



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0081744
(43) 공개일자 2010년07월15일

(51) Int. Cl.

C22C 16/00 (2006.01) C22F 1/16 (2006.01)
C21D 8/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0001117
(22) 출원일자 2009년01월07일
심사청구일자 2009년01월07일

(71) 출원인

한국원자력연구원
대전 유성구 덕진동 150-1

(72) 발명자

김현길
대전 유성구 신성동 한올아파트 111동 604호
정용환
대전광역시 유성구 봉산동 650번지
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

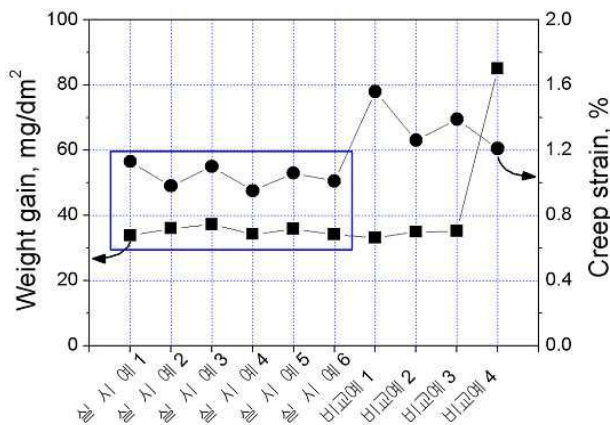
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 우수한 내식성 및 크립저항성을 갖는 고농도 몰리브덴 함유지르코늄 합금 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 우수한 내식성 및 크립저항성을 갖는 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe), 크롬(Cr) 및 구리(Cu)로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 이상의 원소의 총 함량이 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물은 지르코늄에 고용점의 몰리브덴을 고농도로 첨가할 경우에는 합금에 용해되지 않고 국부적으로 편석이 형성되어 제조성이 결여되므로 제품의 형상을 확보하기 어려운 문제를 해결하기 위해, 몰리브덴과 니오븀의 비율이 2:1인 금속간화합물(Mo₂Nb)로 제조한 후 이를 분쇄하여 나노분말로 첨가함으로써, 미세한 분말이 지르코늄에 쉽게 용해되도록 하여 제조성을 확보할 수 있으며, 이는 종래 사용되어 오던 상용피복관인 지르칼로이-4와 비교하여 월등한 내식성 및 우수한 크립저항성을 나타내는 지르코늄 합금을 제공하므로, 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 지르코늄 합금으로 이루어지는 핵연료피복관, 지지격자, 노심구조물 등에 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박상윤

대전광역시 유성구 반석동 반석마을아파트 702-603

이명호

대전 유성구 관평동 대우아파트 202동 903호

최병권

대전 서구 탄방동 한가람아파트 10동 1304호

박정용

대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 10단지
아파트 1008-1102

정양일

대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사택 7-107

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 53512-08

부처명 교과부

연구사업명 원자력기술개발사업

연구과제명 초고연소도 피복관 재료 개발

주관기관 원자력연구원

연구기간 2008년03월01일~2009년02월28일

특허청구의 범위

청구항 1

몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe), 크롬(Cr) 및 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 원소의 총 함량이 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 크롬(Cr) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 구리(Cu) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe) 및 크롬(Cr) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe) 및 구리(Cu) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 크롬(Cr) 및 구리(Cu) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 지르코늄 합금 조성물.

청구항 8

지르코늄 합금 조성 원소의 혼합물을 용해하여 주괴를 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 주괴를

β 상 영역에서 단조시키는 β -단조 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 단조된 주괴를 β 상 영역에서 용체화 열처리 후 급냉시키는 β -소입 단계(단계 3); 상기 단계 3에서 β -소입된 주괴를 열간 압출하는 열간 가공 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 열간 압출된 압출체를 최초 열처리를 수행하는 단계(단계 5); 상기 단계 5에서 열처리된 압출체를 냉간가공 및 중간 열처리시키는 단계(단계 6); 및 상기 단계 6에서 제조된 중간 제품을 냉간 가공한 후, 최종 열처리를 수행하는 단계(단계 7);를 포함하여 이루어지는 고농도 몰리브덴을 함유하는 지르코늄 합금 조성물의 제조방법에 있어서,

상기 단계 1의 지르코늄 합금 조성 원소의 혼합물의 용해는 몰리브덴과 니오븀의 비율이 2:1인 금속간화합물 (Mo2Nb)의 형태로 제조한 후, 이를 100 nm 이하의 나노분말로 분쇄한 다음 나머지 조성 원소들과 혼합하여 용해시키는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 지르코늄 합금 조성물의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 지르코늄 합금 조성을 갖는 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 핵연료 피복관.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 지르코늄 합금 조성을 갖는 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 지지격자.

