秒/公分。諸此導電係數水平乃受到高濃度離子性物種負面性地衝擊，而本發明



五、發明說明 (16)

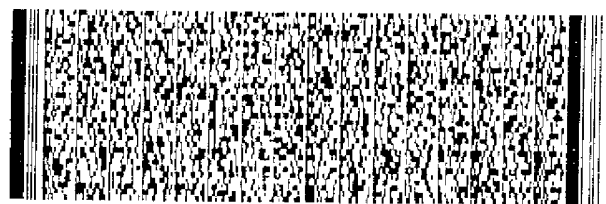
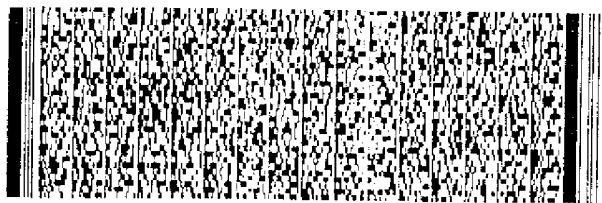
係做出各種努力以確保反應器離子濃度濃度經洗滌後盡可能的保持低，較佳係小於5 ppb。考慮其腐蝕性質，此方法乃特別排除使用氯化物離子。

本發明並未涉及不鏽鋼氧化物表面任何之觸媒活化/敏化。使用氯化亞錫達成諸此活化將與BWR的操作不相容，而嚴格的導電係數乃限制在以上所述的冷卻水。

雖未受理論限制，其需被理解例如鉑及/銨金屬乃經由化合物之熱分解過程結合在不鏽鋼氧化膜中，其中金屬離子/原子明顯地取代氧化膜中的鐵、鎳及/或鉻原子，造成經金屬摻雜的氧化膜。諸如鉑/銨金屬，例如可在氧化膜表之內或之上結合並能以微細分割金屬的形式呈現。氧化膜相信包括混合之鎳、鐵及鉻氧化物。

注入貴金屬及後續低水平氫的添加後，不鏽鋼元件之ECPs皆下降約0.30伏特。當有機金屬化合物已被注入水中時，欲降低304型不鏽鋼之ECP至IGSCC保護值而不注入氫係有可能。於經貴金屬摻雜之表面上之有機物觸媒氧化乃消耗氧，因此降低了高溫水中所溶解的氧含量。當使用無機金屬化合物時亦可獲得良好的結果。再者，當使用諸如硝酸鹽之無機物時，相較於諸如蟻酸鹽及醋酸鹽之有機物下，水的淨化較為容易。為此緣故，典型係使用無機化合物，特別是無機鉑族金屬化合物(例如貴金屬硝酸鹽及亞硝酸鹽)。

在氧化不鏽鋼表面中注入並結合金屬後，使水接受傳統淨化處理以去除出現在水中諸如硝酸鹽離子之離子性材



五、發明說明 (17)

料。此淨化過程通常係藉使由反應器底蓋及二次循環管路移除的部分水通過離子交換樹脂床而實施，而經處理過的水隨後經由給水系統返回反應器。於摻雜反應後的某些時間內可後續地將氫引入水中，例如在金屬原子注入並結合在氧化表面中1至72小時之後，以催化氫及氧於金屬摻雜表面上的復合。隨著氫添加，不鏽鋼元件上金屬摻雜氧化膜的電位，乃被降低至相較當使氫注入具有未以貴金屬所摻雜之不鏽鋼元件之BWR較為負的值。

以某一個量將含有貴金屬化合物現場注入BWR之高溫水中，以在化合物分解時能產生上至2000 ppb的金屬濃度，例如約1至850 ppb，更通常5至100 ppb。鈰化合物於二次循環水出口43下游某個點(見圖1)注入乃較佳。反應器核心中之高溫及伽瑪及中子輻射乃作用而分解化合物，因此，係游離出用在氧化膜表面上沉積之貴金屬離子/原子。如本文中所使用，"原子"專有名詞係指原子或離子。

已在其它之共同受讓案例中示出，例如USSN 08/635,539號，1996年4月22日歸檔(以提及的方式併入本文)，根據此發明的鈰處理，當有機物出現在水中時即使未添加任何的氫，不鏽鋼表面之ECP值仍能維持於相當的負性並低於-0.230(SHE)之所需IGSCC保護電位。

藉由例如將貴金屬化合物溶解於乙醇中係可製備貴金屬注射溶液。隨後以水稀釋乙醇溶液。不使用乙醇，藉由使貴金屬化合物混合於水中，可交替地形成水基懸浮液。

經由貴金屬化合物的熱分解過程，貴金屬乃沉積或結合

五、發明說明 (18)

在不鏽鋼氧化膜中。該分解的結果，可獲得貴金屬離子/原子取代氧化膜中的原子，例如鐵原子，因此在不鏽鋼上產生經貴金屬摻雜之氧化膜。

本發明係提供能利用現場技術以貴金屬摻雜(而反應器正在運作)銅表面的優點，其在應用上簡單亦不昂貴。然而，此技術並未限定於現場應用。即使用於摻雜現場外元件仍可實施此應用技術。可將此技術應用至正在操作中的BWRs及PWRs及相關元件，諸如蒸汽發生器。實際上，反應器水中的貴金屬濃度較佳係在1至1000 ppb的範圍中，例如2至900 ppb，更通常為5至100 ppb。

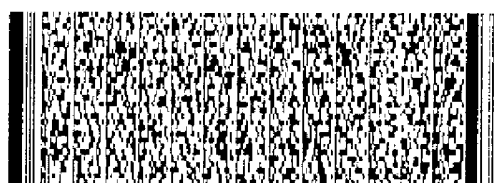
為能具體說明的目的係揭示先前之方法。揭示方法之變化及修正對熟習氫水化學技藝的從業人員而言將隨時是顯而易見的。例如，使用此技術可應用鉑/銨外的其它金屬，例如其它的鉑族金屬。即使在氫不存在的情況下，鉑族金屬能以有機、有機金屬或無機化合物的形式注入，以降低不鏽鋼反應器元件之電位。交替地，鉑族金屬能以無機化合物的形式注入，以降低不鏽鋼反應器元件之電位。利用此發明之技術，以非鉑族金屬，例如銻及鈦，摻雜不鏽鋼元件上之氧化膜亦有可能。此等所有變化及修正乃企圖以本文後中所陳述之申請專利範圍涵蓋。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：用以調控塗敷於金屬氧化物表面之金屬量以減少腐蝕及應力腐蝕龜裂之以溫度為基準之方法)

