



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I750805 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：109131417

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl. : G21C3/07 (2006.01)

G21C3/20 (2006.01)

C23C14/06 (2006.01)

(30)優先權：2019/09/13 美國

62/899,977

(71)申請人：美商西屋電器公司(美國) WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY LLC (US)
美國(72)發明人：諾蘭 麥格納斯 G NORLEN, MAGNUS G. (SE)；琳貝克 馬格斯 N
LIMBACK, MAGNUS N. (SE)；華特斯 喬利 L WALTERS, JORIE L. (SE)；萊
特 強納森 WRIGHT, JONATHAN (GB)；拉赫達 愛德華 J LAHODA,
EDWARD J. (US)；羅米雷 賈維爾 E ROMERO, JAVIER E. (CO)；梅爾 班傑
明 R MAIER, BENJAMIN R. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 140226

CN 107799185A

CN 109972098A

WO 2017/030775A1

WO 2018/060641A1

WO 2018/194343A1

審查人員：黃同慶

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：10 共 28 頁

(54)名稱

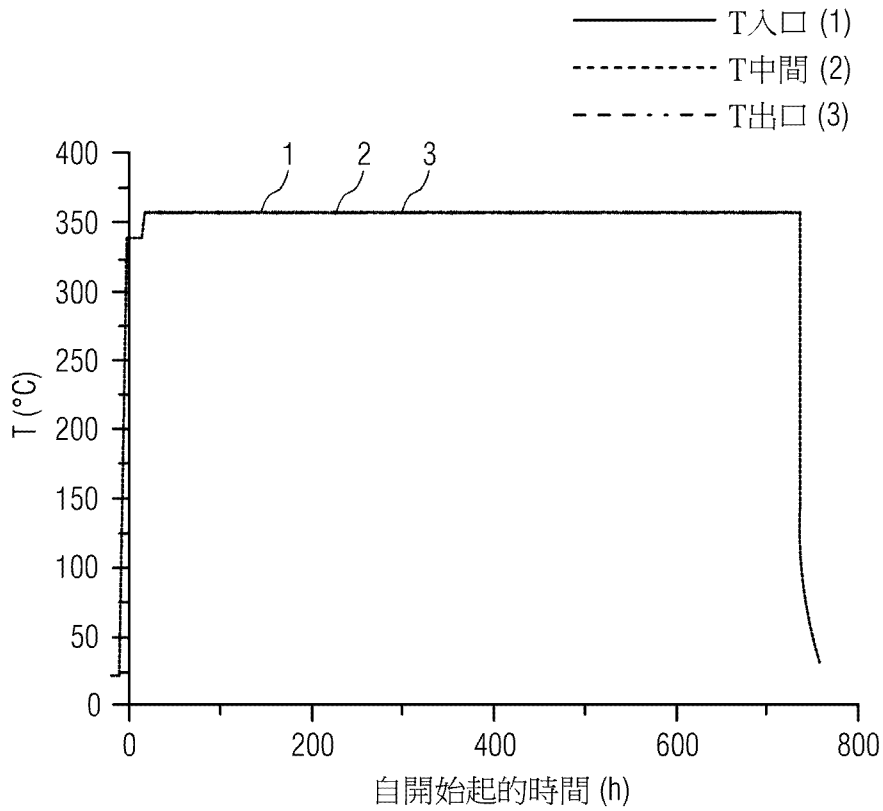
核燃料護套管及用於製成核燃料護套之方法

(57)摘要

本文中描述一種核燃料護套管，其包含具有選自由 CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN 及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化外陶瓷塗層之一銦合金管。該護套可具有形成於該管與該外陶瓷塗層之間的一中間層。該中間層可係選自由 Ta、W、Mo、Nb 及其等之組合構成之群組。可藉由物理氣相沉積來沉積該中間層及該外陶瓷塗層兩者。

A nuclear fuel cladding tube is described herein that includes a zirconium alloy tube having an outer wear and oxidation resistant ceramic coating selected from the group consisting of CrN, Cr₂N, CrWN, CrZrN, and combinations thereof. The cladding may have an intermediate layer formed between the tube and the outer ceramic coating. The intermediate layer may be selected from the group consisting of Ta, W, Mo, Nb, and combinations thereof. Both the intermediate layer and the outer ceramic coating may be deposited by physical vapor deposition.

指定代表圖：



第一次曝光期間之溫度(注意曲線重疊)

【圖1】



I750805

【發明摘要】

【中文發明名稱】

核燃料護套管及用於製成核燃料護套之方法

【英文發明名稱】

NUCLEAR FUEL CLADDING TUBE AND METHOD FOR
MAKING NUCLEAR FUEL CLADDING

【中文】

本文中描述一種核燃料護套管，其包含具有選自由CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化外陶瓷塗層之一銦合金管。該護套可具有形成於該管與該外陶瓷塗層之間的一中間層。該中間層可係選自由Ta、W、Mo、Nb及其等之組合構成之群組。可藉由物理氣相沉積來沉積該中間層及該外陶瓷塗層兩者。

【英文】

A nuclear fuel cladding tube is described herein that includes a zirconium alloy tube having an outer wear and oxidation resistant ceramic coating selected from the group consisting of CrN, Cr₂N, CrWN, CrZrN, and combinations thereof. The cladding may have an intermediate layer formed between the tube and the outer ceramic coating. The intermediate layer may be selected from the group consisting of Ta, W, Mo, Nb, and combinations thereof. Both the intermediate layer and the outer ceramic coating may be deposited by physical vapor deposition.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

核燃料護套管及用於製成核燃料護套之方法

【英文發明名稱】

NUCLEAR FUEL CLADDING TUBE AND METHOD FOR
MAKING NUCLEAR FUEL CLADDING

【技術領域】

【0001】 本申請案係關於核燃料護套，且更特定言之係關於具有外陶瓷塗層之鋳合金管。

【先前技術】

【0002】 在一典型核反應器中，反應器核心包含大量燃料總成，其等之各者由複數個長形燃料棒組成。燃料棒各含有核燃料可裂材料，通常呈由諸如He之一氣體環繞之一核燃料丸粒堆疊之形式。燃料棒具有充當可裂材料之一圍阻體之一護套。

【0003】 輕水反應器使用水作為一冷卻劑方法且作為一中子緩和劑。存在兩種類型之輕水反應器：加壓水反應器(PWR)及沸水反應器(BWR)。在此等類型之反應器中，護套管通常由一鋳合金製成。鋳合金在1100°C及以上溫度下與水蒸汽快速反應以形成氧化鋳及氫。在一核反應器之環境中，由該反應產生之氫將使反應器大幅增壓且最終將洩漏至圍阻體或反應器建築物，從而導致潛在爆炸性氣氛及潛在氫起爆，此可導致分裂產物分散至圍阻體建築物外部。維持分裂產物邊界係至關重要的。

【0004】 正在開發燃料護套材料上之硬面塗層以抵消碎屑摩擦引起之燃料故障。已出現之一個問題係此等塗層在一BWR之核心內部普遍存

在之狀況下之穩定性。

【0005】 已提出可使用材料塗佈燃料棒護套以防止外部腐蝕，如美國專利第9,336,909號及第8,971,476號中揭示，其等之相關部分以引用的方式併入本文中。經塗佈Zr護套克服與超出以下設計基礎事故相關聯之主要問題之一者：高於1200°C之過度氧化。由於Zr合金之其他組分，僅具有鉻(Cr)之塗層在低於1333°C溫度下產生Zr與Cr之間之一低熔點共晶。為解決此問題，已提出一初始鈮(Nb)塗層。

【0006】 已描述使用冷噴塗將Cr塗層及Nb/Cr塗層沉積至鈾合金棒上以改良正常操作狀況及異常操作狀況兩者中之耐腐蝕性之方法。此等塗層中之中間Nb層在高於900°C之溫度下消除Cr與Zr之間的共晶形成。Cr塗層已在先前被識別為高溫水蒸汽及空氣中之良好事故容許塗層。

【0007】 美國專利申請案US 2014/0254740揭示使用一熱噴塗(諸如一冷噴塗技術)將金屬氧化物、陶瓷材料或含有鉻之金屬合金塗佈至一鈾合金護套管之努力，其中將粉末塗層材料以相當大速度沉積於一基板上，以便使顆粒可塑地變形為一扁平連鎖材料以形成一塗層。參見美國專利第5,302,414號。