청구항 11

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 지르코늄 합금 조성을 갖는 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 노심구조물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 우수한 내식성 및 크립저항성을 갖는 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 원자력발전소의 원자로 내 구조물은 고온, 고압의 부식 환경과 중성자 조사로 인하여 열화에 의한 성능저하가 원자로의 안전성과 경제성을 감소시키는 원인이 된다. 특히 원자로 내 핵연료 집합체에 사용되는 핵연료 피복관, 지지격자 등의 지르코늄 합금 부품은 부식반응에 의한 산화막 성장 및 크립 변형으로 인한 건전성 저하를 수반하기 때문에 합금조성이 매우 중요하다. 이에, 상술한 낮은 중성자 흡수 단면적과 우수한 기계적 강도 및 내식성을 갖는 지르코늄 합금은 수 십년 동안 국내의 가압경수로(PWR, Pressurized Water Reactor) 원자로에서 널리 사용되어 왔다. 종래에 개발된 가압경수로 핵연료 집합체용 지르코늄 합금 중 대표적인 합금은 지르칼로이-4(Zircaloy-4, 주석 1.20-1.70 중량%, 철 0.18-0.24 중량%, 크롬 0.07-1.13 중량%, 산소 900-1500 ppm, 지르코늄 잔부)이다.

[0003] 그러나 최근 원자로의 경제성 향상의 일환으로 핵연료의 주기비 절감을 위하여 핵연료의 교체주기를 늘려 사용하는 고연소도/장주기 운전이 채택되고 있으며, 늘어난 핵연료의 교체주기만큼 핵연료가 고온, 고압의 냉각수 및 수증기와 반응하는 기간이 연장되어 기존의 지르칼로이-4를 핵연료 피복관 재료로 사용하는 경우, 핵연료의

부식현상이 심화되는 문제가 대두되고 있다.

- [0004]
- [0005] 따라서 상기 고온 및 고압의 냉각수 및 수증기에 대한 부식 저항성이 우수하여 고연소도/장주기용 핵연료 집합체로 사용가능한 재료의 개발이 매우 절실한 실정이며, 이에 따라 부식 저항성이 향상된 지르코늄 합금을 개발하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다. 지르코늄 합금의 내식성은 첨가원소의 종류, 첨가량, 가공조건, 열처리 조건 등에 의해 크게 영향을 받기 때문에, 우수한 내식성을 갖는 최적의 조건을 확립하는 것이 무엇보다 중요하다.
- [0006] 지르코늄은 열중성자 흡수단면적이 금속 중에서 가장 작고 고온에서 부식 및 기계적 저항성을 유지하기 때문에 원자로 재료로 사용된다. 일반적으로 지르코늄은 상온에서 안정하고 고온에서는 부식 반응성과 크립 변형이 증가한다. 지르코늄에 소량의 주석, 철, 크롬 등을 첨가한 합금 지르칼로이는 내식성이 강하며, 반대로 지르코늄을 첨가한 다른 합금도 우수한 내식성을 나타낸다.
- [0007] 니오븀(Nb)은 은백색의 광택을 지닌 금속이나 육안으로는 산화막 때문에 청색으로 보이며 비중, 경도 등이 구리와 비슷하나, 부식에 강하며 변형이 쉬운 것이 특징이다. 용점이 2468 ℃로 매우 높으며 내열성, 열전도성 및 내식성이 양호한 특성을 갖는다. 지르코늄 합금에 니오븀을 첨가하면 내식성이 향상되지만, 고용한도 이상으로 첨가하면 열처리에 따라 내식성이 크게 변화될 수 있다.
- [0008] 철(Fe)은 가장 범용적인 산업용 소재로 탄소나 기타의 원소를 함유시키면 강철(steel) 또는 강(鋼)으로 분류되어 사용된다. 지르코늄 합금에 철을 첨가하면 내식성이 향상된다.
- [0009] 크롬(Cr)은 상온에서 매우 안정적이고 공기 및 물에 침해되지 않는다. 염산과 묽은 황산에서는 수소를 발생시키면서 용해되어 크롬(II)염의 용액이 되는데, 공기 속의 산소에 의하여 빠르게 크롬(III)으로 산화된다. 질산, 크롬산, 인산, 염소산, 과염소산, 황수 등의 산화성 산에 크롬을 담그면 금속 표면에 산화물의 단단한 박막층이 생겨서 부동태가 되어 용해되지 않는다. 이러한 특성으로 인해 크롬 및 크롬합금은 내식성을 갖게 된다.
- [0010] 주석(Sn)은 공기 속에서는 잘 변하지 않으므로 철, 철강, 구리 등의 표면 처리에 이용한다. 지르코늄 합금에 주석을 첨가하면 크립저항성을 증가시키는 반면 내식성을 감소시키는 특성을 갖는다.
- [0011] 몰리브덴(Mo)은 BCC 결정구조를 가지며 매우 높은 용융점 (2617℃)을 갖는 원소로 지르코늄 합금에 소량 첨가하면 내식성이 향상되는 특성을 갖는다. 그러나 몰리브덴의 용융점이 매우 높기 때문에 지르코늄 합금에 약 0.5 중량% 이상으로 첨가시에는 몰리브덴이 쉽게 용해되지 않고 편석되어 합금의 제조가 불가능하기 때문에 첨가량에 제한을 갖는다.
- [0012] 미국등록특허 제4,775,508호에서는 니오븀 0.05-0.4 중량%, 주석 0.1-0.4 중량%, 철 0.05-0.2 중량%, 크롬 또는 니켈이 0.25 중량%, 산소 300-700 ppm 및 지르코늄 잔부로 구성된 합금 조성이 개시되어 있으며, 내식성을 향상시키고자 하였다.
- [0013] 미국등록특허 제4,810,461호에서는 주석 1.0-2.0 중량%, 철 0.2-0.35 중량%, 크롬 0.05-0.15 중량%, 니켈 0.03-0.16 중량% 및 지르코늄 잔부로 구성된 합금 조성 및 제조공정이 개시되어 있으며, 합금조성에 의한 부식성을 감소시키고자 하였다.

