

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 8월 3일 (03.08.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/131260 A1

- (51) 국제특허분류:  
C22C 16/00 (2006.01) B21B 37/16 (2006.01)  
C22F 1/18 (2006.01) G21C 21/00 (2006.01)  
B21B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/000967
- (22) 국제출원일: 2016년 1월 29일 (29.01.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2016-0009933 2016년 1월 27일 (27.01.2016) KR
- (71) 출원인: 한전원자력연료 주식회사 (KEPCO NUCLEAR FUEL CO., LTD.) [KR/KR]; 34057 대전시 유성구 대덕대로 989 번길 242, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 목용균 (MOK, Yong Kyoon); 34071 대전시 유성구 지족로 343, 210 동 101 호, Daejeon (KR). 김윤호 (KIM, Yoon Ho); 35379 대전시 서구 관저동로 90 번길 15, 104 동 1404 호, Daejeon (KR). 정태식 (JUNG, Tae Sik); 34130 대전시 유성구 대덕대로 577 번길 51, 5 동

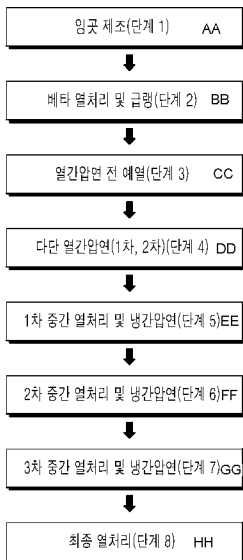
501 호, Daejeon (KR). 이성용 (LEE, Sung Yong); 34052 대전시 유성구 전민로 46 번길 8, 304 호, Daejeon (KR). 장훈 (JANG, Hun); 30064 세종시 도읍3로 159, 303 동 1202 호, Sejong (KR). 이충용 (LEE, Chung Yong); 34071 대전시 유성구 지족로 317, 102 동 902 호, Daejeon (KR). 나연수 (NA, Yeon Soo); 34130 대전시 유성구 대덕대로 577 번길 51, 2 동 204 호, Daejeon (KR). 최민영 (CHOI, Min Young); 35220 대전시 서구 한밭대로 707 번길 25, 203 호, Daejeon (KR). 고대균 (KO, Dae Gyun); 34071 대전시 유성구 지족로 317, 101 동 1803 호, Daejeon (KR). 이승재 (LEE, Seung Jae); 34155 대전시 유성구 덕명로 63, 103 동 1004 호, Daejeon (KR). 김재익 (KIM, Jae Ik); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 111 동 104 호, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 이은철 (LEE, Un Cheol); 06133 서울시 강남구 테헤란로 123, 11 층 5T 국제특허법률사무소, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING NUCLEAR FUEL ZIRCONIUM PART BY USING MULTI-STAGE HOT-ROLLING

(54) 발명의 명칭 : 다단 열간압연을 적용한 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing a zirconium alloy part, the method allowing precipitates having an average size of 35 nm or less to be equally distributed in a matrix through a multi-stage hot-rolling step. Specifically, provided in the present invention is the method for manufacturing the zirconium alloy part, comprising: (step 1) a step of forming an ingot of niobium-contained zirconium alloys; (step 2) a step of thermally treating the ingot, manufactured in step 1, at a beta phase temperature of zirconium, and then rapidly cooling the same; (step 3) a step of preheating the ingot rapidly cooled in step 2, before hot-rolling; (step 4) a multi-stage hot-rolling step of performing primary hot-rolling right after preheating in step 3 is finished, and then performing secondary hot-rolling during air cooling; (step 5) a step of performing primary intermediate thermal treatment for a rolled material hot-rolled in multiple stages in step 4, and then primarily cold-rolling the same; (step 6) a step of performing secondary intermediate thermal treatment for the rolled material primarily cold-rolled in step 5, and then secondarily cold-rolling the same; (step 7) a step of performing tertiary intermediate thermal treatment for the rolled material secondarily cold-rolled in step 6, and then tertiarily cold-rolling the same; and (step 8) a step of finally thermally treating the rolled material tertiarily cold-rolled in step 7. A nuclear fuel zirconium alloy sheet material is manufactured by using the manufacturing method according to the present invention, such that the fine precipitates are formed in the matrix, thereby improving corrosion-resistance performance under a high-temperature vapor condition and increasing resistance to fatigue fracture.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

- AA ... Manufacturing of ingot (step 1)
- BB ... Beta thermal treatment and rapid cooling (step 2)
- CC ... Preheating before hot-rolling (step 3)
- DD ... Multi-stage hot-rolling (primary and secondary) (step 4)
- EE ... Primary intermediate thermal treatment and cold-rolling (step 5)
- FF ... Secondary intermediate thermal treatment and cold-rolling (step 6)
- GG ... Tertiary intermediate thermal treatment and cold-rolling (step 7)
- HH ... Final thermal treatment (step 8)

WO 2017/131260 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 다단 열간압연 공정을 통해 평균 35 mm 이하 크기의 석출물이 기지 내에 고루 분포 되는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금 부품의 제조방법을 제공한다. 구체적인 본 발명의 제조방법은 니오븀이 함유된 지르코늄 합금의 잉곳을 만드는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 잉곳을 지르코늄 베타상 온도에서 열처리 한 후 급랭하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 급랭된 잉곳을 열간압연 전 예열하는 단계(단계 3); 상기 단계 3에서 예열이 끝난 직후 1차 열간압연하고 공냉 중 이어서 2차 열간압연하는 다단 열간압연 단계(단계 4); 상기 단계 4에서 다단 열간압연된 압연재를 1차 중간 열처리 한 후 1차 냉간압연하는 단계(단계 5); 상기 단계 5에서 1차 냉간압연된 압연재를 2차 중간 열처리 한 후 2차 냉간압연하는 단계(단계 6); 상기 단계 6에서 2차 냉간압연된 압연재를 3차 중간 열처리 한 후 3차 냉간압연하는 단계(단계 7); 및 상기 단계 7에서 3차 냉간압연된 압연재를 최종 열처리하는 단계(단계 8)를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 합금 부품의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 제조방법을 이용하여 핵연료용 지르코늄 합금 판재를 제조함으로써, 미세한 석출물들을 기지 내에 형성시켜 고온 수증기 조건에서 내부식 성능이 향상되고 피로파괴에 대한 저항성이 높아진다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 다단 열간압연을 적용한 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법에 관한 것으로, 특히 잉곳의 열간 압연을 다단계로 수행하는 지르코늄 부품의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 원자력발전소 노심에서는 중성자 경제성 측면에서 중성자 흡수성을 고려해 지르코늄 합금을 핵연료 집합체를 구성하는 핵연료 피복관 뿐만 아니라 여러 노심 구조재의 재질로 사용한다. 과거 1950년 초 개발된 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)합금은 1970년대부터 경수로에서 사용되었고, 이후 니오븀(Nb)이 첨가된 합금들로 대체되었다. 특히 미국에서 1980년대 후반에 개발된 ZIRLO와 프랑스에서 1990년대 초에 개발된 M5가 그 대표적인 예이며 이들은 Zircaloy-4의 산화속도 보다 현저히 낮은 노내 부식거동을 보였으며, 이로 인해 현재까지 과거 Zircaloy-4를 대체하여 핵연료용 부품 재질로 상용 생산이 되고 있으며 상업 원자력 발전에 이용되고 있다.
- [3] 하지만 최근 안전성을 기반으로 경제성 있는 상업운전이 원자력 발전소에서 요구되고 있으며 이는 추후 개발되는 핵연료 및 그 외 노내부품의 성능요건으로 반영되고 있는 실정이다. 즉, 노심제어 사고에서도 방사능 물질 누출 및 원자로의 건전성을 보장할 수 있는 사고안전성과 시시각각으로 변화하는 전력 수요대처를 위해 부하추종 운전을 통한 발전량을 조절함으로써 경제적인 탄력적 연소에 필요한 내구성을 지닌 핵연료 개발이 요구되고 있다.
- [4] 사고안전성 측면에서 고온산화가 중요한 이유는 지르코늄의 폭발적인 산화반응에 따른 핵연료 건전성 악화에 따른 핵물질 방출뿐만 아니라 수증기와의 반응에 의한 대량수소 발생에 따른 폭발로 원자로와 격납건물 자체의 건전성을 위협할 수 있기 때문이다. 일반적으로 노심은 인간이 개입하지 않아도 피동냉각(Passive cooling)되게끔 설계가 되어 있지만, LOCA 사고와 같은 냉각수 유출에 의한 노심의 수증기 분위기내 노출은 지르코늄의 산화속도를 급격히 증가시키므로 최근 사고저항성 측면에서 핵연료가 가져야할 조건으로 우수한 고온산화 저항성은 핵연료 집합체를 구성하는 부품의 필수특성으로 간주된다.
- [5] 또한, 원자력 발전소에서는 경제적인 전기 생산을 위해 수요에 따른 탄력적 운전이 가능한 핵연료가 요구되고 있는 실정이다. 즉, 제어봉과 붕산수로 제어되는 노심출력의 시간에 따른 가변적 조절을 통해 핵연료 가동기간을

연장할 수는 있지만 그에 따른 핵연료봉 및 구조재들의 기계적 건전성이 위협을 받게 된다. 특히 시간에 따른 반복적인 하중인가와 해소는 피로 거동에 따른 크랙형성과 파괴에 이르는 결과가 나타난다. 따라서 내피로성이 우수한 핵연료 개발은 원자력발전소 운영 측면에서 경제적인 운전을 도울 수 있는 특성이다.

