



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월01일

(11) 등록번호 10-2117411

(24) 등록일자 2020년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 15/01 (2006.01) C23C 14/16 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01) C23C 28/02 (2006.01)

G21C 3/07 (2006.01) G21C 3/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7033318

(22) 출원일자(국제) 2013년04월17일

심사청구일자 2018년04월17일

(85) 번역문제출일자 2014년11월26일

(65) 공개번호 10-2015-0010963

(43) 공개일자 2015년01월29일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/050849

(87) 국제공개번호 WO 2013/160587

국제공개일자 2013년10월31일

(30) 우선권주장

1253887 2012년04월26일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006219740 A\*

JP05105996 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

꼼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에프 옥스 에너  
지스 엘터네이티브즈프랑스, 파리 75015, 바띠맹 르 포낭트 디, 뤼 레  
블랑크 25

(72) 발명자

르 플렘, 마리옹

프랑스공화국, 에프-92260 풍뜨네 오 로즈, 빌라  
데 로즈 2비스

뒤크로스, 세드릭

프랑스공화국, 에프-38690 베브네, 앵빠쓰 뒤 베  
라르, 5

상쉴트, 프레데릭

프랑스공화국, 에프-38620 몽페랏, 루뜨 드 빌리  
의 4607

(74) 대리인

특허법인오리진

전체 청구항 수 : 총 38 항

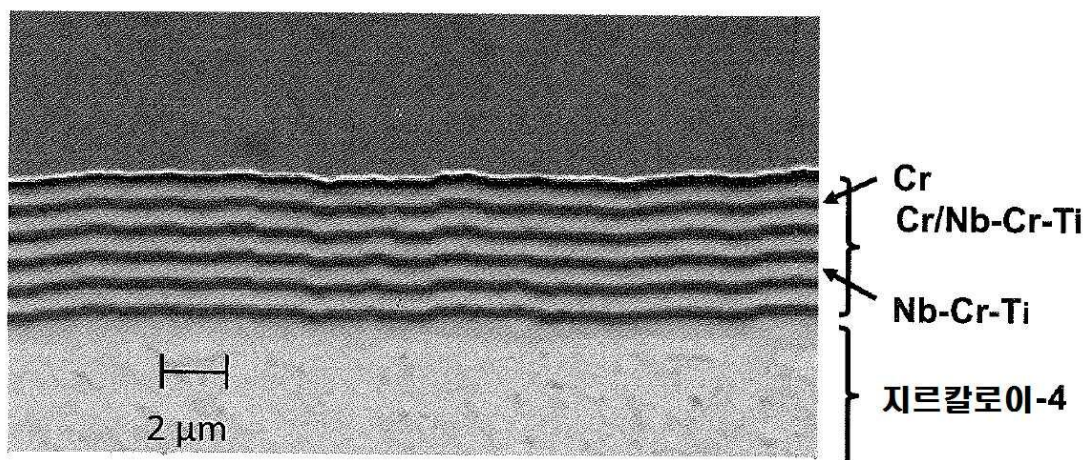
심사관 : 이인철

(54) 발명의 명칭 원자력 환경에서 내산화성인 다층 물질

## (57) 요약

본 발명은 다층 코팅에 의해 코팅된 지르코늄계 기판을 포함하는 다층 물질로서, 상기 다층 코팅은 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층을 포함하는 다층 물질에 관한 것이다. 이와 같은 물질은 원자로의 사고 조건에서 개선된 내산화성을 가진다. 또한, 본 발명은 다층 코팅, 완전히 또는 부분적으로 상기 다층 물질 또는 다층 코팅으로 구성되는 부품, 및 상기 다층 물질을 제조하는 방법, 예를 들어 자전판 스퍼터링법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다층 코팅에 의해 덮이고 50 내지 100 원자%의 지르코늄을 함유하는 지르코늄계 기판을 포함하는 다층 물질로서, 상기 다층 코팅은 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층을 포함하는 다층 물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다층 코팅은 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다층 코팅은 2 내지 2000장의 금속층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 다층 코팅은 2 내지 1000장의 금속층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 다층 코팅은 2 내지 50장의 금속층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속층은 각각 3 nm 이상의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속층은 각각 3 nm 내지 1  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속층의 누적 두께는 6 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 다층 코팅은 각각 100 nm 이상의 두께를 갖는 10장 이상의 금속층을 포함하고, 상기 금속층의 누적 두께는 1  $\mu\text{m}$  내지 6  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

크롬 또는 크롬 합금으로 구성되는 상기 금속층은 실리콘 및 이트륨 중에서 선택되는 하나 이상의 화학 원소를 함유하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

실리콘 또는 이트륨은 0.1 내지 20 원자%의 함량으로 존재하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금은 50 내지 75 원자%의 니오븀, 5 내지 15 원자%의 크롬 및 20 내지 35 원자%의 티타늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 금속층은 5 nm 내지 500 nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속층은 i) 크롬 및/또는 크롬 합금으로 구성되는 하나 이상의 층, 및, ii) Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 하나 이상의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

크롬 또는 크롬 합금으로 구성되는 금속중간결합층이 지르코늄계 기관과 접촉되는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속층은 모두 크롬 및/또는 크롬 합금으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속층은 모두 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 지르코늄계 기관은 지르코늄 또는 지르코늄 합금으로 구성되고, 상기 지르코늄 합금은 지르칼로이-2, 지르칼로이-4, 지르로 및 M5 중에 선택되는 것임을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 19

제18항에 있어서,

상기 지르칼로이-2 지르코늄 합금은 1.20 내지 1.70 중량%의 Sn; 0.07 내지 0.20 중량%의 Fe; 0.05 내지 1.15 중량%의 Cr; 0.03 내지 0.08 중량%의 Ni; 900 내지 1500 중량 ppm의 O; 및 나머지의 지르코늄을 포함하는 것을

특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 20

제18항에 있어서,

상기 지르칼로이-4 지르코늄 합금 1.20 내지 1.70 중량%의 Sn; 0.18 내지 0.24 중량%의 Fe; 0.07 내지 1.13 중량%의 Cr; 900 내지 1500 중량 ppm의 O; 0.007 중량% 미만의 Ni; 및 나머지의 지르코늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 21

제18항에 있어서,

상기 지르코 지르코늄 합금은 0.5 내지 2.0 중량%의 Nb; 0.7 내지 1.5 중량%의 Sn; 0.07 내지 0.28 중량%의 Fe, Ni 및 Cr 중에서 선택되는 하나 이상의 원소; 200 중량 ppm 이하의 C; 및 나머지의 지르코늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 22

제18항에 있어서,

상기 M5 지르코늄 합금은 0.8 내지 1.2 중량%의 니오븀; 0.090 내지 0.149 중량%의 산소; 및 나머지의 지르코늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 23

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 크롬 합금은 80 내지 99 원자%의 크롬으로 구성되는 것을 특징으로 하는 다층 물질.

#### 청구항 24

제1항에 따른 다층 물질 또는 다층 코팅으로 완전히 또는 부분적으로 구성되는 부품으로서, 원자로의 구성요소인 부품.

#### 청구항 25

제24항에 있어서,

상기 부품은 핵연료 클래딩, 안내관, 지지격자 또는 관연료인 것을 특징으로 하는 부품.

#### 청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서,

상기 다층 물질 또는 상기 다층 코팅은 상기 부품의 외부 표면을 덮는 것을 특징으로 하는 부품.

#### 청구항 27

50 내지 100 원자%의 지르코늄을 함유하는 지르코늄계 기관이 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층을 포함하는 다층 코팅에 의해 덮이는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 다층 물질의 제조방법.

#### 청구항 28

제27항에 있어서,

상기 기관은 순차 증착을 수행함으로써 덮이는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 29

제28항에 있어서,

상기 순차 증착은 580℃ 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 30

제27항에 있어서,

상기 기판은 화학기상증착 또는 펄스 전기분해를 수행함으로써 덮이는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 31

제27항에 있어서,

상기 기판은 물리기상증착을 수행함으로써 덮이는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 32

제31항에 있어서,

상기 물리기상증착은 음극 스퍼터링인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 33

제32항에 있어서,

상기 음극 스퍼터링은 자전판형인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 34

제32항에 있어서,

상기 음극 스퍼터링은 평평한 음극 및 평평한 표적을 사용하거나, 또는 원통형 음극 및 기판을 포함하는 중공 표적을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 35

제31항에 있어서,

물리기상증착은 50℃ 내지 700℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 36

제35항에 있어서,

물리기상증착은 200℃ 내지 600℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 37

제36항에 있어서,

물리기상증착은 200℃ 내지 450℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 38

제27항에 따른 제조방법에 의해 획득되거나 획득될 수 있는 다층 물질.

#### 청구항 39

삭제

#### 청구항 40

삭제

#### 청구항 41

삭제

## 청구항 42

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 원자력 분야에서 사용되는 물질, 특히 원자로 사고 동안에 직면하는 물리화학적 조건에 대한 가능한 뛰어난 내성을 가지기 위한 물질의 분야에 관한 것이다.

[0002] 더욱 특히, 본 발명은 물질, 이의 코팅, 상기 물질 또는 코팅을 포함하는 부품, 이의 용도, 및 상기 물질의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 사용 조건(service condition)에서, 가압수형 원자로("PWR": pressurized water reactor)의 냉각제는 190 bar 로 가압되고, 360℃의 최고 온도에 도달하는 물이다.

[0004] 이와 같은 조건에서, 핵연료 클래딩(nuclear fuel cladding)을 구성하는 지르코늄 합금은 냉각제와 접촉하면 산화된다.

[0005] 형성되는 산화물은 취약하기 때문에, 클래딩의 사용 수명이 산화물의 허용가능한 최대 두께에 의해 부분적으로 제한된다. 더욱이, 미손상된(sound) 연성의 지르코늄 합금의 잔여 두께가 핵연료의 최적의 밀폐상태를 보장하기 위한 목적에 있어서 뛰어난 기계적 특성을 보장하기에 불충분하다.

[0006] 따라서, 공칭 조건(nominal condition)에서 산화를 제한하는 것은 클래딩의 사용 수명을 증가시킬 수 있으며, 이에 따라 이산화우라늄의 연소율을 개선할 수 있다.

[0007] 이와 같은 목적을 위해, 연료 공급자는 Areva-NP 사의 합금 M5<sup>TM</sup>와 같이, 공칭 조건에서 부식에 대해 더 큰 내성을 갖는 신규의 합금을 개발하였다.

[0008] 이와 같은 발전이 공칭 조건에서 직면되는 저온 산화에 대한 지르코늄 합금의 내성을 개선시킬 수 있게 하였으나, 이들은 사고 조건(accident condition)에서 직면되는 고온 산화에 대한 내성에 있어서 결정적인 이점을 제공하지 않는다.

[0009] 고온은 일반적으로 700℃ 초과이고, 특히 800℃ 내지 1200℃이다. 이들은 예를 들어 RIA(Reactivity Insertion Accident)형 또는 LOCA(Loss Of Coolant Accident)형의 가상 사고 시나리오의 경우뿐만 아니라, 사용 후 핵연료 저장조(spent fuel storage pool)의 탈수 조건에서도 도달된다. 이와 같은 온도에서, 냉각제는 증기의 형태이다.

[0010] 하기와 같이, 고온 산화는 저온 산화보다 매우 치명적인데, 이는 연료의 밀폐를 위한 첫번째 장벽인 클래딩의 열화가 더 빠르고, 연관된 위험이 더 크기 때문이다. 이와 같은 위험들로는 무엇보다도 하기를 들 수 있다:

- [0011] - 수소의 방출;
- [0012] - 클래딩의 산화 또는 특정 조건에서는 수소화에 의한 고온에서의 클래딩의 취화;
- [0013] - 원자로 코어를 안전하게 하기 위해 대량의 물을 공급하는 동안의 갑작스런 온도 하강에 따른, 담금질(quenching)에 대한 클래딩의 취화;
- [0014] - 사고 후 정비를 위한 작업과 같은 경우, 담금질 또는 냉각 후 클래딩의 낮은 기계적 강도.

[0015] 따라서, 이와 같은 위험성을 고려하면, 예를 들어 물을 냉각제로 사용하는 원자력의 안정성을 개선시키기 위해, 클래딩의 고온 산화를 가능한 제한하는 것이 필수적이다.

[0016] 연구는 사용 조건에서 직면하는 상기와 같은 온도에 가해지는 지르코늄 합금의 내산화성을 개선시키는 것을 목적으로 한다. 그러나, 사고 조건에서 직면하는 온도는 고려되지 않는다.

[0017] 따라서, 문헌 "FR 1493040 A"는 지르코늄 합금을 크롬층으로 코팅하는 것을 제안한다. 이와 같은 단층 코팅은

600℃의 온도, 대기압 및 이산화탄소에서 산화로부터 지르코늄 합금을 보호할 수 있게 하는 것으로 나타난다. 그러나, 하기에서 실험에 의해 입증되는 바와 같이, 제안된 코팅은 고온 산화를 유의적으로 제한할 수 없다.

[0018] 더욱이, 어떠한 경우에서 시험된 조건도 600℃ 초과와 온도에서 지르코늄 합금의 내식성을 예측할 수 있게 하지 않는다는 점을 주의하여야 한다.

[0019] 예측가능성의 결여는 사고 조건에서의 산화에 대한 해결책을 찾기 위해서는 새로운 조사 분야를 탐구하여야 한다는 점에 기인한다. 실제로, 하기와 같이, 고온 산화의 물리화학적 조건 및 메커니즘은 기본적으로 600℃ 이하에서의 산화와 상이하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0020] 따라서, 본 발명의 목적은 사용 조건에서의 지르코늄계 핵연료 클래딩의 내산화성을 보존 또는 오히려 개선하면서, 무엇보다도 사고 조건에서의 상기 클래딩의 내산화성을 유의적으로 개선할 수 있는 물질을 제안함으로써, 상기한 바와 같은 단점을 방지, 약화 및/또는 지연시키는 것이다.