- [0014] 미국등록특허 제5,023,048호에서는 주석 함량의 감소에 따른 기계적 특성을 유지시키기 위한 합금으로 니오븀 0.25-0.35 중량%, 주석 0.35-0.65 중량% 및 지르코늄 잔부로 구성된 합금 조성을 개시하였다.
- [0015] 상술한 바와 같이, 원자력발전소의 핵연료 집합체 재료로 사용되는 지르코늄 합금의 내식성과 기계적 특성을 개선시키기 위한 노력이 지속적으로 진행되어 오고 있으나, 발전소의 경제성 향상을 위하여 핵연료의 장전주기가 길어지고 목표 연소도가 증가되고 있는 고연소도/장주기 운전 추세를 고려할 때, 고연소도/장주기 운전에서 핵연료의 건전성을 확보할 수 있는 우수한 내식성을 갖는 지르코늄 합금이 지속적으로 요구된다.
- [0016] 이에, 본 발명자들은 지르코늄 합금으로 제조되는 핵연료피복관, 지지격자, 구조물 등의 고연소도/장주기 운전 하에서 가장 문제가 되는 부식가속현상 및 크립저항성을 개선하기 위한 연구를 수행하였다. 특히, 니오븀, 주석, 철이 각각 0.2~0.5 중량%로 첨가된 지르코늄 합금은 내식성이 우수하지만 크립저항성이 매우 취약하여 핵연료피복관으로 적용이 매우 어렵다는 문제를 해결하고자 연구하던 중, 몰리브덴이 부식저항성을 감소시키지 않으면서 크립저항성을 향상시킨다는 것을 확인하였다.
- [0017] 그러나 고용점을 갖는 몰리브덴을 고농도로 첨가하는 경우 지르코늄에 쉽게 용해되지 않으므로 본 발명에서는 이를 해결하기 위하여 몰리브덴과 동일한 BCC 결정구조를 갖는 니오븀을 몰리브덴과 모함금으로 제조한 후에 나노분말 형태로 첨가하였다. 이와 같은 연구결과로부터, 니오븀 0.2-0.4 중량%; 주석 0.2-0.4 중량%; 철, 크롬, 구리 중 어느 1종 이상의 원소 또는 원소들의 총함량이 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄 잔부를 함유하는 지르코늄 합금 조성물에 몰리브덴을 0.55-0.8 중량% 첨가함으로써 내식성을 유지하면서 크립저항성을 크게 향상시키는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0018] 본 발명의 목적은 부식저항성 및 크립저항성이 우수한 몰리브덴 함유 지르코늄 합금 조성물을 제공하는데 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 지르코늄 합금 조성물의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0020] 나아가, 본 발명의 다른 목적은 상기 조성을 갖는 지르코늄 합금의 용도를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- [0021] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe), 크롬(Cr) 및 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 원소의 총 함량이 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 고농도 몰리브덴(Mo) 함유 지르코늄 합금 조성물을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 지르코늄에 고용점의 몰리브덴을 고농도로 첨가할 경우에는 합금에 용해되지 않고 국부적으로 편석이 형성되어 제조성이 결여되므로 제품의 형상을 확보하기 어려운 문제를 해결하기 위해, 몰리브덴과 니오븀의 비율이 2:1인 금속간화합물(Mo₂Nb)로 제조한 후 이를 분쇄하여 나노분말로 첨가함으로써, 미세한 분말이 지르코늄에 쉽게 용해되도록 하여 제조성을 확보할 수 있는 지르코늄 합금 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 나아가, 본 발명은 상기 조성을 갖는 지르코늄 합금을 사용하는 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 핵연료 피복관, 지지격자, 노심구조물을 제공한다.
- [0024]

효과

- [0025] 본 발명에 따른 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금 조성물은 종래 사용되어 오던 상용피복관인 지르칼로이-4와 비교하여 월등한 내식성 및 우수한 크립저항성을 나타내는 지르코늄 합금을 제공하므로, 고연소도/장주기

운전 중에 사용되는 지르코늄 합금으로 이루어지는 핵연료피복관, 지지격자, 노심구조물 등에 유용하게 사용할 수 있다.