【0008】 然而，Cr不適用於沸水反應器(BWR)化學物或低H₂加壓水反應器(PWR)化學物。

【0009】 陶瓷及特定言之純或改性氮化鉻已被識別為適用於BWR化學物。陶瓷塗層亦係更耐磨的。然而，含有Cr之此等化合物亦可在事故狀況下發生之溫度下與Zr合金反應。BWR亦經受歸因於冷卻劑中之碎屑之燃料故障。

【發明內容】

【0010】 提供以下[發明內容]以促進對所揭示實施例獨有之一些創新特徵之理解且不旨在係充分描述。可藉由將整個說明書、發明申請專利範圍及圖式作為一整體而獲得對該等實施例之各種態樣之一充分瞭解。

【0011】 本文中描述一種核燃料護套管，其包含具有選自由CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化外陶瓷塗層之一銦合金管。在各種態樣中，該陶瓷塗層藉由物理氣相沉積來沉積且厚度可在0.1 μm與30 μm (微米)之間。

【0012】 在各種態樣中，該護套可進一步包含形成於該管與該外陶瓷塗層之間的一中間層。該中間層可係選自由Ta、W、Mo、Nb及其等之組合構成之群組。在各種態樣中，該中間層可藉由物理氣相沉積來沉積且厚度可在0.01 μm與10 μm之間。

【0013】 本文中亦描述一種用於製成一核燃料護套之方法。該方法通常包含以下步驟：提供具有用於容置可裂材料之一內部及一外表面之一銦合金護套管；及將選自由CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化陶瓷塗層沉積於該護套管之該外表面上。

【0014】 該方法可進一步包含在沉積該陶瓷塗層之前將一中間層沉積於該護套管之該外表面上之步驟。該中間層可係選自由Ta、W、Mo、Nb及其等之組合構成之群組。在各種態樣中，該中間層藉由物理氣相沉積來沉積(較佳地)至0.01 μm與10 μm之間的一厚度。

【圖式簡單說明】

【0015】 參考附圖可更好地理解本發明之特性及優點。

【0016】 圖1係展示在經塗佈護套樣本之第一次曝光期間在測試高壓鍋之入口、中間及出口處之溫度之一圖表。

【0017】 圖2係展示在第一次曝光期間圖1之圖表之放大溫度之一圖表。

【0018】 圖3係展示在第一次曝光期間在測試高壓鍋之中間處之導電率及溫度之一圖表。

【0019】 圖4係展示在第一次曝光期間在測試高壓鍋之中間處之壓力及溫度之一圖表。

【0020】 圖5係展示在第一次曝光期間在測試高壓鍋之中間處之含氧量及溫度之一圖表。

【0021】 圖6係展示在第二次曝光期間在測試高壓鍋之入口、中間及出口處之溫度之一圖表。

【0022】 圖7係展示在第二次曝光期間圖6之圖表之放大溫度之一圖表。

【0023】 圖8係展示在第二次曝光期間在測試高壓鍋之中間處之導電率及溫度之一圖表。

【0024】 圖9係展示在第二次曝光期間在測試高壓鍋之中間處之壓力及溫度之一圖表。

【0025】 圖10係展示在第二次曝光期間在測試高壓鍋之中間處之含氧量及溫度之一圖表。

【實施方式】

相關申請案之交叉參考

【0026】 本申請案主張2019年9月13日申請之標題為「PHYSICAL VAPOR DEPOSITION OF CERAMIC COATINGS ON ZIRCONIUM ALLOY NUCLEAR FUEL RODS」之62/899,977之權利，該案之內容以

引用的方式併入本文中。

【0027】 如本文中使用的，單數形式「一」、「一個」及「該」包含複數參考，除非內容脈絡另外清楚指示。

【0028】 本文中使用的方向片語(諸如例如且不限於頂部、底部、左、右、下、上、前、後及其等之變動)應係關於附圖中展示之元件之定向且不限於發明申請專利範圍，除非另外明確陳述。

【0029】 在包含發明申請專利範圍之本申請案中(除另外指示以外)，表達數量、值或特性之全部數字應被理解為在全部例項中由術語「約」修飾。因此，即使術語「約」可能沒有明確與數字一起出現，亦可將數字視為好像前面有字詞「約」。因此，除非相反指示，否則以下描述中闡述之任何數值參數可取決於吾人企圖在根據本發明之組合物及方法中獲得之所要性質而變化。至少且並非試圖將等效物之教旨之應用限於發明申請專利範圍之範疇，應至少鑑於所報告之有效數字且藉由應用一般修整技術來解釋本描述中描述之各數值參數。

【0030】 本文中陳述之任何數值範圍意在包含本文中所歸入之所有子範圍。例如，「1至10」之一範圍旨在包含(含)所敘述最小值1與(含)所敘述最大值10之間的全部子範圍，即，具有等於或大於1之一最小值及等於或小於10之一最大值。

【0031】 一單一或雙工事故容許塗層包括CrN、Cr₂N、CrWN或CrZrN或其等之混合物之一耐腐蝕外塗層。可在沉積外塗層之前塗佈一中間層。在各種態樣中，中間層可為Ta、W、Mo或Nb之一者或一組合且經包含以防止Cr/Zr共晶形成且實現優越高溫效能。外塗層經設計以提供抗氧化性及耐磨性兩者。可使用一物理氣相沉積(PVD)程序塗佈外塗層及中

間層兩者。Ta、W、Mo及Nb之一者或一組合之中間層可經塗佈至在0.01 μm 至10 μm 之範圍內之一厚度，接著再次藉由一PVD程序將CrN、Cr₂N、CrWN或CrZrN或其等之混合物之耐磨且抗氧化外塗層沉積至在0.1 μm 至30 μm 之範圍內之一厚度。金屬元素Cr、W及Zr之比可在此等塗層內變化。

【0032】 PVD尤其適用於中間層沉積，因為其可塗佈Ta、W、Mo或Nb之一非常薄塗層，此可最小化雙重塗層之總厚度。

【0033】 本發明識別用於LWR應用之耐磨且抗氧化塗層，其等可作為一單一層塗佈或與Mo、Ta、W或Nb之一者或一組合之一間層一起塗佈。

【0034】 此項技術中已知若干物理氣相沉積程序以用於將材料之薄層(諸如顆粒)沉積至一基板且可用於塗佈外塗層及中間層之一者或兩者。PVD之特性可歸納為一組真空沉積技術的集合，由以下三個基本步驟構成：(1)在高溫真空或氣態電漿之輔助下從一固體源蒸發材料；(2)在真空或部分真空中將蒸汽輸送至基板表面；及(3)冷凝至基板上以形成薄膜。

【0035】 最常見PVD塗佈程序係蒸發(通常使用陰極電弧或電子束源)及濺鍍(使用磁增強源或「磁控管」、圓柱形或中空陰極源)。全部此等程序在工作壓力(通常1 Pa至.01 Pa (10^{-2} mbar至 10^{-4} mbar))下之真空中發生且通常涉及在塗佈程序期間使用高能帶正電荷離子轟擊待塗佈之基板以促進高密度。另外，可在金屬沉積期間將反應性氣體引入至真空腔中以產生各種化合物塗層組合物。結果係塗層與基板之間的一非常強接合及所沉積層之定製物理及性質。

【0036】 陶瓷單層提供抵抗碎屑摩擦(其導致商業核能電場中之燃料

故障)之耐磨性。其等亦可有益於減少吸氫且因此實現增強靈活性及/或較高燃耗。

【0037】 雖然外塗層之一單一層將僅提供某一事故容限，但以定位於Zr合金護套與外塗層之間的中間層之形式添加一第二層將防止高溫下之Cr/Zr共晶。由PVD塗佈雙工結構且添加Mo、Ta、W或Nb之接合層可改良陶瓷塗層之事故容限，此係因為所識別之基於氮化鉻之材料具有分解為Cr金屬及氮氣之一趨勢。例如，CrN及Cr₂N兩者在相對低溫下分解為鉻金屬及氮氣^{註1}。接著，留下之Cr可在約1333°C下與Zr形成一共晶。

【0038】 基於來自下文在「實驗」下描述之廣泛高壓鍋測試之結果，陶瓷化合物CrN、Cr₂N及CrWN已被識別為在BWR狀況及高氧PWR操作狀況兩者中表現非常好。CrZrN已在其他應用中展示為具有良好抗氧化性且據信CrZrN亦將在BWR狀況及高氧PWR操作狀況兩者中表現非常好。(參見K. Bouzid、N.E. Beliardouh、C. Nouveau在2017年6月20日提交之「Wear and corrosion resistance of Cr-N based coatings deposited by RF magnetron sputtering」，HAL Id: hal-01202851 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01202851>，其提供由反應電子束PVD沉積之CrN塗層之一單層之耐腐蝕及耐磨效能之一分析)。