用以調控被沉積至存在於金屬表面上之氧化層中之金屬原子數量之方法，當存在於氧化膜中時該金屬原子會增加金屬之抗腐蝕性，其中係將該金屬表面於約200°至550°F範圍內經選擇之溫度下浸漬在水中；並將含此金屬之化合物溶液注入水中，該金屬當存在於氧化膜中時會增加金屬表面之抗腐蝕性。該化合物會在經選擇之溫度下分解以釋放金屬原子，其係在所要之負載下併入氧化膜中。

英文發明摘要 (發明之名稱：TEMPERATURE-BASED METHOD FOR CONTROLLING THE AMOUNT OF METAL APPLIED TO METAL OXIDE SURFACES TO REDUCE CORROSION AND STRESS CORROSION CRACKING)

method for controlling the amount of metal atoms deposited into an oxide layer present on a metal surface, which metal atoms increase the corrosion resistance of metal when present in the oxide film, wherein the metal surface is submerged in water at a selected temperature within the range of about 200° to 550 °F. ; and a solution of a compound containing the metal which increases the corrosion resistance of the metal surface when present in the oxide film is injected into the water. The



四、中文發明摘要 (發明之名稱：用以調控塗敷於金屬氧化物表面之金屬量以減少腐蝕及應力腐蝕龜裂之以溫度為基準之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：TEMPERATURE-BASED METHOD FOR CONTROLLING THE AMOUNT OF METAL APPLIED TO METAL OXIDE SURFACES TO REDUCE CORROSION AND STRESS CORROSION CRACKING)

compound decomposes at the selected temperature to release atoms of the metal which incorporate in the oxide film at a desired loading.



六、申請專利範圍

1. 一種用以調控經沉積至存在於金屬表面上之氧化層內之金屬原子數量之方法，當存在於氧化膜中時該等金屬原子會增加金屬之抗腐蝕性，該方法包括之步驟如下：

在約200°至550°F範圍內之選定溫度下使金屬表面浸漬於水中；及

注入含該金屬之化合物溶液，該金屬當存在於氧化膜中時會增加金屬表面之抗腐蝕性，該化合物係在該經選擇之溫度下分解，以釋放金屬原子而併入氧化膜中。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該溫度是在約300至450°F之範圍內。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該溫度是在約340至360°F之範圍內。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該金屬原子沉積之量，其範圍自0.01微克/公分²至約62微克/公分²。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該化合物被添加至該水中的量，係足以產生0.1至1000 ppb之金屬濃度。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬係以0.1-15原子%之量存在於該氧化膜中。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬為鉑族金屬。

8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該鉑族金屬為鈹。

9. 如申請專利範圍第6項之方法，其中係使用鉑及銨之混合物。

六、申請專利範圍

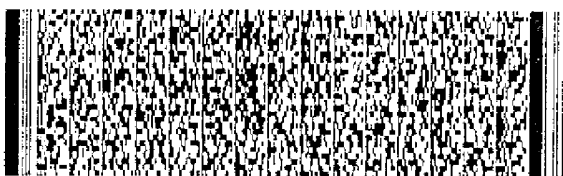
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中化合物係選自包括乙醯丙酮酸鈀、硝酸鈀、醋酸鈀、乙醯丙酮酸鉑、六羥鉑酸、 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ 、 $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ 、氧化鉑(IV)、氧化鉑(IV)水合物、醋酸鉑(II)、硝酸鉑(III)、氧化鉑(III)、氧化鉑(III)水合物、磷酸鉑(II)、硫酸鉑(III)、及其混合物。

11. 一種用以減少水冷式核子反應器或相關元件中之合金元件腐蝕之方法，其包括將含金屬之化合物溶液注入該反應器水中之步驟，該水係在200至550°F範圍內選擇之溫度下，該化合物係於該經選擇之溫度下進行分解，以在能使該反應器水中之金屬濃度足夠的速率下釋放該金屬化合物之原子，一旦其被摻雜在該合金元件上，係使該合金元件之電化學腐蝕電位降至低於臨界電位的水平，以保護抵抗晶間應力腐蝕龜裂。

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其尚包括將氫注入該反應器水中之步驟。

13. 一種用於改良其上具有氧化膜之合金表面抗腐蝕性之方法，其包括在200°至550°F範圍內之溫度下使該合金表面浸漬於水中之步驟，其中係使含金屬之化合物溶解，該金屬當併入該氧化膜中時具有增加該合金抗腐蝕性之性質，該化合物具有之性質為其會在水中分解，以釋放該金屬原子而併入該氧化膜中。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該金屬為鉑族金屬。



六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該鉑族金屬係選自包括鉑及銦。

16. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該化合物係選自包括乙醯丙酮酸鈰、硝酸鈰、醋酸鈰、乙醯丙酮酸鉑、六羥鉑酸、 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ 、 $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ 、氧化鉑(IV)、氧化鉑(IV)水合物、醋酸銦(II)、硝酸銦(III)、氧化銦(III)、氧化銦(III)水合物、磷酸銦(II)、硫酸銦(III)、及其混合物。

17. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該化合物係在能使該金屬於水中之濃度足夠的速率下注入，一旦摻雜於合金元件上，於低含量氫存在下，使該合金元件之電化學腐蝕電位降低至低於臨界電位的水平，以保護抵抗晶間應力腐蝕龜裂。

18. 如申請專利範圍第13項之方法，其尚包括將氫注入水中之步驟。

19. 如申請專利範圍第13項之方法，其中鈰係以足夠產生0.1至1000 ppb鈰濃度的量被添加至該水中。

20. 一種用以調控在帶有氧化膜之金屬表面上來自貴金屬混合物之不同貴金屬沉積比之方法，其包括在200°至550°F範圍內之溫度下使該金屬表面浸漬於水中並引入含不同貴金屬化合物混合物之步驟，該等化合物各具有能於該水中分解之性質，以釋放該等不同貴金屬之原子，其係在所需之沉積比下併入該氧化膜中。