[0026]

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0027]

본 발명은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe), 크롬(Cr) 및 구리(Cu)로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 이상의 원소의 총 함량이 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성되는 우수한 내식성 및 크립 저항성을 갖는 고농도 몰리브덴(Mo) 함유 지르코늄 합금 조성물을 제공한다.

[0028]

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0029]

본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성될 수 있다.

[0030]

또한, 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 크롬(Cr) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성될 수 있다.

[0031]

나아가, 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 구리(Cu) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성될 수 있다.

[0032]

또한, 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe) 및 크롬(Cr) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성될 수 있다.

[0033]

나아가, 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 철(Fe) 및 구리(Cu) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성될 수 있다.

[0034]

또한, 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 몰리브덴(Mo) 0.55-0.8 중량%; 니오븀(Nb) 0.2-0.4 중량%; 주석(Sn) 0.2-0.4 중량%; 크롬(Cr) 및 구리(Cu) 0.1-1.0 중량%; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하여 구성될 수 있다.

[0035]

본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물에 있어서, 사용되는 금속 원소는 몰리브덴(Mo); 니오븀(Nb); 주석(Sn); 철(Fe), 크롬(Cr) 및 구리(Cu)로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 이상의 원소; 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함한다.

[0036]

본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물에 사용되는 금속 원소는 종류의 과다로 인하여 중성자 조사중에 예기치 못한 지르코늄 석출물 상이 지르코늄 기지 내에 형성되어 지르코늄의 내식성을 저하시키는 것을 방지하기 위해, 금속 원소의 종류는 지르코늄을 제외하고 최대 4 또는 5로 제한된다.

[0037]

이하, 본 발명에 따른 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금 조성물에 첨가되는 원소의 역할 및 효과를

살펴본다.

- [0038] 1) 몰리브덴(Mo)
- [0039] 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성은 우수한 내식성과 크립 저항성을 확보하기 위해, 지르코늄 기지에서 확산속도가 가장 낮은 몰리브덴(Mo), 바나듐(V), 텅스텐(W) 등을 고려하였으며, 이들 중 중성자 흡수가 가장 낮은 몰리브덴을 포함한다. 상기 몰리브덴은 지르코늄과의 공석온도(eutectoid temperature)가 738 °C이므로, 용체화 처리 이후 가공에 도입되는 열처리는 700 °C 이하로 수행하여 ZrMo₂ 석출상이 생성되도록 하여 강도 및 크립 저항성을 향상시킨다. 따라서, 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물에 있어서, 상기 몰리브덴의 함량이 0.55 중량% 미만이면 크립저항성의 향상이 상용 피복관인 지르칼로이-4에 미치지 못하는 문제가 있고, 0.8 중량%를 초과하는 경우에는 초과량에 대한 크립저항성 향상 효과가 미비하고, 합금 제조시 크랙의 형성으로 제조성이 감소하는 문제가 있다.
- [0040] 2) 니오븀(Nb)
- [0041] 니오븀은 지르코늄 합금의 부식 저항성을 크게 향상시키는 역할을 한다. 그러나 0.2 중량% 미만으로 첨가하면 우수한 내식성의 확보가 어렵고, 0.4 중량%가 초과되도록 첨가하면 특정한 열처리 온도와 시간을 도입하여 석출물의 크기와 조성을 제어해야만 내식성의 향상을 기대할 수 있다[Y.H. Jeong et al. J. Nucl Mater. vol 317 p.1]. 따라서 니오븀의 함량은 0.2-0.4 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0042] 3) 주석(Sn)
- [0043] 주석은 지르코늄 합금에서 α-상 안정화 원소로 알려져 있으며, 고용강화에 의해 기계적 강도를 향상시키는 작용을 한다. 상기 주석은 내식성 감소에 큰 영향을 주지 않는 0.2-0.4 중량% 로 첨가하는 것이 바람직하다. 만약, 0.2 중량% 미만인 경우에는 내식성 증가 효과가 미약한 문제가 있고, 0.4 중량%를 초과하는 경우에는 내식성을 감소시키는 문제가 있다.
- [0044] 4) 철(Fe), 크롬(Cr) 및 구리(Cu)
- [0045] 철은 지르코늄 합금의 내식성을 향상시키기 위해 첨가되는 원소로 0.3 중량% 이상 첨가되면 내식성이 향상되는 것으로 보고되어 있다[A. Seibold et al.; Proceedings, International KTGENS Topical Meeting on Nuclear Fuel, TOPFUEL 95, Wurzburg, Germany, 12-15 March 1995, vol 2, p.117]. 크롬은 철과 마찬가지로 합금의 내식성을 증가시키는 주요원소로 0.2 중량% 이상 첨가되어야 내식성이 향상되는 것으로 알려져 있다[F. Garzarolli et al. ASTM-STP 1245 (1994) p.709]. 또한 구리는 미량을 첨가하면 지르코늄 합금의 내식성을 향상시키는 원소이다. 철, 크롬 및 구리는 지르코늄 합금에 고용량이 매우 낮기 때문에 0.1 중량%만 첨가하여도 석출상을 형성하고 석출상의 크기도 조대해지기 때문에 크립저항성의 향상에는 큰 역할을 하지 못한다. 따라서 본 발명에서는 이를 방지하기 위하여 확산을 크게 억제하는 몰리브덴을 첨가함으로써 크립저항성을 부가시킬 수 있다. 이러한 몰리브덴(Mo)의 첨가에 의한 크립저항성의 증가 효과를 감소시키지 않는다는 관점에서, 상기 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu) 또는 이들의 혼합은 총 첨가량이 0.1-1.0 중량%인 것이 바람직하다.
- [0046] 또한, 본 발명은 지르코늄 합금 조성 원소의 혼합물을 용해하여 주괴를 제조하는 단계(단계 1);
- [0047] 상기 단계 1에서 제조된 주괴를 β상 영역에서 단조시키는 β-단조 단계(단계 2);
- [0048] 상기 단계 2에서 단조된 주괴를 β상 영역에서 용체화 열처리 후 급냉시키는 β-소입 단계(단계 3);
- [0049] 상기 단계 3에서 β-소입된 주괴를 열간 압출하는 열간 가공 단계(단계 4);
- [0050] 상기 단계 4에서 열간 압출된 압출체를 최초 열처리를 수행하는 단계(단계 5);
- [0051] 상기 단계 5에서 열처리된 압출체를 냉간가공 및 중간 열처리시키는 단계(단계 6); 및

