(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C22F 1/18

(45) 공고일자 1993년10월13일
(11) 공고번호 93-009987

(21) 출원번호	특1986-0001739	(65) 공개번호	특1986-0007389
(22) 출원일자	1986년03월11일	(43) 공개일자	1986년10월10일
(30) 우선권주장	8501216 1985년03월12일 스웨덴(SE)		
	8501217 1985년03월12일 스웨덴(SE)		

(71) 출원인

스위스연방, 루쎄르네 (체하-6002) 사서함 321호 (알펜콰이 12)산트라디 리미티드 원본 미기재

(72) 발명자

안데르센 에릭 토마스
스웨덴 S-811 35 샌드비켄스텅센베겐 47
윌슨 스텐 앤더스
스웨덴 S-811 61 샌드 비켄 한트 베르 카르 바켄 13
죤 에이취. 쉬멜
미합중국 와싱톤 99337 케네윅 사우스 데이톤 스트리트 2112

(74) 대리인 강명구

심사관 : 박기학 (책자공보 제3438호)

(54) 개선된 내부식성 지르코니움 합금관 소둔방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

개선된 내부식성 지르코니움 합금관 소둔방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고압 고온의 물과 증기같은 중간매체에서 관의 내부식성을 개선할 목적으로, 1-5중량%의 Sn, Fe, Cr 및 Ni 같은 원소를 함유하고 나머지는 Zr로 된 합금관을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기의 조성으로 된 시판 합금들 중에서 수냉열 비등수 및 가압수 원자로(water cooled thermal boiling water and pressurized water nuclear reactors) 속에서 클래딩 튜브로 필수적으로 사용되는 지르코니움 합금 "지르칼로이스(Zircaloys)가 있다. "지르칼로이스"는 중성자 흡수를 위한 작은 단면에 탁월한 내부식성과 우수한 기계적 특성을 결합시킨 합금이다. 이런 합금의 대표적인 조성은 1-2중량%, Sn, 0.05-0.25중량%, Fe, 0.03-0.20 중량%, Cr, 최대 0.1중량% Ni과 또한 나머지로서 Zr으로 되어 있다.

가장 널리 사용되는 지르칼로이스 합금은 지르칼로이스-2와 지르칼로이스-4이다. 이들 합금은 다음의 조성을 가졌다.

원소	중량퍼센트(%)	
	지르칼로이스-2	지르칼로이스-4
Sn	1.2-1.7	1.2-1.7
Fe	0.07-0.20	0.18-0.24
Cr	0.05-0.15	0.07-0.13
Ni	0.03-0.08	-
Zr	나머지	나머지

그러므로, 이들 두 합금은 원자로내의 작업조건하에서 일어나는 부식에 대해 충분한 내성을 보여준다. 그러나, 점점 더 많은 연료를 사용하고 있으며 이것은 연료성분의 장시간 사용을 의미한다. 그러므로 클래딩 재료는 현재보다 더 장시간 동안 부식성 물(water)에 노출될 것이고, 이것은 부식에 의한 손상의 위험이 증가함을 의미한다. 따라서 연료성분 생산업자들은 사용되고 있는 지르칼로이

합금에 충분한 기계적 강도와 전성을 갖춘 한편 우수한 내식성을 나타내는 합금으로 만들고자 한다.

열반응로에 적당한 클래딩(cladding) 재료의 계발중에 물과 증기내에서의 지르코니움 내부식성에 대한 여러 합금원소들의 영향이 연구되었다. 수십년전에 실행되었던 이들 연구는 두내부식성 합금 지르칼로이-2와 지르칼로이-4로 귀결되었다.

이들 두 합금들은 오늘날 클래딩 관에 대한 모든 설명서에 기술되어 있다. 원소들 Fe, Cr과 Ni(지르칼리오-2에서)을 함유한 합금을 제조하면, 전술한 원소외의 지르코니움을 함유한 금속간 상이 석출된다. 합금원소 Sn은 Zr의 조직속에 용해되어 소위 용해경화 효과에 따라 강도증가에 기여한다.