[0021] 본 발명의 다른 목적은 사고 조건에서의 산화 후에 물질의 기계적 특성, 예를 들어 이의 연성 및 이의 기계적 강도를 개선시키는 것이다.

[0022] 본 발명의 다른 목적은 기체 수소의 생성(수소 위험요소) 또는 클래딩 내로의 수소의 확산(수소화물에 의한 취화)을 감소시키는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0023] 따라서, 본 발명은 다층 코팅에 의해 덮인 지르코늄계 기관을 포함하는 다층 물질로서, 상기 다층 코팅은 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층을 포함하는 다층 물질에 관한 것이다.

[0024] 본 발명에서 달리 기재된 바가 없으면 조성의 %는 원자%로 표현된다.

[0025] 더욱이, 하기 금속 성분(무엇보다도, 지르코늄, 크롬 또는 이들의 합금, 및/또는 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금)은 제조과정으로부터 불가피한 불순물을 함유할 수 있다. 상기 불순물의 성질 및 함량은 일반적으로 특히 원자력 분야에서 사용되는 산업 금속 성분의 불순물에 대해 통상적인 성질 및 함량이고, 따라서 이와 같은 산업분야의 요구사항에 특히 적합하다. 일반적으로, 불가피한 불순물의 함량은 200 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 50 ppm 미만이다.

[0026] 마지막으로, "포함하다", "함유하다"와 같은 동사 및 이의 활용형은 개방적인 용어이며, 따라서 상기 용어 후에 기재된 초기 구성요소 및/또는 단계에 부가되는 추가적인 구성요소 및/또는 단계의 존재를 제외하지 않는다. 그러나, 상기 개방적인 용어는 다른 것을 제외하고 초기 구성요소 및/또는 단계만을 의미하는 특정 구현예에 관련되기도 하는데, 이때 상기 개방적인 용어는 오히려 "구성하다" 및 이의 활용형과 같은 폐쇄적인 용어에 관한 것이다.

[0027] 따라서, 본 발명의 다층 물질은 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층으로 구성되는 다층 코팅에 의해 덮인 지르코늄계 기관에 관한 것이다.

[0028] 종래 기술의 물질과 달리, 본 발명의 다층 물질은 원자로 사고 동안에 제한된 산화만을 거치는데, 상기 원자로 사고의 조건은 무엇보다도 700℃ 초과, 통상적으로 700℃ 내지 1200℃, 어떤 경우에는 800℃ 내지 1200℃ 또는 1000℃ 내지 1200℃인 온도를 특징으로 한다. 무엇보다도 이와 같은 내산화성은 수소 방출 또는 흡수를 제한하고, 부분적으로 또는 완전히 상기 물질로 구성되는 부품, 예를 들어 핵연료 클래딩의 취화를 감소시킬 수 있게 한다.

[0029] 사고 조건에 특이적이고, 이에 따라 사용 조건에서 기존의 해결책을 사용할 수 없게 하는 물리화학적 현상 및 지르코늄 구조가 존재한다고 하더라도, 이와 같은 결과를 획득할 수 있다. 상기 물리화학적 현상 및 지르코늄 구조는 하기에서 지르코늄 합금에 대해 자세하게 기재되고, 이는 지르코늄에 대해서도 동일하게 적용될 수 있다.

[0030] 사고 상황에서, 핵연료 클래딩을 구성하는 지르코늄 합금은 700℃ 초과(또는 800℃ 초과, 또는 1000℃ 초과)의



온도뿐만 아니라, 합금 내에서의 산소의 확산에 의한 일련의 변형을 거친다. 이에 따른 구체적인 조건은 무엇보다도 특히 하기와 같다:

- [0031] - 수소화: 이는 공칭 조건 또는 특정 사고 조건에서 핵연료 클래딩 내에서 일어나는 현상이다. 수소화 효과는 하기의 연속적인 반응들(1) 및 (2)로부터 유래된다: 핵연료 클래딩에 포함되는 지르코늄은 가압수 또는 증기에 의해 하기 반응에 따라 산화되고,
- [0032]  $(1) \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$
- [0033] 그 후 이에 따라 방출된 수소가 클래딩의 지르코늄 합금 내로 확산되며, 아직 산화되지 않은 클래딩의 지르코늄과 함께 하기 반응에 따라 수소화물을 형성할 수 있다,
- [0034]  $(2) \text{Zr} + x\text{H} \rightarrow \text{ZrH}_x$ .
- [0035] 아래첨자 "x"는 다양한 화학양론의 수소화물이 형성될 수 있다는 것을 나타내고, 상기 아래첨자는 특히 2이다.
- [0036] 총 수소 함량 및/또는 온도에 따라, 수소의 전부 또는 일부가 침전될 것이고, 나머지는 고용체(지르코늄-알과 결정 격자에 삽입)로 남겨진다.
- [0037] 예를 들어, 20°C에서는 거의 모든 수소가 수소화물의 형태로 침전되고, 반면에 고온(통상적으로, 600°C 초과)에서는 완전히 용해될 수 있다.
- [0038] 고용체 내의 수소, 특히 수소화 지르코늄의 침전물 형태의 수소는 저온에서를 포함하여 지르코늄 합금의 연성을 감소시키고, 이에 따라 클래딩의 취화를 일으키는 단점을 갖는다. 이와 같은 취화는 높은 연소율을 달성하려고 할 때 더욱더 우려되는데, 왜냐하면 이와 같은 연소율에 대해 반응 (1)에 따라 산화된 지르코늄의 비율 및 이에 따른 반응 (2)에 따라 형성된 수화물 양의 증가가 관찰되기 때문이다. 그 후, 이는 일반적으로 보통의 산업 합금의 부식을 클래딩의 안정성 및 통합성 기준의 측면에서 매우 높은 수준으로 일으키고, 사용 후 수송 및 저장에 있어서 문제를 일으킨다.
- [0039] 공칭 조건에서 관찰되었지만, 사고 조건에서는 수소화 효과가 일반적으로 1000°C 주변에서만 관찰된다. 소위 "브레이크어웨이(breakaway)"라고 불리고 산화 동역학의 증가와 연관되는 이와 같은 현상은 아직 완전히 설명되지 않았다. 이는 정방정계(quadratic)  $\text{ZrO}_2$ 의 단사정계  $\text{ZrO}_2$ 로의 가역적인 변형과 아마도 연결되는  $\text{Zr}/\text{ZrO}_2$  계면에서 생성되는 응력(stress)의 존재와 연결되는  $\text{ZrO}_2$  상의 균열 및/또는 기공의 출현으로부터 유래된다. 이와 같은 수소 흡수의 결과는 공칭 조건에서와 같이 1000°C 주변에서 물질의 취화이고, 이는 담금질 동안 또는 저온으로 되돌아간 후에 이의 파열을 일으킬 수 있다.
- [0040] - 수소의 방출: 지르코늄 합금의 표면에서의 수성 부식은 일반적으로 물 분자의 해리를 일으킨다. 이에 따른 라디칼 수소의 생성은 지르코늄 합금의 수소화를 일으킨다. 이제, LOCA의 통상적인 조건, 즉 15 내지 30분 동안 1050°C 초과 온도에서의 노출에 있어서, 이와 같은 수소화 효과는 수소 분자( $\text{H}_2$ )의 상당량의 방출로 대체된다.
- [0041] - "Zr-β" 구조: 저온의 지르코늄 합금의 α상("Zr-α"로 지칭됨, 육방 밀집 결정학적 구조)은 합금, 가열 속도, 수소  $\text{H}_2$ 의 함량 등에 따라 통상적으로 700°C 내지 1000°C의 온도 범위에서 β상("Zr-β"로 지칭됨, 체심 입방 결정학적 구조)으로 전환된다.
- [0042] Zr-α 구조에서 Zr-β 입방 구조로의 전이에 따라, 합금은 국소적인 치수변화를 거친다.
- [0043] 이와 같은 변화는 무엇보다도 이들의 팽창 계수의 부적합성을 고려하면, 지르코늄계 기관을 덮기 위한 코팅의 기계적 특성에 있어서는 연역적으로 바람직하지 않다.
- [0044] 이와 같은 부착의 문제는 Zr-α 상에서 보다 Zr-β 상에서 더 빠르고, 기관과 이의 코팅 간의 계면을 변화시킬 수 있는 화학종의 확산 메커니즘에 있어서 두드러진다.
- [0045] - "Zr-α(0)"의 형성: 또한, 확산의 가속은 지르코늄 합금의 표면 상에  $\text{ZrO}_2$  외부층이 형성된 후에, 사용 조건에서와 달리 미손상된 Zr-β 상에서 산소가 이의 진행을 지속한다는 결과를 갖는다.
- [0046] 그 후, 산소가 이의 용해한도에 도달할 때까지 산화가  $\text{ZrO}_2$  외부층의 밑에서 계속되는데, 상기 용해한도는 Zr-β에서 상대적으로 낮으며 통상적으로 1100°C에서 1 중량% 미만이다.



- [0047] 그 후, Zr-β는 Zr-α(0) 고용체로 변형되는 데, 이는 고용체 내에 2 내지 7 중량%의 산소를 함유할 수 있고, 반면 ZrO<sub>2</sub>만이 저온에서 형성된다.
- [0048] 따라서, 1000℃ 초과와 온도에서 지르코늄 합금의 산화 동안, 3개의 층 ZrO<sub>2</sub>, Zr-α(0) 및 Zr-β가 공존한다.
- [0049] 원자로 안전 시스템의 활성화에 따른 노심 재충수(core reflooding) 후에, 연료 클래딩은 담금질을 거친다. 미 손상된 잔여 Zr-β는 다시 Zr-α로 변형되는 데, 고온에서 형성되는 산소-풍부 Zr-α(0)와 구별하기 위해 Zr-ex-β로 불린다. 이들의 부분에 대해서는, ZrO<sub>2</sub> 및 Zr-α(0) 상들은 변화되지 않은 채로 유지된다.
- [0050] 담금질을 마치면, 클래딩의 외부 표면에서부터 내부 표면으로 하기의 연속적인 층이 존재한다: ZrO<sub>2</sub>, Zr-α(0), Zr-α(0) + Zr-ex-β, Zr-ex-β.
- [0051] ZrO<sub>2</sub> 및 Zr-α(0)(산소 함량이 높으면 Zr-ex-β도) 상들의 존재는 클래딩을 구성하는 지르코늄 합금의 취화를 일으킨다. 이는 고온 및 담금질 동안 또는 담금질 후 조작 작업 동안 모두에서 핵분열성 물질(fissile material) 밀폐의 파열 위험성을 야기한다. 또한, 연료봉의 다중 세분화(multiple fragmentation) 경우에 냉각을 가능하게 하는 기하학적 구조가 손실되는 동안, 연료봉 어셈블리를 냉각시키는 것이 어려워진다.
- [0052] - ZrO<sub>2</sub> 산화물의 상이한 구조: 중온의 단상정계로부터 ZrO<sub>2</sub> 산화물은 약 1050℃ 내지 1100℃의 정방정계 상으로 변형된다. 이는 특정 산화 메커니즘("브레이크어웨이" 현상, 특히 1000℃ 주변)을 야기하는 ZrO<sub>2</sub> 산화물층의 불안정 현상을 일으킨다. 이에 따른 내부 응력은 지르코늄 기판 및 이의 코팅 간의 뛰어난 부착에 대해서는 연역적으로 바람직하지 않다.
- [0053] 사고 조건에 대해 고유적인 이와 같은 사정에도 불구하고, 본 발명자는 이와 같은 조건에서 개선된 내산화성을 갖는 다층 물질을 개발할 수 있었다. 예상치 못하게, 상기 물질은 Zr-β 구조에 따른 국소적 치수 변화, 확산 메커니즘의 가속화 및 ZrO<sub>2</sub> 산화물층 내의 불안정 현상에도 불구하고, 이의 다층 코팅이 지르코늄계 기판에 대한 뛰어난 부착력을 나타낸다는 추가적인 이점을 갖는다. 또한, 이는 수소화에 대한 뛰어난 내성을 갖는다.
- [0054] 하기 실시예에서 입증되는 바와 같이, 본 발명의 다층 물질의 이와 같은 특성은 특정 구조 및 특정 조성의 조합에 기인한다.
- [0055] 다층 물질의 구조는 동일한 조성의 단층 코팅과 비교하여 내산화성 또는 내수소화성도 개선할 수 있게 하는 다층 코팅을 형성하기 위한 2 이상의 금속층의 중첩으로부터 코팅이 유래되도록 한다.
- [0056] 다층 물질은 무엇보다도 층간의 계면이 존재한다는 점에서 동등한 전체 화학 조성의 단층 물질과 다르다. 이와 같은 계면은 일반적으로 원자 크기의 미세구조의 어긋남에 대응하도록 되어있다. 이는 예를 들어 고해상도 투과 전자 현미경(TEM), EXAFS(extended x-ray absorption fine structure spectroscopy) 등과 같은 정밀 특성화 기법을 사용하여 식별된다. 다층 물질은 일반적으로 다른 단층들의 순차 증착을 위한 방법에 의해 수득된다.
- [0057] 다층 특성 외에, 다층 물질의 구조는 하기와 같을 수 있다:
- [0058] - 다층 코팅은 2 내지 2000장, 바람직하게는 2 내지 1000장, 더욱 바람직하게는 2 내지 50장의 금속층을 포함함, 및/또는;
- [0059] - 금속층 각각은 3 nm 이상, 바람직하게는 3 nm 내지 1 μm의 두께를 가짐, 및/또는;
- [0060] - 금속층의 누적 두께는 6 nm 내지 10 μm임. 금속층의 작은 누적 두께는 원자로 코어의 중성자 거동에 대한 영향을 제한할 수 있게 함.
- [0061] 달리 기재된 바가 없으면, 누적 두께가 10 μm 이하라는 것이 코팅의 총 두께가 10 μm 초과, 통상적으로 1 μm to 20 μm인 본 발명에 따른 다층 물질을 제조하는 것을 불가능하게 하지 않는다는 것을 주의하여야 한다. 예를 들어, 하나 이상의 추가적인 특성을 부여하기 위해, 다층 코팅은 금속층에 부가하여 코팅의 두 층 사이 또는 코팅의 표면에 위치되는 하나 이상의 추가적인 층을 포함할 수 있다.
- [0062] 금속층의 두께, 수, 누적 두께는 상호의존적인 파라미터이기 때문에, 세번째 파라미터를 결정하기 위해 상기 파라미터 중에 둘만이 정의되면 된다. 따라서, 예를 들어 각각 3 nm인 금속층의 누적 두께가 10 μm라면, 이는 층의 수가 3334개임을 의미한다.
- [0063] 바람직하게는, 사고 조건에서의 내산화성을 더욱 개선시키기 위해, 다층 코팅은 각각 100 nm 이상의 두께를 갖

는 10장 이상의 금속층을 포함할 수 있고, 이때 금속층의 누적 두께는 1  $\mu\text{m}$  내지 6  $\mu\text{m}$ 이다.