[0052] 상기 단계 6에서 제조된 중간 제품을 냉간 가공한 후, 최종 열처리를 수행하는 단계(단계 7);를 포함하여 이루어지는 고농도 몰리브덴을 함유하는 지르코늄 합금 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0053] 이하, 본 발명의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0054] 단계 1: 주괴 제조

[0055] 먼저, 단계 1은 상기 지르코늄 합금 조성 원소의 혼합물을 용해하여 만든 주괴를 제조하는 단계이다.

[0056] 상기 주괴는 진공 아크용해(Vacuum arc remelting, VAR)방법에 의해 제조되는 것이 바람직하며, 구체적으로는 챔버 내에 진공 상태를 1×10^{-5} torr로 유지한 후, 고순도(99.99%)의 아르곤(Ar) 가스를 0.1 - 0.3 torr로 주입하고, 500 ~ 1000 A의 전류를 가하여 용해시킨 후, 냉각시켜 버튼 등의 형태로 주괴를 제조한다.

[0057] 상기 합금 조성 원소의 혼합물의 용해 단계에 있어서, 고융점의 몰리브덴 원소는 먼저 몰리브덴과 니오븀의 비율이 2:1인 금속간화합물(Mo_2Nb)의 형태로 제조한 후, 이를 나노분말(100 nm 이하)로 분쇄한 다음 첨가하여 다른 조성 원소들과 혼합하여 용해시키는 것이 바람직하다. 이는 지르코늄에 2617 °C의 고융점의 몰리브덴을 0.55 중량% 이상의 고농도로 직접 첨가할 경우에는 합금에 용해되지 않고 국부적으로 편석이 형성되어 제조성이 결여됨으로써 제품의 형상을 확보하기 어려운 문제를 해결하기 위함이다.

[0058] 이때, 불순물이 편석되거나 합금 조성이 주괴 내에 불균일하게 분포되는 것을 최소화하기 위하여 합금 조성 원소 혼합물을 3 - 5회 반복하여 용해시키는 것이 바람직하다. 냉각과정에서는 시편 표면에서 산화현상이 발생하는 것을 방지하기 위하여 아르곤 등의 비활성 기체를 주입하여 냉각하는 것이 바람직하다.

[0059] 단계 2: β -단조

[0060] 다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 주괴를 β 상 영역에서 단조시키는 단계이다.

[0061] 이 단계에서는 상기 제조된 주괴 내의 주조조직을 파괴하기 위하여 1000 °C 이상인 β 상 영역에서 단조함으로써 성취될 수 있으며, 바람직하게는 상기 단조는 1000 - 1200 °C에서 수행될 수 있다. 만일 상기 단조온도가 1000 °C 미만이면, 주괴조직이 쉽게 파괴되지 않는 문제가 있고, 1200 °C를 초과하면 열처리비용이 높아지는 문제가 있다.

[0062] 단계 3: β -소입

[0063] 다음으로, 단계 3은 상기 단계 2에서 단조된 주괴를 β 상 영역에서 용체화 열처리를 수행한 후 급냉시키는 단계이다.