21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該等貴金屬為

六、申請專利範圍

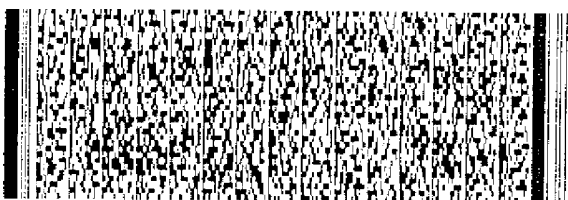
鉑及銑，該溫度係於275°至500°F之範圍內而鉑及銑之沉積比為約5:1及10:1。

22. 一種具有氧化膜形成於其表面上之合金元件，該氧化膜係藉由一種方法以金屬之原子摻雜，其包括在200°至550°F範圍內之溫度下使該合金表面浸漬於水中之步驟，其中係使含該金屬之化合物溶解，當併入該氧化膜中時該金屬具有增加該合金抗腐蝕性之性質，該化合物具有之性質為其會在該高溫水中分解，以釋放該金屬之原子而併入該氧化膜中。

23. 如申請專利範圍第22項之合金元件，其中該金屬為鉑族金屬。

24. 如申請專利範圍第23項之合金元件，其中該鉑族金屬為鈦。

25. 如申請專利範圍第22項之合金元件，其中係使用鈦及銑之混合物。



圖式

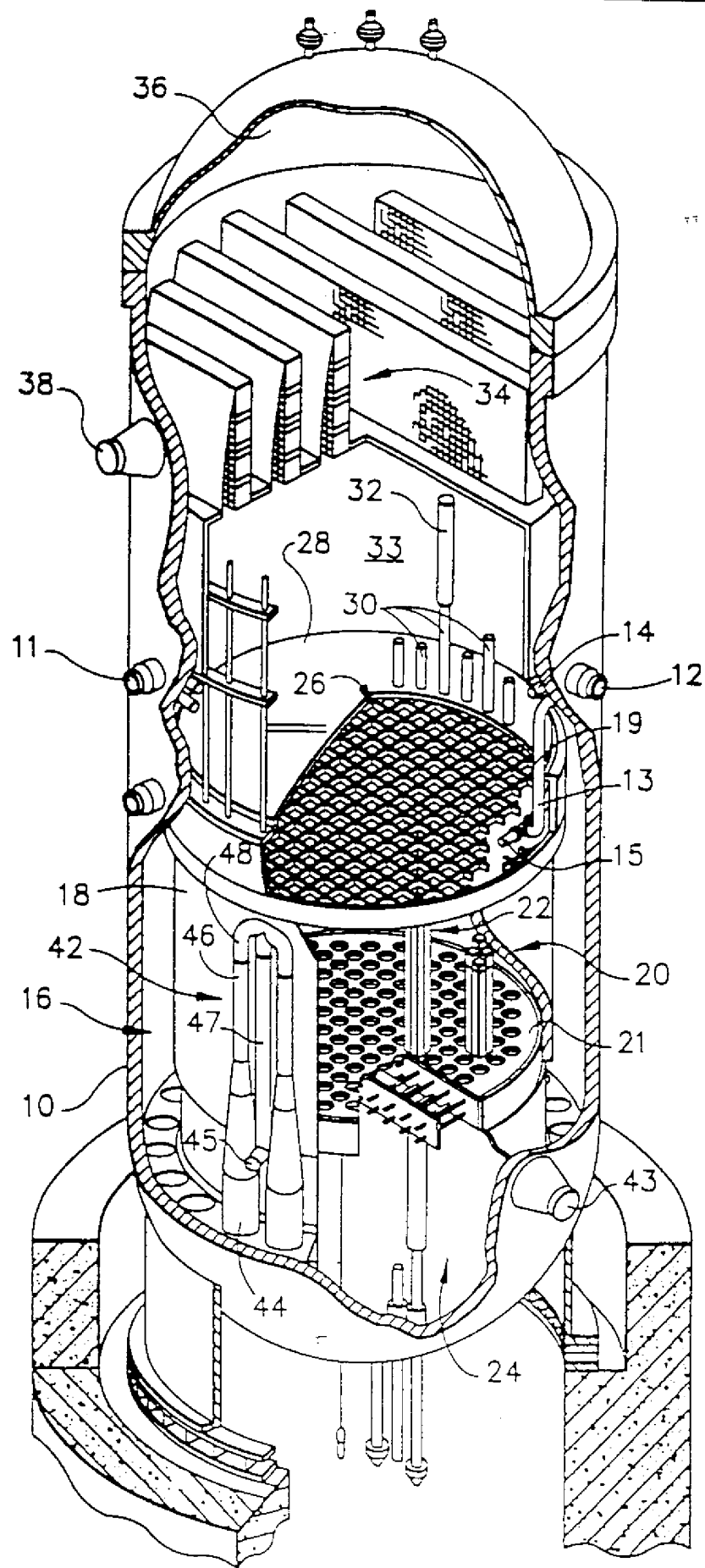
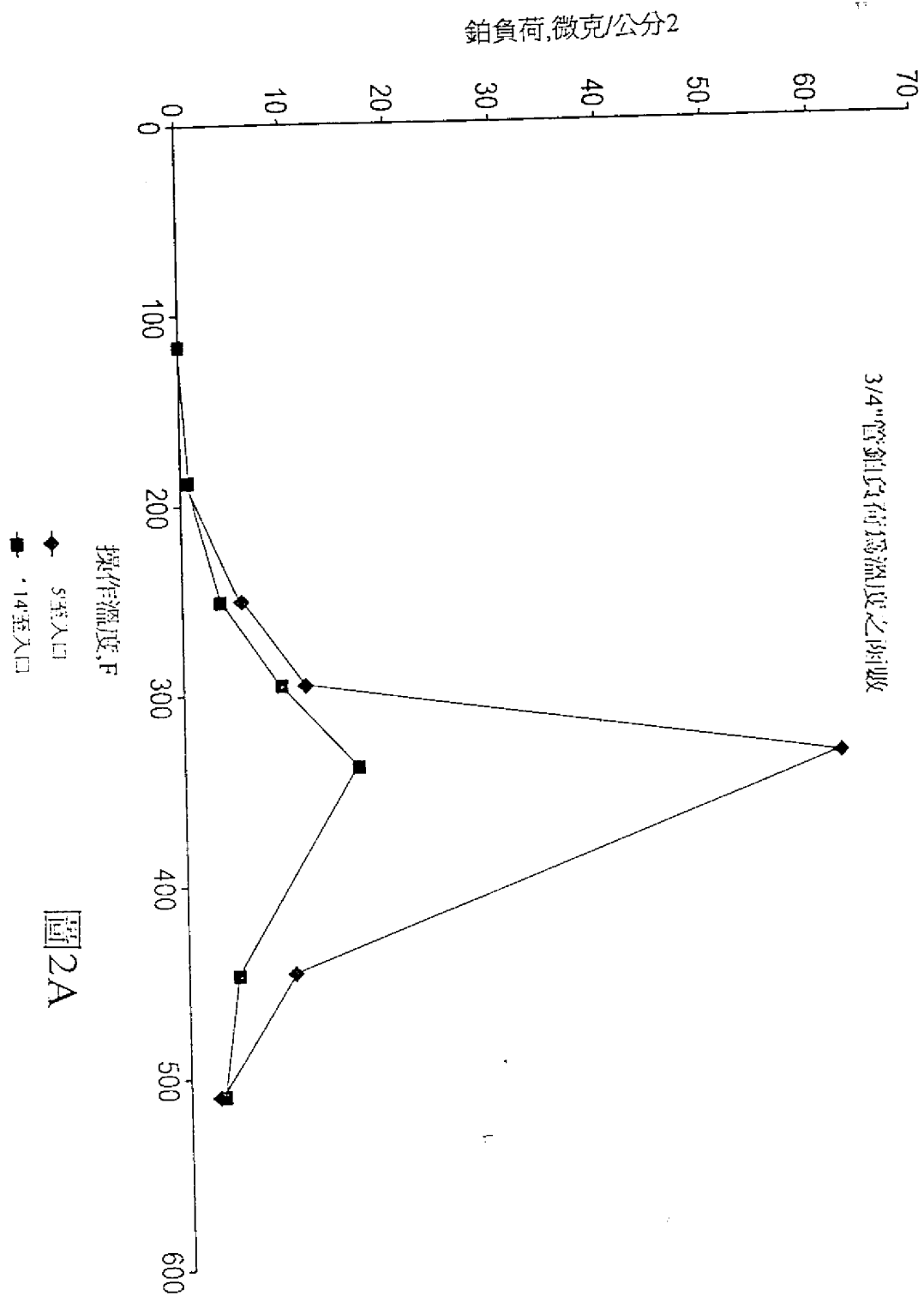
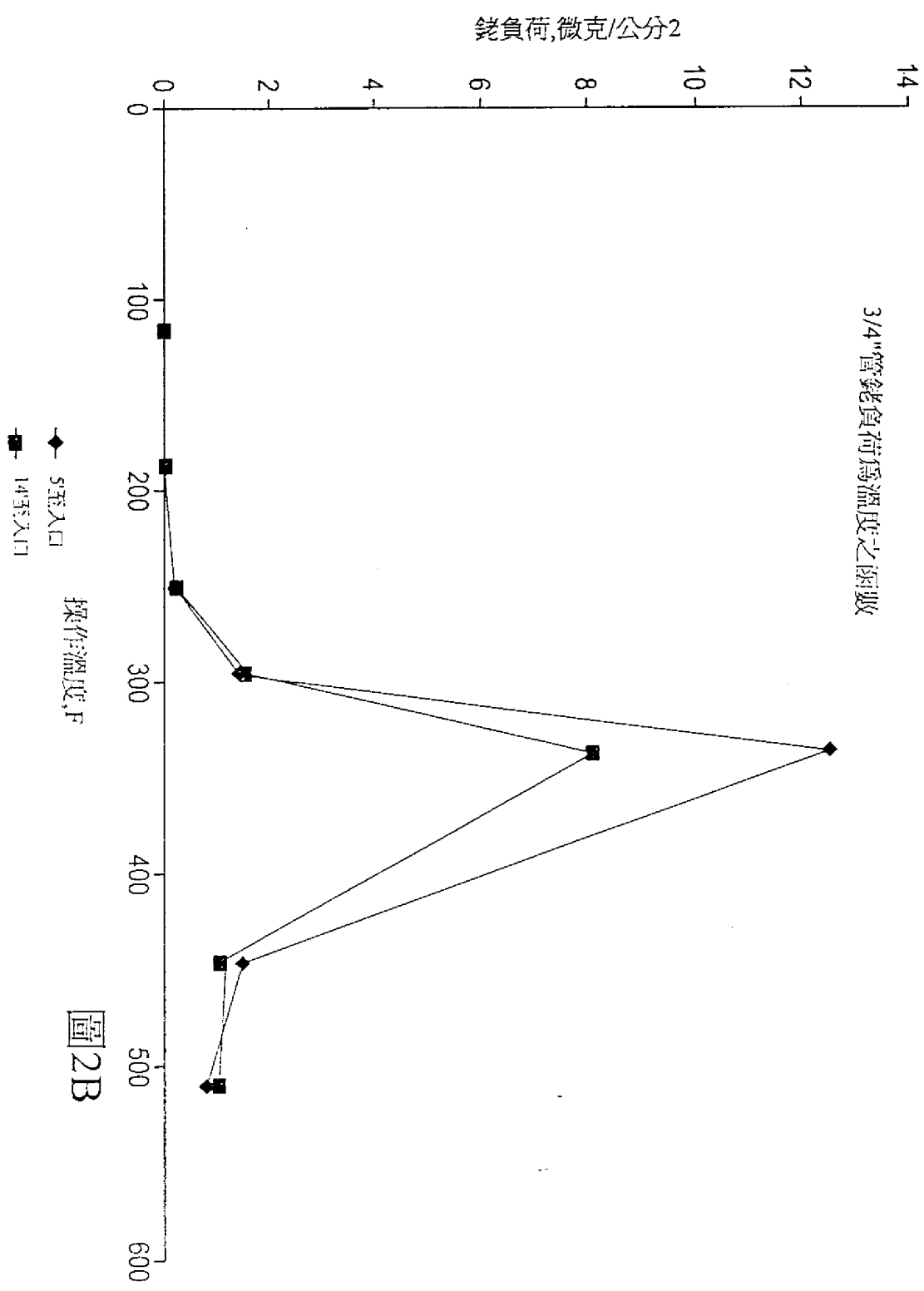