【0039】 在沉積外塗層及中間層之任一者或兩者之後，該方法可進一步包含對該等層進行退火。退火修改該等層之機械性質及微結構。退火涉及在200°C至800°C之溫度範圍內(且較佳地在350°C至550°C之間)加熱該等層。其減輕該等層中之應力且賦予維持護套中之內部壓力所必要之延展性。當護套管凸出時，該等層亦應能夠凸出。

【0040】 外塗層及中間層亦可經研磨、磨光、拋光或由其他已知技

術進行處理以達成一更平滑表面光潔度。

【0041】 在以下實例中提出本文中描述之標的物之各種態樣。

【0042】 實例1-一種核燃料護套管，其包括：

一銦合金管，其具有選自由CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化外塗層。

【0043】 實例2-如實例1中敘述之核燃料護套，其中該外塗層之厚度在0.1 μm與30 μm之間。

【0044】 實例3-如實例1或2中敘述之核燃料護套，其進一步包括：

一中間層，其形成於該管與該外塗層之間且選自由Ta、W、Mo、Nb及其等之組合構成之群組。

【0045】 實例4-如實例3中敘述之核燃料護套，其中該中間層之厚度在0.01 μm與10 μm之間。

【0046】 實例5-如實例3或4中敘述之核燃料護套，其中該中間層藉由物理氣相沉積來塗佈。

【0047】 實例6-如實例1至5之任一者中敘述之核燃料護套，其中該外塗層藉由物理氣相沉積來塗佈。

【0048】 實例7-一種用於製成一核燃料護套之方法，其包括：

提供具有用於容置可裂材料之一內部及一外表面之一銦合金護套管；及

將選自由CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化陶瓷塗層沉積於該護套管之該外表面上。

【0049】 實例8-如實例7中敘述之方法，其中該陶瓷塗層之厚度在0.1 μm與30 μm之間。

【0050】 實例9-如實例7或8中敘述之方法，其中該陶瓷塗層藉由物理氣相沉積來沉積。

【0051】 實例10-如實例7至9之任一者中敘述之方法，其進一步包括：

在沉積該陶瓷塗層之前將一中間層沉積於該護套管之該外表面上，該中間層係選自由Ta、W、Mo、Nb及其等之組合構成之群組。

【0052】 實例11-如實例10中敘述之方法，其中該中間層藉由物理氣相沉積來沉積。

【0053】 實例12-如實例10或11中敘述之方法，其中該中間層之厚度在0.01 μm 與10 μm 之間。

實驗

【0054】 模擬BWR狀況以判定哪些塗層未腐蝕或氧化。藉由在一高壓鍋中曝光之前及之後執行破壞性測試而評估硬面塗層之穩定性。選擇充氧水作為氧化劑以模擬360°C下之一氧化BWR環境。

【0055】 高壓鍋狀況經選擇以代表商業BWR，其中含氧量可促進「不良」塗層之腐蝕以作為一良好篩選測試來測試哪些材料將在商業工廠中良好地執行。用於曝光樣品之高壓鍋由一水平主體管構成，約2米長且具有約10 cm之一內徑，從而產生大致7公升之一內部體積。高壓鍋連接至一單程電路，該單程電路不斷再新曝光化學物且配備有用於監測曝光之基礎儀器，即，電導計及熱電偶。表1識別在高壓鍋曝光期間量測之參數及目標參數。

表1
高壓鍋曝光期間之經量測參數

參數	目標	註釋
溫度(°C)	360°C	高壓鍋入口、中間及出口
壓力(巴)	215巴 (21,500 Pa)	下游高壓鍋
導電率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	> 0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ *	上游及下游高壓鍋
流速(l/h)	31/h	手動排水
含氧量(ppb)	8 ppm	下游高壓鍋
介質		含氧超純水
曝光時間	30+30天	

*導電率係可變的且通常較高。在混合容器之後，高壓鍋之入口處之導電率非常高。僅使用超純脫氣水繞開混合容器展示導電率減小至約0.06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 但切換回至技術空氣飽和水會再見增加(即使更換氣罐)。參見圖3及圖8。

【0056】 在開始測試之前，在340°C下使用8 ppm氧(壓縮空氣)對高壓鍋進行預氧化達約六週。供應塗佈有一硬面塗層之一鋳合金之樣本(呈管狀及板形式)作為雙重樣本，其等彼此遠離地放置在高壓鍋中以檢驗或排除來自樣本上游之任何腐蝕影響。將樣本安裝於由不銹鋼製成之匣上，該等匣已與高壓鍋一起進行預氧化。將樣本懸置於鋳合金線上，該鋳合金線繼而藉由不銹鋼線懸置在匣中。將三個匣放置在高壓鍋之中央周圍以維持一穩定溫度。進行兩次曝光，各持續30天，第一次曝光與第二次曝光之間有一中斷。在此中斷期間，移除一些樣本，且添加新樣本。

【0057】 在高溫下將總共50個樣本曝光至模擬BWR正常水化學狀況以檢驗燃料護套材料上之硬面塗層之穩定性。樣本總共曝光30抑或60(30+30)天。在曝光之前、在中斷之後及在完整60天曝光之後拍攝樣本。使用一Wild-Heerbrugg/M7A立體光學顯微鏡(SOM)執行立體光學顯微鏡分析以在較高放大率下獲取全部樣品之光學影像(未展示)。在不發生認為對結果之品質具有影響之任何事件的情況下執行曝光。以下一或多者展示模擬狀況中之腐蝕或其他不穩定行為之指標：變色、局部不均勻性、塗層剝落、表面粗糙度改變。樣本在曝光之前及之後亦進行視覺檢驗且直接進行進一步檢驗。鑑於視覺檢測、不具有污點或變色區域之均勻平滑塗層，含有CrN、Cr₂N、CrWN或CrZrN塗層之樣本被判定為最佳效能塗層。其在模擬BWR狀況下係最耐磨且最不會改變的且因此最有希望用作Zr合金護套之塗層。

【0058】 使用來自Thermo Scientific之Orion Dual Star pH計及來自Metrohm之一經組合pH玻璃電極量測pH。在量測之前，使用來自MERCK之具有pH 4.01、7.00及10.00之pH緩衝溶液執行一三點校準。在執行樣本之pH量測之前，藉由量測具有pH 7.00之緩衝溶液而進行一校準檢查。

【0059】 圖1至圖5中展示第一次曝光之高壓鍋溫度(入口、中間及出口)、壓力、導電率(入口、出口以及增加)及氧，而圖6至圖10中展示第二次曝光之高壓鍋溫度(入口、中間及出口)、壓力、導電率(入口、出口以及增加)及氧。第一次曝光在不具有任何事件的情況下執行而第二次曝光具有兩個小事件，如下：

1. 在加溫序列期間未量測到含氧量(從圖10中開始之前的20小時至2

小時)。此係歸因於水被引導至排水設備而非分析設備。在此時間期間，氧飽和容器正常操作，因此水中之含氧量被認為在此時間期間係充足的。

2. 在約300小時之後，含氧量暫時減少，降低至約目標值之一半，此係歸因於飽和容器中之一故障閥，參見圖10及圖8。此減少對電化學勢能之影響僅係較小的。

結論係，上述兩個事件皆未對結果或結果之品質產生任何影響，且第二次曝光如第一次曝光般成功完成。

【0060】 陶瓷化合物CrN、Cr₂N及CrWN基於前述高壓鍋測試進行識別且被判定為在BWR狀況及高氧PWR操作狀況兩者中表現非常好。據信，CrZrN (其已被展示為在其他應用中具有良好抗氧化性)亦將在BWR狀況及高氧PWR操作狀況兩者中表現非常好。

【0061】 本文中提及之全部專利、專利申請案、公開案或其他揭示材料之全部內容以引用的方式併入本文中，宛如各個別參考分別以引用的方式明確併入本文中。被稱為以引用的方式併入本文中之全部參考及任何材料或其部分僅在所併入材料不與現有定義、陳述或本發明中闡述之其他揭示材料衝突的情況下併入本文中。因而且在必要的程度上，如本文中闡述之本發明取代以引用的方式併入本文中之任何衝突材料且以本申請案中明確闡述之本發明為準。