- [6] 따라서 이러한 원인에서 최근 개발되는 핵연료용 합금들에 대해 상용발전을 위한 인허가 기준은 시장의 요구에서뿐만 아니라 규제기관에서도 엄격히 제시되고 있기 때문에, 기존 Zircaloy-4, ZIRLO, M5 보다 개선된 성능을 발휘할 수 있는 핵연료집합체 부품 개발이 현재 활발히 이루어지고 있다.
- [7] 우수한 성능을 가지는 핵연료 개발을 위해 현재까지도 지르코늄(Zr)-니오븀(Nb) 계열의 합금 조성물 연구가 많이 수행되었을 뿐만 아니라 제조방법 또한 특성 개선을 위해 다수 개발되었다. 종래 발명들은 제조방법 개선을 통해 지르코늄(Zr)-니오븀(Nb) 합금 내 미세 석출물들을 기지 내 고루 분포시켜 그 목적을 달성하고 있다. 이는 일반적으로 노내의 고온, 고압의 냉각수에 의한 핵연료부품들의 산화와 기계적 변형에 대한 높은 저항성을 가지는 미세조직을 가지게끔 하기 위함이다. 종래 기술로는 다음과 같은 열처리 온도 조절 및 열처리 방법에 관한 기술들이 제시되어 있다.
- [8] 유럽등록특허 제1225243호에서는 지르코늄에 니오븀을 0.05 ~ 1.8 중량% 첨가시키고 추가로 주석, 철, 크롬, 구리, 망간, 규소 및 산소를 첨가하여 열처리 시간과 온도의 함수인 누적열처리지수  $\sum A$  (Accumulated annealing parameter)를  $1.0 \times 10^{-18} \text{hr}$  이하로 제한하여 열처리를 수행함으로써 80 nm 이하의 석출물을 얻을 수 있었으며 결국 높은 부식저항성과 기계적 성질이 우수한 고연소도 지르코늄 합금튜브와 판재를 제작하였다.
- [9] 유럽등록특허 제198,570호에서는 내식성이 향상된 1 mm 이하의 두께를 가지는 튜브를 생산하기 위해 지르코늄에 1 ~ 2.5 중량% 니오븀을 첨가시키고 추가로 구리, 철, 몰리브덴, 니켈, 텅스텐, 바나듐 또는 크롬을 더 포함하는 합금에 대해 제조공정을 개선하였다. 중간 열처리 온도는 650°C를 넘지 않고 최종열처리는 600°C 아래에서 수행하여 80 nm 이하의 균질하게 분포된 Nb가 함유된 석출물들을 얻었다.
- [10] 미국등록특허 제4,649,023호에서는 고온 수화학 환경에서 우수한 부식 저항성을 보이는 합금을 제조하기 위해 니오븀 0.5 ~ 2.0 중량%, 주석 최대 1.5 중량%를 첨가하고 최대 0.25 중량%의 철, 크롬, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 니켈 및 텅스텐 중 하나의 원소를 더 포함하여 650°C를 넘지 않는 온도에서 열간압연 및 열처리를 수행하였다.
- [11] 미국등록특허 제6,902,634호에서는 고온 수화학 환경에서 우수한 부식 저항성을 보이는 합금을 제조하기 위해 니오븀 0.5 ~ 2.0 중량%, 주석 최대 1.5 중량%를 첨가하고 최대 0.25 중량%의 철, 크롬, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 니켈 및 텅스텐 중 하나의 원소를 더 포함하여 지르코늄 합금 조성물을 제작하였다. 이때 냉간가공 사이 중간 열처리 온도를 580°C 이하 온도로 유지하며 50~80 nm

- 크기의 석출물을 생성시켰다.
- [12] 한국등록특허 제10-265261호에서는 우수한 내식성과 고강도를 가지는 지르코늄합금을 제조하기 위해 0.95 ~ 1.3중량% 니오븀과 주석, 크롬, 구리, 산소를 첨가한 합금 조성물을 냉간가공 후 2단 열처리로 나뉘 열처리를 함으로써 기존 제조방법의 70 ~ 90 nm대의 석출물 보다 작은 40 ~ 60 nm 대 크기의 평균 석출물을 얻었다.
- [13] 재료가 가지는 특성은 보통 미세조직으로부터 기인된다. 지르코늄 합금의 특성 또한 미세조직에 의해 조절되며, 이러한 미세조직은 합금원소의 종류, 양 뿐만 아니라 최종 부품을 제조하기 위한 열처리 온도, 압연과 같은 제조방법으로 조절된다. 지르코늄 합금에서는 종래 발명들에서처럼 내식성뿐만 아니라 기계적 성질을 석출물의 크기 감소를 통해 개선하였다.
- [14] 그러므로 본 발명에서는 지르코늄(Zr)-니오븀(Nb) 계열 합금의 제조과정을 개선하여 사고발생 시 비상조건하에서도 우수한 고온산화 저항성과 출력증감이 반복되는 가혹한 운전조건에서 높은 내피로성을 가지는 핵연료용 지르코늄 합금의 성능 개선을 도모하기 위해 연속냉각 공정에서 다단 열간압연 제조방법을 개발하였다.
- [15] 도 1은 종래 기술로 제조한 지르코늄 합금들에 형성된 석출물 크기 범위와 본 발명에서의 석출물 크기 범위를 비교하여 도시하였다. 종래 기술에 의한 석출물 크기 범위보다 확연히 작은 평균 35 nm 이하의 석출물을 생성시킬 수 있는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법을 본 발명을 통해 완성하였다.
- [16] [선행기술문헌]
- [17] 유럽 등록특허공보 제1225243호(등록일자: 2013.09.04.)
- [18] 유럽 등록특허공보 제198570호(등록일자: 1990.08.29.)
- [19] 미국등록특허공보 제4,649,023호(등록일자: 1987.03.10.)
- [20] 미국등록특허공보 제6,902,634호(등록일자: 2005.06.07.)
- [21] 한국등록특허공보 제10-1265261호(등록일자: 2013.05.10.)

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [22] 이에 본 발명은 열간압연시 다단압축 변형을 통해 평균 35nm 이하 크기의 미세한 석출물이 생성됨으로써 높은 고온산화 저항성과 내피로성을 가지는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [23] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법은 상기 목적을 달성하기 위하여, 지르코늄과 구성 합금원소들을 용해하여 지르코늄 합금 잉곳을 만드는 단계(단계 1);
- [24] 상기 단계 1에서 제조된 잉곳을 지르코늄 베타상 온도에서 열처리 한 후 급랭하는 단계(단계 2);

- [25] 상기 단계 2에서 급랭된 잉곳을 열간압연 전 예열하는 단계(단계 3);
- [26] 상기 단계 3에서 예열이 끝난 직후 1차 열간압연하고 공냉 중 이어서 2차 열간압연하는 다단 열간압연 단계(단계 4);
- [27] 상기 단계 4에서 다단 열간압연된 압연재를 1차 중간 열처리 한 후 1차 냉간압연하는 단계(단계 5);
- [28] 상기 단계 5에서 1차 냉간압연된 압연재를 2차 중간 열처리 한 후 2차 냉간압연하는 단계(단계 6);
- [29] 상기 단계 6에서 2차 냉간압연된 압연재를 3차 중간 열처리 한 후 3차 냉간압연하는 단계(단계 7); 및
- [30] 상기 단계 7에서 3차 냉간압연된 압연재를 최종 열처리하는 단계(단계 8)로 이루어진다.

### 발명의 효과

- [31] 본 발명에 따른 고온산화 저항성 및 내 피로능이 우수한 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법은 종래의 기술에 의해 제조된 동일 지르코늄 합금 판재보다 더욱 미세한 평균 35nm 이하 크기의 석출물을 형성시켜 고온 수증기 분위기에서 내식성이 향상되고, 반복하중에 의한 크랙 형성에 따른 피로파괴의 저항성이 강화됨으로써, 원자로 노내 냉각수 누출에 의한 사고 상황시 안전성을 높일 수 있으며, 또한 출력증강 운전에 따른 피로파괴에 대한 기계적 건전성을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 종래 발명의 기술들로 얻은 석출물 크기 및 본 발명의 제조방법에 의한 석출물 크기 분포이고,
- [33] 도 2는 본 발명에 따른 지르코늄 합금 제조방법 순서를 개략적으로 나타낸 순서도이며,
- [34] 도 3은 지르코늄과 니오븀의 이원계 평형상태도를 나타낸 그래프이고,
- [35] 도 4는 본 발명에서 제시한 다단 열간압연의 개념을 나타낸 그래프이며,
- [36] 도 5는 동일 합금 조성물에 대해 본 발명으로 제조된 실시예 6과 기존 제조방법을 통해 제조된 비교예 6의 석출물을 나타낸 TEM(투과전자현미경) 미세조직 사진이고,
- [37] 도 6는 실시예 및 비교예의 평균 석출물 크기와 고온산화 무게증가량 결과를 나타내는 그래프이며,
- [38] 도 7은 실시예 및 비교예의 평균 석출물 크기와 피로파단까지의 반복하중 횟수 결과를 나타내는 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [39] 본 발명에 의한 다단 열간압연으로 제조되는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법은 도 2에 도시된 바와 같이, 지르코늄과 구성 합금원소들을 용해하여 지르코늄 합금 잉곳을 만드는 제1단계와, 제1단계에서 제조된 잉곳을 지르코늄

베타상 온도에서 열처리 한 후 급랭하는 제2단계와, 제2단계에서 급랭된 잉곳을 열간압연 전 예열하는 제3단계와, 제3단계에서 예열이 끝난 직후 1차 열간압연하고 공냉 중 이어서 2차 열간압연하는 다단 열간압연을 수행하는 제4단계와, 제4단계에서 다단 열간압연된 압연재를 1차 중간 열처리 한 후 1차 냉간압연하는 제5단계와, 제5단계에서 1차 냉간압연된 압연재를 2차 중간 열처리 한 후 2차 냉간압연하는 단계 제6단계와, 제6단계에서 2차 냉간압연된 압연재를 3차 중간 열처리 한 후 3차 냉간압연하는 제7단계와, 제7단계에서 3차 냉간압연된 압연재를 최종 열처리하는 제8단계로 이루어진다.