- [0064] 이의 조성과 관련하여, 본 발명의 다층 물질은 다층 코팅의 전부 또는 일부를 구성하는 금속층이 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되도록 되어있다. 다층 코팅이 동일하거나 상이한 조성을 갖는 층으로 구성될 수 있기 때문에, 다양한 구현예가 가능하다.
- [0065] 본 발명의 다층 물질의 첫번째 구현예에 따르면, 다층 코팅은 복합적, 즉 금속층은 다른 조성을 갖는다. 이는 예를 들어 "Cr/Nb-Cr-Ti"로 지칭되는 다층 코팅인데, 이의 금속층은 크롬계 성분(크롬 및/또는 크롬 합금) 및 Nb-Cr-Ti계의 3원 합금으로 구성된다. 따라서, 금속층은 i) 크롬 및/또는 크롬 합금으로 구성되는 하나 이상의 층이고, ii) Nb-Cr-Ti계의 3원 합금으로 구성되는 하나 이상의 층이다.
- [0066] 상이한 구성을 갖는 층들은 복합 다층 코팅에 다양한 비율로 존재할 수 있고, 교차로 또는 임의의 순서로 배열될 수 있다. 그러나, 중간결합층(intermediate bonding layer)이라고 불리는 크롬 또는 크롬 합금으로 구성되는 금속층이 일반적으로 지르코늄계 기관과 접촉되는 것이고, 이에 의해 뛰어난 부착력과 호환성을 나타낸다.
- [0067] 두번째 구현예에 따르면, 다층 코팅은 큰 크롬 함량을 갖는다: 금속층은 모두 크롬 및/또는 크롬 합금으로 구성되고, "Cr/Cr"로 지칭되는 다층 코팅을 형성함. 이와 같은 코팅이 제공되는 다층 물질은 사고 조건에서 특히 뛰어난 내산화성을 가지는 것으로 입증되었다.
- [0068] 세번째 구현예에 따르면, 다층 코팅은 적은 크롬 함량을 갖는다: 금속층은 모두 Nb-Cr-Ti계의 3원 합금으로 구성되고, "Nb-Cr-Ti/Nb-Cr-Ti"로 지칭되는 다층 코팅을 형성함.
- [0069] 바람직하게는, 상기 구현예에 있어서:
- [0070] - 크롬 합금은 80 내지 99 원자%의 크롬으로 구성되고, 및/또는;
- [0071] - 크롬 또는 크롬 합금으로 구성되는 금속층은 실리콘 및 이트륨 중에서 선택되는 하나 이상의 화학 원소를 함유하고, 예를 들어 0.1 내지 20 원자%의 함량으로 존재하는 상기 원소는 내식성에 있어서 추가적인 개선점을 부여할 수 있고, 및/또는;
- [0072] - Nb-Cr-Ti계의 3원 합금으로 구성되는 금속은 추가적인 연성을 공급한다. 이때, 이들은 일반적으로 중성자 포획 또는 유동에 따른 활성화(activation under flux)의 문제를 제한하기 위해 바람직하게는 5 nm 내지 500 nm의 작은 두께를 갖는다.
- [0073] Nb-Cr-Ti계의 3원 합금은 이와 같은 형태의 합금을 지칭하기 위해 해당 분야의 통상의 기술자에 의해 사용되는 명칭이지만, 정의된 명명법 또는 화학양론에 대응하지 않는다. 이와 같은 Nb-Cr-Ti계의 3원 합금은 예를 들어 문헌 [D.L. DAVIDSON, K.S. CHAN 및 D.L. ANTON, The Effects on Fracture Toughness of Ductile-Phase Composition and Morphology in Nb-Cr-Ti and Nb-Si In Situ Composites, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 27A (1996) 3007-3018]에 개시된다. 이는 예를 들어 50 내지 75 원자%의 니오븀, 5 내지 15 원자%의 크롬 및 20 내지 35 원자%의 티타늄을 포함하고, 이는 65 내지 85 중량%의 니오븀, 3 내지 11 중량%의 크롬 및 12 내지 24 중량%의 티타늄을 포함하는 3원 합금과 동등하다.
- [0074] 기관의 조성과 관련하여, 이는 지르코늄계인데, 즉 이는 50 내지 100 원자%의 지르코늄을 함유한다. 따라서, 기관은 지르코늄 또는 지르코늄 합금으로 구성된다. 지르코늄 합금은 지르칼로이(Zircaloy)-2, 지르칼로이-4, 지를로(Zirlo)<sup>TM</sup> 및 M5<sup>TM</sup> 중에서 선택될 수 있다. 이와 같은 지르코늄 합금은 원자로 분야의 통상의 기술자에 잘 알려져 있다. 이와 같은 합금의 조성은 예를 들어 하기와 같다:
- [0075] - 지르칼로이-2 합금: 1.20 내지 1.70 중량%의 Sn; 0.07 내지 0.20 중량%의 Fe; 0.05 내지 1.15 중량%의 Cr; 0.03 내지 0.08 중량%의 Ni; 900 내지 1500 중량 ppm의 O; 나머지의 지르코늄;
- [0076] - 지르칼로이-4 합금: 1.20 내지 1.70 중량%의 Sn; 0.18 내지 0.24 중량%의 Fe; 0.07 내지 1.13 중량%의 Cr; 900 내지 1500 중량 ppm의 O; 0.007% 미만의 Ni; 나머지의 지르코늄;
- [0077] - 지를로 합금: 0.5 내지 2.0 중량%의 Nb; 0.7 내지 1.5 중량%의 Sn; 0.07 내지 0.28 중량%의 Fe, Ni 및 Cr 중에서 선택되는 하나 이상의 원소; 200 중량 ppm 이하의 C; 나머지의 지르코늄;
- [0078] - M5 합금: 0.8 내지 1.2 중량%의 니오븀; 0.090 내지 0.149 중량%의 산소; 나머지의 지르코늄.
- [0079] 기관은 일반적으로 고정 구성요소를 구성한다. 상기 고정 구성요소는 어떠한 코팅도 포함하지 않을 수 있고, 예를 들어 핵연료 클래딩, 안내관(guide tube), 지지격자(spacer grid) 또는 판연료(plate fuel)와 같은 원자로

의 구성 부품을 구성할 수 있다.

- [0080] 또한, 본 발명은 완전히 또는 부분적으로 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 금속층을 포함하는 다층 코팅에 관한 것이다.
- [0081] 모든 금속층이 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 경우, 이는 "Nb-Cr-Ti/Nb-Cr-Ti"로 지칭되는 작은 크롬 함량을 갖는 다층 코팅이다.
- [0082] 금속층의 일부가 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 경우, 복합 다층 코팅은 예를 들어 금속층이 i) 크롬 및/또는 크롬 합금으로 구성되는 하나 이상의 층이고, ii) Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 하나 이상의 층인 것("Cr/Nb-Cr-Ti"로 지칭되는 다층 코팅)이다.
- [0083] 본 발명의 다층 코팅은 2 이상의 층을 포함하고, 필요하면 추가로 외부결합층을 포함한다. 상기 결합층은 다층 코팅의 표면에 위치되고, 기관과의 차후의 결합을 가능하게 하기 위한 것이다. 기관이 지르코늄 또는 지르코늄 합금으로 구성되는 경우를 포함하여, 이는 바람직하게는 크롬 또는 크롬 합금으로 구성된다. 상기 외부결합층은 기관에 다층 코팅이 제공되는 경우 중간결합층을 구성할 것이다.
- [0084] 본 발명의 다층 코팅은 다층 물질에 대해 상기한 하나 이상의 변형예에 따를 수 있고, 무엇보다도 이의 구조 및/또는 이의 구성에 관련된 변형예에 따를 수 있다.
- [0085] 가능하다면, 본 발명의 다층 코팅은 예를 들어 다층 코팅을 500℃ 내지 600℃의 온도로 가열시킴으로써 수행되는 확산에 의한 조립과 같은 방법에 의해 기관에 증착될 수 있다.
- [0086] 또한, 본 발명은 상기한 바와 같은 본 발명의 다층 물질 또는 다층 코팅에 의해 완전히 또는 부분적으로 구성되는 부품에 관한 것이고, 상기 부품은 원자로, 예를 들어 가압수형 원자로("PWR"), 비등수형원자로("BWR": boiling water reactor) 또는 제4세대 원자로의 구성요소이다.
- [0087] 상기 부품은 예를 들어 핵연료 클래딩 또는 안내관, 지지격자 또는 판연료(예를 들어, FNR-G형의 고속 중성자 원자로를 위한 것)와 같은 튜브형 부품이다.
- [0088] 바람직하게는, 다층 물질 또는 코팅은 상기 부품의 외부 표면을 덮는다.
- [0089] 또한, 본 발명은 원자력 환경의 사고 조건에서 지르코늄계 기관의 내산화성을 개선하기 위한, 상기의 다층 물질, 다층 코팅 또는 부품의 용도에 관한 것이다.
- [0090] 또한, 본 발명은 상기한 바와 같은 다층 물질, 특히 상기 물질의 하나 이상의 변형예의 제조방법에 관한 것이고, 상기 제조방법은 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층을 포함하는 다층 코팅에 의해 덮이는 단계를 포함한다.
- [0091] 바람직하게는, 기관은 금속층의 순차 증착, 즉 금속층이 차례로 증착되는 증착을 수행함으로써 다층 코팅에 의해 덮인다. 이를 위해, 순차 증착은 금속층의 증착 각각을 분리시키는 하나 이상의 휴지 시간을 포함하고, 그 동안 증착은 정지된다.
- [0092] 광범위한 순차 증착 기법이 고려될 수 있다.
- [0093] 예를 들어, 제조된 다층 코팅이 증착이 수행되는 기관 또는 하부 금속층을 밀폐도의 큰 결함 없이 덮을 수 있도록 충분히 조밀하고, 기관 또는 하부 금속층의 구조 및 일반적인 특성에 크게 영향을 주지 않도록 순차 증착 기법이 선택될 수 있다. 이와 같은 목적을 위해, 기관이 물리기상증착(PVD), 화학기상증착(CVD) 또는 전착(예를 들어, 펄스 전기분해에 의한) 작업을 이용하는 순차 증착을 수행함으로써 덮일 수 있다.
- [0094] 다층 물질의 제조 동안, 지르코늄계 기관은 바람직하게는 이의 제조 동안 거치는 마지막 열처리의 온도를 초과하는 온도에 가해져서는 안 되고, 예를 들어 재결정화 상태의 Zr-Nb 합금에 대해 권장되는 바와 같이 최대 580℃의 온도에서 순차 증착이 수행된다. 이는 기관의 특성, 예를 들어 기계적 특성에 부정적인 영향을 줄 수 있는 Zr-β 상으로의 부분적 변형과 같은 야금학적 변화를 방지할 수 있게 한다.
- [0095] 따라서, 일반적으로 PVD에 의한 증착을 사용하는 것이 바람직한데, 이는 빠르고 통상적으로 50℃ 내지 700℃의 중온에서 다층 코팅이 제조될 수 있도록 하기 때문이다. 바람직하게는, 물리기상증착이 200℃ 내지 600℃, 바람직하게는 200℃ 내지 450℃의 온도에서 수행된다.
- [0096] 바람직하게는, 물리기상증착은 음극 스퍼터링(cathodic sputtering)이다.

[0097] 음극 스퍼터링은 고전압에서 가속화된 희가스 이온에 의한 충격 동안의 표적 물질로부터의 원자의 방출에 의해 박층을 제조하는 것으로 구성된다. 그 후, 방출된 원자가 금속 증기를 형성하고, 상기 금속 증기는 기판 표면에 서 응축되어 코팅을 형성한다.

[0098] 음극 스퍼터링은 평평한 음극 및 평평한 표적, 또는 원통형 음극 및 기판을 포함하는 중공 표적으로 사용함으로써 수행될 수 있다.

[0099] 바람직하게는, 음극 스퍼터링은 자전관(magnetron)형이다. 자전관은 표적 주변의 이온 밀도를 증가시키기 위해 표적 밑에 위치되는 영구 자석의 집합이다. 자전관 효과는 낮은 압력에 의한 방적을 유지시키고, 이에 따라 스퍼터링 품질을 개선시킬 수 있게 한다.