【0062】 已參考各種例示性及闡釋性實施例描述本發明。本文中描述之實施例應被理解為提供所揭示發明之各種實施例之不同細節之闡釋性特徵；且因此，應理解，在可能的程度上，除非另外指定，否則在不脫離所揭示發明之範疇的情況下，所揭示實施例之一或多個特徵、元件、組件、成分、組分、結構、模組及/或態樣可與或相對於所揭示實施例之一

或多個其他特徵、元件、組件、成分、組分、結構、模組及/或態樣組合、分離、互換及/或重新配置。因此，一般技術者將認知，可在不脫離本發明之範疇的情況下進行例示性實施例之任一者之各種替換、修改或組合。另外，在檢視本說明書之後，熟習此項技術者將認知或能夠僅使用常規實驗來確定本文中描述之本發明之各種實施例之許多等效物。因此，本發明不限於各種實施例之描述而限於發明申請專利範圍。

註 1 : 參 見 來 自 從
http://www.crct.polymtl.ca/fact/Documentation/SPMCBN/SPMCBN_List.htm獲得之SpMCBN耐火合金資料庫之資料。從「表2：二進位系統之相位清單」，參考Cr-N，「在高T及高N含量下，氣壓可非常大。」

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種核燃料護套管，其包括：

一銦合金管，其具有選自由CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化外塗層；及

一中間層，其形成於該管與該外塗層之間且選自由Ta、W、Mo、Nb及其等之組合構成之群組。

【請求項2】

如請求項1之核燃料護套，其中該外塗層之厚度在0.1 μm與30 μm之間。

【請求項3】

如請求項1之核燃料護套，其中該中間層之厚度在0.01 μm與10 μm之間。

【請求項4】

如請求項1之核燃料護套，其中該中間層藉由物理氣相沉積來塗佈。

【請求項5】