[40]

[41] 지르코늄 합금 판재의 구체적인 제조방법과 해당 합금의 조성을 이하 상술하고 종래기술과는 다른 열간압연의 기술적 요소에 해당하는 부분과 그에 따른 결과를 부연 설명함으로써 해당 발명의 독창성을 설명한다.

[42]

먼저, 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 제1단계는 해당 합금원소들을 일정한 비율로 혼합한 후 주조하여 지르코늄 합금 잉곳을 제조하는 단계이다.

[43]

제1단계에서 잉곳은 진공아크용해법(VAR: Vacuum Arc Remelting)으로 용해하여 제조하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 VAR시 주변 분위기를  $1 \times 10^{-5}$  torr로 유지하여 진공에 가까운 상태로 만든 후, 다시 아르곤 가스를 주입한 상태로 VAR 장비의 전극봉에 200 ~ 1,000 A의 전류를 걸어주며 아크를 발생시켜 합금원소들을 용해시킨 후 냉각시켜 버튼 형태의 잉곳을 제조한다. 이러한 방식으로 VAR을 이용한 2 ~ 4회 잉곳 용해를 반복하며 불순물 제거와 균질한 합금조성이 잉곳 내에 고루 분포하게끔 하는 것이 바람직하다.

[44]

제1단계의 합금 조성물은 니오븀(Nb) 1.3 ~ 1.8 중량%; 주석(Sn) 0.1 중량%; 크롬(Cr) 0.1 ~ 0.3 중량%; 산소(O) 600 ~ 1000 ppm 및 지르코늄(Zr) 잔부로 이루어지거나, 니오븀(Nb) 1.3 ~ 1.8 중량%; 구리(Cu) 0.1 ~ 0.3 중량%; 산소(O) 600 ~ 1000 ppm 및 지르코늄(Zr) 잔부로 이루어지는 것이 바람직하다.

[45]

[46] (1) 니오븀(Nb)

[47]

니오븀(Nb)은 베타상 Zr 안정화 원소이며, Zr 기지내 니오븀(Nb) 고용도 이하로 첨가되면, 열처리 이력에 영향을 받지 않고, 높은 내부식성을 보이는 것으로 알려져 있다.

[48]

또한 고용도 이상으로 첨가되었을 경우 고용되지 않고 석출된 니오븀(Nb)에 의한 석출강화 효과로 인해 강도증가를 유발할 수 있다. 하지만, 이 경우 충분한 열처리가 이어지지 않는다면 베타상 Zr의 존재로 인해 내부식성 감소를 동반한다.

[49]

가압경수로(PWR) 분위기에서 지르칼로이-4는 석출물이 조대해질수록 내부식성이 우수한 것으로 알려져 있지만, 니오븀(Nb)이 고용도 이상으로 첨가된 지르코늄 합금 조성물의 경우 작은 크기의 고농도의 니오븀(Nb)이

- 함유된 석출물들을 고루 분포시켜야 내부식성 향상을 도모할 수 있다고 한다.
- [50] 따라서 본 발명에 따른 핵연료용 지르코늄 합금 조성물에서는 니오븀(Nb)과 함께 석출물을 형성하는 원소인 크롬(Cr)이 0.3 중량% 이하인 경우 1.8 중량% 이하로 니오븀(Nb)을 첨가하여야만 조대한 석출물 형성을 방지할 수 있고, 1.3 중량% 이상으로 첨가하여야만 충분한 부식저항성을 가진다. 따라서 니오븀(Nb)은 1.3 ~ 1.8 중량% 첨가하는 것이 바람직하다.
- [51] (2) 주석(Sn)
- [52] 주석(Sn)은 알파상 Zr에서는 4.0 중량%까지 높은 치환 형 원소로 지르코늄 기지에 고용되어 고용강화효과를 낸다.
- [53] 특히 강도 및 고온 크리프와 같은 지르코늄 합금의 기계적 성질을 유지함에 있어 필수적인 원소이지만, 내 부식성에 악영향을 끼치므로 내 부식성 증가를 위해 소량 첨가한다. 니오븀(Nb) 첨가량을 고용도 이상으로 첨가하여 적당량의 기계적 강도를 확보한 상태에서 추가 0.1 중량% 정도의 주석(Sn)을 첨가함으로써 내식성에 최소한 영향을 끼치며 기계적 강도를 추가적으로 증가시키는 것이 바람직하다.
- [54] (3) 크롬(Cr)
- [55] 크롬(Cr)은 주로 지르코늄(Zr) 합금의 내 부식성과 기계적 성질을 증가시키는 목적으로 첨가된다.
- [56] 특히, 크롬(Cr)은 지르코늄 스펀지에 불순물 형태로 존재하는 500ppm 가량의 철(Fe)과 함께 석출이 되는데, 철(Fe)/크롬(Cr)의 일정한 비에 따라 고용도 이상으로 함유된 니오븀(Nb)을 미세 석출되도록 촉진시킴으로 내 부식성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.
- [57] 반대로, 너무 미량이나 많은 양이 첨가되면 내 부식성이 감소되거나 가공성 저하를 초래한다.
- [58] 따라서 크롬(Cr)은 0.1 ~ 0.3 중량%으로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [59] (4) 구리(Cu)
- [60] 1950년대 고온가스로에서 사용할 목적으로 연구가 수행된 바 있으며, 지르코늄(Zr) 내에 합금되어 고온에서는 높은 내식성능을 발휘하지만 저온에서는 낮은 내식성을 유발시킨다고 보고된다[J. K. Chakravartty and G. K. Dey, Characterization of hot deformation behavior of Zr-2.5Nb-0.5Cu using processing maps. Sep.(1994)].
- [61] 하지만 철(Fe)과 함께 지르코늄(Zr)에 합금되었을 경우 지르칼로이-2보다 높은 부식저항성을 나타낸다[G. C. Imarisio, M. Cocchi and G. Faini/J. Nucl. Mater. 37, (1970) p.257].
- [62] 지르코늄(Zr)은 구리(Cu)의 고용도를 미소량 가지므로 0.1 중량% 이상으로 첨가하여 철(Fe)과 함께 미세 석출되어 부식저항성 도움을 줄 수 있다. 또한 조대한 석출물 형성을 피하기 위해 0.3 중량% 이하로 첨가하여 가공성 저하를 막을 수 있다. 따라서 구리(Cu)는 0.1 ~ 0.3 중량%으로 첨가하는 것이 바람직하다.

- [63] (5) 산소(O)
- [64] 산소(O)는 알파 상 Zr 안정화 원소이며, 지르코늄(Zr) 합금에 고용되어 크리프(creep) 및 인장과 같은 기계적 특성을 향상시키지만 부식 특성에는 영향을 미치지 않는 원소이다.
- [65] 따라서 니오븀(Nb), 크롬(Cr)이 첨가된 내 부식 성능이 향상된 합금의 높은 기계적 성질과 제조성을 동시에 확보하기 위해서는 산소(O) 함량을 600 ~ 1000 ppm 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [66] 만약, 산소(O)의 첨가량이 상기 하한 범위를 이하로 첨가되었을 경우 기계적 강도가 저하되며 상한 범위로 첨가되었을 경우 제조성이 떨어진다.
- [67]
- [68] 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 단계 2에서는 상기 단계(단계 1)에서 제작된 잉곳의 기지 내 조성을 균질화 처리하는 베타 상 열처리 및 급랭(rapid cooling) 단계이다.
- [69] 잉곳 기지 내 조성을 균질화 처리하기 위하여 1,000 ~ 1,100°C에서 10 ~ 40분 동안 열처리한 후, 물로 급랭한다. 즉, 상기 단계(단계 1)에서 반복적인 용해를 통한 잉곳 제작 후에도 발생할 수 있는 부분적인 편석 또는 금속간 화합물 발생을 방지하기 위하여 잉곳을 베타 상 영역 온도범위에서 열처리한다. 1,000 ~ 1,100°C 영역은 지르코늄 합금의 상이 베타 상 영역이 되는 온도이며 잉곳제조 후 생겨난 석출물들이 충분히 용해되고 합금 원소들의 빠른 확산속도를 유발하여 기지 내 균질한 농도분포를 가질 수 있게 할 수 있다. 이때 열처리 시간은 석출물 용해와 농도분포 균질화를 위해 필요한 10 ~ 40분 정도가 바람직하다. 베타 상 영역에서의 균질한 조성과 고용된 합금 원소들의 상태를 상온에서도 유지하기 위해 열처리 후 냉각은 아주 빠른 속도로 이루어져야 하므로 물로 급랭하는 것이 바람직하다.
- [70]
- [71] 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 제3단계에서는 잉곳을 열간압연하기 위해 예열을 한다. 예열은 알파 지르코늄 상과 베타 지르코늄 상이 혼재하는 온도 영역으로, 해당 온도 영역 대는 가공이 용이하며 주괴조직을 파괴하기에 적절한 압연 전 상태를 만들 수 있다. 도 3은 지르코늄과 니오븀의 평형 상태도를 나타낸 것으로, 이때 베타 상 지르코늄이 존재하는 monotectoid 온도(610°C) 이상으로 예열이 되어야 베타 상 지르코늄 결정립들이 알파상 주위에 존재하게 되고 열간 압연 시 압연 방향으로 길게 늘어난 필름 형태를 띠며 알파상 주위에서 미세한 베타 상 석출물을 형성 시킨다[R. Tewari et al., J. Nucl. Mater. 383(2008) 153, Y.H. Jeong et al., J. Nucl. Mater. 302(2002) 9]. 또한 과도한 예열에 들어가는 불필요한 열처리 비용을 절감하기 위해 660°C 이하의 온도에서 20 ~ 40분 동안 예열을 수행한다. 따라서 예열은 620 ~ 660°C에서 20 ~ 40 분간 수행하는 것이 바람직하다.
- [72]

