



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월09일
(11) 등록번호 10-0999387
(24) 등록일자 2010년12월02일

(51) Int. Cl.
C22C 16/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0019028
(22) 출원일자 2008년02월29일
심사청구일자 2008년02월29일
(65) 공개번호 10-2009-0093483
(43) 공개일자 2009년09월02일
(56) 선행기술조사문헌
KR100461017 B1
US20060243358 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국원자력연구원
대전 유성구 덕진동 150-1
(72) 발명자
김현길
대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 111동 604호
정용환
대전광역시 유성구 봉산동 650번지
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 2 항

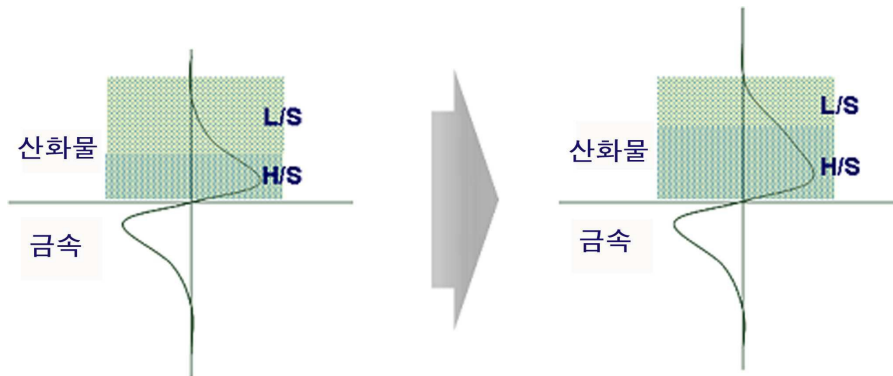
심사관 : 오준철

(54) 다양한 산소화합물 및 석출상의 제어를 통한 우수한내식성을 갖는 지르코늄 합금 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다양한 산소화합물 및 석출상의 제어를 통한 내식성이 우수한 지르코늄 합금 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 니오븀 1.05~1.45 중량%; 철 0.1~0.7 중량% 또는 크롬 0.05~0.6 중량% 중 어느 1종 또는 철 0.1~0.7 중량% 및 크롬 0.05~0.6 중량%; 및 지르코늄 잔부를 함유하는 다양한 산소화합물 및 석출상의 제어를 통한 내식성이 우수한 지르코늄 합금 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물은 첨가 원소의 종류, 첨가량 및 열처리 온도를 적절히 조절하여, 산화과정 중에 형성되는 산소화합물의 종류를 다양화하고 본 발명에 따른 지르코늄 합금의 석출상의 크기를 제어하여 우수한 내식성을 나타내므로, 경수로 및 중수로 원전의 핵연료피복관, 지지격자, 노심구조물 재료 등으로 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최병권

대전광역시 서구 탄방동 한가람아파트 10동 1304호

박상운

대전광역시 유성구 노은동 556-3 청우빌라 204호

이명호

대전광역시 유성구 관평동 대우푸르지오아파트 20
2동 903호

박정용

대전광역시 유성구 송강동 송강그린아파트 302동
901호

김준환

대전광역시 유성구 하기동 송림마을아파트 105동
2001호

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

니오븀 1.05~1.45 중량%; 철 0.1~0.7 중량% 또는 크롬 0.05~0.6 중량% 중 어느 1종 또는 철 0.1~0.7 중량% 및 크롬 0.05~0.6 중량%; 및 지르코늄 잔부의 혼합물을 용해하여 주괴를 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 주괴를 1,000 ~ 1,200 °C인 β 영역에서 단조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 단조된 주괴를 1,000 ~ 1,200 °C인 β 영역에서 용체화 열처리 후 급냉하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 냉각된 주괴를 560 ~ 650 °C에서 15 ~ 40 분 동안 열가공하여 압출하는 단계(단계 4);

상기 단계 4에서 압출된 중간제품에 대해 550 ~ 650 °C에서 1 ~ 5 시간 동안 최초 열처리를 수행하는 단계(단계 5);

상기 단계 5에서 열처리된 중간제품을 냉간가공 및 550 ~ 650 °C에서 3 ~ 5 시간 동안 중간 열처리를 수회 반복하여 수행하는 단계(단계 6); 및