[0100] 자전관 음극 스퍼터링은 이제 조밀한 코팅이 제조될 수 있게 하는 빠르고 재현가능한 방법이다. 이는 해당 분야의 통상의 기술자에 익숙하고, 예를 들어 문헌["Techniques de l'ingenieur, pulverisation cathodique magnetron" [Engineering techniques, magnetron cathodic sputtering], 참고번호 M1654"]에 기재되어 있다.

[0101] 또한, 본 발명은 본 발명의 제조방법에 의해 수득되거나 수득될 수 있는 다층 물질에 관한 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0102] 도 1 내지 도 4는 Cr 단층 코팅(도 1), Cr/Cr 다층 코팅(도 2), Nb-Cr-Ti 단층 코팅(도 3) 및 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(도 4)이 제공되는 지르칼로이-4의 기판으로 구성되는 물질의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸다.

도 5는 단층 또는 다층 코팅을 갖거나 갖지않는 지르칼로이-4 기판으로 구성되는 물질의 공칭 조건 내 중량 증가를 시간의 함수로 나타낸 그래프이다.

도 6의 도표는 단층 또는 다층 코팅을 갖거나 갖지않는 지르칼로이-4 기판으로 구성되는 물질의 사고 조건에서 850초 후의 중량 증가량을 나타낸다. 도 4 내지 도 12의 연마된 박편 상의 광학 현미경에 의한 현미경사진은 이와 같은 하기의 지르칼로이-4 기판으로 구성되는 물질에 대한 이와 같은 중량 증가를 나타낸다:

- 코팅 없음(도 7),
- Nb-Cr-Ti 단층 코팅 포함(도 8),
- 참고번호 M600(도 9) 또는 참고번호 M1000(도 10)의 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅 포함,
- Cr 단층 코팅 포함(도 11),
- Cr/Cr 다층 코팅 포함(도 12).

도 13 내지 도 18은 하기의 지르칼로이-4의 기판으로 구성되는 물질의 연마된 박편 상의 광학 현미경에 의한 현미경 사진이다:

- 공칭 조건에서의 산화(도 13), 및 그 후 사고 조건에서의 산화(도 14)를 거친 후, 코팅 없음,
- 공칭 조건에서의 산화, 및 그 후 사고 조건에서의 산화(도 15)를 거친 후, Cr 단층 코팅 포함,
- 공칭 조건에서의 산화(도 16), 및 그 후 사고 조건에서의 산화(도 17)를 거친 후, Cr/Cr 다층 코팅 포함. 도 18은 도 17의 물질의 상기 도 17에 나타나지 않은 구역의 현미경사진으로서, 여기서 코팅은 균열을 갖는다.

도 19는 코팅을 포함하지 않는, Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅을 포함하는, 또는 Cr/Cr 다층 코팅을 포함하는 지르칼로이-4의 시편에 가해진 응력의 함수로 나타낸 실온에서의 굽힘변형률(bending strain)을 나타낸다.

도 20 및 도 21은 코팅을 포함하지 않는(도 20), 또는 Cr/Cr 다층 코팅이 제공되는(도 21) 지르칼로이-4 기판으로 구성되는 물질에 대해, 1000℃의 증기에서 15000초 후의 산화를 나타내는 SEM 이미지이다. 이와 같은 산화의 효과는 도 22의 그래프에 의해 나타나고, 이는 코팅을 포함하지 않는(직선 1), 또는 Cr/Cr 다층 코팅이 제공되는(직선 2) 지르칼로이-4 기판으로 구성되는 물질에 대한 시간의 흐름에 따른 중량 증가의 발전 사항을 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0103] 본 발명의 다른 목적, 특징 및 이점은 이제 첨부된 도 1 내지 도 22를 참고하여, 본 발명의 방법의 특정 구현예를 비제한적으로 나타내는 하기의 기재내용에서 명시될 것이다.

- [0104] 하기의 실시예에서, 다양한 물질이 지르칼로이-4 기판 상의 증착에 의해 제조된다:
- [0105] i) 크롬 또는 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금으로 구성되는 대조군 단층 코팅, 및
- [0106] ii) 크롬층(Cr/Cr), 또는 크롬층 및 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금층(Cr/Nb-Cr-Ti)이 교차되는 본 발명에 따른 다층 코팅.
- [0107] 모든 코팅은 유사한 두께를 갖는다.
- [0108] 선택된 Nb-Cr-Ti 계의 3원 합금은 합금  $Nb_{67\%}Cr_{10\%}Ti_{23\%}$  이고, 상기 식은 원자%로 표현된다.
- [0109] 물질의 내산화성, 내수산화성, 구조적 특징 및 기계적 특성이, PWR형 원자로에서 직면하는 것들을 나타내는 조건에 따라, 공칭 조건( $360^{\circ}C$ , 190 bar의 물), 및 공칭 조건에서의 사전 산화가 있거나 없는 LOCA형( $1100^{\circ}C$ , 증기)의 사고를 나타내는 조건에서 시험된다.
- [0110] 구조 분석은 특히 연마된 박편 상에서 광학 현미경에 의해 수행된다. 이와 같은 목적을 위해, 분석되는 물질의 판은 연마를 위해 수지에 매입시키기 전에 백금 코팅(플래쉬) 및 금 코팅(전기분해)으로 이들을 덮음으로써 제조된다. 이와 같은 백금 및 금 보호 코팅은 산화를 통해 취약해진 단층 또는 다층 PVD 코팅이 연마 동안에 탈락되는 것을 방지한다. 또한, 이들은 전자 전도에 의해 현미경의 이미지 품질을 개선할 수 있게 한다. 이와 같은 보호 코팅은 이들이 충분히 분명하게 나타나면 현미경 사진 상에 표시된다.
- [0111] **1. 본 발명에 따른 다층 물질 및 비교를 위해 제조된 물질의 제조**
- [0112] 자전관 음극 스퍼터링 기법이 상기한 물질을 제조하기 위해 사용된다.
- [0113] 45 mm x 14 mm x 1.2 mm의 치수를 갖는 지르칼로이-4 판이 강알칼리용액에서 탈지되고, 물로 씻고, 아세톤 배스에서 30분 동안 초음파에 의해 세척되고, 에탄올로 씻고, 스토브(stove)된다.
- [0114] 그 후, 이들은 4 Pa의 아르곤 분압 및 600 V의 분극전압(polarization voltage)으로 작동하는 음극 스퍼터링 반응기에 놓이고, 그 자리에서 세척된다.
- [0115] 지르칼로이-4 판 각각의 양면에 순수한 크롬 또는  $Nb_{67\%}Cr_{10\%}Ti_{23\%}$ 의 단층 코팅, 및 대응하는 다층 코팅(Cr/Cr 또는 Cr/ $Nb_{67\%}Cr_{10\%}Ti_{23\%}$ )이 크롬 표적 및 적합한 비율로 니오븀, 크롬 및 티타늄의 삽입물을 갖는 복합 표적의 음극 스퍼터링에 의해  $200^{\circ}C$ 에서 증착된다.
- [0116] 아르곤 분압은 0.5 Pa이고, 이는 일반적으로 0.05 Pa 내지 2 Pa이다.
- [0117] 분극전압은 -100 V이다. 이는 통상적으로 -10 V 내지 -400 V이다.
- [0118] 부착을 가능하게 하기 위해, Nb-Cr-Ti 단층 코팅이 지르칼로이-4를 덮는 500 nm의 크롬 결합층 상에서 제조된다. 결합층의 두께는 코팅의 전체적인 구성에 대한 이의 영향을 제한하기 위해 감소될 수 있고, 특히 코팅이 소수의 층을 포함하는 경우에 그러하다.
- [0119] Cr/Cr 다층 코팅은 각 방전이 휴지 시간에 의해 분리되도록, 증착 동안에 자전관 방전을 수회 중단시킴으로써 제조된다.
- [0120] Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅은 원하는 기간(period) " $\lambda$ "의 함수로 정해지는 방전 시간에 따라, 샘플을 Cr 표적 및 Nb-Cr-Ti 표적에 대해 교차로 통과시킴으로써 제조된다. 인클로저(enclosure) 내 금속 전구체의 운동학적 특성은 다층 코팅을 형성하는 기본층 각각의 두께를 정밀하게 제어할 수 있게 한다. 이와 같은 제어는 3 nm의 층 두께부터 가능하다.
- [0121] 자전관 음극 스퍼터링의 작업 조건 및 수득된 코팅의 특성은 표 1에 나타난다. 하나의 기간은 Cr/Cr 다층 코팅에 있어서 하나의 크롬층의 제조, 또는 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅에 있어서 순차적으로 증착되는 Cr층 및 Nb-Cr-Ti층의 부가에 따른 모티프(motif)에 대응한다.

표 1

코팅의 성질	명칭	코팅의 구조	코팅의 누적 두께 ( $\mu m$ )	온도 ( $^{\circ}C$ )	전력 (W)
Cr	Cr	단층	1 내지 5	200	400(Cr)



Cr	Cr/Cr	다층 $\lambda = 500\text{nm}$ 14 기간	7	200	400(Cr)
Nb <sub>67%</sub> Cr <sub>10%</sub> Ti <sub>23%</sub> (원자%)	NbCrTi	단층 (500nm의 Cr 결합층을 가짐)	4	400	450(NbCrTi)
Cr 및 Nb <sub>67%</sub> Cr <sub>10%</sub> Ti <sub>23%</sub> (원자%)	Cr/NbCrTi N10	다층 $\lambda = 2 \times 5\text{nm}$ >500 기간	5 내지 6	200 450	400(Cr) 450(NbCrTi)
Cr 및 Nb <sub>67%</sub> Cr <sub>10%</sub> Ti <sub>23%</sub> (원자%)	Cr/NbCrTi N100	다층 $\lambda = 2 \times (50 \text{ 내지 } 80)\text{nm}$ 40 기간	5.5	200	400(Cr) 450(NbCrTi)
Cr 및 Nb <sub>67%</sub> Cr <sub>10%</sub> Ti <sub>23%</sub> (원자%)	Cr/NbCrTi N600	다층 $\lambda = 2 \times 300\text{nm}$ 10 기간	6	200	400(Cr) 450(NbCrTi)
Cr 및 Nb <sub>67%</sub> Cr <sub>10%</sub> Ti <sub>23%</sub> (원자%)	Cr/NbCrTi N1000	다층 $\lambda = 2 \times 400\text{nm}$ 5 기간	4	200	400(Cr) 450(NbCrTi)

[0123] 코팅의 미세구조는 연마된 박편 상에서 SEM에 의해 관찰된다. 이는 지르칼로이-4 기판, 및 크롬 및 Nb-Cr-Ti 층을 보여주는 도 1 내지 도 4에 나타난다.

[0124] Cr/Cr 다층 코팅의 14개의 층간의 계면은 도 4의 이미지에서는 보이지 않는다. 그러나, 이들은 주사전자현미경(TEM)과 같은 고해상도 기법을 사용하여 시각화될 수 있다.

[0125] 도 4에 나타난 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅은 기간  $\lambda = 2 \times 300\text{nm}$ (표 1의 참고번호 M600)을 갖는 것이고, 도 2는 동일한 하나의 기간 내에 두 층이 존재하는 것을 나타낸다. 연회색층 및 진회색층은 각각 Nb-Cr-Ti 합금층 및 크롬층에 대응한다.

[0126] 이와 같은 이미지들은 계면에서의 유의적인 결함없이 코팅이 조밀하고, 균일한 두께를 가지며, 지르칼로이-4 기판에 대한 뛰어난 부착력을 갖는다는 것을 나타낸다.

## [0127] 2. 공칭 조건(T = 360℃)에서 부식의 측정 및 미세구조

[0128] 내산화성을 평가하기 위해, 실시예 1에서 제조된 코팅이 제공되는 지르코늄계 판(참고번호 M1000의 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅을 갖는 판은 제외)이 그 환경이 PWR형의 원자로의 공칭 작업의 조건을 나타내는 오토클레이브에서 60일 동안 유지되었다.

[0129] 비교를 위해, 코팅을 갖지않지만, 코팅을 갖는 판과 두께가 유사한 대조군 지르칼로이-4 판이 추가된다.

[0130] 오토클레이브 내의 환경은 650 ppm의 붕소 및 10 ppm의 리튬을 포함하고, 360℃로 가열되며, 190 bar로 가압되는 물이다.

[0131] 10일 및 30일에 중간 정지함으로써 산소 소비량을 반영하는 중량 증가량을 다양한 판에 대해 측정할 수 있다.

[0132] 도 5에 표시된 60일까지의 중량 증가량에 대한 결과는 크롬을 함유하는 모든 단층 및 다층 코팅이, 코팅이 없는 대조군 지르칼로이-4 판에 비해 공칭 조건에서 내산화성의 유의적으로 개선시킨다는 것을 보여준다.

[0133] Cr 단층 코팅과 비교하면, 산화에 대한 노출이 60일 미만인 경우, 공칭 조건에서의 내산화성은 Cr/Cr 다층 코팅에 대해서 유사하고, 2개의 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(참고번호 N10-200℃ 및 N100-200℃)에 대해서는 더 높다.

[0134] 이와 같은 결과는 지르칼로이-4 상의 산화물층의 두께를 측정함으로써 입증되는데, 상기 두께는 코팅이 없는 경우에 1.8  $\mu\text{m}$ 의 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )에서부터, 코팅에 존재하는 균열에 대한 산화를 제외하고 하부의 기판에서 산화 지르코늄이 형성되는 것을 방지하는 다층 코팅이 있는 경우에 0.4  $\mu\text{m}$ 의 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )에 이른다.