[0064] 이 단계는 주괴 내의 합금 조성을 균질화하고 미세한 석출물을 얻기 위하여 상기 주괴를 β 상 영역에서 용체화 열처리 및 냉각시킨다. 이때 시편의 산화현상을 방지하기 위하여 스테인리스 강관으로 시편을 봉입한 후, 바람직하게는 1000 - 1200 °C, 더 바람직하게는 1050 - 1100 °C에서 열처리한다. 이때 열처리 시간은 10 - 30분 정도가 바람직하며, 10 - 20분이 더욱 바람직하다. 열처리 후에는 물을 이용하여 β 상 영역에서 400 °C 이하의 온도, 바람직하게는 300 - 400 °C까지 냉각하는 것이 바람직하다. 급냉시켜 제조된 주괴의 조직은 마르텐사이트(martensite) 조직 또는 위드만슈테텐(widmanstatten) 조직이 형성된다.

[0065] 단계 4: 열간 가공

[0066] 다음으로, 단계 4는 상기 단계 3에서 β -소입된 주괴를 열간 압출하는 단계이다.

[0067] 상기 단계 3에서 β -소입된 주괴는 중공 빌레트로 가공한 후 열간 압출(hot extrusion)하여 중간제품으로서 냉간가공에 적합한 압출체(extruded shell)로 제조될 수 있다. 상기 단계에서, 압출 시간은 20 - 40분이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30분으로 수행하는 것이 바람직하다. 압출 온도는 630 - 670 °C인 것이 바람직하다. 상

기 온도를 벗어나는 경우에는 다음 단계의 가공에 적합한 압출체를 얻기 어렵다.

[0068] 단계 5: 최초 열처리

[0069] 다음으로, 단계 5는 상기 단계 4에서 압출된 중간제품(압출체)을 최초 열처리를 수행하는 단계이다.

[0070] 상기 열처리 온도는 600 °C 이하로 설정한다. 구체적으로는 상기 압출된 중간제품을 570 - 590 °C에서 2 - 4시간 동안 열처리를 수행하는 것이 바람직하다. 상기 최초 열처리 온도가 570 °C 미만이면 가공성에 문제가 있고, 590 °C를 초과하면 조대한 석출상의 형성으로 내식성이 저하되는 문제가 있다.

[0071] 단계 6: 냉간 가공 및 중간 열처리

[0072] 다음으로, 단계 6은 상기 단계 5에서 열처리된 중간제품에 대하여 냉간가공 및 중간 열처리를 수행하는 단계이다.

[0073] 상기 단계 6의 냉간가공 및 중간 열처리는 필요하다면 1회 이상 수회 반복 수행될 수 있다. 즉, 상기 단계 5에서 열처리된 중간제품을 1 - 5회 냉간가공을 수행하고, 상기 냉간가공 사이에 1 - 4회의 중간 열처리를 수행할 수 있다. 이때 상기 중간 열처리는 570 - 590 °C에서 3 - 5시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 570 °C 미만이면 가공성에 문제가 있고, 590 °C를 초과하면 조대한 석출상의 형성으로 내식성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 냉간가공 수행시 냉간가공량은 20 - 85%가 바람직하다. 구체적으로는 1차 냉간가공량은 20 - 80%, 2차 냉간가공량은 30 - 85%, 3차 냉간가공량은 35 - 85%가 되도록 하는 것이 더욱 바람직하다. 만일 상기 냉간가공량이 20% 미만이면, 원하는 두께의 제품을 얻을수 없는 문제가 있고, 85%를 초과하면 가공성에 문제가 있다.

[0074] 단계 7: 최종 열처리

[0075] 다음으로 단계 7은 냉간 및 중간 열처리된 중간제품을 최종 열처리하는 단계이다. 상기 중간제품의 냉간가공을 통한 크립 저항성을 증가시키기 위하여 수행한다. 이때 상기 최종 열처리는 진공에서 이루어지는 것이 바람직하며, 500 - 520 °C에서 2 - 10시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도가 500 °C 미만이면 크립 저항성이 감소되는 문제가 있고, 520 °C를 초과하면 기계적 강도가 저하되는 문제가 있다. 또한 상기의 열처리 시간이 2시간 미만이면 가공조직이 남아있는 문제가 있고, 10시간을 초과하면 석출상이 조대해져 내식성이 저하되는 문제가 있다.

[0076] 나아가, 본 발명은 상기 지르코늄 합금 조성을 갖는 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 핵연료 피복관을 제공한다.

[0077] 또한, 본 발명은 상기 지르코늄 합금 조성을 갖는 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 지지격자를 제공한다.

[0078] 나아가, 본 발명은 상기 지르코늄 합금 조성을 갖는 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 노심구조물을 제공한다.

[0079] 본 발명에 따른 조성의 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금은 종래 사용되고 있는 상용피복관인 지르칼로이-4(Zircaloy-4)와 대비하여 월등한 부식저항성을 나타낼 뿐만 아니라, 몰리브덴을 함유함으로써, 우수한 크립저항성을 나타낼 수 있다. 또한, 몰리브덴의 함유 유무 또는 함유하는 경우에도 함량의 정도에 따라, 크립저항성에서 현저한 차이가 있음을 알 수 있다(실험예 1 및 실험예 2 참조).