반응로 환경에서 지르칼로이가 부식할 때 두가지 주요부식메카니즘 형태가 있다. 즉, 고압수 반응로에서의 일반부식과 비등수 반응로에서의 소위 가속결절부식(accelerated nodular corrosinon)으로 구별된다. 장기간 동안 고압 및 고온의 물과 증기속에서 일어나는 소위 가속결절부식에 대한 지르칼로이클래딩 관의 내부식성이 β-상 전이(β-phase transformation) 즉 제조초기 단계에서 재료를 β-담금질하면 크게 개선되는 것으로 알려져 왔다. 이 β-담금질은 잉곳(ingot)을 바아(bar)로 단조한 후 사양에 따라 실시된다. 이와 동일한 효과는 미국특허 제 3,865,635 호, 제 4,450,016 호 및 제 4,450,020 호 각각에서 알수 있듯이 최종 냉간 압연전에 관형 강재(tube billet)을 β-담금질화여도 얻을 수 있다. 고압고온의 물과 증기내에서의 가속절결부식 작용에 대한 내부식성이 개선되는 정확한 이유는 아직 완전히 설명되지 않았다. 그러나 내부식성의 개선은 금속간 상의 크기와 또한 재료내에서 이들이 석출되는 것에 관계있다고 예측된다. 소위 2차 상이라 불리는 이들 금속간상(phase)은 입자형태로 존재한다. 종래의 방법으로 제조된 관, 즉 바이단계에서 β-담금질로 만든 관의 경우, 전술한 입자들의 크기가 간격이 0.1-0.6㎛이고 평균입자 크기가 0.3㎛이다.

한편 냉간압연전에 강재를 β-담금질하여 만든 관을 금속간상입자의 크기가 현저히 감소한다. 정련된 입자크기는 결절부식에 대한 내성을 개선하는데 기여한다.

지르칼로이 관의 구조와 결정부식에 대한 내성 사이의 관계는 공지되어 있으나, 제조방식, 구조 또한 가압수 반응로 환경에서 일어나는 일반부식에 대한 내성등은 꼭 알려진 바와 같지는 않다.

표준화된 공정으로는 가압수 반응로 환경에서 최적의 부식성을 가진 클래딩 관을 만들지 못한다는 것이 발견되었다. 이는 연료사용시간 연장시 부식손상의 위험이 증가함을 뜻한다. 지르칼로이에서의 합금요소, 즉 PWR수 환경(PWR water environment)에서 내부식성에 영향을 주는 것으로 보이는 합금원소는 Fe이다. 이미 지적한 바와 같이 Fe는 소위 2차상입자와 밀접한 관계가 있다.

그러나 종래방법에 따라 제조된 관들은 첨가된 철이 모두 2차 상으로 존재하는 것은 아니며 다량이 지르코니움 조직에 용해되어 있다. 이와 관련하여, 조직속에 용해된 Fe는 내부식성에 해로운 것으로 여겨진다.

본 발명에 따르면, 지르코니움 조직속에 용해된 Fe의 함량을 크게 감소시키고 제조공정의 특정한 구체예에 따라 내부식성이 개선된 지르칼로이 클래딩 관을 만들 수 있다. 이러한 구체예는 압출후 소둔하거나/혹은 냉간압연 작업사이에 α-상 영역에서 적당한 온도범위 이내로 표준보다 상당히 긴시간동안 소둔하여 2차상입자와 지르코니움 조직사이에 평형을 이루고 또한 고용체 속에서 최소함량의 Fe을 수득하는 것을 포함하고 있다. 본 발명의 다른 구체예는 지르코니움 조직속에 용해된 Fe의 함량을 감소시키는데 기여한다.

[압출후와 냉간압연 작업사이의 소둔]

종래 제조공정에서는 압출된 관의 소둔 및 냉간압연 사이의 소둔작업이 625℃-790℃ 온도와 α-상 영역에서 실시되어 조직을 재결정화한 후 냉간압연시켰다. 이러한 소둔에서는 2차상입자의 성장과 새로운 입자의 석출이 일어난다. 여기서 지르코니움 조직속에 용해된 Fe 함량은 점차 감소한다. 이 속출과정을 소둔작업동안 비교적 느리게 진행된다. 표준적 총 소둔시간은 공정이 평형을 이루고 조직속에 용해된 Fe의 함량은 최소화하기에는 충분치 못하다. 완전히 평형을 이루는 온도와 시간에서 소둔을 실시하면 2차상입자의 양이 최대가 되고 지르코니움 조직속의 Fe 함량이 최소가 되게 할 수 있다. 온도와 시간은 하기와 같이 통황의 열처리 조작에서 적용되는 일반적인 공식(Ⅰ)(Ⅱ)에서 서로 함수관계에 있다.

$$1/t = A' \exp^{-Q/RT} \qquad (Ⅰ)$$

$$A = t \exp^{-Q/RT} \qquad (Ⅱ)$$

여기서 t=소둔시간(시간) A'=정수, A'=1/A'(소둔파라메타로 정의), Q=공정의 활성에너지(cal/mole), T=절대온도(° K), R=기체상수(cal/mole。) 소둔시험에서 활성에너지는 6500cal/mole로 산정되었다. 평형에 도달하기 위해서는, A는 임계값 A_c를 넘어야 한다. 이 임계값은 $A_c=2.0\ 10^{-14}$이다.