圖 1

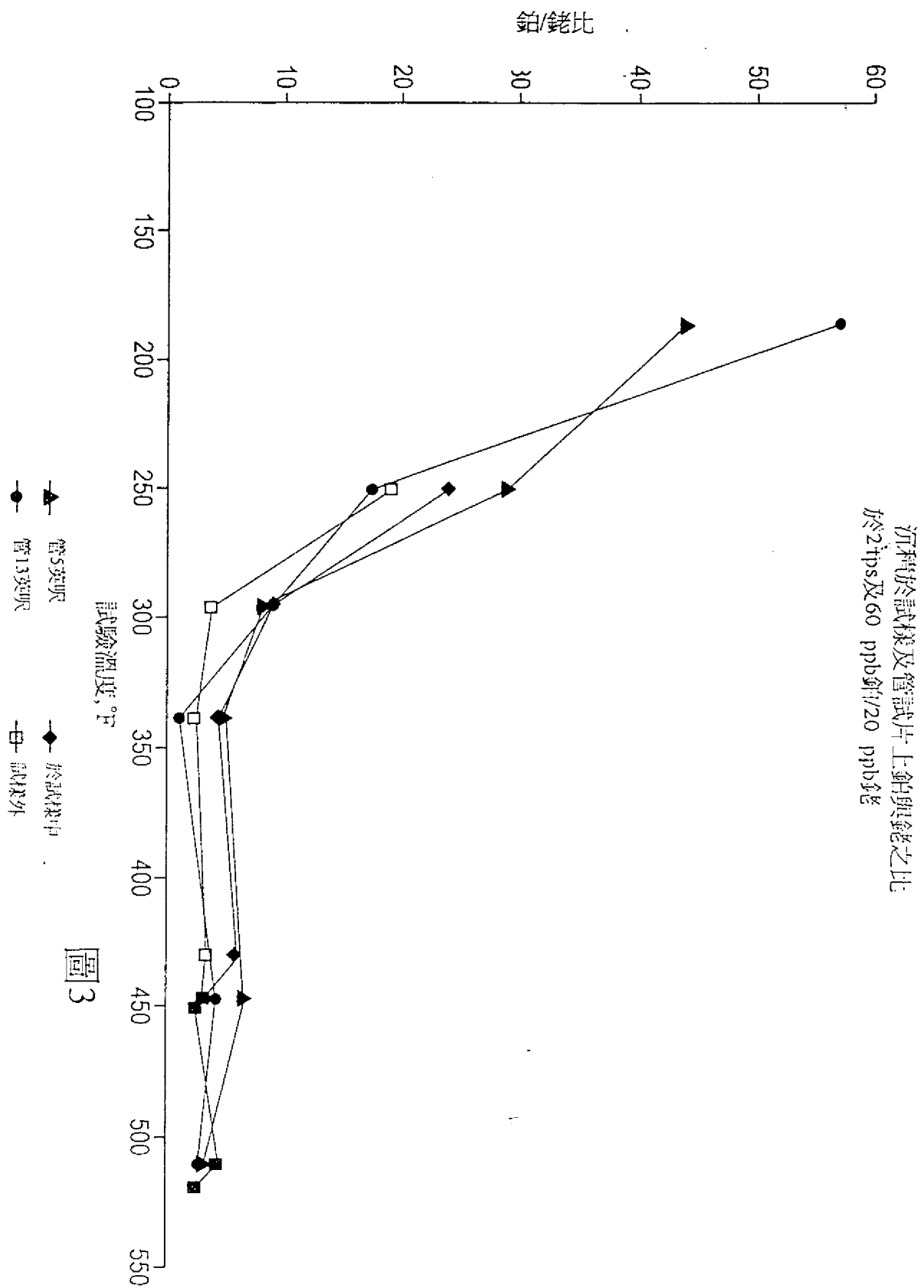
圖式



圖式



圖式



鉑/鎢沉澱速率對絕對溫度倒數

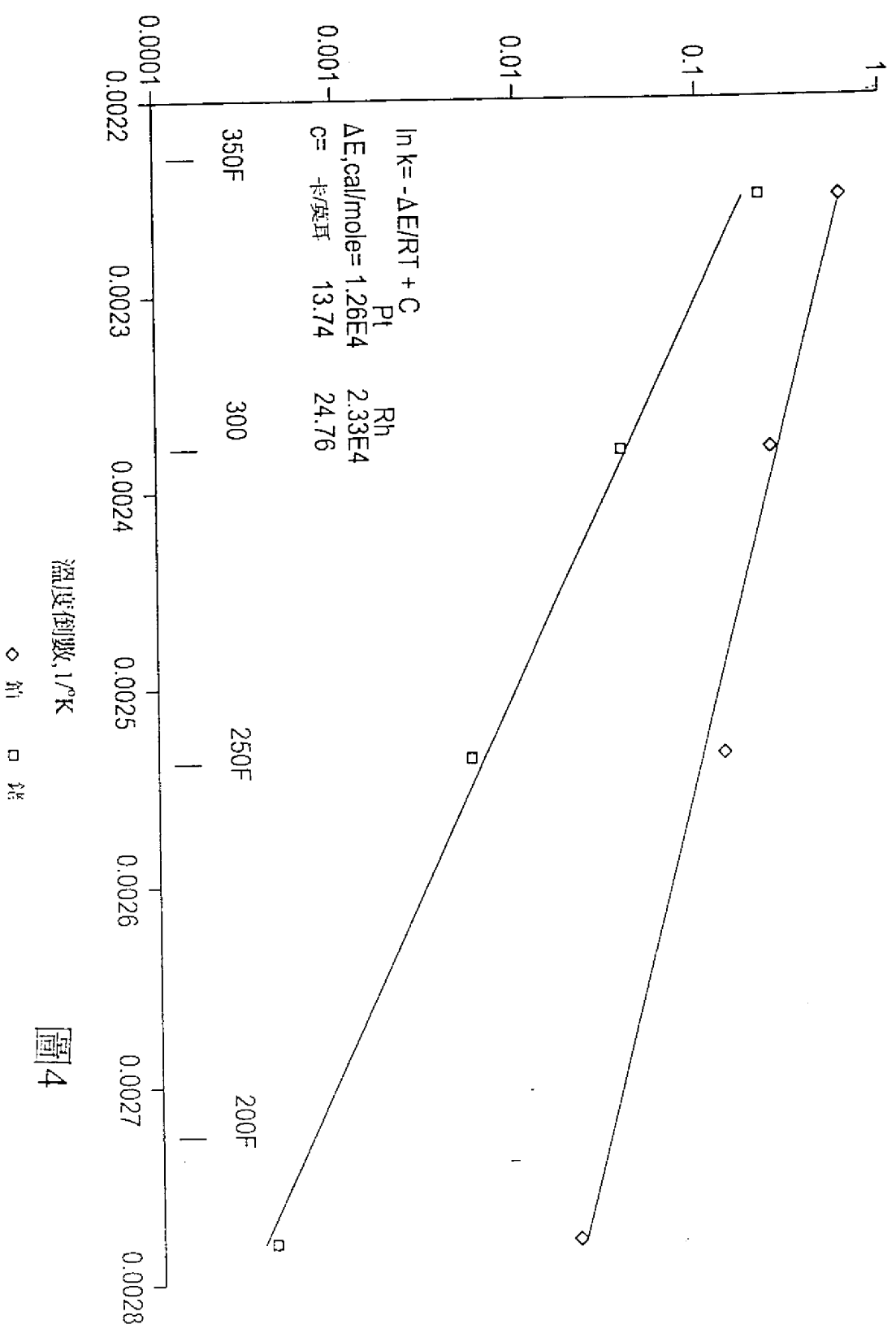