[0080] 따라서, 본 발명의 따른 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금 조성을 갖는 지르코늄 합금은 고연소도/장주기 운

전 중에 사용되는 핵연료 피복관, 지지격자, 노심구조물 등에 유용하게 사용할 수 있다.

- [0081] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0082] <실시예 1> 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금의 제조 1
- [0083] 단계 1: 주괴 제조
- [0084] 몰리브덴(Mo) 0.55 중량%, 니오븀(Nb) 0.3 중량%, 주석(Sn) 0.3 중량%, 철(Fe) 0.2 중량% 및 지르코늄(Zr) 잔부를 포함하는 조성물에 대해 진공 아크 용해(VAR) 방법을 이용하여 주괴를 제조하였다. 사용된 지르코늄은 ASTM B349에 명기된 원자력급 스펀지(sponge) 지르코늄이 사용되었고 합금원소는 99.99% 이상의 고순도 제품이 사용되었다. 이때, 고용점/고농도를 갖는 몰리브덴 원소의 첨가는 몰리브덴과 니오븀이 2:1인 금속간화합물(Mo₂Nb)의 형태로 제조한 후, 나노분말(100 nm 이하)로 분쇄한 다음 나머지 조성 원소들에 첨가하였다.
- [0085] 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균일하게 분포하는 것을 방지하기 위하여 4회 반복 용해를 실시하였으며, 용해시 산화되는 것을 방지하기 위하여 챔버 내에 진공을 1×10^{-5} 토르(torr)까지 충분히 유지한 다음 고순도(99.99%)의 아르곤 가스를 주입한 상태에서 인가전류 500 A로 가하여, 냉각수 압력 1 kgf/cm², 직경 60 mm의 수냉 구리 도가니에서 상기 주괴를 제조하였다.
- [0086] 단계 2: β-단조
- [0087] 상기 제조된 주괴 내의 주조조직을 파괴하기 위하여 1100 °C의 β상 영역에서 단조를 수행하였다.
- [0088] 단계 3: β-소입
- [0089] 상기 제조된 주괴 내의 주조조직을 파괴하기 위하여 1050 °C의 β상 영역에서 15분 동안 용체화 열처리를 수행하였다. 열처리가 완료된 후 상기 주괴를 실온의 물이 가득찬 수조에 떨어뜨리는 방법으로 급냉시켜 마르텐사이트(martensite) 조직 또는 위드만슈테텐(widmanstatten) 조직을 형성시켰다.
- [0090] 단계 4: 열간 가공
- [0091] 상기 β-소입된 재료를 중공 빌레트로 가공한 후 630~670 °C에서 15분 동안 예열 후 열간 압출하여 냉간가공에 적합한 중간제품을 제조하였다.
- [0092] 단계 5: 최초 열처리
- [0093] 상기 열간 압출된 재료는 580(±10) °C에서 3시간 동안 최초 열처리를 수행하였다.
- [0094] 단계 6: 냉간 가공 및 중간 열처리
- [0095] 최초 열처리한 상기 중간제품을 냉간 가공하고, 580(±10) °C에서 3시간 동안 중간 열처리를 수행하였다.
- [0096] 단계 7: 최종 열처리
- [0097] 중간 열처리한 상기 중간제품을 냉간가공하고, 진공 상태의 510(±10) °C에서 3시간 동안 최종열처리를 수행하여 본 발명에 따른 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금을 제조하였다.

[0098] <실시예 2-6> 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금의 제조 2-6

[0099] 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성을 제외하고,는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 상기 우수한 내식성을 갖는 지르코늄 합금을 제조하였다. 상기 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성은 하기 표 1에 나타내었다.

[0100] <비교예 1-4> 지르코늄 합금의 제조 1-4

[0101] 비교예 1-3의 합금은 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 지르코늄 합금을 제조하였다. 비교예 4의 합금은 상용 지르칼로이-4(Zircaloy-4) 합금의 조성 및 제조 공정을 따라 제조하였다. 상기 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성은 하기 표 1에 나타내었다. 비교예 2의 합금은 용해단계에서 몰리브덴을 니오븀과 금속간화합물로 첨가하지 않고 제조하려고 했지만, 용해 이후의 제조단계에서 크랙이 많이 발생하여 부식 및 크립 성능을 평가하기 위한 시편제조가 불가능하였다.