[0135] 더욱이, 연마된 박편 상에서 광학 현미경의 현미경 사진(여기서는, 미세현)이 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(표 1의 참고번호 M600)을 갖는 지르칼로이-4의 박편에 대해서 촬영된다. 이들은 상기 코팅이 코팅이 없는 대조군 판에서 발견된  $\text{ZrO}_2$ 의 형성을 방지한다는 점을 입증한다. 이와 같은 특성은 코팅의 표면에 100 nm의 두께를 갖는 산화

크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 보호층이 형성되어, 산소에 대한 확산 장벽을 구성하고, 다층 코팅 밑에서  $\text{ZrO}_2$ 가 형성되는 것을 제한하거나 방지하는 것에 기인한다.

[0136] 따라서, Cr 코팅을 갖는 단층 물질과 비교하면, Cr/Cr 또는 Cr/Nb-Cr-Ti 코팅을 갖는 다층 물질은 공칭 조건에서 뛰어난 내산화성을 보존하고, Cr/Nb-Cr-Ti 코팅에 대해서는 개선하기도 한다는 점이 나타난다.

[0137] **3. 증기( $T = 1100^\circ\text{C}$ ) 하의 사고 조건에서 850초 후에 부식의 측정 및 미세구조**

[0138] 실시예 1에서 제조된 지르칼로이-4 판의 사고 조건에서의 내산화성을 평가하기 위해 시험이 수행되었다.

[0139] 조건은 LOCA형 사고의 조건인데, 이때 핵연료 클래딩의 온도는  $800^\circ\text{C}$ , 또는  $1050^\circ\text{C}$ , 또는  $1200^\circ\text{C}$ 까지 빠르게 상승하고, 그 후 코어를 다시 침수시키기 위한 안전 스프링클러로부터의 물에 의한 담금질 후에 빠르게 하강한다. 시험 조건은 안전성 계산에서 고려되는 LOCA 사고의 외피(envelope) 조건에 대응한다.

[0140] 판은 알루미늄의 끝단에 고정되고, 증기 내에서 산화가 일어날 수 있도록 하는 퍼니스(furnace)에 의해  $1100^\circ\text{C}$ 로 가열된 증기가 순환되는 인클로저에 850초 동안 놓인다.

[0141] 그 후, 상기 판은 실온의 물이 채워진 담금질 배스에 담군다. 상기 배스의 하부에는 판이 떨어지는 것을 멈추는 쿠션, 및 담금질의 열충격에 의한 취화를 거친 상이 박리되는 경우에 판으로부터 떨어져 나간 입자를 회수하기 위한 백색 천이 제공된다.

[0142] **3.1. 중량 증가량의 측정**

[0143] 판 내로 확산된 산소의 양에 따른 중량 증가량을 측정하기 위해, 산화된 판 및 박리된 조각의 중량을 측정한다.

[0144] 측정은 코팅이 없는 지르칼로이-4 판에 대해서는 1회, Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(참고번호 M600)을 갖는 판 및 Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 판에 대해서는 2회 반복된다. 동일한 하나의 판에 대한 값에 차이가 있는 것은 실험적 산란(scatter)에 기인한다.

[0145] 측정된 중량 증가량은 표 2에 나타나고, 도 6의 도표에 도시된다.

**표 2**

판	1100°C에서 중량 증가량 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
코팅이 없는 지르칼로이-4	10.82
코팅이 없는 지르칼로이-4	12.32
Cr 단층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	6.55
Nb-Cr-Ti 단층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	8.75
Cr/Nb-Cr-Ti 코팅(N10 - $200^\circ\text{C}$ )을 갖는 지르칼로이-4	7.22
Cr/Nb-Cr-Ti 코팅(N10 - $450^\circ\text{C}$ )을 갖는 지르칼로이-4	3.92
Cr/Nb-Cr-Ti 코팅(N100)을 갖는 지르칼로이-4	7.22
Cr/Nb-Cr-Ti 코팅(M600)을 갖는 지르칼로이-4	2.37
Cr/Nb-Cr-Ti 코팅(M600)을 갖는 지르칼로이-4	2.04
Cr/Nb-Cr-Ti 코팅(M600)을 갖는 지르칼로이-4	3.16
Cr/Nb-Cr-Ti 코팅(M1000)을 갖는 지르칼로이-4	4.5
Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	1.01
Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	1.88
Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	1.1

[0147] 이와 같은 데이터는 코팅이 없는 경우뿐만 아니라, 대응하는 Cr 또는 Nb-Cr-Ti 단층 코팅과 비교하더라도, Cr/Nb-Cr-Ti 및 Cr/Cr 다층 코팅이 사고 조건에서의 내산화성을 유의적으로 개선시킨다는 것을 시사한다.

[0148] 이와 같은 내성은 특히 10장 이상의 층(이에 따라, 최소 층 두께는 100 nm, 바람직하게는 100 nm 내지 500



nm)을 포함하는 다층 코팅, 더욱 특히 참고번호 M600(10 기간)의 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅 및 Cr/Cr 다층 코팅에 대해서 개선된다.

[0149] 그러나, 지르칼로이-4의 산화 수준을 평가하기 위해서, 코팅이 없는 지르칼로이-4( $ZrO_2$  및  $Zr-\alpha(O)$ 가 알려진 비율로 형성됨)의 경우에는 중량 증가량이 산소 소비량과 직접적으로 연관될 수 있지만, 코팅된 시료에 대한 사고 조건에서는 코팅의 산화도 상기의 중량 증가량에 기여하기 때문에 연역적으로 가능하지 않다.

[0150] 그러나, 이와 같은 연관은 코팅의 매우 제한된 산화의 측면에서는 공칭 조건에서 가능하다.

### [0151] 3.2. 산화층의 두께의 측정 및 구조

[0152] 또한, 코팅을 갖는 판의  $ZrO_2$  및  $Zr-\alpha(O)$ 상들의 두께가 연마된 박편 상에서의 광학 현미경에 의한 미세구조 시험을 이용하여 평가된다.

[0153] 수득된 현미경사진은 코팅(도 7)이 없는 판, 및 Nb-Cr-Ti 단층 코팅(도 8), Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(참고번호 M600: 도 9; 참고번호 M1000: 도 10), Cr 단층 코팅(도 11) 및 1100°C에서 최소 중량 증가량을 나타냈던 Cr/Cr 다층 코팅(도 12)을 갖는 판의 사고 조건에서의 산화 후의 미세구조를 나타낸다.

[0154] 각 도면은 하기의 연속적인 층을 가지는 미세구조를 나타낸다:

[0155] - 도 7:  $ZrO_2$  외부층,  $Zr-\alpha(O)$ 층, 지르칼로이-4 기판;

[0156] - 도 8: 백금 및 금 외부층, 부분적으로 산화된 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅, 취화 상의 존재에 따른 연마 동안의 탈착에 대응하는 어두운 영역;  $Zr-\alpha(O)$ 층, 지르칼로이-4 기판;

[0157] - 도 9 및 도 10: 부분적으로 산화된 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(도 10에서 금으로 구성되는 분명한 외부층을 가짐), 지르칼로이-4 기판 곳곳에서 100  $\mu m$  미만의 투영 길이를 갖는  $Zr-\alpha(O)$ 의 바늘 형태로 연장되고, 도 9에서는 예시적으로 그 경계가 표시된  $Zr-\alpha(O)$  층, 지르칼로이-4 기판;

[0158] - 도 11: 부분적으로 산화된 크롬 코팅, 지르칼로이-4 기판 곳곳에서 100  $\mu m$  미만의 투영 길이를 갖는  $Zr-\alpha(O)$ 의 바늘 형태로 연장되는  $Zr-\alpha(O)$  층, 지르칼로이-4 기판;

[0159] - 도 12: Cr/Cr 다층 코팅의 산화로부터 유래되는  $Cr_2O_3$  외부층, 미손상된 Cr/Cr 다층 코팅, 지르칼로이-4 기판.

[0160] 따라서, Cr/Nb-Cr-Ti 및 Cr/Cr 다층 코팅(도 9, 도 10 및 도 12)은 취성 산화물  $ZrO_2$ 의 형성을 방지하고, 반면 상기 산화물은 코팅되지 않은 산화물을 60  $\mu m$ 의 두께까지 덮는다(도 7).

[0161] 또한, Cr/Cr 또는 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅의 사용을 통한 사고 조건에서의 지르칼로이-4의 내산화성의 개선은  $ZrO_2$ 층의 두께 및  $Zr-\alpha(O)$ 층의 등가 두께(equivalent thickness)를 측정하고, 6개의 판에서 측정된 산화된 지르칼로이-4의 등가 두께를 밝힘으로써 입증된다. 이와 같은 측정결과는 표 3에 나타난다. 이들은 산화된 판의 박편 상에서의 농도 프로파일의 Castaing 마이크로프로브(WDS 어세이)에 의한 보충적인 분석결과에 의해 뒷받침된다.

[0162] 표 3에서,  $Zr-\alpha(O)$ 의 등가 두께는 ' $Zr-\alpha(O)$ 층의 두께 + 그 면적이  $Zr-\alpha(O)$  바늘의 면적과 대등한 층의 두께'에 대응하다.

[0163] 산화된 지르칼로이-4(즉, 산소 침투에 의해 취화된 지르칼로이-4)의 등가 두께는 하기의 식으로부터 계산된다:

[0164] 산화된 지르칼로이-4의 등가 두께 =  $Zr-\alpha(O)$ 의 등가 두께 +  $ZrO_2$ 의 두께/1.56

[0165] 1.56의 값을 갖는 Pilling-Bedworth 계수는  $ZrO_2$ 로 지르코늄의 산화에 따른 밀도 변화를 반영한다.

[0166] 표 3에서 Cr/Cr 다층 코팅이 뛰어난 밀폐도를 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이는 지르칼로이-4로 산소의 침투가 있기는 하지만, 이와 같은 침투가  $Zr-\alpha(O)$ 가 나타나기에 충분히 유의적이지 않기 때문이다.

표 3

	상의 두께( $\mu\text{m}$ )		
	ZrO <sub>2</sub>	Zr- $\alpha$ (O)(등가 두께)/ 바늘로 에치 (etch on needles)	산화된 지르칼로이-4 (등가 두께)
코팅이 없는 지르칼로이-4	60	62 / 무	101
Nb-Cr-Ti 단층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	25	80 / 무	96
Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(M600)을 갖는 지르칼로이-4	0	8 / 유	8
Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(M1000)을 갖는 지르칼로이-4	4.90	51 / 유	54.70
Cr 단층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	53	57 / 유	92
Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	0	0 / 무	0

미세구조의 더 정밀한 관찰이 Cr/Nb-Cr-Ti(M600) 및 Cr/Cr 코팅이 각각 약 2  $\mu\text{m}$ 의 부분적으로 산화된 층(각각 크롬 및 니오븀의 혼합산화물층, 및 산화크롬층)을 갖는 것을 보여주지만, 이와 같은 산화층은 그 밑에 깔린 지르칼로이-4의 산화에 대해 보호하고 희생하는 역할을 한다.

### 3.3. 산소 함량의 측정

연마된 박편 상에서 WDS 어세이를 사용함으로써, 담금질 후에 수득된 Zr-ex- $\beta$ 층 내의 산소 중량도 판의 코어에서 400  $\mu\text{m}$ 의 거리에 걸쳐 측정되었다.

표 4에 표시된 측정결과는 지르코늄 합금의 산소 함량이 다층 코팅의 존재에 의해 유의적으로 낮아졌다는 것을 보여준다.

표 4

	ex- $\beta$ 상 내의 산소 함량(중량%)
코팅이 없는 지르칼로이-4	0.40 $\pm$ 0.07
Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	0.23 $\pm$ 0.03
Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	0.16 $\pm$ 0.03

산소 함량이 0.4 중량%를 초과하는 경우에, ex- $\beta$ 상은 20°C에서 취성 거동을 취하기 때문에, 이는 특히 유리하다.

따라서, ZrO<sub>2</sub>층 및 Zr- $\alpha$ (O)층의 두께의 극적인 감소와 조합하여, Cr/Nb-Cr-Ti 및 특히 Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 물질은 지르코늄계 핵연료 클래딩의 코어에서 연성을 보장할 수 있다. 이와 같은 특성은 LOCA와 연관된 안전기준을 만족하기 위해, 담금질시 및 담금질 후의 거동의 측면에서 결정적이다.

### 3.4. 다층 특성의 영향

표 2, 표 3 및 표 4의 데이터는 동등한 조성의 단층 코팅을 사용하는 대신 다층 코팅을 사용하는 것을 통한 지르칼로이-4 기관의 내산화성의 매우 유의적인 개선점을 분명하게 나타낸다.

이와 같은 발전사항은 또한 하기의 미세구조를 비교함으로써 나타난다:

- Nb-Cr-Ti 단층 코팅(도 8) 또는 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(참고번호 M600: 도 9, 및 보다 적게 참고번호 M1000: 도 10)을 갖는 지르칼로이-4 기관,

- Cr 단층 코팅(도 11) 또는 기관의 내산화성이 완전하게 나타나는 Cr/Cr 다층 코팅(도 12)을 갖는 지르칼로이-4 기관.

## 4. 공칭 조건 및 사고 조건에서 조성의 영향

본 발명의 다층 코팅의 조성의 영향을 측정하기 위해, 질화티타늄 및 알루미늄과 티타늄의 혼합 질화물에 기반한 TiN/AlTiN 다층 코팅이 제공되는 지르칼로이-4 기관으로 구성되는 판이 제조되었다. 3.4  $\mu\text{m}$ 의 총 두께를 갖

는 TiN/AlTiN 다층 코팅은 200 nm의 두께를 갖는 TiN 저층, 그 위에 3  $\mu\text{m}$ 의 누적 두께를 갖도록 400장이 넘게 교차하여 중첩되는 약 7 nm의 두께를 갖는 AlTiN층 또는 TiN층, 및 200 nm의 두께를 갖는 AlTiN 최종층으로 구성된다.