圖4

圖式

圖式

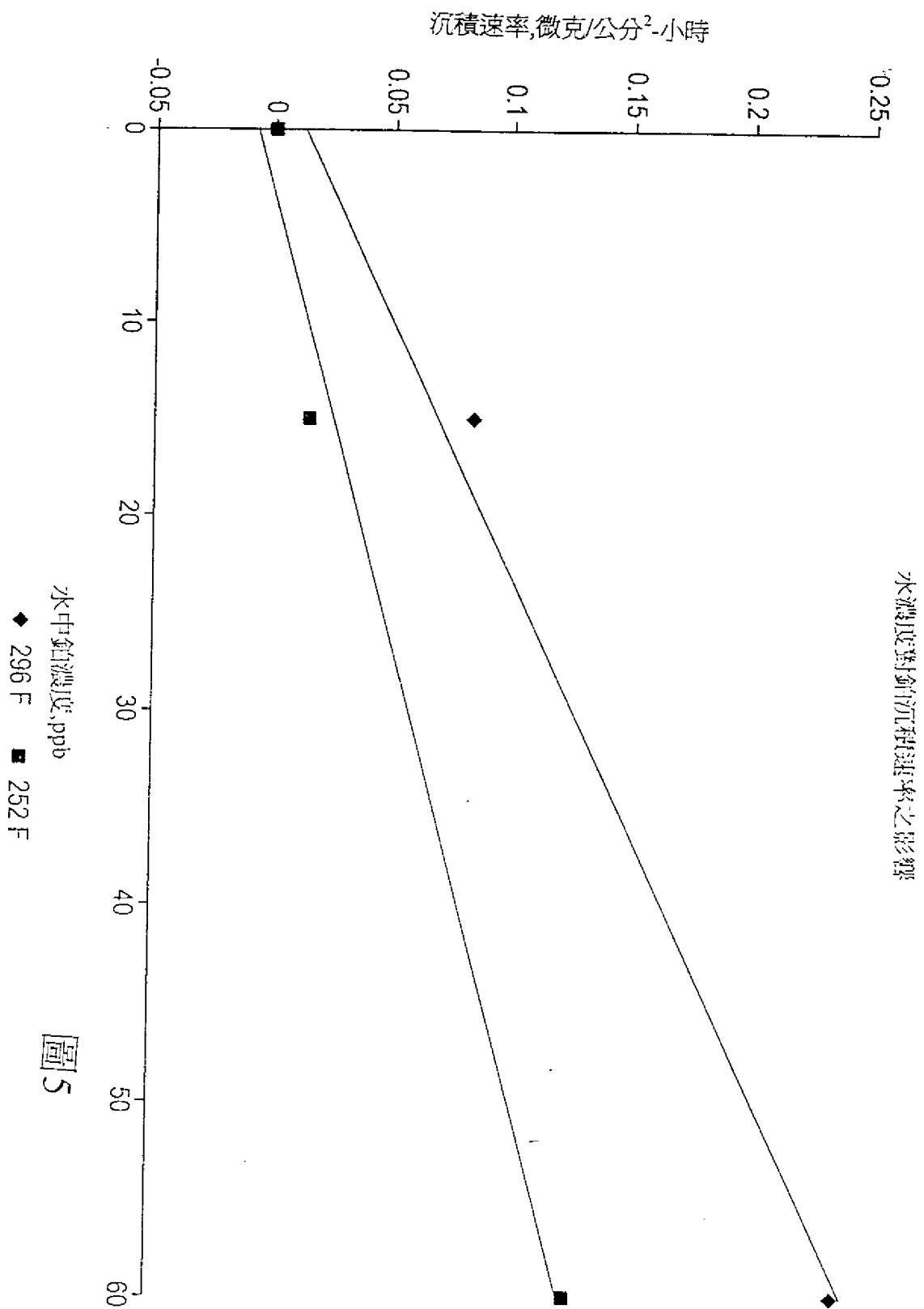


圖 5

水溫對鎘沉澱速率之影響