如請求項1之核燃料護套，其中該外塗層藉由物理氣相沉積來塗佈。

【請求項6】

如請求項1之核燃料護套，其中該外塗層及/或該中間層已退火。

【請求項7】

如請求項1之核燃料護套，其中該外塗層及/或該中間層已被加熱至200°C至800°C之溫度範圍內。

【請求項8】

如請求項1之核燃料護套，其中該外塗層及/或該中間層已被加熱至350°C至550°C之溫度範圍內。

【請求項9】

一種用於製成一核燃料護套之方法，其包括：

提供具有用於容置可裂材料之一內部及一外表面之一銦合金護套管；

將選自由CrN、Cr₂N、CrWN、CrZrN及其等之組合構成之群組之一耐磨且抗氧化陶瓷塗層沉積於該護套管之該外表面上；

在沉積該陶瓷塗層之前將一中間層沉積於該護套管之該外表面上，該中間層選自由Ta、W、Mo、Nb及其等之組合構成之群組。

【請求項10】

如請求項9之方法，其中該陶瓷塗層之厚度在0.1 μm與30 μm之間。

【請求項11】

如請求項9之方法，其中該陶瓷塗層藉由物理氣相沉積來沉積。

【請求項12】

如請求項9之方法，其中該中間層藉由物理氣相沉積來沉積。

【請求項13】

如請求項9之方法，其中該中間層之厚度在0.01 μm與10 μm之間。

【請求項14】

如請求項9之方法，進一步包括在沉積該陶瓷塗層及該中間層之後對該核燃料護套進行退火。

【請求項15】

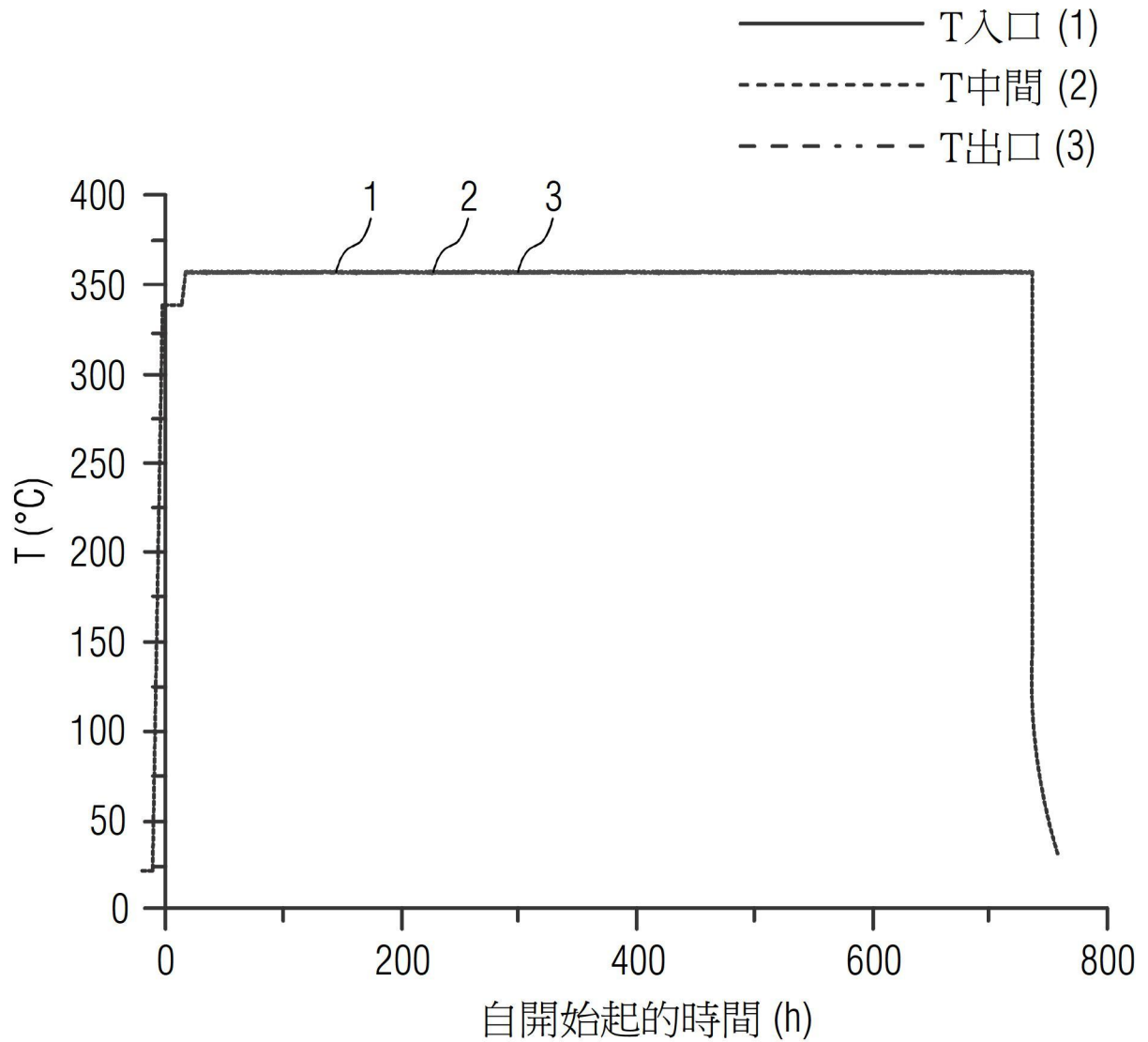
如請求項14之方法，其中該退火包括加熱該核燃料護套至200°C至

800°C之溫度範圍內。

【請求項16】

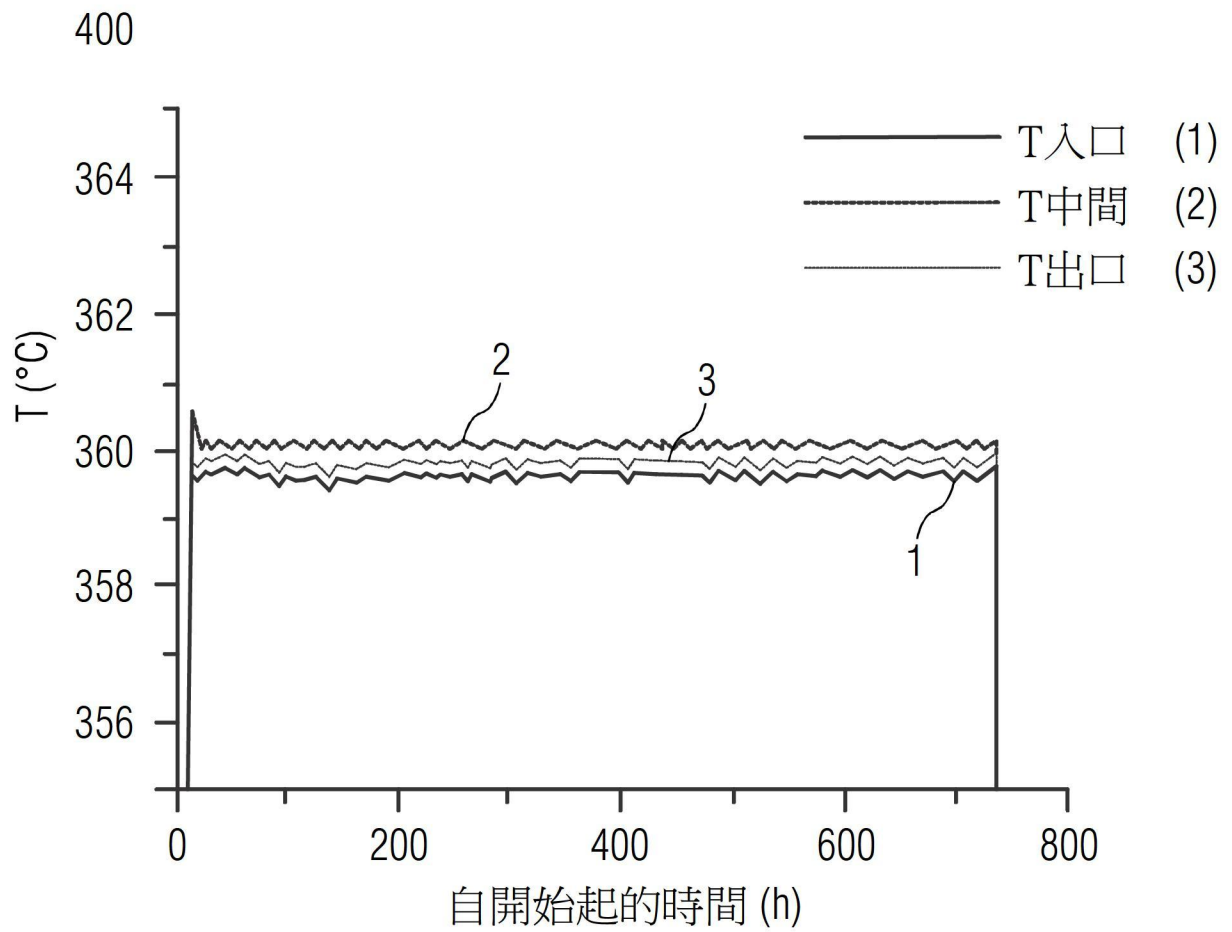
如請求項14之方法，其中該退火包括加熱該核燃料護套至350°C至550°C之溫度範圍內。

【發明圖式】



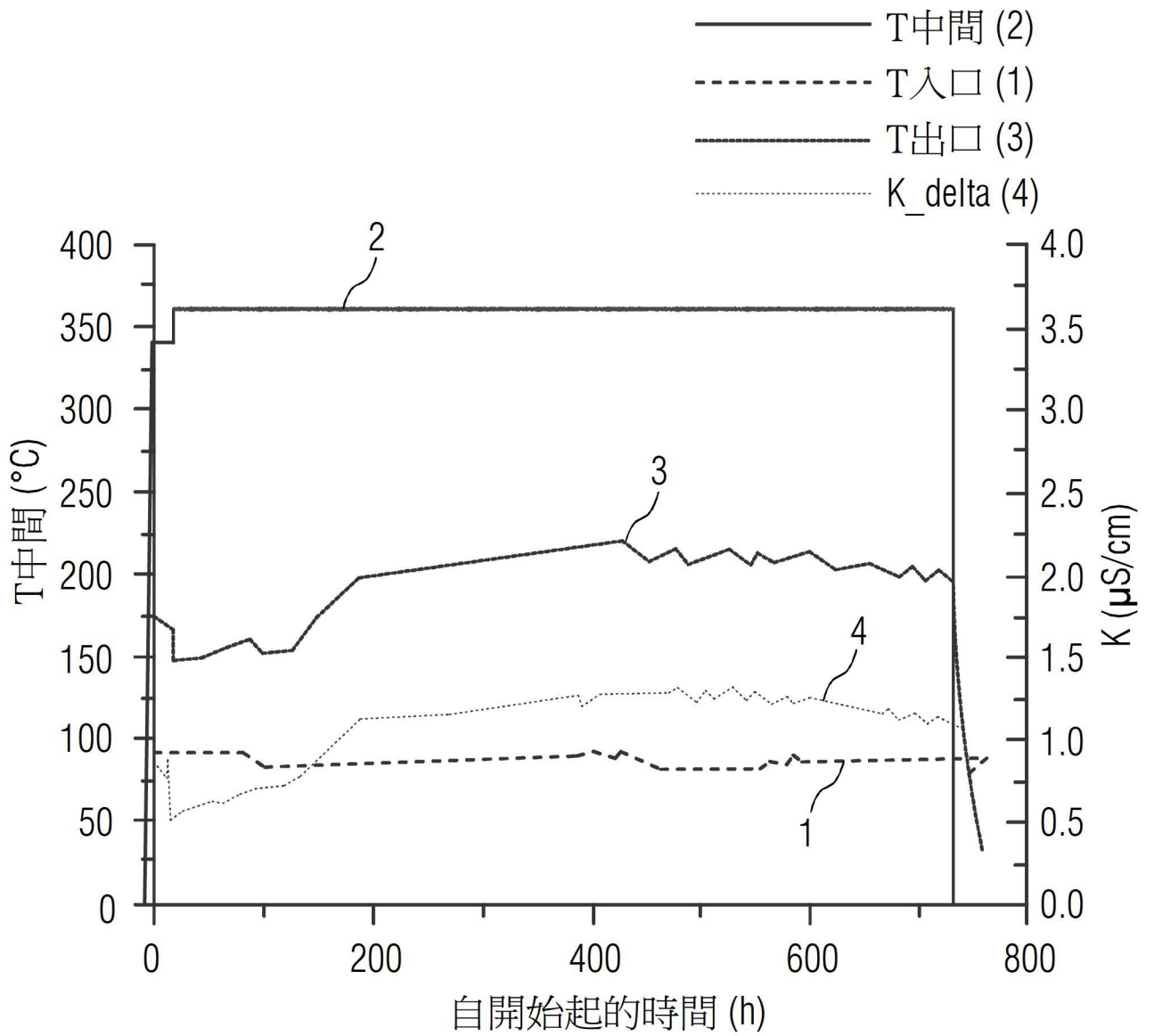
第一次曝光期間之溫度(注意曲線重疊)