[0182] 이와 같은 다층 코팅은 실시예 2 및 실시예 3의 프로토콜에 따라 공칭 조건 및 사고 조건에서 시험된다. 지르코늄 합금 기관의 내산화성이 공칭 조건에서는 TiN/AlTiN 코팅에 의해 개선되지만, 사고 조건에서는 어떠한 개선 점도 발견되지 않는다.

[0183] 800초 후에 약 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  및 3000초 후에 약 18  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 중량 증가량, 및 형성된 산화물의 두께는 사실 코팅이 없는 지르칼로이-4 판과 유사하다.

[0184] 실시예 3의 다양한 측정결과가 사고 조건에서 내산화성을 개선시킬 수 있게 하는 것은 본 발명의 다층 물질의 구조 및 조성의 조합이라는 것을 보여준다.

#### [0185] 5. 공칭 조건( $T = 360^\circ\text{C}$ )에서의 사전 산화 후에, 증기( $T = 1100^\circ\text{C}$ ) 하의 사고 조건에서 부식의 측정 및 미세구조

[0186] LOCA형의 가상 사고 시나리오가 사용중인 핵연료 클래딩의 수명의 어떠한 단계에서도 일어날 수 있고, 따라서 저온 산화 후에 일어날 수도 있다.

[0187] 하기의 측정은 사고 조건에서의 산화에 대한 보호의 측면에서 Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅, Cr 단층 코팅 및 Cr/Cr 다층 코팅의 효능에 대한 공칭 조건에서의 사전 산화의 효과를 평가하기 위한 것이다.

[0188] 이를 위해, 하기의 판에는 실시예 2(공칭 조건) 및 그 후 실시예 3(사고 조건)에 따라 산화 및 측정 프로토콜이 연속적으로 수행된다:

[0189] - 코팅이 없는 지르칼로이-4 판;

[0190] - Cr 단층 코팅을 갖는 지르칼로이-4 판;

[0191] - Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4 판;

[0192] - Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(참고번호 M600)을 갖는 지르칼로이-4 판.

#### [0193] 5.1. 산화층의 구조 및 측정

[0194] 연마된 박편 상에서 광학 현미경에 의해 취득된 현미경사진이 도 13 내지 도 18에서 재현된다. 이들은 공칭 조건에서 판 상에 형성된 예비산화물(pre-oxide)( $\text{ZrO}_2$  또는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )층의 존재가 이어지는 사고 조건에서의 산화에 대해 약간의 영향만을 갖는다는 점을 보여준다.

[0195] 전과 같이,  $\text{ZrO}_2$ 층이 공칭 조건에서 코팅이 없는 지르칼로이-4 판의 표면 상에 형성된다(도 13). 이와 같은 산화물층은 사고 조건에서 뚜렷하게 두꺼워지고, 62  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 Zr- $\alpha$ (0) 하부층의 형성이 동반된다(도 14). 이와 같은 거동은 사고 조건에서만 산화의 거동과 유사하다.

[0196] Cr 단층 코팅을 갖는 지르칼로이-4 판에 있어서,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층이 공칭 조건에서 표면에 형성된다(미도시). 사고 조건(도 15)에서,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층은 더 두꺼워지고(1.5  $\mu\text{m}$ 의 진화색층), Cr 미산화층(2  $\mu\text{m}$ 의 백색층)이 여전히 존재하지만 더 이상 보호능력을 갖지 못하고, 이는 약 20 $\mu\text{m}$ 의  $\text{ZrO}_2$ 층 및 약 60 $\mu\text{m}$ 의 Zr- $\alpha$ (0) 하부층의 형태로의 기관의 산화를 일으킨다.

[0197] Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4 판에 있어서,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층이 공칭 조건에서 표면에 형성된다(도 16). 코팅 내의 균열(드문 결함)의 반대쪽에,  $\text{ZrO}_2$ 의 섬이 코팅이 없는 물질과 유사한 두께로 형성될 수 있다. 사고 조건에서, 그 후  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층은 유리하게는 희생적인 보호 역할을 수행하는 것을 지속하면서 더 두꺼워지는데, 이는 하부의 Cr/Cr 다층 코팅이 여전히 유의적인 두께를 유지하고(도 17) 지르칼로이-4 내부층의 산화를 예방하기 때문이다. Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(현미경 사진 미재현)의 거동이 Cr/Cr 다층 코팅의 거동과 유사하다는 것을 주의하여야 한다.

[0198] 산화의 유일한 징표는 초기의 Cr/Cr 다층 코팅에 존재하는 소수의 드문 결함의 반대쪽에 위치한 것들이다: 공칭 조건에서 형성되고 도 16에 표시된  $\text{ZrO}_2$ 의 작은 섬은 사고 조건에서  $\text{ZrO}_2$  및 Zr- $\alpha$ (0)의 섬이 생성되게 하는데,

이는 도 18에서 점선으로 그 경계가 표시됨. 이는 지르칼로이-4의 내산화성에 있어서 다층 코팅이 하는 주요 역할을 입증한다.

[0199] 표 5는 다양한 판에 있어서 공칭 조건에서 산화되지 않거나(실시에 3), 산화된(실시에 4) 후에, 사고 조건에서 산화된 지르칼로이-4의 등가 두께를 나타낸다.

[0200] 미세구조 관찰 및 표 5는 공칭 조건에서의 사전 산화가 그 후 사고 조건에서 지르칼로이-4 기관의 산화에 대한 보호의 측면에서 Cr/Nb-Cr-Ti 및 Cr/Cr 다층 코팅의 효능에 영향을 주지않는 다는 것을 입증한다.

**표 5**

[0201]

	산화된 지르칼로이-4의 등가 두께( $\mu\text{m}$ )	
	산화 1100℃에서 850초	산화 360℃에서 60일 + 100℃에서 850초
코팅 없는 지르칼로이-4	101	99
Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	0.2	8

[0202] Cr/Cr 코팅을 갖는 다층 물질에 대해 관찰된 산화는 특히 코팅 내에 균열의 존재에 기인하고, 이는 도 16 및 도 18에 도시된 바와 같이 상기 균열의 반대편에서 산소가 확산되고 지르칼로이-4가 산화되도록 한다.

## [0203] 5.2. 다층 특성의 영향

[0204] 표 5의 데이터, 및 Cr 단층 코팅(도 15) 또는 Cr/Cr 다층 코팅(도 17)을 갖는 지르칼로이-4 기관의 미세구조의 비교는 다층 코팅이 동등한 조성의 단층 코팅에 비교하여 공칭 조건에서의 산화 및 그 후 사고 조건에서의 산화에 대한 기관의 내성을 개선시킬 수 있다는 것을 입증한다.

## [0205] 6. 1100℃에서의 산화 후의 기계적 특성

[0206] 사고 조건에 가해진, 또는 사고 후의 담금질 동안 또는 후의 핵연료 클래딩의 잔여 연성은 필연적으로 Zr-ex- $\beta$  잔여층의 산소 함량이 20℃에서 0.4 중량%의 최대 함량 미만으로 유지되면, 상기 층의 두께에 의해 제공된다.

[0207] 이들의 잔여 연성을 평가하기 위해, 코팅이 없는, Cr/Nb-Cr-Ti 다층 코팅(참고번호 M600)을 갖는, 및 Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4의 25 mm 내지 45 mm x 3 mm x 1 mm의 치수를 갖는 시편이 실시예 3에 따르는 사고 조건에서의 산화를 거친다. 그 후, 이들의 기계적 강도가 실온에서 3점 굴곡(three-point bending)으로 시험된다.

[0208] 수득된 응력/변형률 곡선이 도 19에 재현된다.

[0209] 이들은 탄성 영역 위에서 코팅이 없는 지르칼로이-4의 시편이 약간의 변형률을 나타낸다. ZrO<sub>2</sub> 및 Zr- $\alpha$ (0)의 연속적인 균열에 의한 불안정성이 점진적으로 물질의 파괴를 일으키지만, 하부의 잔여 연성 지르칼로이-4의 변형을 수용하고, 시편의 완전한 파열을 방지할 수 있게 한다.

[0210] 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4의 시편과 관련하여, 이들은 취성 상의 표면이 폭열하는 현상을 방지하면서 파열 없이 변형되는 것을 나타내는데, 이는 적어도 그 자체로 훌륭하다. 특히 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4의 시편은 기계적 강도를 뚜렷하게 개선시켰는데, 이는 42 MPa 내지 47 MPa에 달하는 응력에 대해 5 내지 6 mm의 굴절을 나타냈다.

[0211] 이와 같은 기계적 강도의 개선은 담금질 전후의 핵연료 클래딩의 뛰어난 기계적 거동에 대해 결정적이라는 것을 입증할 수 있다.

## [0212] 7. 중기(T = 1000℃) 하에서 15,000초 후에 사고 조건에서의 부식 및 수소 소비량의 측정

### [0213] 7.1. 부식의 측정

[0214] 코팅이 없는 및 Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4 기관을 포함하는 판이 1000℃에서 15000초 동안 산화된다.

[0215] 1000℃의 온도는 표면에 형성될 수 있는 ZrO<sub>2</sub>층의 불안정성을 일으키는 범위 내이다.

[0216] 시간의 흐름에 따른 판의 중량 증가량의 변화는 도 20 및 도 21, 및 도 22의 그래프에 대응하는 표 6에 나타난다.

표 6

[0217]

산화 시간(초)	중량 증가량(mg/cm <sup>2</sup> )	
	코팅이 없는 지르칼로이-4	Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4
0	0	0
5000	10.05	1.32
5000	10.68	1.22
7500	20.75	-
15000	40.3	3.14

[0218] 각 도면은 하기의 연속적인 층을 갖는 미세구조를 나타낸다:

[0219] - 도 20: ZrO<sub>2</sub> 외부층, Zr-α(O)층, 지르칼로이-4 기판;

[0220] - 도 21: 금 외부층, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층, Cr/Cr 다층 코팅, Zr-α(O)층, 지르칼로이-4 기판.

[0221] 이와 같은 데이터는 산화물의 형성에 따른 중량 증가량이 사고 조건에서 15000초의 산화 후에도 여전히 Cr/Cr 다층 코팅에 의해 상당히 제한된다는 것을 나타낸다.

[0222] 이와 같은 거동은 미세구조의 관찰에 의해 입증되는 데, 상기 관찰은 Cr/Cr 다층 코팅(도 21)을 갖는 지르칼로이-4 기판이 코팅이 없는 지르칼로이-4 기판(도 20)에 비해 더 작은 두께의 Zr-α(O)층을 갖는다는 것을 나타내며, 상기 코팅이 없는 지르칼로이-4 기판은 취성 상의 존재 및 ZrO<sub>2</sub>층의 형성에 기인하여 연마하는 동안에 Zr-α(O)층의 부분적인 스트리핑을 나타낸다.

[0223] 더욱이, 15000초의 산화 후에, 판의 표면 이미지(미제현)는 코팅이 없는 판의 표면만이 ZrO<sub>2</sub>의 낮은 기계적 강도와 연관된 뚜렷한 박리를 나타낸다는 것을 보여준다. 이 부분에서, Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 판은 어떠한 폭열도 나타내지 않는다.

## [0224] 7.2. 수소 소비의 측정

[0225] 이들의 용해된 수소 함량을 측정하기 위해, 형성된 수소화물을 모두 용해시키도록 판을 600℃로 가열한다.

[0226] 그 후, 열량계를 사용하여, 냉각 후 수소화물 침전의 발열 피크의 적분에 의해 수소 함량이 측정된다.

[0227] 결과는 표 7에 나타난다.

표 7

[0228]

	15000초 후 중량 증가량	15000초 후 수소 소비량
코팅이 없는 지르칼로이-4	40.30 mg/cm <sup>2</sup>	2000 ppm
Cr/Cr 다층 코팅을 갖는 지르칼로이-4	3.14 mg/cm <sup>2</sup>	200 ppm

[0229] 측정된 수소 함량은 사고 조건에서의 산화 동안의 내수소화성에 있어서 다층 코팅을 갖는 물질에 의해 제공되는 이점을 나타낸다.