상기 단계 6에서 열처리된 중간제품을 냉간가공한 후, 450 ~ 580 °C에서 2 ~ 10 시간 동안 최종 열처리를 수행하는 단계(단계 7)를 포함하여 이루어지는 지르코늄 합금 조성물의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 단계 1의 혼합물은 주석 0.12 중량%를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금 조성물의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 다양한 산소화합물 및 석출상의 제어를 통한 내식성이 우수한 지르코늄 합금 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 원자력발전소 핵연료 집합체에 사용되는 핵연료 피복관, 지지격자, 및 원자로 내 구조물은 고온/고압의 부식환경과 중성자 조사로 인하여 취화 및 부식물 성장현상으로 인한 기계적 성질의 저하를 수반하기 때문에 합금조성이 매우 중요하다. 이에, 상술한 낮은 중성자 흡수 단면적과 우수한 기계적 강도 및 내식성을 갖는 지르코늄 합금은 수 십년 동안 가압경수로(PWR, Pressurized Water Reactor) 및 비등경수로(BWR, Boiling Water Reactor) 원자로에서 널리 사용되어 왔다. 종래에 개발된 지르코늄 합금 중에서 주석(Sn), 철(Fe), 크롬(Cr) 및 니켈(Ni)을 포함하는 지르칼로이-2(Zircaloy-2, 주석 1.20~1.70 중량%, 철 0.07~0.20 중량%, 크롬 0.05~1.15 중량%, 니켈 0.03~0.08 중량%, 산소 900~1500 ppm, 지르코늄 잔부) 및 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, 니켈 <0.007 중량%, 지르코늄 잔부) 합금이 가장 널리 사용되고 있다.

[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-2 및 지르칼로이-4를 핵연료 피복관 재료로 사용하는 경우, 핵연료의 부식현상이 심화하는 문제가 대두하고 있다.

[0004] 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. 이때, 지르코늄 합금의 내식성은 첨가원소의 종류, 첨가량, 가공조건, 열처리 조건 등에 의해 크게 영향을 받기 때문에, 우수한 내식성을 갖는 최적의 조건을 확립하는 것이 무엇보다

중요하다.