- [73] 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 제4단계에서는 예열된 지르코늄 합금 잉곳을 예열온도에서 유지 후 다단 열간 압연하는 단계이다.
- [74] 1차 열간압연을 통해 잉곳 제조단계에서 형성된 주괴조직을 파괴하고 후행에 있을 냉간압연에 적합한 압연재(rolled plate)를 제조할 수 있다. 또한, 베타 상 지르코늄을 압연 방향으로 가늘고 길쭉한 조직으로 변형시킴으로써 판재에 고루 분포한 미세한 베타상 석출물의 생성을 도모할 수 있다[Y.H. Jeong et al., J. Nucl. Mater. 302(2002) 9]. 이때 1차 열간압연은 30 ~ 50%의 압하율로 열간압연하는 것이 바람직하다.
- [75] 또한 2차 열간압연은 결정립 미세화에 따른 추가 미세 석출물 생성을 촉진시킨다. 이는 일반적으로 1차 열간압연만 수행되었던 기존의 방법에 냉각 중 추가적인 열간압연을 수행하는 것으로 2차 열간압연이라고 칭할 수 있다. 상기 2차 열간압연의 특징은 적정 고온에서 추가적인 압연을 통해 기계적 변형에 의한 기지 내 내부에너지 증가로 인해 동적재결정(Dynamic Recrystallization)을 유발시켜 미세 결정립들을 형성시키고 우선 핵생성처로 작용되는 결정립계 면적 증가에 따른 과포화된 전이금속 원소들의 핵생성이 촉진되어 미세 석출물들을 형성시키는 것이다. 결과적으로 본 제조단계를 통해 니오븀(Nb), 크롬(Cr), 주석(Sn), 구리(Cu), 산소(O)가 첨가된 지르코늄 합금의 평균 석출물 크기를 미세하게 제어하여 고온산화와 피로파괴에 우수한 저항 성능을 강화시킨다.
- [76] 2차 열간압연을 위해 가하는 온도는 580 ~ 610°C가 바람직하며 이는 동적재결정이 일어나기에 충분한 열적 활성화 에너지를 유지하기 위함이다. 610°C 이상의 온도에서는 추가적인 조기 석출 상들의 생성이 도모되어 계속되는 냉각과정과 후행 열처리에 의해 석출물의 조대화가 진행될 수 있으므로 합금특성이 저하될 우려가 있다. 또한, 580°C 미만의 온도에서는 이미 가공된 압연재의 경화에 의해 가공성이 저하된다. 2차 열간압연의 압하율은 10 ~ 30%로 수행하는 것이 바람직하다. 이는 해당 온도 범위에서 10% 미만으로 압하율을 줄 경우 동적재결정을 일으키기에 필요한 최소 변형률에 미달하며 30%를 초과하는 압하율을 가할 경우 압연재의 가공성 저하에 따른 선단부분 깨짐 현상이 발생한다.
- [77] 상기 단계 4의 다단 열간압연을 나타내는 그림을 도 4에 나타내었다.
- [78]
- [79] 이어서, 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 단계 5는 단계 4에서 2차 열간 압연된 압연재를 1차 중간 열처리 한 후 1차 냉간 압연하는 단계이다.
- [80] 상기 단계 5의 1차 중간 열처리는 바람직하게 560 ~ 600°C에서 2 ~ 4시간 수행되어야 한다. 이는 단계 4에서 발생한 가공조직을 열처리를 통해 재결정 조직으로 만들어 냉간가공에 적절한 상태로 만들기 위함이다. 상기 열처리가 560°C 미만일 경우 가공성이 저하되며, 600°C 이상일 경우 베타상 지르코늄이 생길 수 있으므로 내식성이 저하되는 문제가 있다. 열처리 시간이 2시간 미만일

경우 기지 조직 내 전체적으로 균질한 재결정도를 얻기 어렵고 4시간을 초과할 경우 석출상의 조대화가 유발된다. 최종 제품인 지르코늄 합금판재의 적절한 두께를 얻기 위해 1차 냉간압연을 40 ~ 60% 압하율로 수행한다. 이때 40% 미만으로 가공하였을 경우 목표 합금판재 두께를 얻을 수 없으며 60% 초과하여 가공할 경우 과도한 변형으로 인한 판재 깨짐 현상이 발생한다.

[81]

[82] 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 단계 6은 상기 단계 5에서 압연된 압연재를 2차 중간 열처리를 한 후 2차 냉간압연하는 단계이다.

[83] 상기 단계 6은 상기 단계 5에서와 마찬가지로 동일한 공정으로 가공조직을 가진 압연재를 560 ~ 600°C에서 2 ~ 4시간 동안 중간 열처리 한 후 40 ~ 60% 압하율로 냉간압연하는 단계이다.

[84]

[85] 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 단계 7은 상기 단계 6에서 압연된 압연재를 3차 중간열처리를 한 후 3차 냉간압연하는 단계이다.

[86] 상기 단계 7은 상기 단계 5 내지 단계 6에서와 마찬가지로 가공조직을 가진 압연재를 560 ~ 600°C에서 2 ~ 4시간 동안 중간 열처리 한 후 40 ~ 60% 압하율로 냉간압연하는 단계이다.

[87]

[88] 본 발명에 있어서 지르코늄 합금 판재 제조단계 중 단계 8은 단계 7에서 압연된 압연재를 최종 열처리하는 단계이다.

[89] 상기 단계 8에서는 3차 냉간압연 된 압연재의 가공조직을 최종 열처리를 통해 잔류응력 제거 및 재결정도 조절이 가능하다. 바람직한 최종 열처리는 440 ~ 480°C에서 7 ~ 9시간 동안 수행한다. 이때 상기 온도 열처리가 440°C 미만일 경우 높은 크립율에 따른 크립 저항성이 저하되며 480°C를 초과할 경우 인장강도가 떨어진다. 또한, 상기 열처리 시간을 7시간 미만으로 할 경우 잔존하는 잔류응력에 의한 추후 부품가공성이 저하되고 9시간을 초과할 경우 조대한 석출상 생성에 따른 내부식 성능이 저하된다.

[90]

[91] 이하, 본 발명을 다양한 실시예를 통해 좀 더 상세히 설명한다.

[92]

[93] 지르코늄 합금판재의 제조

[94] (1) 잉곳(Ingot) 제조

[95] 니오븀(Nb) 1.3 중량%, 주석(Sn) 0.1 중량%, 크롬(Cr) 0.1 중량%, 산소(O) 600 ppm과 잔부인 지르코늄(Zr)을 진공아크용해법(VAR: Vacuum Arc Remelting)으로 300 g의 버튼 형태로 지르코늄 합금 잉곳을 제조하였다.

[96] 이때 사용된 지르코늄(Zr)은 ASTM B349/B349M-09 규격에 적합한 원자력급 스펀지(sponge)로서 99.99% 이상의 고순도로 정제된 제품을 사용하였다.

[97] VAR을 이용한 잉곳 용해 및 응고는 부분적인 합금원소 편석과 불순물 제거를

위하여 3회 반복 실시하였으며, 용해 시  $1 \times 10^{-5}$  torr의 진공에 가까운 분위기에 99.99%의 고순도 아르곤 가스를 주입한 상태에서 450 A의 전류를 텅스텐 전극봉에 인가하여 300 g의 중량을 가지는 상기 합금조성에 해당하는  $\Phi 74$  mm 버튼형 잉곳을 제조하였다.

[98] (2) 베타 열처리 및 급랭

[99] 3회에 걸친 용해 및 응고 후에도 잉곳 내 부분적인 불균질한 조성을 균질하게 개선하기 위해 베타( $\beta$ )상 온도영역인  $1,020^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 용체화 처리를 수행하였으며, 이어서 물이 든 수조로 잉곳을 낙하시켜 급랭하여 마르텐사이트 조직을 가진 잉곳을 제작하였다.