【圖1】



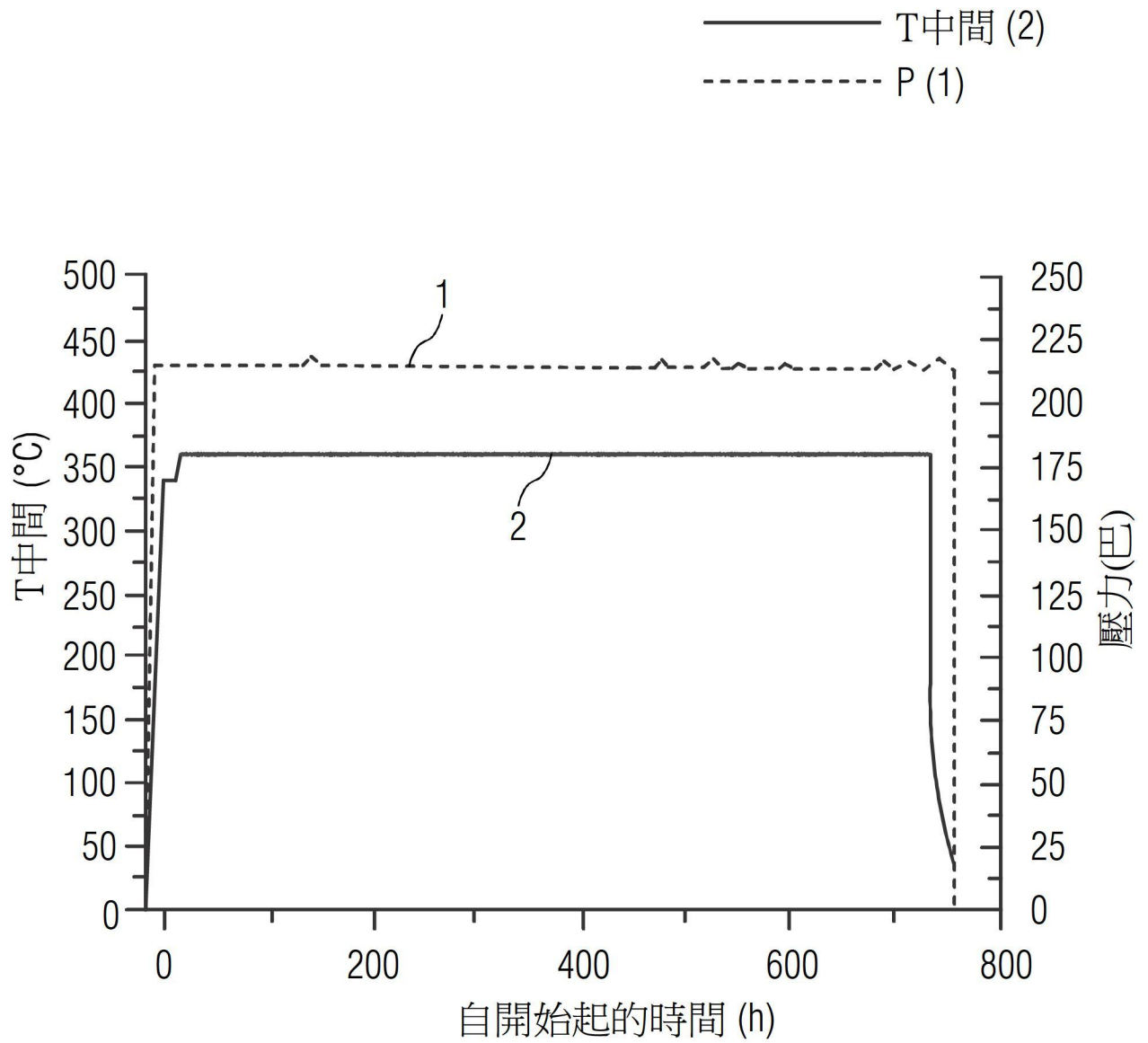
在第一次曝光期間來自圖1之放大溫度

【圖2】



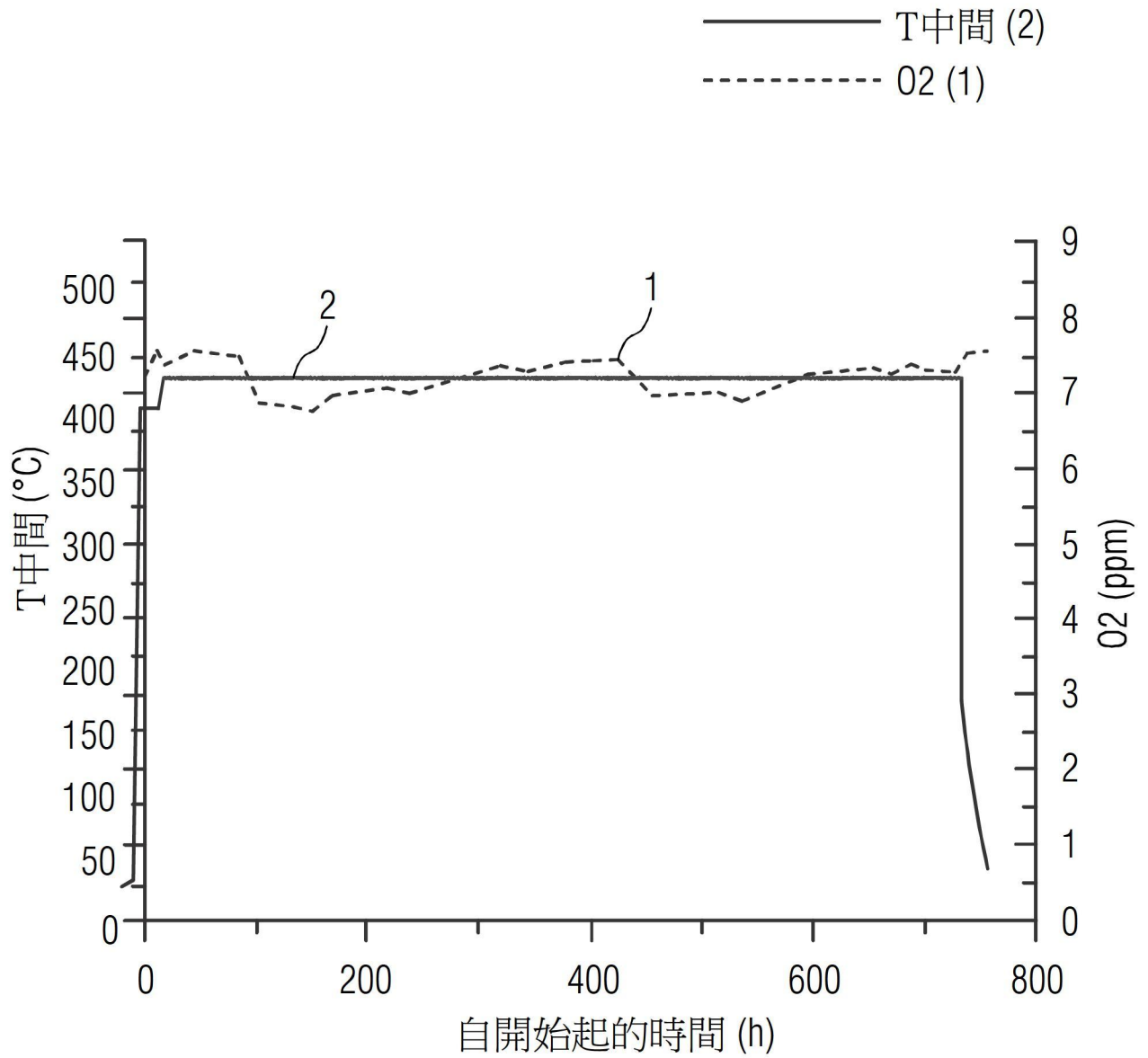
在第一次曝光期間在中間處之導電率及溫度

【圖3】



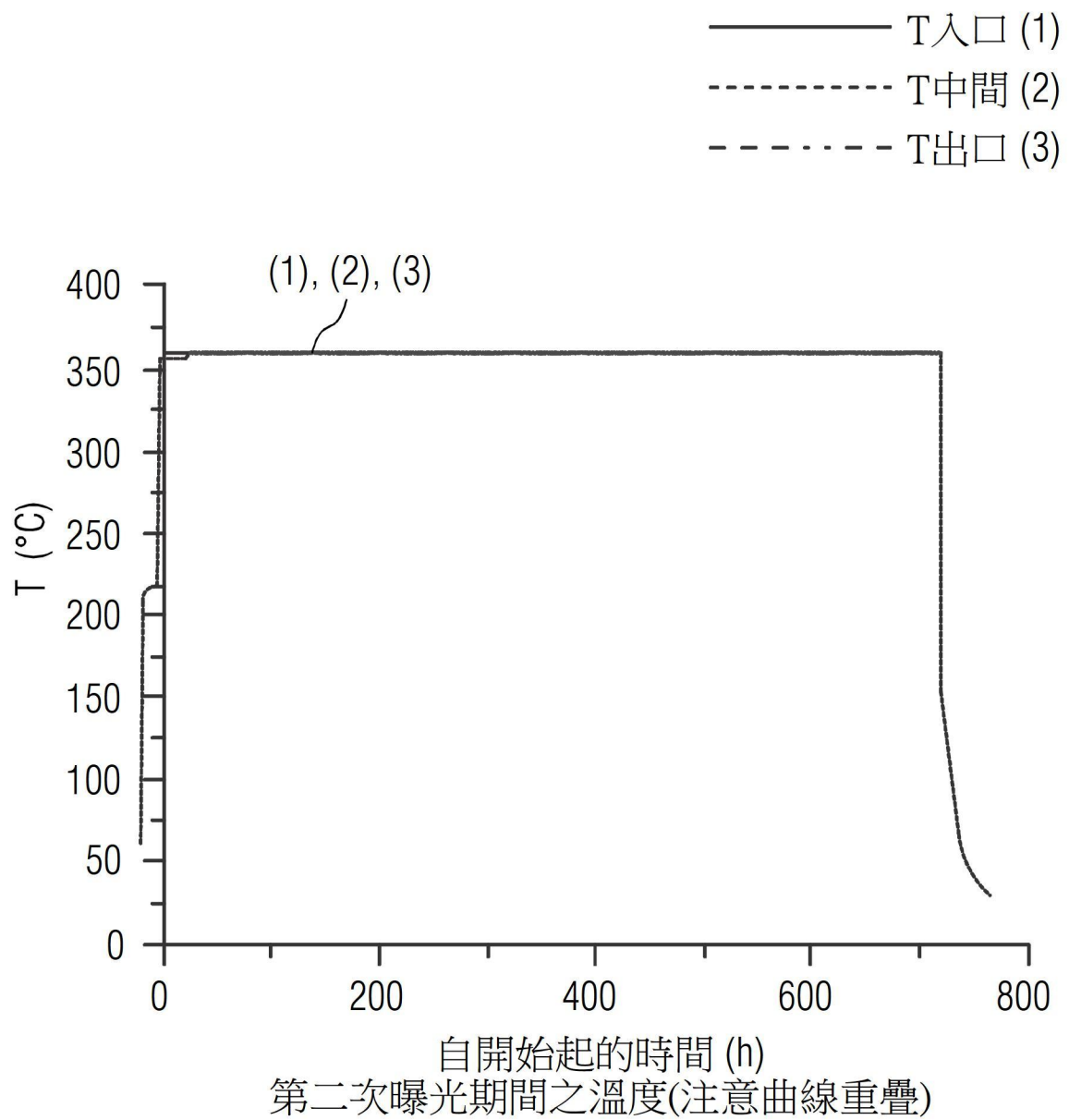