## [0230] 8. 결론

[0231] 상기의 실시예들은 크롬, 크롬 합금 및 Nb-Cr-Ti계의 3원 합금 중에서 선택되는 동일하거나 상이한 성분으로 구성되는 금속층을 포함하는 본 발명에 따른 다층 코팅으로 지르코늄계 기판을 코팅시키는 것이 하기와 같은 이점을 제공한다는 것을 입증한다:

[0232] - 공칭 조건에서: 지르코늄계 기판의 산화 및/또는 수소화(무엇보다도, 취화를 일으키는 ZrO<sub>2</sub>상의 형성)를 제한

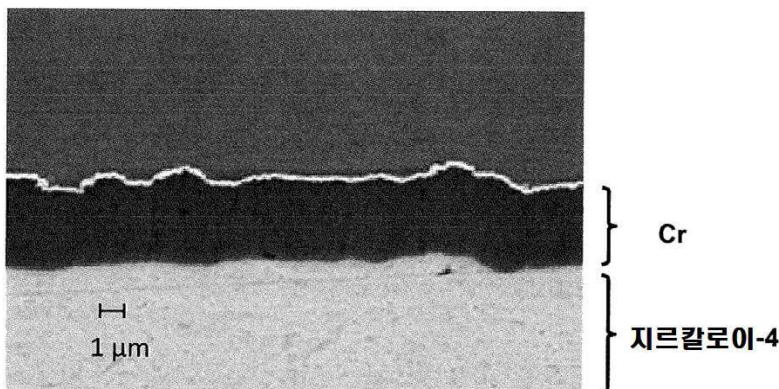


하거나 또는 방지하기도 함, 특히 다층 코팅층의 전부 또는 일부가 니오븀 합금에 의해 구성되는 경우;

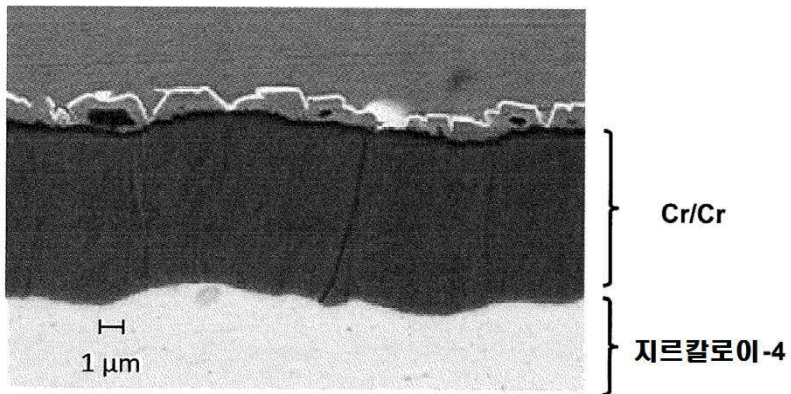
- [0233] - 공칭 조건에서 사전에 산화되지 않거나 산화된 후, 사고 조건에서: Zr- $\alpha$ (0)의 형성을 제한하거나 방지하고, 또는 ZrO<sub>2</sub>의 형성을 완전히 방지함, 상기 산화물은 모두 지르코늄계 기관의 취화를 일으킬 수 있음; 산화 후 지르코늄계 기관의 잔여 연성 및 기계적 강도를 개선시키기 위해 Zr-ex-층에서의 산소 농도를 낮춤; 역시 클래딩의 취화를 일으킬 수 있는 수소의 소비를 감소시킴. 특히, 동일하거나 상이한 조성의 단층 코팅에 대신하여 다층 코팅을 사용하는 것이 지르코늄계 기관의 내산화성을 개선시킬 수 있다는 것을 주의하여야 한다.
- [0234] 상기의 이점으로부터, 본 발명에 따르는 다층 물질을 지르코늄계 핵연료 클래딩의 제조에 사용하는 것이 사고, 예를 들어 LOCA형의 사고 동안 및 후에 상기 클래딩의 거동에 대해 하기와 같은 중요한 현실적 결과를 갖는다는 것이 도출된다:
- [0235] - 수소의 흡수 또는 상당한 생서에 연관되는 클래딩의 빠른 열화를 일으킬 수 있는, 가능한 산화의 폭주를 예방 또는 적어도 지연시키기 위해, 고온 산화를 늦춤;
- [0236] - 클래딩의 기계적 특성, 무엇보다도 담금질 동안 및 담금질 후의 더 뛰어난 거동을 통한 클래딩의 잔여 연성의 증가에 유의적인 이점을 제공하는, 고온 산화에 대한 내성의 개선. 이제, LOCA형 사고 후에 원자로 코어의 장기 냉각을 어느 정도 보장하기 위한 여유를 만족하기 위해, 세계의 원자력 안전당국 대부분은 임계산화도를 정하였다. 본 발명의 다층 물질을 사용하면, 유예기간 수준의 여유를 얻고, 임계 산화 온도가 관찰되도록 할 수 있다. 이는 긴급냉각을 위한 안전시스템의 잠재적인 간소화 및/또는 원자로의 운영에 있어서 더 큰 유연성을 구상할 수 있게 한다;
- [0237] - 팽창하는 동안 이의 구조를 보존하고, 봉 사이의 채널이 막히는 정도의 문제에 대해 안전여유를 획득할 수 있도록, 핵연료 클래딩의 기계적 강도를 증가시킴.
- [0238] 더욱이, 사고 조건 외에도, 본 발명의 다층 물질은 하기에 대해 적은 영향을 미친다는 이점도 갖는다:
- [0239] - 사용 조건의 클래딩의 일반적인 기계적 특성;
- [0240] - 연료봉의 중량;
- [0241] - 선택적으로 적은 포획으로 코팅을 사용할 수 있게 하는 중성자의 거동;
- [0242] - 산업적 응용으로 이전시킬 수 있는 입증된 증착방법의 사용;
- [0243] - 핵연료 클래딩, 및 이에 따라 원자로 코어의 현재 및/또는 미래의 기하학적 구조. 이는 작든지 크든지, 향상된 내산화성을 필요로 하는 핵추진, 및 더욱 일반적으로 임의의 원자로 코어 또는 원자력 증기 발전기를 위한 다양한 형태의 원자로(PWR, BWR, FNR 등)의 코어에서 본 발명의 다층 물질을 사용하는 것을 고려해볼 수 있게 한다.