- [0005] 지르코늄은 외형적으로 스테인리스강과 유사하며 열중성자 흡수단면적이 금속 중에서 가장 작으므로 원자로의 재료로 쓰인다. 일반적으로 지르코늄은 상온에서 안정하고 고온에서 반응성이 증가한다. 지르코늄에 소량의 주석, 철, 크롬 등을 첨가한 합금 지르칼로이는 내식성이 강하고, 또한 지르코늄을 첨가한 다른 합금도 내식성을 갖는다. 화학적으로 산화수 4가 상태가 안정하고 산화 지르코늄(IV)은 녹는점이 2715 °C로 매우 높고 내식성, 저열팽창률을 갖는 재료이다.
- [0006] 니오븀(Nb)은 은백색의 광택을 지닌 금속이나 육안으로는 산화막 때문에 청색으로 보이며 비중, 경도 등이 동과 비슷하나 부식에 강하며 변형이 쉬운 것이 특징이다. 용점이 2468 °C로 매우 높으며 내열성, 열전도성 및 내식성이 양호하며 양극 산화 피막이 안정하다. 니오븀은 불용성의 금속원소로서 제강산업에서는 니오븀/철 합금(FeNb)의 형태가 사용된다. 니오븀 산화물은 니오븀 산업의 최종 생산물 제작에 사용된다. 여기에는 고성능 합금에 사용되는 니켈-니오븀 합금, 니오븀-지르코늄 합금, 니오븀-티타늄 합금, 순수한 니오븀 금속, 리튬-니오브산염 합금 등이 포함된다.
- [0007] 철(Fe)은 탄소나 기타의 원소를 함유시키면 강철(steel) 또는 강(鋼)이라고 한다. 원소 중 특히, 탄소는 철의 성질에 가장 큰 영향을 미치게 되는데 탄소원자가 철원자 사이에 끼어들어 철원자의 움직임을 억제하므로 탄소가 많이 결합될 수록 경도가 높아지게 되고 한편, 경도가 높아질수록 철은 쉽게 깨지게 된다. 이런 특성을 지닌 철은 다양한 원소들과 합금하여 사용하기도 한다. 철 합금 원소 중에 크롬(Cr)은 철의 표면에 크롬 피막을 형성시켜 내식성을 높이고, 니켈(Ni)은 철의 표면에 니켈 피막을 형성시켜 내식성을 높이고, 바나듐(V)은 경도 및 인장 강도 유지 및 연마 용이성을 부과하고, 몰리브덴(Mo)은 마찰력을 줄여 연마 용이성을 부과하고, 텅스텐(W)은 내마모성을 증가시키고, 망간(Mn)은 내식성 및 내마모성을 증가시키고, 티타늄(Ti)은 내식성을 증가시킨다.
- [0008] 크롬(Cr)은 상온에서 매우 안정적이고 공기 및 물에 침해되지 않는다. 염산과 묽은 황산에서는 수소를 발생하면서 녹아 크롬(II)염의 용액이 되는데, 공기 속의 산소에 의하여 빠르게 크롬(III)으로 산화된다. 질산, 크롬산, 인산, 염소산, 과염소산, 왕수 등의 산화성 산에 크롬을 담그면 금속 표면에 산화물의 단단한 박막층이 생겨서 부동태가 되어 용해되지 않는다. 상기의 특성으로 인해 크롬 및 크롬합금은 내식성을 갖게 된다.
- [0009] 주석(Sn)은 공기 속에서는 잘 변하지 않으므로 철, 철강, 구리 등의 표면 처리에 이용한다. 주석도금의 대상은 식기, 미술품, 전자부품 등에 폭넓게 이용되고, 또한 땀질, 청동, 감마합금(減摩合金), 이융합금(易融合金) 등의 합금으로서의 용도로 이용된다.
- [0010] 미국 등록특허 제5,940,464호에서는 미국 등록특허 제5,648,995호에 비해 철의 중량이 약 20배가 증가한, 철 0.02~0.4 중량%, 니오븀 0.8~1.8 중량%, 주석 0.2~0.6 중량%, 탄소 30~180 ppm, 규소 10~120 ppm, 산소 600~1800 ppm 및 지르코늄 잔부로 구성된 합금 조성 및 제조공정이 개시되어 있으며, 내식성 및 크립 저항성을 향상시키고자 하였다.
- [0011] 미국 등록특허 제5,211,774호에서는 철 0.2~0.5 중량%, 주석 0.8~1.2 중량%, 크롬 0.1~0.4 중량%, 니오븀 0.0~0.6 중량%, 규소 50~200 ppm, 산소 900~1800 ppm 및 지르코늄 잔부로 구성된 합금 조성 및 제조공정이 개시되어 있으며, 지르코늄 합금에서 규소의 첨가량을 변화시켜 수소흡수 및 공정차이에 따른 부식성을 감소시키고자 하였다.
- [0012] 미국 등록특허 제5,254,308호에서는 주석 함량의 감소에 따른 기계적 특성을 유지시키기 위한 합금으로 고농도의 철 0.4~0.53 중량%, 주석 0.45~0.75 중량%, 크롬 0.2~0.3 중량%, 니오븀 0.3~0.5 중량%, 니켈 0.012~0.030 중량%, 규소 50~200 ppm, 산소 1000~2000 ppm 및 지르코늄 잔부로 구성된 합금 조성을 개시하였다. 이때 철/크롬 비가 1.5가 되도록 하였으며, 첨가되는 니오븀의 첨가량은 수소흡수성에 영향을 주는 철의 첨가량에 따라 정하였고 니오븀, 규소, 탄소 및 산소의 첨가량은 우수한 부식저항성과 기계적 강도를 갖도록 구성되었다.

[0013] 유럽 등록특허 제198,570호에서는 지르코늄-니오븀으로 이루어진 2원계 합금에서 니오븀 함량을 1.0~2.5 중량%로 제한하였고, 합금의 제조과정 중 도입되는 열처리 온도를 제시하여 내식성 향상을 할 수 있다고 하였다.

[0014] 이와 같이, 원자력발전소의 핵연료 집합체 재료로 사용되는 지르코늄 합금의 내식성과 기계적 특성을 개선시키기 위한 노력은 계속 진행되고 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.