[100] (3) 다단 열간압연

[101] 열간압연 전  $640^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 예열하고 350톤 용량 압연기를 이용해 40% 압하율로 1차 열간압연 한 후, 공랭하였다. 공랭하는 중  $590^{\circ}\text{C}$ 에서 20% 압하율로 2차 열간압연 하였으며 연속적으로 공랭하였다.

[102] 이때, 발생한 표면 산화막을 제거하기 위해 전동 와이어 브러쉬(wire brush)를 이용해 기계적 표면연마를 하였으며, 물 : 질산 : 불산의 부피비 40 : 50 : 10인 에칭용액에 침지 시켜 화학적으로 표면연마를 진행하여 표면 산화막을 제거하였다.

[103] (4) 냉간압연 및 중간 열처리

[104] 산화막이 제거된 압연재를  $580^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안  $1 \times 10^{-5}$  torr의 분위기에서 1차 중간 열처리를 하고 노냉시켰다.

[105] 1차 냉간압연은 350톤 용량 압연기를 이용해 총 50%의 압하율로 냉간압연 하였다.

[106] 2차 중간 열처리는 2시간 동안  $1 \times 10^{-5}$  torr의 분위기에서  $580^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리를 하고 노냉하였으며, 2차 냉간압연은 50% 압하율로 냉간압연하였다.

[107] 3차 중간 열처리는 2시간 동안  $1 \times 10^{-5}$  torr의 분위기에서  $580^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리를 하고 노냉하였으며, 3차 냉간압연은 60% 압하율로 냉간압연하였다.

[108] (5) 최종열처리

[109] 3차 냉간압연 후 압연재의 잔류응력 제거 및 재결정을 부분적으로 생성시키기 위해  $1 \times 10^{-5}$  torr의 분위기에서  $470^{\circ}\text{C}$ , 8시간 동안 최종 열처리하였다.

[110] 최종 압연된 압연재의 두께는 약 1 mm이었다.

[111]

[112] <실시예 2 ~ 12> 지르코늄 합금의 제조 2 ~ 12

[113] 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법을 이용해 표 1에 나타난 실시예 2 ~ 12의 조성으로 지르코늄 합금 판재를 제조하였다.

[114]

[115] <비교예 1 ~ 12>

[116] 상기 실시예 1의 제조방법 중 열간압연 부분만 표 1의 비교예 1 내지 12에 나타난 방법으로 변경하여 비교예 1 ~ 12의 조성의 지르코늄 합금 판재를

제조하였다.

[117] 표 1

[표1]

구분	조성물 성분비						제조방법(열간압연 단계)	
	조성(중량%)	Nb	Sn	Cr	Cu	O	Zr	1차 열간압연 압하율 및 온도
실시예 1	1.3	0.1	0.1	-	0.06	잔 부	40%, 640℃	20%, 580℃
실시예 2	1.3	0.1	0.3	-	0.10			
실시예 3	1.55	0.1	0.1	-	0.06			
실시예 4	1.55	0.1	0.3	-	0.10			
실시예 5	1.8	0.1	0.1	-	0.06			
실시예 6	1.8	0.1	0.3	-	0.10			
실시예 7	1.3	-	-	0.1	0.06			
실시예 8	1.3	-	-	0.3	0.10			
실시예 9	1.55	-	-	0.1	0.06			
실시예 10	1.55	-	-	0.3	0.10			
실시예 11	1.8	-	-	0.1	0.06			
실시예 12	1.8	-	-	0.3	0.10			
비교예 1	1.1	0.1	0.1	-	0.06	잔 부	1차 열간압연 수행	
비교예 2	1.1	0.1	0.3	-	0.10		50%, 640℃	
비교예 3	1.3	0.1	0.1	-	0.06			
비교예 4	1.3	0.1	0.3	-	0.10			
비교예 5	1.5	0.1	0.1	-	0.06			
비교예 6	1.5	0.1	0.3	-	0.10			
비교예 7	1.1	-	-	0.1	0.06			
비교예 8	1.3	-	-	0.3	0.10			
비교예 9	1.55	-	-	0.1	0.06			
비교예 10	1.55	-	-	0.3	0.10			
비교예 11	1.8	-	-	0.1	0.06			
비교예 12	1.8	-	-	0.3	0.10			

[118]

[119] <실험예 1> 투과전자현미경을 이용한 석출물 크기 측정

[120] 본 발명에 따른 핵연료용 지르코늄 합금 조성물의 실시예 1 내지 12, 비교예 1

내지 12의 지르코늄(Zr) 기지상과 석출물들의 미세조직 사진을

투과전자현미경(TEM)을 이용해 관찰하였고, 각 실시예 및 비교예들의 평균 석출물 크기를 측정하였다. 시편 제작을 위해 집속이온빔(FIB)을 사용하였으며, 석출물 크기는 Image analysis 소프트웨어로 측정하였다. 측정 결과 및 석출물 사진(실시예 6, 비교예 6)은 표 2와 도 5에 각각 나타내었다.

[121]

[122] 표 2

[표2]

구분	석출물 평균크기(nm)
실시예 1	26.4
실시예 2	24.6
실시예 3	29.7
실시예 4	30.4
실시예 5	28.8
실시예 6	32.4
실시예 7	36.5
실시예 8	27.3
실시예 9	29.9
실시예 10	34.6
실시예 11	31.3
실시예 12	24.6
비교예 1	76.3
비교예 2	74.3
비교예 3	66.3
비교예 4	74.1
비교예 5	85.1
비교예 6	67.6
비교예 7	81.6
비교예 8	76.6
비교예 9	83.3
비교예 10	79.6
비교예 11	77.9
비교예 12	80.2

[123] 상기 표 2는 2차 열간압연된 실시예 1 내지 12와 1차 열간압연된 비교예 1 내지 12의 석출물 평균 크기를 나타내고 있다. 실시예 1 내지 12는 24.6 ~ 36.5 nm 범위에 있으며 비교예 1 내지 12는 66.3 ~ 85.1 nm 범위에 속한다. 이는 다단 열간압연으로 제조된 합금 판재가 단일 열간압연으로 제조된 합금 판재에 비해 약 50% 이하 크기로 줄어든 석출물을 생성하였음을 나타낸다. 도 5를 통해 실제 미세조직 사진을 확인해 보면 비교예 6에 비해 실시예 6에서 급격히 작아진 석출물들의 모습을 확인할 수 있다.

[124] 이를 통해 총 압하율(다단 열간압연: 52%, 종래 1차 열간압연: 50%)은 비슷하더라도 열간압연 횟수를 증가시킨 본 발명의 제조방법 의해 미세한 석출물들이 생성되는 것을 확인할 수 있다.

[125]

[126] <실험예 2> 고온산화 실험

[127] 상기 실시예로 제작된 합금들의 고온산화 저항성을 알아보기 위해 하기와 같은

고온산화 실험을 수행하였다.

[128] 상기 실시예 및 비교예에 의해 제조된 합금 판재들을 20 mm × 10 mm × 1 mm 크기로 가공을 한 후 실리콘카바이드 연마지를 이용해 2,000번까지 표면을 기계적으로 연마하였으며, 물 : 질산 : 불산의 부피비 40 : 50 : 10인 에칭용액에 담귀 화학적으로 표면을 미려하게 연마하였다.

[129] 단위표면적당 무게증가량을 측정하기 위해 각 합금들의 초기무게와 표면적을 측정하였고, 열중량동시분석기(TGA, Thermogravimetric analysis)를 이용하여 1기압 하 1200°C에서 3600초 동안 수증기를 4 g/h 유량으로 흘려주며 시료표면이 산화되며 증가하는 무게를 측정하였다. 각 실시예 및 비교예에 해당하는 합금 판재들의 표면적 대비 무게증가를 측정된 결과 값을 표 3에 나타냈다.

[130] 표 3

[표3]

구분	1200°C, 수증기, 3,600초
	무게증가량(mg/dm <sup>2</sup> )
실시예 1	1,121.6
실시예 2	1,125.4
실시예 3	1,135.5
실시예 4	1,143.1
실시예 5	1,113.6
실시예 6	1,124.8
실시예 7	1,068.0
실시예 8	1,077.5
실시예 9	1,056.6
실시예 10	1,054.1
실시예 11	1,043.5
실시예 12	1,064.3
비교예 1	1,314.3
비교예 2	1,308.1
비교예 3	1,354.2
비교예 4	1,358.3
비교예 5	1,344.3
비교예 6	1,335.8
비교예 7	1,245.6
비교예 8	1,215.3
비교예 9	1,234.4
비교예 10	1,314.1
비교예 11	1,285.6
비교예 12	1,354.3

[131] 표 3 및 도 6의 결과에서 확인할 수 있듯이, 본 발명으로 제작된 합금 조성물로 이루어진 실시예 1 내지 12의 단위표면적당 무게증가량(1043.5 ~ 1143.1 mg/dm<sup>2</sup>)

)은 비교예 1 내지 12의 단위표면적당 무게증가량(1215.3 ~ 1358.3 mg/dm<sup>2</sup>) 보다 낮은 증가량을 가지므로 우수한 고온산화 저항성을 나타내고 있다.

[132] <실험예 3> 피로실험

[133] 상기 실시예 및 비교예에 의해 제조된 합금들의 피로 파단주기를 측정하기 위해 상온에서 10톤 용량의 만능재료시험기를 이용하여 ASTM E466 규격에 따라 20 Hz 주기로 400 MPa(하중)을 축 방향으로 가하여 피로시험을 실시하였다.