在第一次曝光期間在中間處之壓力及溫度

【圖4】

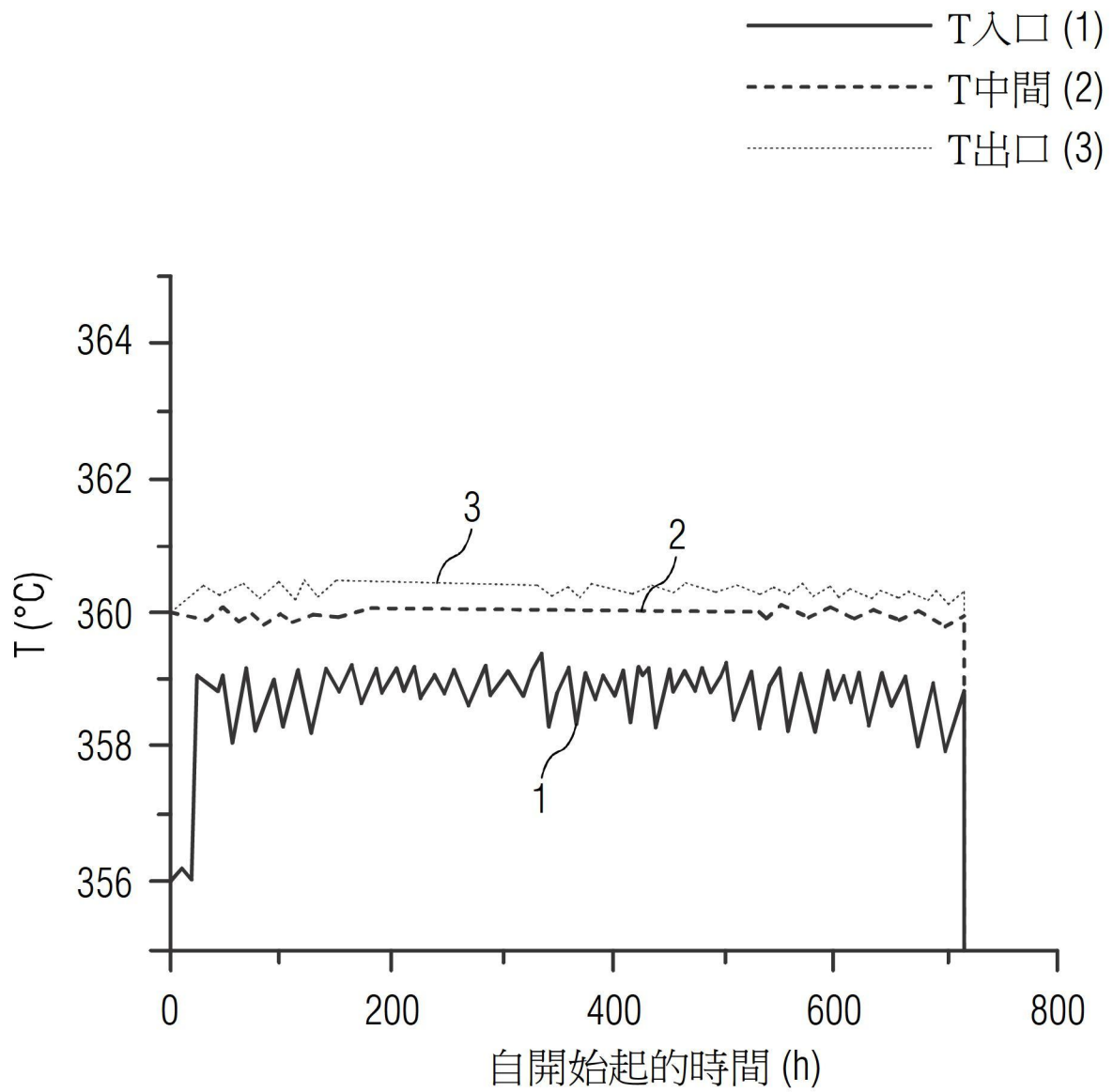


在第一次曝光期間在中間處之含氧量及溫度

【圖5】

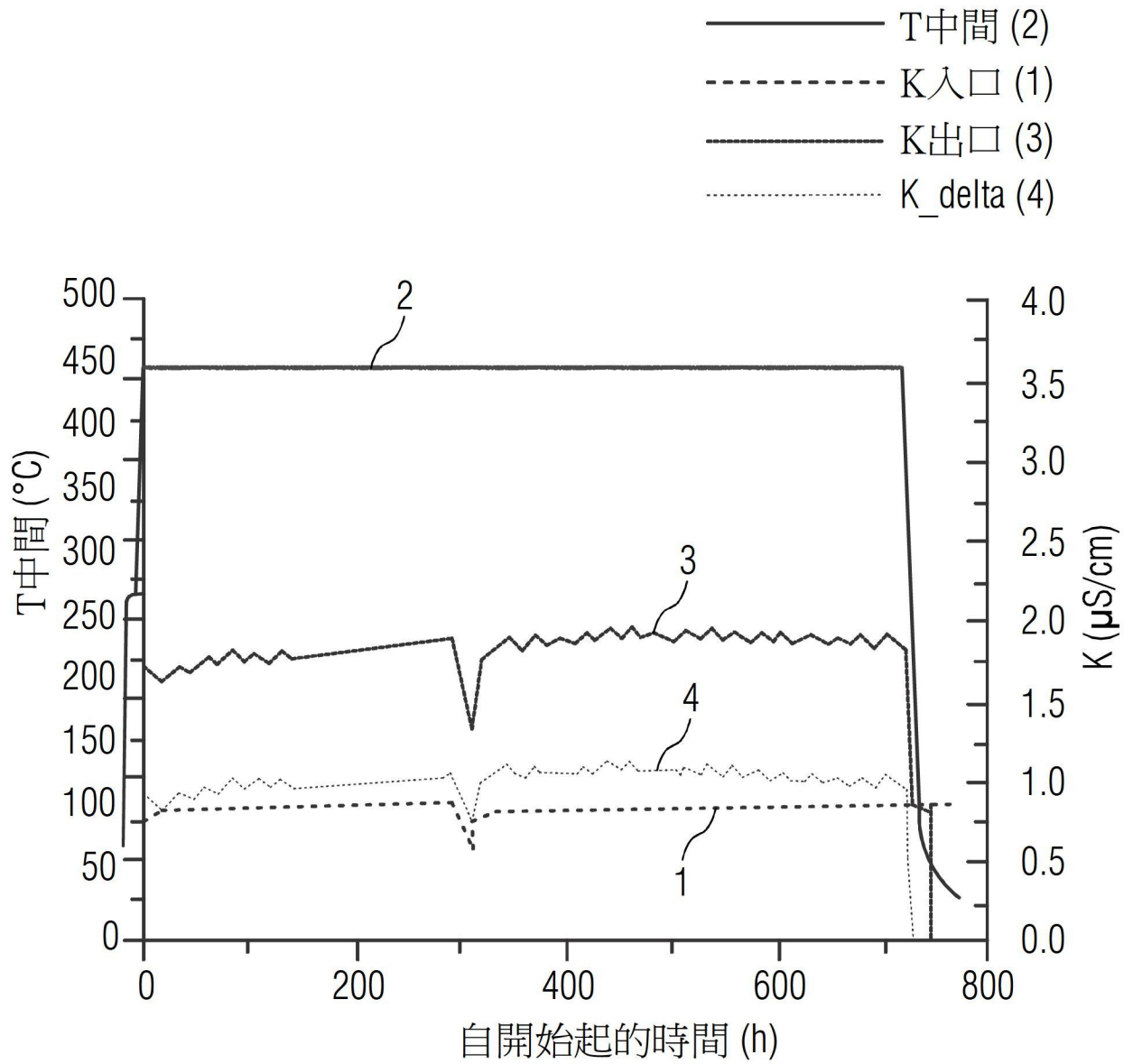


【圖6】