[0015] 이에, 본 발명자들은 지르코늄 합금으로 만들어지는 핵연료피복관, 지지격자 및 구조물 등의 고연소도/장주기 운전 하에서 가장 문제가 되는 부식가속현상을 개선하기 위한 연구를 수행하던 중, 니오븀 1.05~1.45 중량%; 철 0.1~0.7 중량% 또는 크롬 0.05~0.6 중량% 중 어느 1종 또는 철 0.1~0.7 중량% 및 크롬 0.05~0.6 중량%; 및 지르코늄 잔부를 함유하는 지르코늄 합금 조성물이 첨가 원소의 종류, 첨가량 및 열처리 온도를 적절히 조절하여, 산화과정 중에 형성되는 산소화합물의 종류를 다양화하고 상기 지르코늄 합금의 석출상의 크기를 제어하여 우수한 내식성을 나타내는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 핵연료피복관, 지지격자, 구조물 등의 재료로 사용될 수 있는 다양한 산소화합물 및 석출상의 제어를 통해 우수한 내식성을 나타내는 지르코늄 합금 조성물을 제공하는 데 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 지르코늄 합금 조성물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다양한 산소화합물 및 석출상의 제어를 통해 우수한 내식성을 나타내는 니오븀 1.05~1.45 중량%; 철 0.1~0.7 중량% 또는 크롬 0.05~0.6 중량% 중 어느 1종 또는 철 0.1~0.7 중량% 및 크롬 0.05~0.6 중량%; 및 지르코늄 잔부 및 추가적으로 주석 0.12 중량%를 함유하는 지르코늄 합금 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

효 과

[0019] 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물은 첨가 원소의 종류, 첨가량 및 열처리 온도를 적절히 조절하여, 산화과정 중에 형성되는 산소화합물의 종류를 다양화하고 본 발명에 따른 지르코늄 합금의 석출상의 크기를 제어하여 우수한 내식성을 갖으므로, 경수로 및 중수로 원전의 핵연료피복관, 지지격자, 노심구조물 재료 등으로 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 고연소도/장주기 운전 중에 사용되는 핵연료피복관, 지지격자, 구조물 등의 재료로 사용될 수 있는 다양한 산소화합물 및 석출상의 제어를 통해 우수한 내식성을 갖는 하기의 지르코늄 합금 조성물을 제공한다.

[0021] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명은 니오븀 1.05~1.45 중량%; 철 0.1~0.7 중량% 또는 크롬 0.05~0.6 중량% 중 어느 1종 또는 철 0.1~0.7

중량% 및 크롬 0.05~0.6 중량% 및 지르코늄 잔부를 함유하는 지르코늄 합금 조성물을 제공한다.