[134]

[135] 표 4

[표4]

구분	20 Hz, 400MPa
	파단주기(반복횟수)
실시예 1	22,947
실시예 2	22,619
실시예 3	23,494
실시예 4	24,109
실시예 5	22,947
실시예 6	23,815
실시예 7	21,351
실시예 8	20,231
실시예 9	21,302
실시예 10	22,068
실시예 11	21,039
실시예 12	21,157
비교예 1	18,204
비교예 2	16,515
비교예 3	17,513
비교예 4	18,954
비교예 5	18,645
비교예 6	18,982
비교예 7	18,942
비교예 8	17,682
비교예 9	18,430
비교예 10	17,569
비교예 11	16,571
비교예 12	18,934

[136] 표 4 및 도 7은 각 실시예들과 비교예들의 상온에서의 반복하중에 의한 파단 될 때까지의 반복횟수를 나타낸 것으로, 본 발명에 따른 핵연료용 지르코늄 합금 조성물 판재의 축 하중 피로시험에 의한 파단주기는 실시예들(20,231 ~ 24,109회)이 비교예들(16,515 ~ 18,954회) 보다 높은 횟수를 보이며 향상된 기계적 피로 특성을 보였다.

[137]

[138] 따라서 표 1 내지 4와 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이 제4단계에서 1차 열간압연을 30% 내지 50%의 압하율로 열간압연한 다음, 2차 열간압연을 580 ~ 600°C에서 10% 내지 30%의 압하율로 열간압연함으로써 다단 열간 압연을 적용하는 경우, 석출물들의 입자는 미세해지면서 고온부식성능이 대폭 향상되고, 또한 피로파단까지의 반복하중횟수는 현저하게 높아짐으로써 내 부식성능과 기계적 성능이 동시에 향상되는 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.

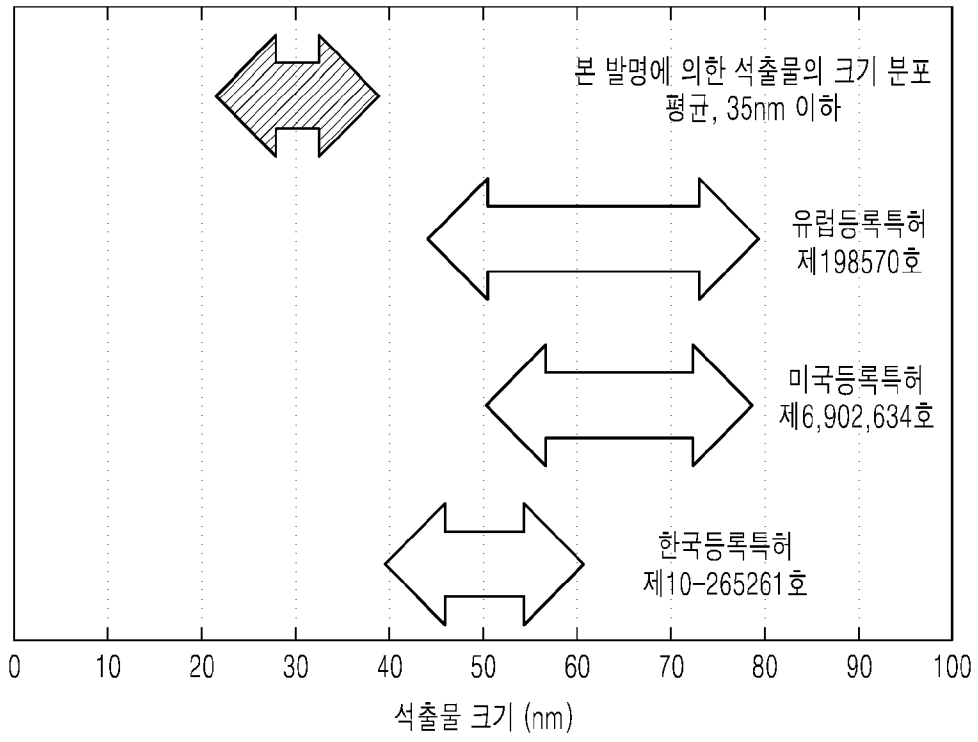
[139]

[140] 본 발명의 명세서에 기재한 바람직한 실시예는 예시적인 것으로서 한정적인 것은 아니며, 본 발명의 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 나타나 있고, 그들 특허청구범위의 의미 중에 들어가는 모든 변형에는 본 발명에 포함되는 것이다.

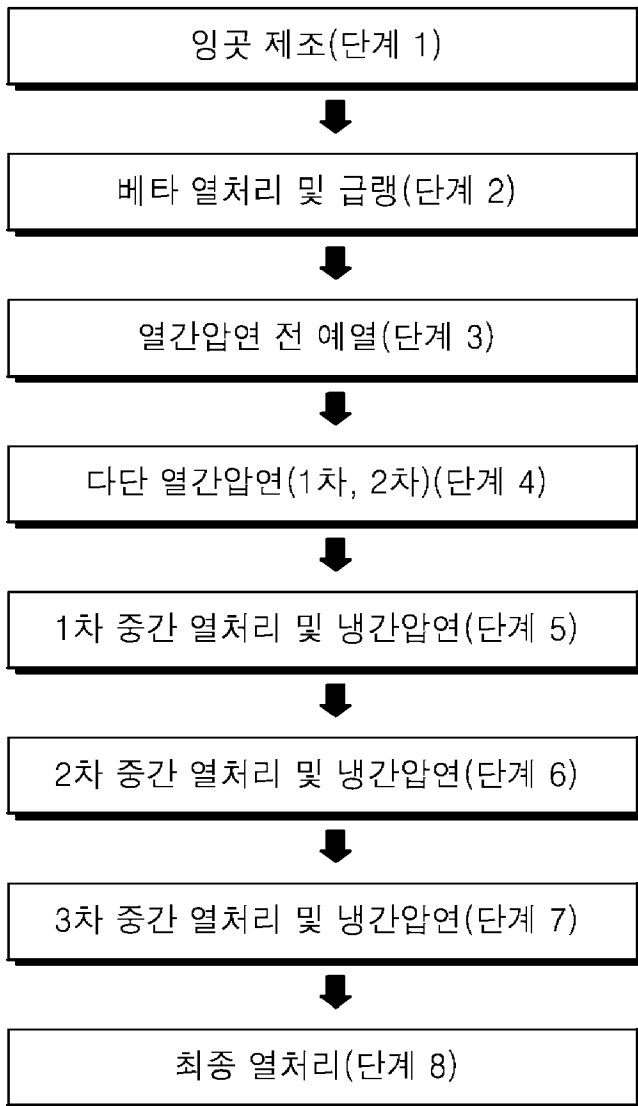
## 청구범위

- [청구항 1] 지르코늄과 구성 합금원소들을 용해하여 지르코늄 합금 잉곳을 만드는 단계(단계 1);  
 상기 단계 1에서 제조된 잉곳을 지르코늄 베타상 온도에서 열처리 한 후 급랭하는 단계(단계 2);  
 상기 단계 2에서 급랭된 잉곳을 열간압연 전 예열하는 단계(단계 3);  
 상기 단계 3에서 예열이 끝난 직후 1차 열간압연하고 공냉 중 이어서 2차 열간압연하는 다단 열간압연 단계(단계 4);  
 상기 단계 4에서 다단 열간압연된 압연재를 1차 중간 열처리 한 후 1차 냉간압연하는 단계(단계 5);  
 상기 단계 5에서 1차 냉간압연된 압연재를 2차 중간 열처리 한 후 2차 냉간압연하는 단계(단계 6);  
 상기 단계 6에서 2차 냉간압연된 압연재를 3차 중간 열처리 한 후 3차 냉간압연하는 단계(단계 7); 및  
 상기 단계 7에서 3차 냉간압연된 압연재를 최종 열처리하는 단계(단계 8)로 수행하되, 기지 내 평균 석출물 크기가 35 nm 이하로 제어하는 것을 특징으로 하는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 지르코늄 합금 잉곳은 니오븀(Nb) 1.3 ~ 1.8 중량%; 주석(Sn) 0.1 중량%; 크롬(Cr) 0.1 ~ 0.3 중량%; 산소(O) 600 ~ 1,000 ppm 및 잔부인 지르코늄(Zr)으로 구성됨을 특징으로 하는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
 상기 지르코늄 합금 잉곳은 니오븀(Nb) 1.3 ~ 1.8 중량%; 구리(Cu) 0.1 ~ 0.3 중량%; 산소(O) 600 ~ 1,000 ppm 및 잔부인 지르코늄(Zr)으로 구성됨을 특징으로 하는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 상기 단계 4에서 1차 열간압연을 40% 압하율로 열간압연하는 것을 특징으로 하는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 단계 4에서 2차 열간압연을 580 ~ 600°C에서 20% 압하율로 열간압연하는 것을 특징으로 하는 핵연료용 지르코늄 부품의 제조방법.