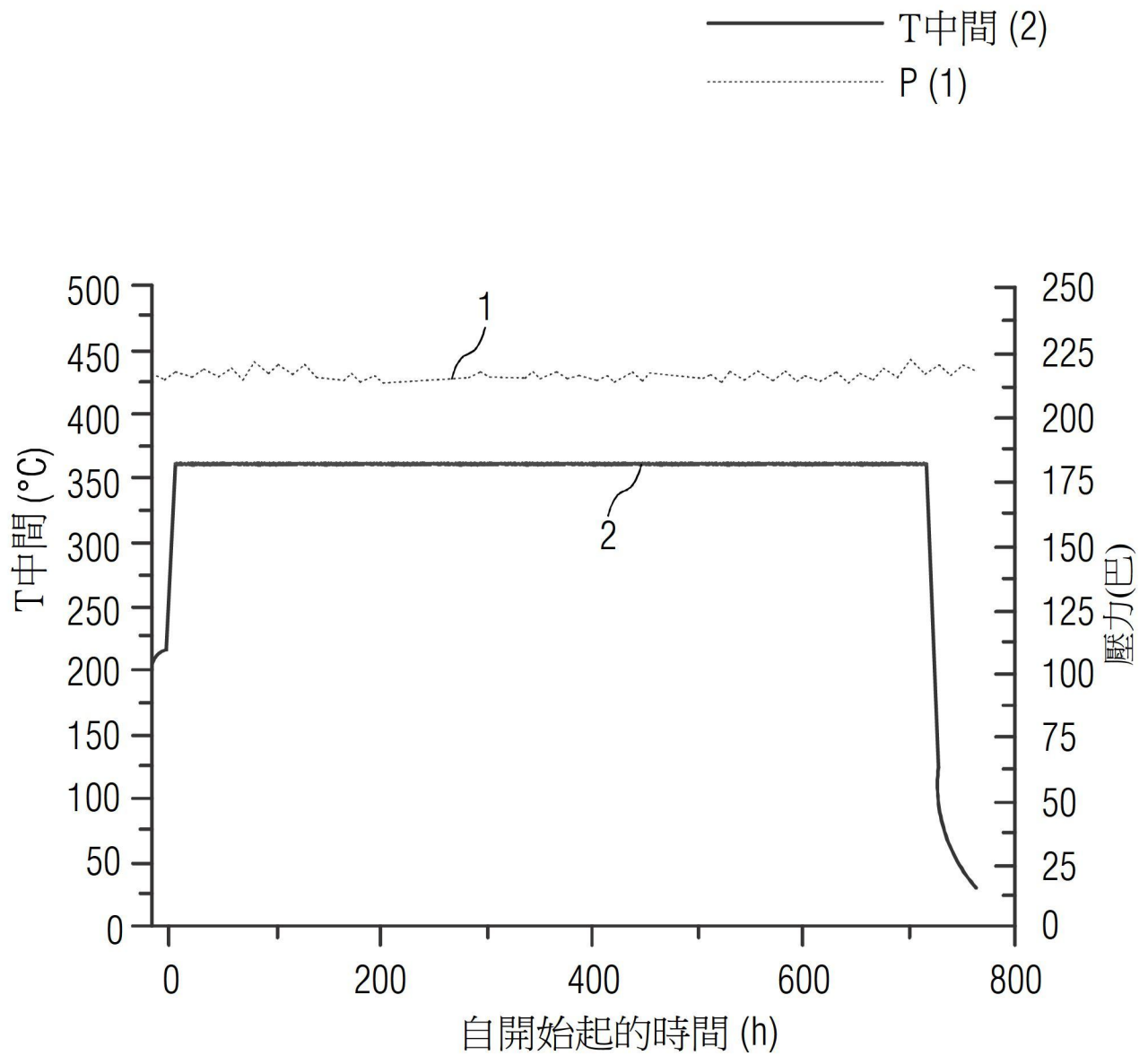
第二次曝光期間之放大溫度

【圖7】



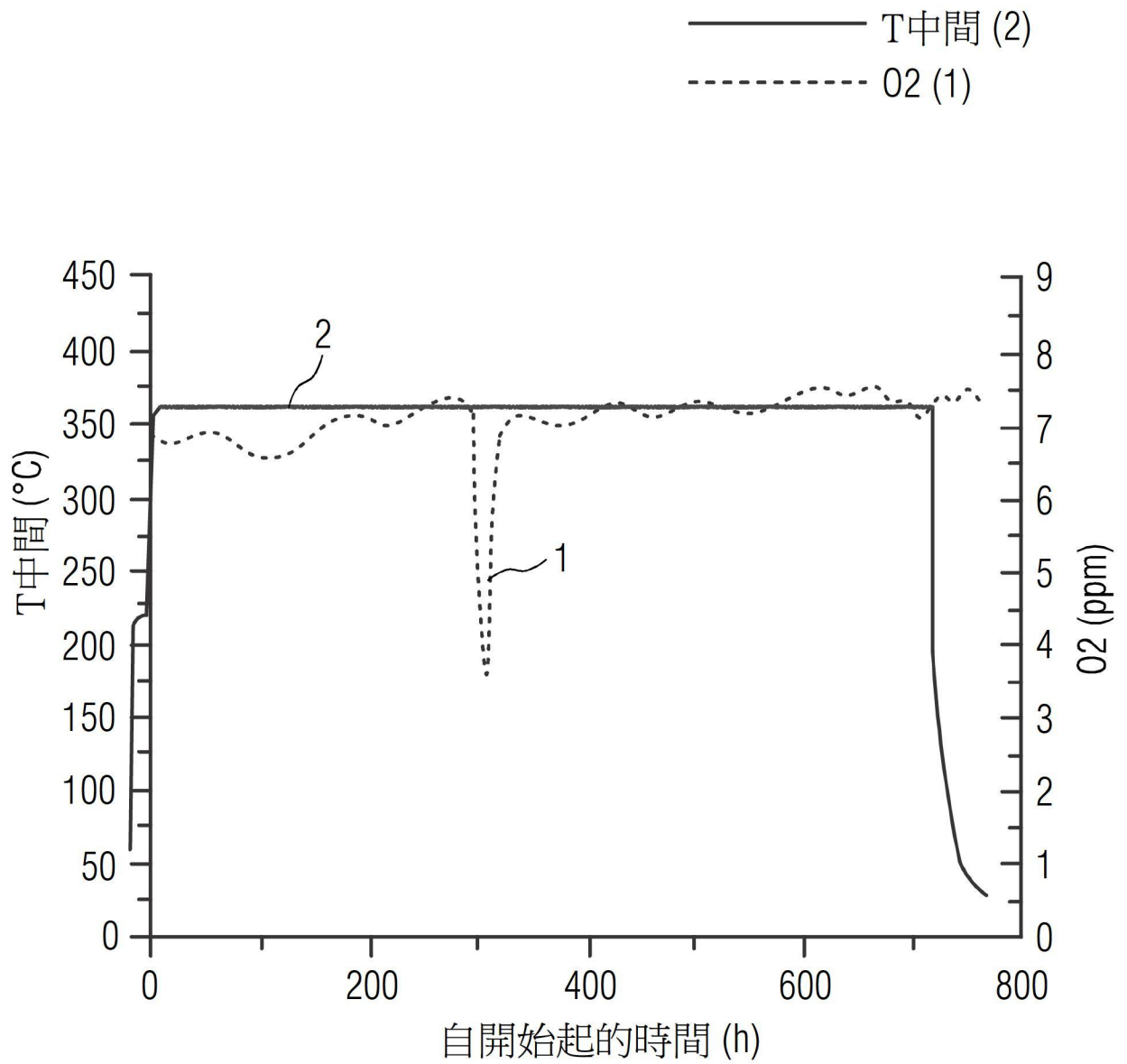
在第二次曝光期間在中間處之導電率及溫度

【圖8】



在第二次曝光期間在中間處之壓力及溫度

【圖9】



在第二次曝光期間在中間處之含氧量及溫度

【圖10】