실제의 소둔온도는 625-790℃에서 A_c 값은 하기 표에서와 같이 최소 소둔시간이며 소둔온도와 함께 나타내었다.

소둔온도(℃)	최소 소둔시간(h)
790	0.5
725	3.9
675	22.2
650	56.5
625	151.3

본 발명의 구체예에 따르면 저온에서 또한 α-상 영역에서 최종압연전에 한번 더 소둔을 실시하여 2차상의 최대 체적분(maximum volume fraction)을 얻었다. 제일 먼저, 높은 온도 구체적으로 650℃ 내지 790℃ 온도와 조직과 2차상입자 사이에 평형이 이루어질때까지 α-상 영역내에서 장시간동안 소둔하고 이후 낮은온도, 특히 540℃ 내지 650℃ 온도와 α-상 영역내에서 소둔함으로써 2차 상 석출에 기여하고 따라서, 2차상입자의 양이 최대가 되며 지르코니움 조직내의 고용체속의 Fe 함량은 최소로 될 수 있다. 저온 소둔작업에서 온도범위는 540 내지 650℃이며 시간은 2시간을 초과한다.

다음의 실시예에서, 본 발명에 따른 제조방법으로 수득한 제품이 종래기술에 비교해 개선된 내부식성을 보여 주는 것이 명백하다.

[실시예]

10.3MPa 압력과 400℃ 온도의 증기에서 시험하는 압력솥에 대해 내부식성을 조사한다. 시험은 종래 방법으로 제조된 관에서 취한 견본과 본 발명에 따라 만들어진 관에서 취한 견본에 대해 실시되었다. 1344시간의 시험후, 중량증가를 측정한 결과가 하기와 같았다.

관종류	중량증가량 ㎎/d㎡
본 발명에 따른 관	50이하
본 발명에 따르고 최종 냉간압연전에 한번 더 소둔한 관	48이하
종래의 제조방법에 따른 관	52-59

나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 클래딩 관은 표준관보다 작은 중량증가를 보여 주었다. 이것은 본 발명에 따른 관이 반응로(reactor) 환경에서 부식에 더 잘 견딜 수 있음을 뜻한다.

중량증가의 차이가 작아보일지 모르나 시험시간은 단지 1344 시간뿐이었다. 반면 통상의 가압수 반응로에서 작업시간은 4년 혹은 그 이상으로 긴 시간이다. 따라서 산화물 증가에 관한 반응역학(kinetics)에서 상기 자료를 시간의 함수로써 외삽법(extrapolation)으로 계산하면 본 발명에 따른 관이 종래 제조방법에 따른 관보다 훨씬 우수한 내부식성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

고압 및 고온상태의 반응로를 냉각하는 물과 증기에 의한 부식성을 감소시키기 위해 개선된 내부식성을 갖고 한편 1-2중량% Sn, 0.05-0.25중량% Fe, 0.03-0.20중량% Cr, 또한 0.1중량% 이하의 Ni를 포함하고 나머지는 지르코니움으로 되어 있는 합금관을 만드는 방법에서, 재료는 압출후나 또는 냉간압연작업사이에 1차로 650℃ 내지 790℃ 온도와 또한 α-상 영역내에서 소둔하고 이 소둔작업을 2차상입자와 지르코니움 조직사이에 완전한 평형을 이루기에 충분한 시간동안 진행하며 실제로 625℃ 내지 790℃의 소둔온도에서 실험하여 얻은 아래의 표에서 보는 것같이 측정된 최소 소둔시간보다 긴 시간동안 해당소둔온도와 함께 조절하여 소둔작업을 진행하고 이때 소둔작업중의 냉각속도가 3℃/분 이하로 느리며 그리하여 최대부피의 2차상입자를 수득하는 한편 지르코니움 조직속의 고용체내의 Fe 함량을 최소화하는 것을 특징으로 하는 지르코니움 합금관 소둔방법.

소둔온도(℃)	최소 소둔시간(h)
790	0.5
725	3.9
675	22.2
650	56.5
625	151.3

청구항 2

제 1 항에 있어서, 또한 최종압연 작업하기에 앞서서 540℃ 내지 650℃ 온도에서 한번더 소둔하는 것을 특징으로 하는 지르코니움 합금관 소둔방법.