- [0023] 상기 지르코늄 합금 조성물은 추가적으로 주석 0.12 중량%를 더 함유하여 구성될 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 니오븀 1.15~1.25 중량%; 철 0.12~0.45 중량% 또는 크롬 0.05~0.45 중량% 중 어느 1종 또는 철 0.12~0.45 중량% 및 크롬 0.05~0.45 중량% 및 지르코늄 잔부를 함유하여 구성되는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 지르코늄 합금 조성물은 추가적으로 주석 0.12 중량%를 더 함유하여 구성될 수 있다.
- [0026] 우수한 내식성을 갖는 지르코늄 합금을 얻기 위해서, 주상정 형태의 산화막이 부식속도를 결정하는 주요인으로 작용한다는 사실로부터, 본 발명의 지르코늄 합금 조성물이 산화막 내에서 주상정이 넓은 층으로 오랫동안 유지 되도록함으로써 내식성을 향상시켜야 하고(도 1), 주상정 형태의 산화막은 산화막에 작용되는 압축응력에 의해 형성되고 안정화되므로, 산화막 내에 압축응력에 지속적으로 작용할 수 있는 산소화합물을 형성시켜야한다. 상술한 요건을 만족할 수 있는 원소로서, 니오븀(Nb), 철(Fe) 및 크롬(Cr)은 주요 합금원소로 평가되고, 주석(Sn)은 부차적인 합금원소로 평가된다.
- [0027] 본 발명에 따른 상기 지르코늄 합금 조성물은 산화과정에서 생성되는 다양한 금속산화물을 포함한다. 상기 금속산화물은 니오븀 산화물, 철 산화물, 크롬 산화물 등이며, 이들 중 상기 니오븀 산화물은 NbO, Nb₂O₃, Nb₃O₅ 등이 바람직하고, 상기 철 산화물은 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 등이 바람직하고, 상기 크롬 산화물은 CrO, Cr₂O₃ 등이 바람직하고, 상기 주석 산화물은 SnO인 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물의 각 성분 원소들을 이하에서 구체적으로 살펴본다.
- [0029] 니오븀(Nb)은 지르코늄 합금의 부식 저항성을 크게 향상시키는 역할을 한다. 그러나 고농도(0.3%) 이상으로 첨가되면 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]. 기지 내에 고용되고 적정량의 석출상을 형성하도록 하는 니오븀량을 고려할 때, 니오븀의 함량은 1.05~1.45 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 철(Fe)은 지르코늄 합금의 내식성을 향상시키기 위해 첨가되는 원소로 0.3 중량%이상 첨가되면 내식성이 향상되는 것으로 연구되었다[A. Seibold et al.; Proceedings, International KTGENS Topical Meeting on Nuclear Fuel, TOPFUEL 95, Wurzburg, Germany, 12-15 March 1995, vol 2, p.117]. 이에 본 발명에서는 상기 지르코늄 합금 조성물에 철 함량은 0.1 중량% 이상으로 첨가하였다. 그러나 상기 철 함량이 0.7 중량%를 초과하면 가공성에 문제가 있기 때문에 본 발명의 지르코늄 합금의 철 함량은 0.1~0.7 중량%인 것이 바람직하다.
- [0031] 크롬(Cr)은 철과 마찬가지로 합금의 내식성을 증가시키는 주요원소로 0.2% 이상 첨가되어야 내식성이 향상되는 것으로 알려져 있다[F. Garzarolli et al. ASTM-STP 1245 (1994) p.709]. 그러나 본 발명에서는 지르코늄 합금이 니오븀과 크롬이 함께 선택될 경우, 고농도의 니오븀이 사용됨에 따라 크롬의 최소 첨가량은 0.05 중량%인 것이 바람직하다.
- [0032] 주석(Sn)은 지르코늄 합금에서 α-상 안정화 원소로 알려져 있으며, 고용강화에 의해 기계적 강도를 향상시키는 작용을 한다. 그러나, 첨가량이 과도하게 증가되면 내식성을 감소시키므로, 내식성 감소에 큰 영향을 주지 않는 0.12 중량% 로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명은 하기의 단계 1 내지 7을 포함하여 이루어지는 지르코늄 합금 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0034] 상기 지르코늄 합금 조성 원소의 혼합물을 용해하여 주괴를 제조하는 단계(단계 1);
- [0035] 상기 단계 1에서 제조된 주괴를 β 영역에서 단조하는 단계(단계 2);
- [0036] 상기 단계 2에서 단조된 주괴를 β 영역에서 용체화 열처리 후 급냉하는 단계(단계 3);
- [0037] 상기 단계 3에서 냉각된 주괴를 열가공하여 압출하는 단계(단계 4);