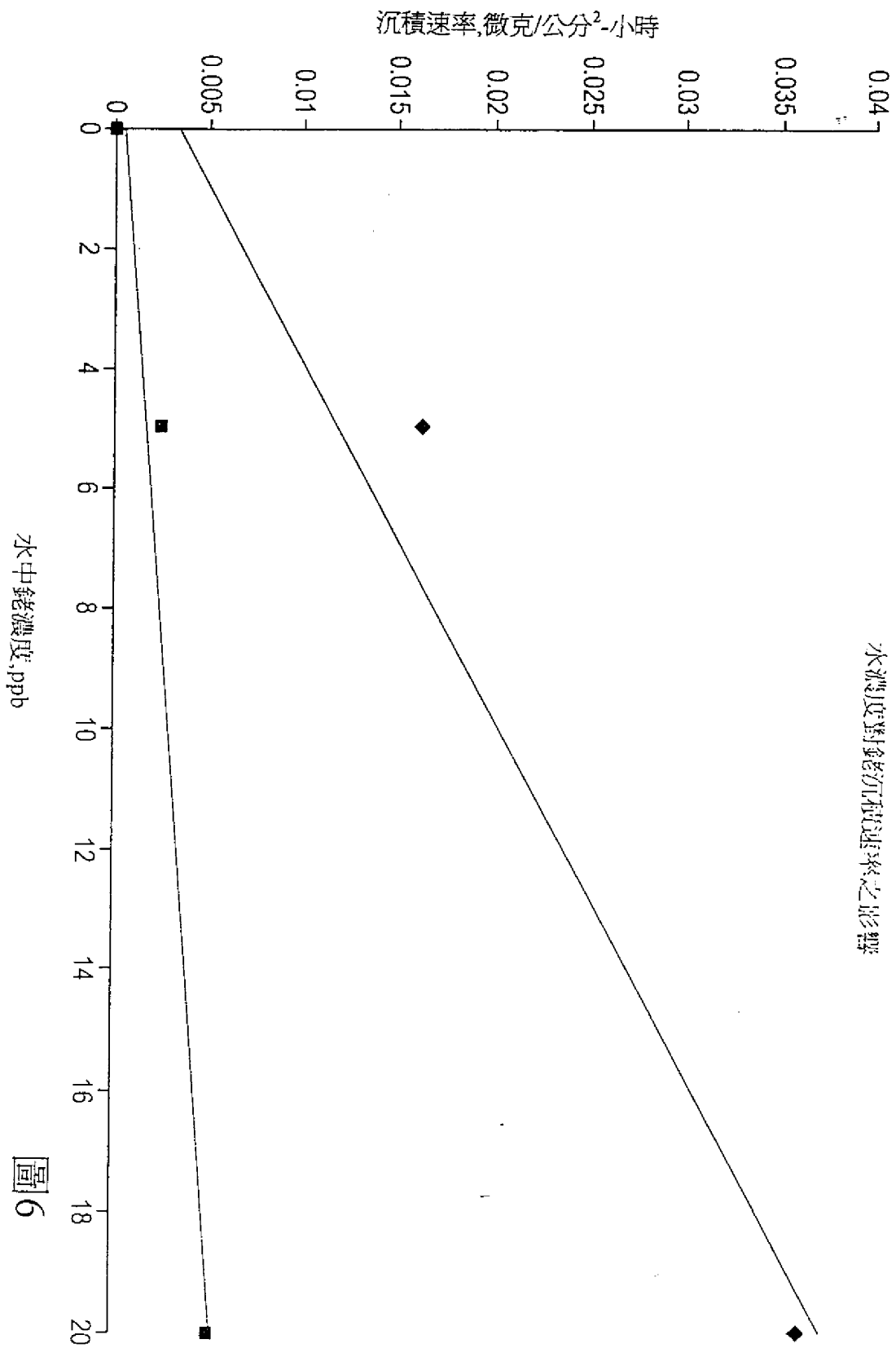


圖 6

圖式

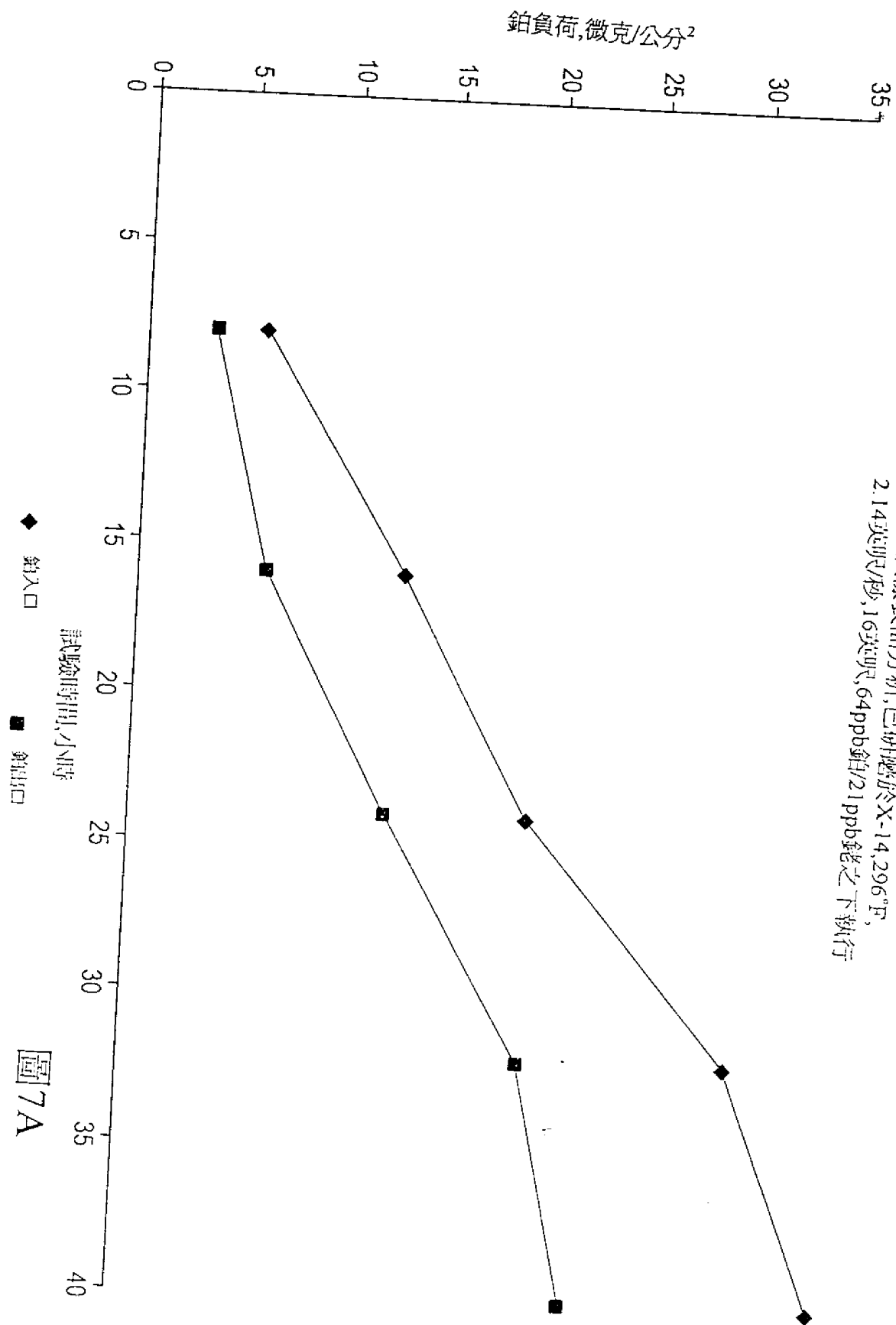


圖 7A