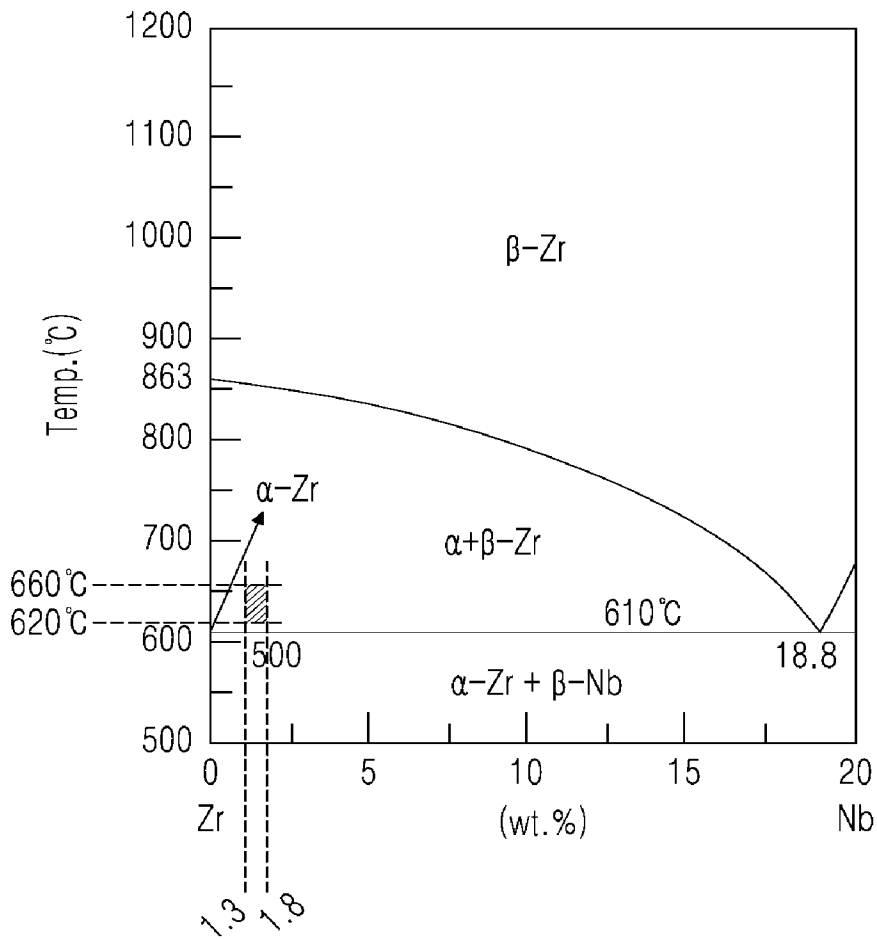
[도 1]



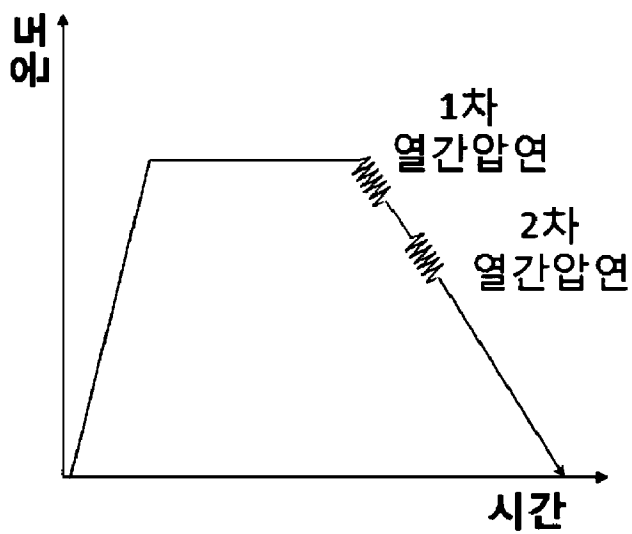
[도2]



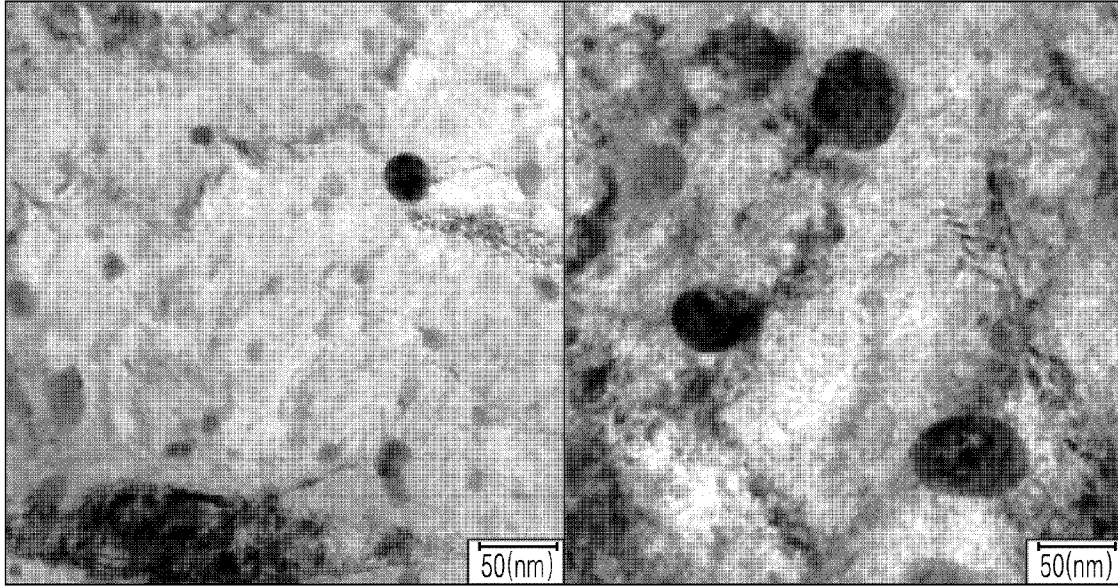
[도3]



[도4]



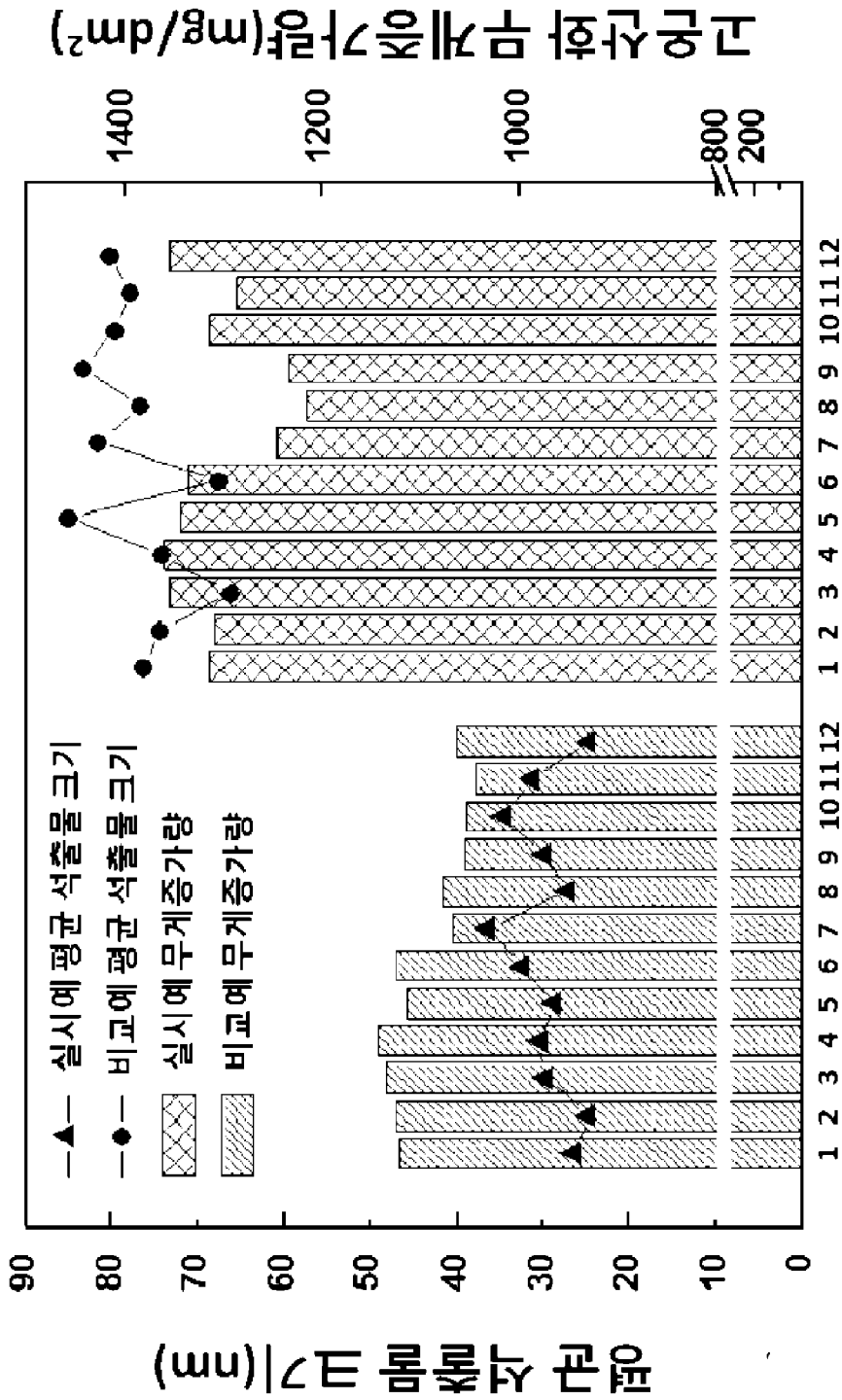
[도5]