- [0038] 상기 단계 4에서 압출된 중간제품에 대해 최초 열처리를 수행하는 단계(단계 5);
- [0039] 상기 단계 5에서 열처리된 중간제품을 냉간가공 및 중간 열처리를 수회 반복하여 수행하는 단계(단계 6); 및
- [0040] 상기 단계 6에서 열처리된 중간제품을 냉간가공한 후, 최종 열처리를 수행하는 단계(단계 7)를 포함하여 이루어지는 금속산화물의 종류, 다양화 및 석출상의 크기 제어에 의한 우수한 내식성을 갖는 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 지르코늄 합금 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0041] 이하, 본 발명의 제조 방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- [0042] 먼저, 단계 1은 상기 지르코늄 합금 조성 원소의 혼합물을 용해하여 만든 주괴를 제조하는 단계이다.
- [0043] 상기 주괴는 진공 아크용해(Vacuum arc remelting, VAR)방법에 의해 제조되는 것이 바람직하며, 구체적으로는 챔버 내에 진공 상태를 1×10^{-5} 토르(torr)로 유지한 후 아르곤(Ar) 가스를 0.1~0.3 토르(torr)로 주입하고, 500~1000 Å의 전류를 가하여 용해한 후, 냉각시켜 버튼 등의 형태로 주괴를 제조한다.
- [0044] 이때, 불순물이 편석되거나 합금 조성이 주괴 내에 불균일하게 분포되는 것을 막기 위하여 3~5회 반복하여 용해시키는 것이 바람직하다. 냉각과정에서는 시편 표면에서 산화현상이 발생하는 것을 방지하기 위하여 아르곤 등의 비활성 기체를 주입하여 냉각하는 것이 바람직하다.
- [0045] 다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 주괴를 β 상 영역에서 단조하는 단계이다.
- [0046] 이 단계에서는 상기 제조된 주괴 내의 주조조직을 파괴하기 위하여 1000 °C 이상인 β 상 영역에서 단조함으로써 성취될 수 있으며, 이때 단조는 1000~1200 °C에서 수행되는 것이 바람직하다. 만일 상기 단조온도가 1000 °C 미만이면, 주괴조직이 쉽게 파괴되지 않는 문제가 있고, 1200 °C를 초과하면 열처리비용이 높아지는 문제가 있다.
- [0047] 다음으로, 단계 3은 상기 단계 2에서 단조된 주괴를 β 상 영역에서 용체화 열처리를 수행한 후 급냉시키는 단계이다.
- [0048] 이 단계는 주괴 내의 합금 조성을 균질화하고 미세한 석출물을 얻기 위하여 상기 주괴를 β 영역에서 용체화 열처리 및 냉각시킨다. 이때 시편의 산화현상을 방지하기 위하여 스테인리스 강판으로 시편을 봉입한 후, 열처리하는 1000~1200에서 50~70분 동안 수행하는 것이 바람직하다. 열처리 후에는 물을 이용하여 β 상 영역에서 400 °C이하로 냉각하는 것이 바람직하다.
- [0049] 다음으로, 단계 4는 상기 단계 3에서 냉각된 주괴를 열간가공하여 압출하는 단계이다.
- [0050] 상기 단계 3에서 냉각된 주괴는 열간가공(hot working)하여 냉간가공에 적합한 중간제품(extruded shell)을 제조한다. 상기 단계 4의 열간가공은 560~650 °C에서 15~40분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도를 벗어나는 경우에는 다음 단계의 가공에 적합한 중간제품을 얻기 어렵다.
- [0051] 다음으로, 단계 5는 상기 단계 4에서 압출된 중간제품에 대해 최초 열처리를 수행하는 단계이다.
- [0052] 상기 열처리는 550~650 °C에서 1~5시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 최초 열처리 온도가 580 °C 미만이면 가공성에 문제가 있고, 650 °C를 초과하면 조대한 석출상의 형성으로 내식성이 저하되는 문제가 있다.
- [0053] 다음으로, 단계 6은 상기 단계 5에서 열처리된 중간제품에 대하여 냉간가공 및 중간 열처리를 수회 반복 수행하여 지르코늄 합금 조성물을 제조하는 단계이다.
- [0054] 상기 단계 6의 냉간가공 및 중간 열처리는 상기 단계 5에서 열처리된 중간제품을 2~5회 냉간가공을 수행하고, 상기 냉간가공 사이에 1~4회의 중간 열처리를 수행함으로써 이루어질 수 있다. 이때 상기 중간 열처리는

550~650 ℃에서 3~5시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 열처리 온도가 550 ℃ 미만이면, 가공성에 문제가 있고, 650 ℃를 초과하면 조대한 석출상의 형성으로 내식성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 냉간가공 수행시 냉간가공량은 50~85%가 바람직하다. 구체적으로는 1차 냉간가공량은 60~80%, 2차 냉간가공량은 60~85%, 3차 냉간가공량은 65~85%가 되도록 하는 것이 더욱 바람직하다. 만일 상기 냉간가공량이 50% 미만이면, 원하는 두께의 제품을 얻을수 없는 문제가 있고, 85%를 초과하면 가공성에 문제가 있다.

[0055] 다음으로 단계 7은 상기 단계 6에서 열처리된 중간제품을 냉간가공한 후, 최종 열처리를 수행하는 단계이다.

[0056] 상기 조성물의 냉간가공은 크립 저항성을 증가시키기 위하여 수행한다. 이때 상기 최종 열처리는 진공에서 이루어지는 것이 바람직하며, 450~580 ℃에서 2~10시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 온도가 450 ℃ 미만이면 크립 저항성이 감소되는 문제가 있고, 580 ℃를 초과하면 기계적 강도가 저하되는 문제가 있다. 또한 상기의 열처리 시간이 2시간 미만이면 가공조각이 남아있는 문제가 있고, 10시간을 초과하면 석출상이 조대해져 내식성이 저하되는 문제가 있다.