표 1

[0102]

| 구분 | 화학적 조성 | | | | | | |
|-------|---------------|--------------|-------------|------------|-------------|-------------|---------------|
| | 몰리브덴 (중량%) | 니오븀 (중량%) | 주석 (중량%) | 철 (중량%) | 크롬 (중량%) | 구리 (중량%) | 지르코늄 (중량%) |
| 실시예 1 | 0.55 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | - | - | 잔부 |
| 실시예 2 | 0.8 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | - | - | 잔부 |
| 실시예 3 | 0.55 | 0.3 | 0.3 | - | 0.2 | - | 잔부 |
| 실시예 4 | 0.8 | 0.3 | 0.3 | - | 0.2 | - | 잔부 |
| 실시예 5 | 0.55 | 0.3 | 0.3 | - | 0.1 | 0.1 | 잔부 |
| 실시예 6 | 0.55 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 잔부 |
| 비교예 1 | - | 0.3 | 0.3 | 0.3 | - | - | 잔부 |
| 비교예 2 | 0.45 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | - | - | 잔부 |
| 비교예 3 | - | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 잔부 |
| 비교예 4 | - | - | 1.5 | 0.2 | 0.1 | - | 잔부 |

[0103] <실험예 1> 내식성 실험

[0104] 본 발명에 따른 조성의 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금의 내식성을 알아보기 위해, 하기와 같은 부식 실험을 수행하였다.

[0105] 상기 실시예 1-6 및 비교예 1-4의 지르코늄 합금을 길이 25×15×1 mm의 시편으로 제작한 후, 물(H₂O):질산(HNO₃):불산(HF)의 부피비가 50:40:10인 용액에 담그어 표면의 불순물과 표면에 미세하게 존재하는 결함을 제거하였다. 상기 표면처리된 시편은 오토클레이브에 장입직전에 표면적과 초기무게를 측정하였다. 이후 360 °C 냉각수에서 270일 동안 부식시킨 후, 시편의 무게 증가를 측정함으로써, 부식정도를 표면적 대비 무게증가량을 계산하여 정량적으로 평가하였다. 상기 부식 실험결과는 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

[0106] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성으로 이루어진 실시예 1-6은 냉각수 환경에서의 무게 증가량이 33-38 mg/dm²로서, 비교예 1-3의 34~39 mg/dm²과는 유사하나, 비교예 4(85 mg/dm²)와 대비하면 무게 증가량이 절반에 해당되므로 내식성이 비교예 4의 상용 지르칼로이(Zircaloy-4)보다 매우 우수한 것을 알 수 있다.

[0107] <실험예 2> 크립저항성 실험

[0108] 본 발명에 따른 조성의 고농도 몰리브덴 함유 지르코늄 합금의 크립 저항성을 알아보기 위해, 하기와 같은 크립 실험을 수행하였다.

[0109] 크립 시험은 상기 실시예 1-6 및 비교예 1-4의 지르코늄 합금을 크립특성 평가 시편으로 제작한 후, 380 °C, 120 MPa의 일정하중 조건에서 10일 동안 시험 후 변형량을 측정하였다. 상기 크립 실험결과는 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

[0110] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성으로 이루어진 실시예 1-6은 380 °C, 120 MPa 응력조건에서 10일 평가한 결과, 크립 변형량이 0.95% 내지 1.13% 범위로 측정되었다. 반면, 비교예 1-4의 합금의 크립변형량은 비교예 4의 상용 피복관이 1.21%로 가장 작은 크립 변형량을 나타내었을 뿐, 최대 1.56%까지 크립 변형량을 나타내었다. 특히 비교예 2의 합금은 몰리브덴의 함량을 0.45%로 실시예 1 및 실시예 2와 미차가 있게 한 것을 제외하고는 다른 조성이 실시예 1 및 2와 동일하게 조절하였음에도 불구하고, 크립저항성에 있어서, 상당한 차이가 있음을 알 수 있다.

표 2

[0111]

| 구분 | 무게증가량(mg/dm ²) | 크립변형량(%) |
|-------|----------------------------|----------------------|
| | 360 °C, 냉각수(270일) | 380 °C, 120 MPa(10일) |
| 실시예 1 | 33.76 | 1.13 |
| 실시예 2 | 35.97 | 0.98 |
| 실시예 3 | 37.18 | 1.10 |
| 실시예 4 | 34.23 | 0.95 |
| 실시예 5 | 35.83 | 1.06 |
| 실시예 6 | 34.17 | 1.01 |
| 비교예 1 | 33.12 | 1.56 |
| 비교예 2 | 34.89 | 1.26 |
| 비교예 3 | 35.15 | 1.39 |
| 비교예 4 | 85.02 | 1.21 |

[0112] 또한, 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1-6과 비교예 1-4에 대한 상기 실험예 1 및 2의 결과를 도시한 것으로, 저농도의 니오븀, 주석에 철, 크롬 및 구리 합금의 부식저항성(■)은 우수하지만 크립저항성(●)이 감소하고(비교예 1-4), 이에 몰리브덴을 첨가하면 우수한 부식저항성은 유지하면서 비교예 4의 상용피복관을 포함한 비교예 1-4와 대비하여 우수한 크립저항성을 확보하였음을 확인할 수 있다. 이때 상용피복관 보다 우수한 크립저항성을 확보하기 위해서는 몰리브덴의 첨가량을 0.55% 이상 첨가하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0113] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1-6 및 비교예 1-4의 지르코늄 합금에 대한 실험예 1의 부식저항성(■) 및 실험예 2의 크립저항성(●) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도면

도면1