실시예 6

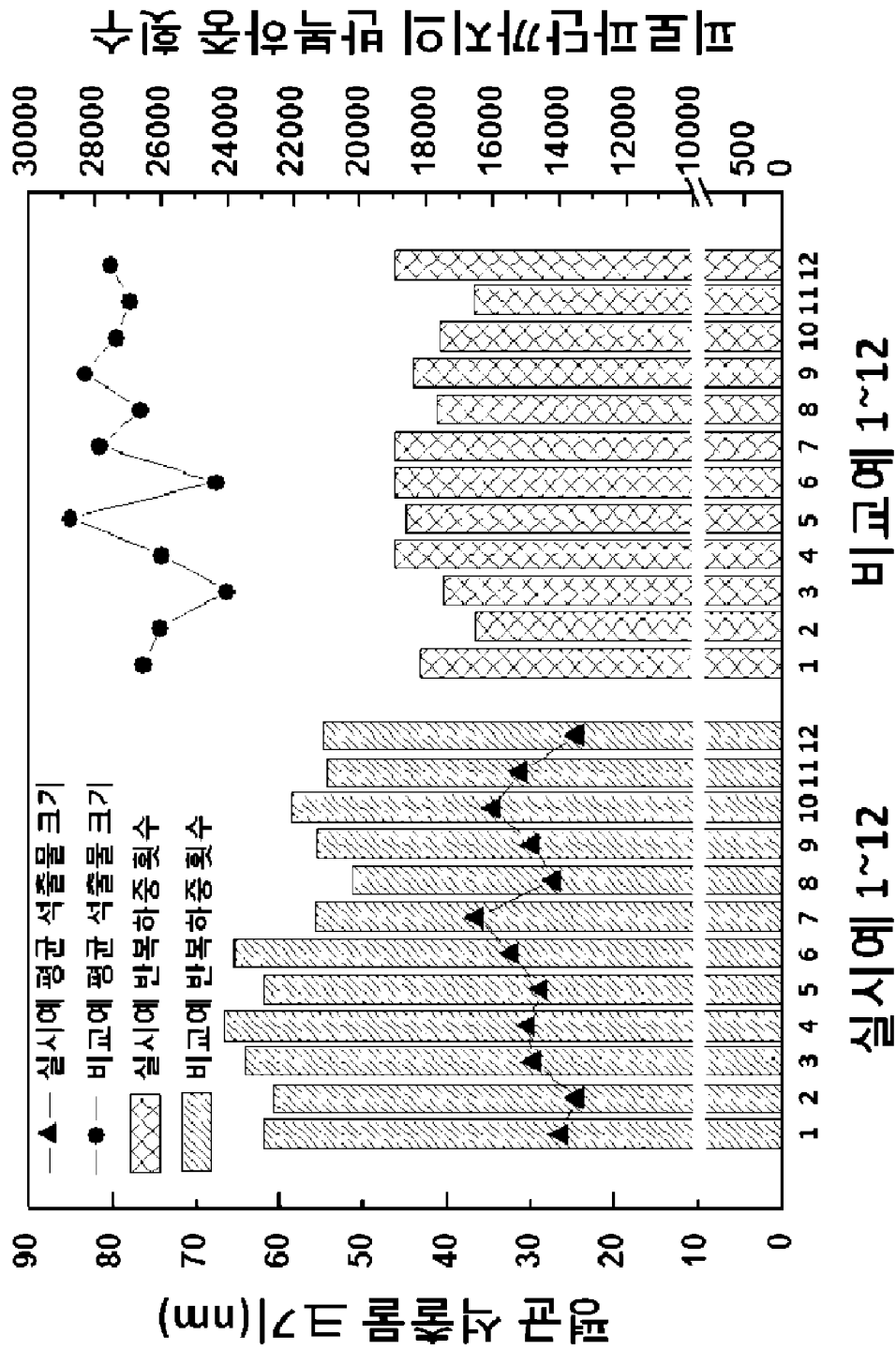
비교예 6

[도6]



실시예 1~12      비교예 1~12

[도7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/000967

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C22C 16/00(2006.01)i, C22F 1/18(2006.01)i, B21B 3/00(2006.01)i, B21B 37/16(2006.01)i, G21C 21/00(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 16/00; C22F 1/18; B21J 5/00; G21C 3/00; G21C 3/07; G21C 3/06; B21B 3/00; B21B 37/16; G21C 21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above  
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: nuclear fuel, zirconium alloy, heat treatment, rapid cooling, pre-heating, hot rolling, cold rolling, sludge

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2002-0062052 A (KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 25 July 2002 See abstract and paragraphs [0021]-[0027].	1
A		2-5
A	KR 10-2006-0122823 A (COMPAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM CEZUS) 30 November 2006 See abstract and claims 1-7.	1-5
A	KR 10-2012-0102969 A (KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 19 September 2012 See abstract, paragraph [0067] and claims 1-11.	1-5
A	KR 10-2009-0117414 A (KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 12 November 2009 See abstract and claims 1-12.	1-5
A	KR 10-2014-0118949 A (KOREA ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 08 October 2014 See abstract and claims 1-6.	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 SEPTEMBER 2016 (12.09.2016)

Date of mailing of the international search report

12 SEPTEMBER 2016 (12.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,  
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2016/000967**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2002-0062052 A	25/07/2002	CN 1131329 C	17/12/2003
		CN 1366089 A	28/08/2002
		EP 1225243 A1	24/07/2002
		EP 1225243 B1	03/11/2004
		EP 1225243 B2	04/09/2013
		JP 2002-243881 A	28/08/2002
		JP 3602467 B2	15/12/2004
		US 2002-0136347 A1	26/09/2002
		US 6514360 B2	04/02/2003
		KR 10-2006-0122823 A	30/11/2006
CN 100529149 C	19/08/2009		
CN 1871371 A	29/11/2006		
EP 1670963 A2	21/06/2006		
FR 2860803 A1	15/04/2005		
JP 2007-510808 A	26/04/2007		
US 2007-0053476 A1	08/03/2007		
US 8137488 B2	20/03/2012		
WO 2005-035817 A2	21/04/2005		
WO 2005-035817 A3	26/05/2005		
KR 10-2012-0102969 A	19/09/2012	KR 10-1265261 B1	16/05/2013
KR 10-2009-0117414 A	12/11/2009	KR 10-0945021 B1	05/03/2010
		US 2010-0108204 A1	06/05/2010
KR 10-2014-0118949 A	08/10/2014	CN 103290263 A	11/09/2013
		KR 10-2013-0098621 A	05/09/2013
		US 2013-0220495 A1	29/08/2013
		US 9111650 B2	18/08/2015

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C22C 16/00(2006.01)i, C22F 1/18(2006.01)i, B21B 3/00(2006.01)i, B21B 37/16(2006.01)i, G21C 21/00(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 16/00; C22F 1/18; B21J 5/00; G21C 3/00; G21C 3/07; G21C 3/06; B21B 3/00; B21B 37/16; G21C 21/00 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 핵연료, 지르코늄 합금, 열처리, 급랭, 예열, 열간압연, 냉간압연, 석출물		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2002-0062052 A (한국원자력연구소 등) 2002.07.25 요약 및 단락 [0021]-[0027] 참조.	1
A		2-5
A	KR 10-2006-0122823 A (콩빠니 유로벤느 뒤 지르코니움-세취) 2006.11.30 요약 및 청구항 1-7 참조.	1-5
A	KR 10-2012-0102969 A (한국원자력연구원 등) 2012.09.19 요약, 단락 [0067] 및 청구항 1-11 참조.	1-5
A	KR 10-2009-0117414 A (한국원자력연구원 등) 2009.11.12 요약 및 청구항 1-12 참조.	1-5
A	KR 10-2014-0118949 A (한국원자력연구원 등) 2014.10.08 요약 및 청구항 1-6 참조.	1-5
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2016년 09월 12일 (12.09.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 09월 12일 (12.09.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조기윤 전화번호 +82-42-481-5655	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2002-0062052 A	2002/07/25	CN 1131329 C	2003/12/17
		CN 1366089 A	2002/08/28
		EP 1225243 A1	2002/07/24
		EP 1225243 B1	2004/11/03
		EP 1225243 B2	2013/09/04
		JP 2002-243881 A	2002/08/28
		JP 3602467 B2	2004/12/15
		US 2002-0136347 A1	2002/09/26
		US 6514360 B2	2003/02/04
		KR 10-2006-0122823 A	2006/11/30
CN 100529149 C	2009/08/19		
CN 1871371 A	2006/11/29		
EP 1670963 A2	2006/06/21		
FR 2860803 A1	2005/04/15		
JP 2007-510808 A	2007/04/26		
US 2007-0053476 A1	2007/03/08		
US 8137488 B2	2012/03/20		
WO 2005-035817 A2	2005/04/21		
WO 2005-035817 A3	2005/05/26		
KR 10-2012-0102969 A	2012/09/19	KR 10-1265261 B1	2013/05/16
KR 10-2009-0117414 A	2009/11/12	KR 10-0945021 B1	2010/03/05
		US 2010-0108204 A1	2010/05/06
KR 10-2014-0118949 A	2014/10/08	CN 103290263 A	2013/09/11
		KR 10-2013-0098621 A	2013/09/05
		US 2013-0220495 A1	2013/08/29
		US 9111650 B2	2015/08/18