[0057] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0058] <실시예 1> 지르코늄 합금 조성물의 제조

[0059] (1) 주괴 제조

[0060] 니오븀 1.2 중량%, 철 0.2 중량% 및 지르코늄 잔부를 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. 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균일하게 분포하는 것을 방지하기 위하여 4회의 반복용해를 실시하였으며, 용해시 산화되는 것을 방지하기 위하여 챔버 내에 진공을 1×10^{-5} 토르(torr)까지 충분히 유지한 다음 고순도(99.99%) 아르곤 가스를 주입한 상태에서 인가전류 500 A로 가해, 냉각수 압력 1 kgf/cm², 직경 60 mm의 수냉 구리 도가니에서 상기 주괴를 제조하였다.

[0061] (2) β-단조

[0062] 상기 제조된 주괴 내의 구조조직을 파괴하기 위하여 1100 ℃의 β상 영역에서 단조를 수행하였다.

[0063] (3) β-소입

[0064] 상기 제조된 주괴 내의 구조조직을 파괴하기 위하여 1050 ℃의 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.

[0065] (4) 열간 가공

[0066] 상기 β-소입된 재료를 증공 빌레트로 가공한 후 630 ℃에서 15분 동안 열간 압출하여 냉간가공에 적합한 중간 제품을 제조하였다.

[0067] (5) 최초 열처리

[0068] 상기 열간 압출된 재료는 580 ℃에서 3시간 동안 최초 열처리를 수행하였다.

[0069] (6) 냉간 가공 및 중간 열처리

[0070] 최초 열처리한 상기 중간제품을 냉간 가공하고, 580 ℃에서 3시간 동안 중간 열처리를 수행하였다.

[0071] (7) 최종 열처리

[0072] 중간 열처리한 상기 중간제품을 냉간가공하고, 진공 상태의 510 ℃에서 3시간 동안 최종열처리를 수행하였다.

[0073] <실시에 2~18>

[0074] 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성 및 단계별 열처리 조건을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 상기 우수한 내식성을 갖는 지르코늄 합금 조성물을 제조하였다. 상기 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성 및 단계별 열처리 조건은 하기 표 1에 나타내었다.

[0075] <비교예 1~6>

[0076] 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성 및 단계별 열처리 조건을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 상기 우수한 내식성을 갖는 지르코늄 합금 조성물을 제조하였다. 상기 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 화학적 조성 및 단계별 열처리 조건은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0077]

구분	화학적 조성					단계별 열처리 조건		
	니오븀 (중량%)	철 (중량%)	크롬 (중량%)	주석 (중량%)	지르코늄 (중량%)	최초열처리 (h: 시간)	중간열처리 (h: 시간)	최종열처리 (h: 시간)
실시예 1	1.2	0.2	-	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 2	1.2	0.2	-	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 3	1.2	0.35	-	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 4	1.2	0.35	-	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 5	1.2	0.6	-	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 6	1.2	0.6	-	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 7	1.2	0.6	-	0.12	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 8	1.2	0.6	-	0.12	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 9	1.2	-	0.1	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 10	1.2	-	0.1	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 11	1.2	-	0.3	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 12	1.2	-	0.3	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 13	1.2	-	0.3	0.12	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 14	1.2	-	0.3	0.12	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 15	1.2	-	0.5	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 16	1.2	-	0.5	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
실시예 17	1.2	0.35	0.3	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
실시예 18	1.2	0.35	0.3	0.12	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
비교예 1	1.2	0.85	-	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
비교예 2	1.2	-	0.75	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
비교예 3	0.8	-	-	-	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
비교예 4	0.8	-	-	-	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h
비교예 5	0.5	-	-	1.0	잔부	580 ℃x3h	580 ℃x3h	510 ℃x3h
비교예 6	0.5	-	-	1.0	잔부	600 ℃x2h	600 ℃x2h	510 ℃x3h

[0078] <실험예 1> 지르코늄 합금 조성물의 제조성

[0079] 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물의 제조성은 실시예 1~18 및 비교예1~6에 대한 제조공정을 관찰하는 방법

으로 수행되었다.