NMCA試樣表面分析,已研磨於X-14,296°F,
2.14英尺/秒,16英尺,64ppb鉍/21ppb鉍之下執行

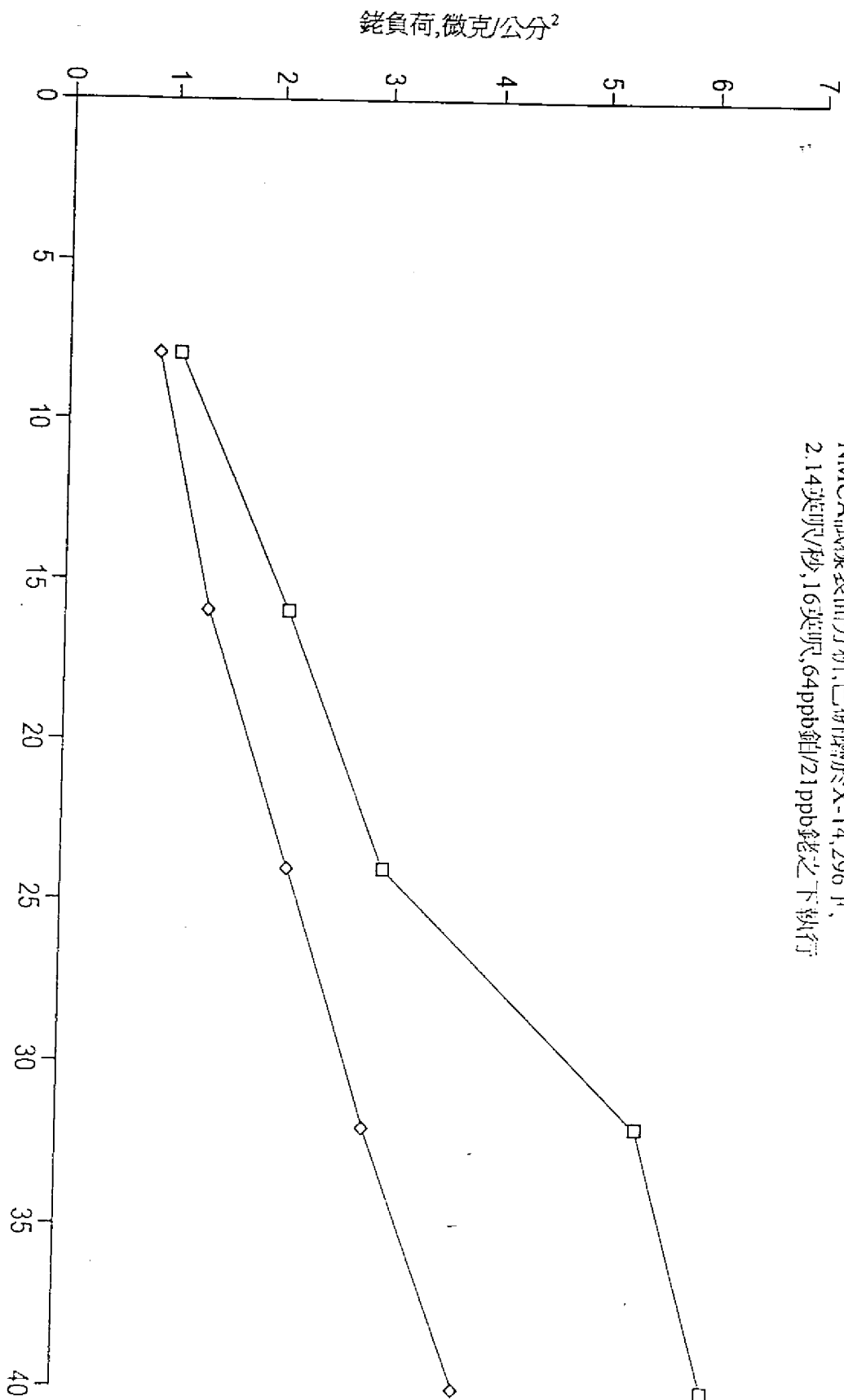


圖 7B

圖式