[0080] 실시예 1~18 및 비교예 3~6은 본 발명에서 수행된 열처리 및 가공공정 중에 손상 없이 원활하게 제조되었으나, 비교예 1 및 2는 제조공정 수행 과정에서 심하게 파손되었다. 상기 현상에 의해, 니오븀 1.2 중량%가 첨가된 합금에 철 0.85 중량% 또는 크롬 0.75 중량% 이상으로 첨가하면, 우수한 제조성의 확보가 어려우므로 철 또는 크롬의 함량을 과도하게 증가시키는 것은 바람직하지 않음을 알 수 있다.

[0081] <실험예 2> 부식 실험

[0082] 본 발명에 따른 니오븀 함유 지르코늄 합금 조성물의 내식성을 알아보기 위해, 하기와 같은 부식 실험을 수행하였다.

[0083] 상기 실시예 1~18 및 비교예 3~6의 지르코늄 합금을 길이 25×15×1 mm의 시편으로 제작한 후, 물:질산:불산(HF)의 부피비가 50:40:10인 용액에 담겨 표면의 불순물과 표면에 미세하게 존재하는 결함을 제거하였다. 상기 표면처리된 시편은 오토클레이브에 장입직전에 표면적과 초기무게를 측정하였다. 이후 360 °C 냉각수 및 360 °C 70 ppm Li에서 90일 동안 부식시킨 후, 시편의 무게 증가를 측정함으로써, 부식정도를 표면적 대비 무게증가량을 계산하여 정량적으로 평가하였다. 상기 부식 실험결과를 표 2에 나타내었다.

[0084] 표 2를 통해 본 발명에 따른 지르코늄 합금 조성물로 이루어진 실시예 1~16은 냉각수환경에서의 무게 증가량이 27~32 mg/dm²로써 비교예 3~6(33~35 mg/dm²)보다 무게 증가량이 적고 내식성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 70 ppm LiOH에서도 실시예 1~16이 29~42 mg/dm²를 나타냄으로써 비교예 3~6(44~50 mg/dm²)보다 무게 증가량이 적고 내식성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0085] 또한, 석출물의 크기를 제어하기 위해 수행된 열처리 온도에 따른 내식성의 영향을 판단하기 위해 실시예 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 및 17과 실시예 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 및 18의 부식성능을 비교해보면, 본 발명의 지르코늄 합금 조성물의 제조방법 중 최초열처리 및 중간열처리를 580 °C에서 수행한 경우가 600 °C에서 수행한 경우보다 석출상의 평균 크기 감소로 인하여 무게증가량이 2~3 mg/dm²이 감소하는 것을 알 수 있다. 이에, 본 발명의 지르코늄 합금 조성물의 제조방법의 중간 열처리 온도의 제어가 매우 중요함을 알 수 있다. 최초열처리 및 중간열처리 온도가 너무 낮으면 석출상의 크기가 제어되어 내식성의 증가 가능성은 있으나 가공이 어렵고, 최초열처리 및 중간열처리 온도가 너무 높으면 석출상의 평균 크기가 조대하게 되어 내식성의 감소 가능성이 있으므로, 적합한 최초열처리 및 중간열처리 온도는 550~650 °C가 바람직함을 알 수 있다.

표 2

[0086]

구분	무게증가량(mg/dm ²)	
	360 °C 냉각수	360 °C 70 ppm Li
실시예 1	29.59	30.49
실시예 2	32.28	33.33
실시예 3	29.51	29.94
실시예 4	31.94	31.18
실시예 5	29.44	30.74
실시예 6	31.04	31.47
실시예 7	30.18	31.17
실시예 8	32.42	32.62
실시예 9	27.94	36.95
실시예 10	31.43	41.54
실시예 11	28.32	38.94
실시예 12	31.51	42.33
실시예 13	28.43	36.60
실시예 14	31.54	42.26
실시예 15	29.21	36.37
실시예 16	30.72	39.57
실시예 17	29.33	35.52
실시예 18	30.24	38.72

비교예 3	33.24	47.51
비교예 4	34.12	50.22
비교예 5	35.15	44.47
비교예 6	35.22	44.53

도면의 간단한 설명

[0087] 도 1은 본 발명에 따른 금속 및 산화막 계면에서의 산화막 내의 응력의 상태를 나타낸 모식도(L/S:낮은 응력 영역, H/S:높은 응력 영역)이다.

도면

도면1