## 도면

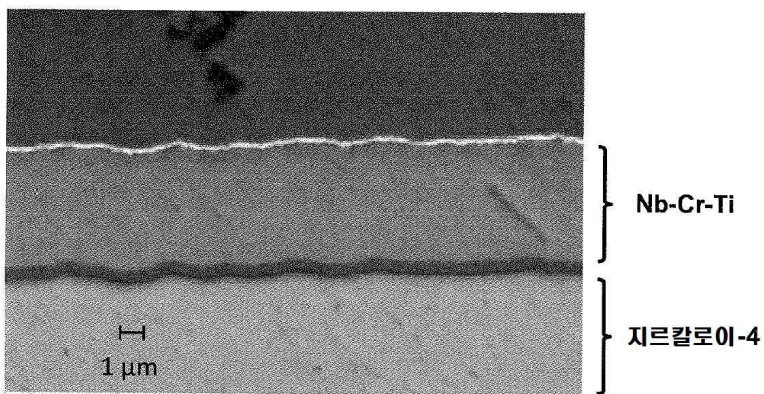
### 도면1



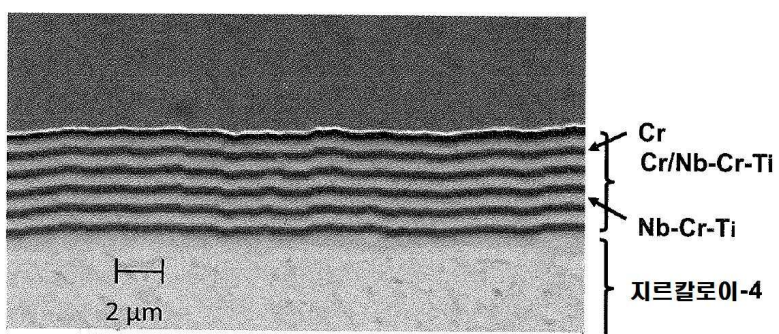
도면2



도면3

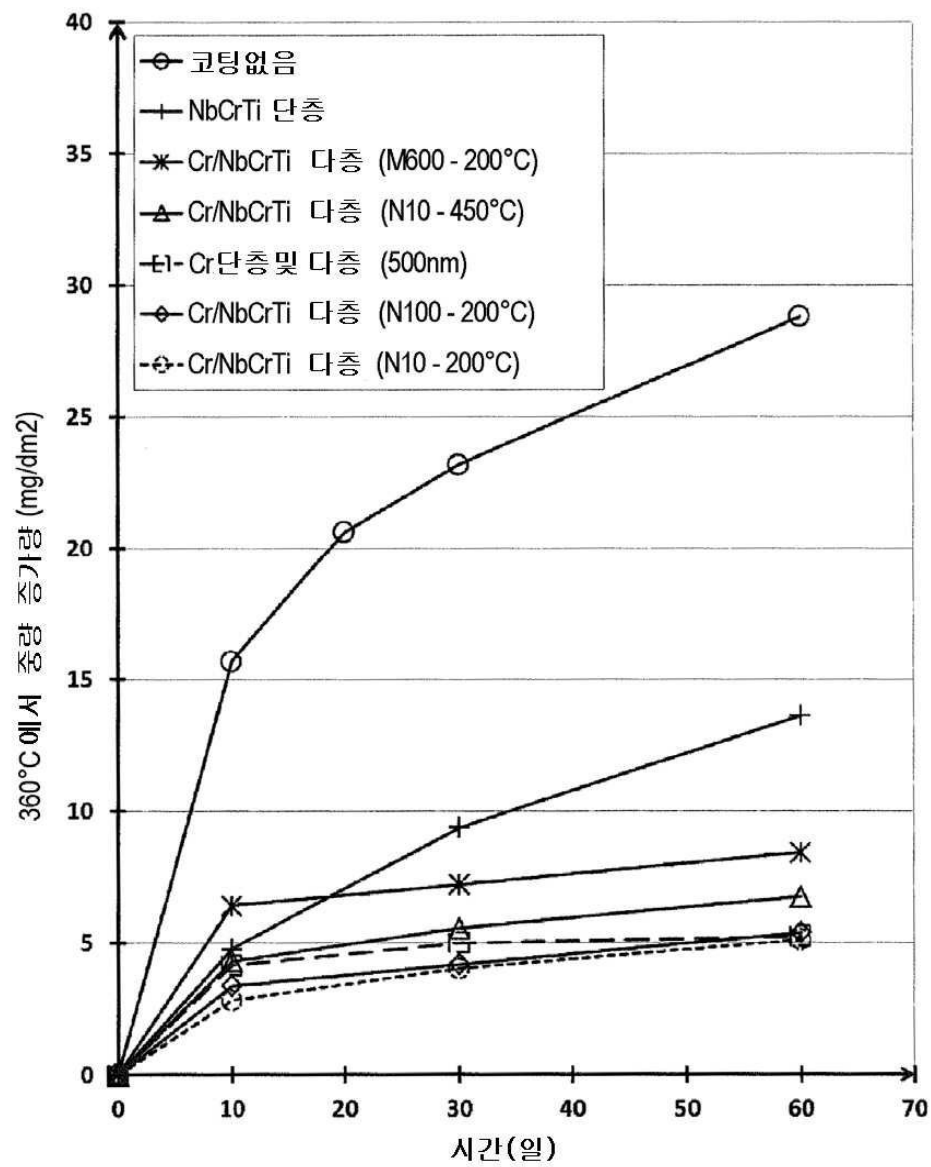


도면4

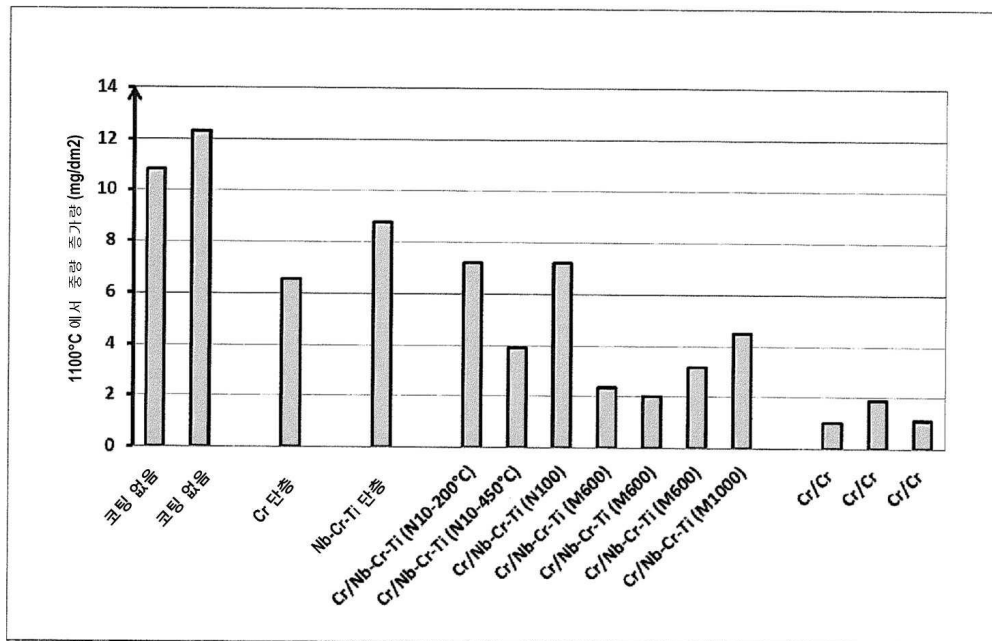




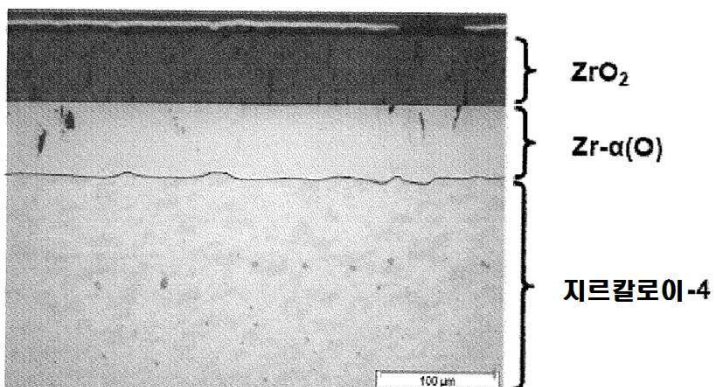
도면5



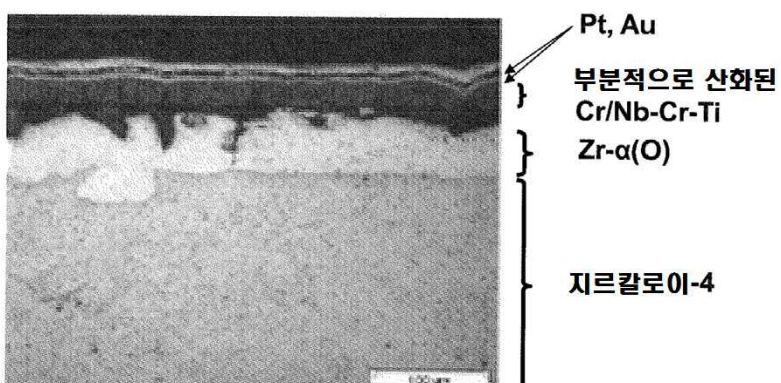
도면6



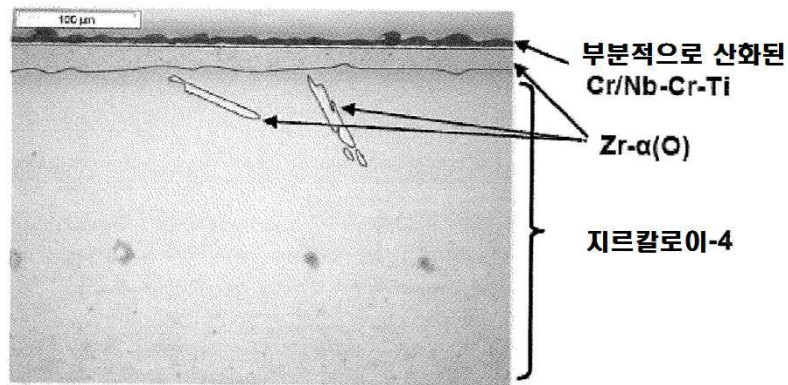
도면7



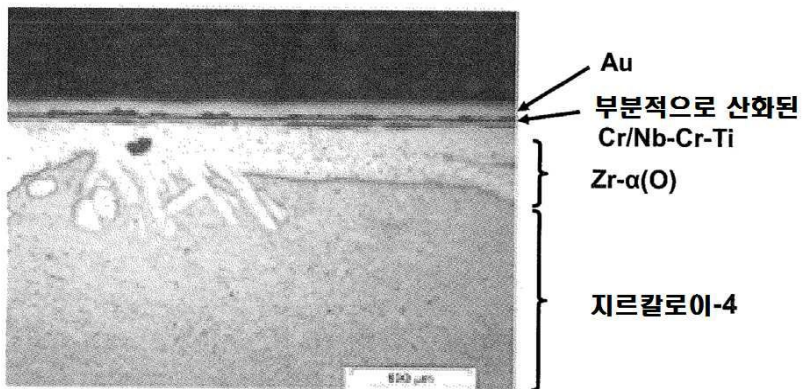
도면8



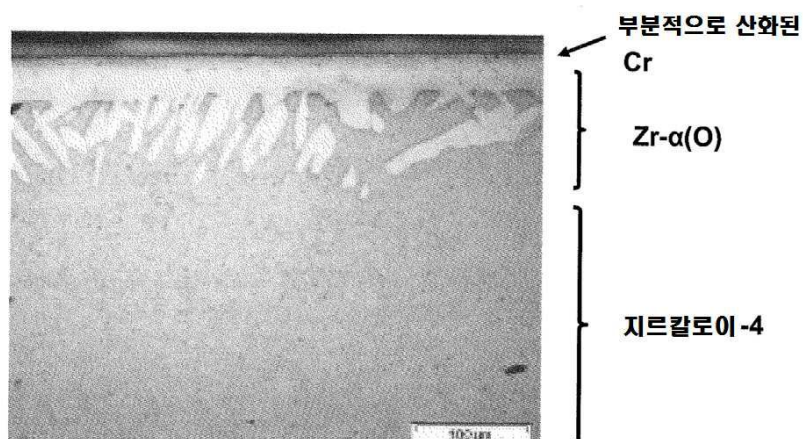
도면9



도면10

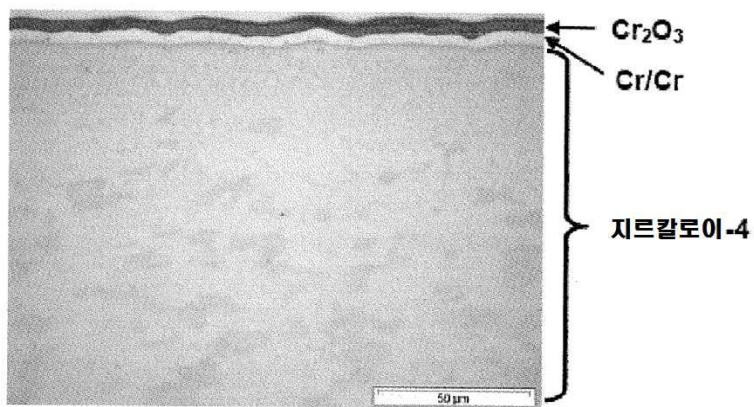


도면11

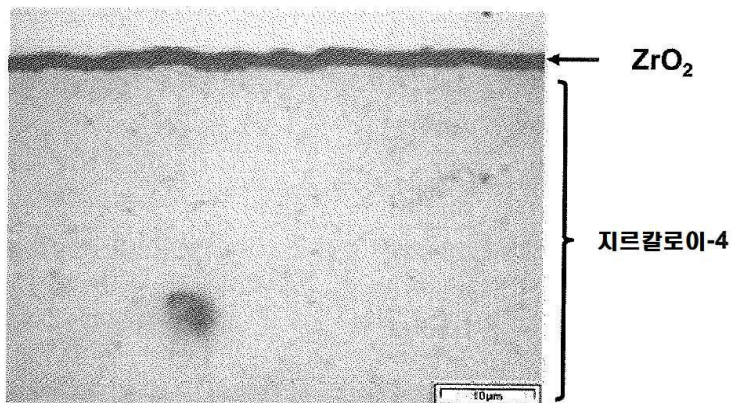




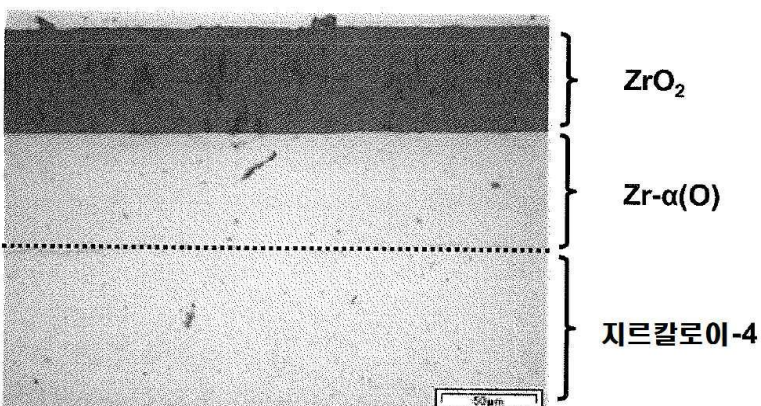
도면12



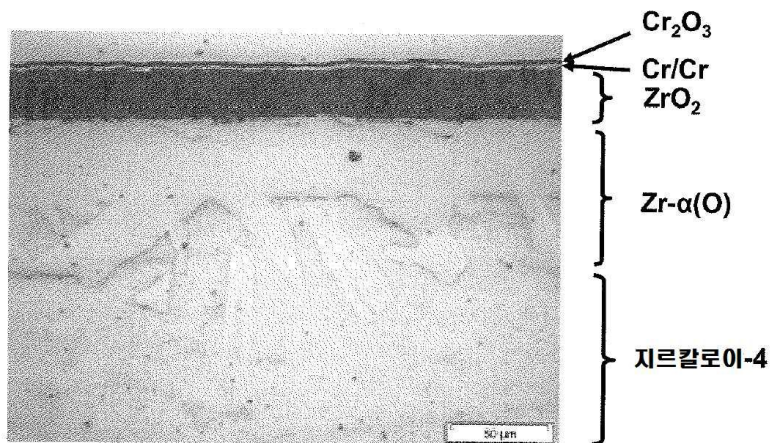
도면13



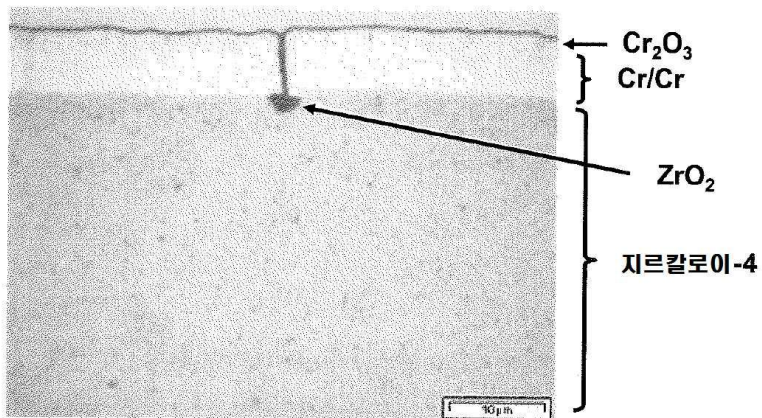
도면14



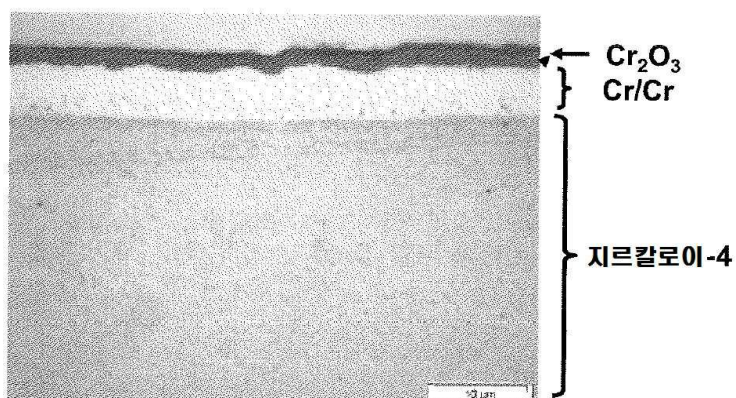
도면15



도면16

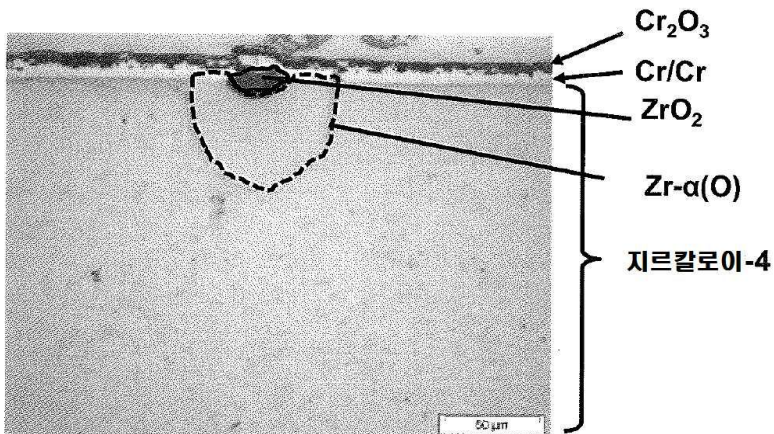


도면17

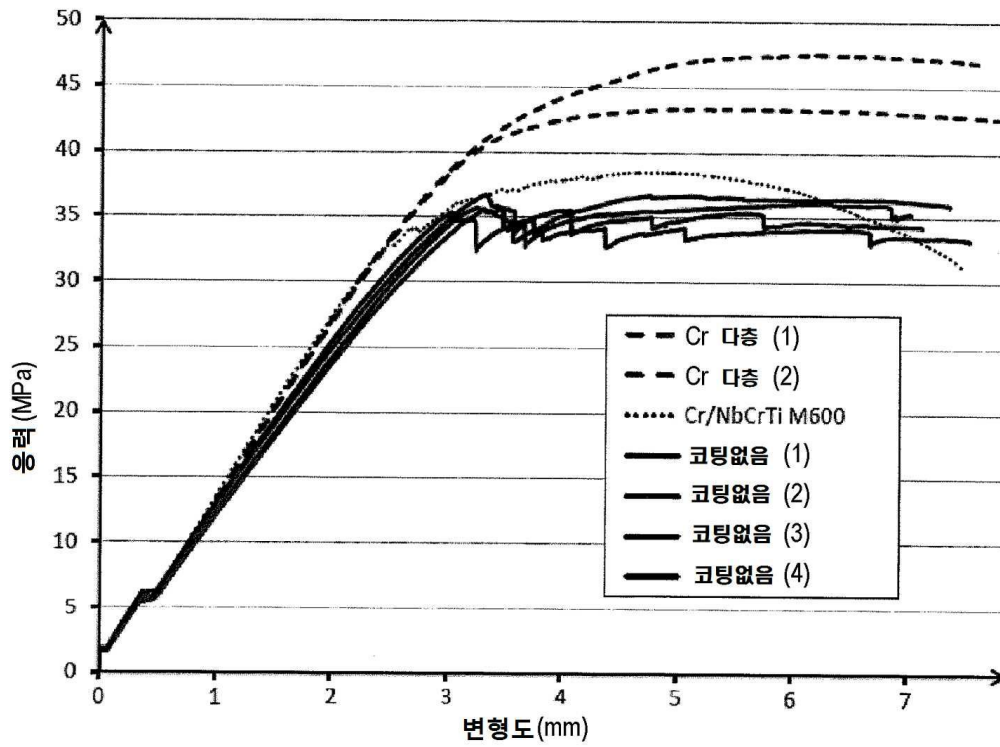




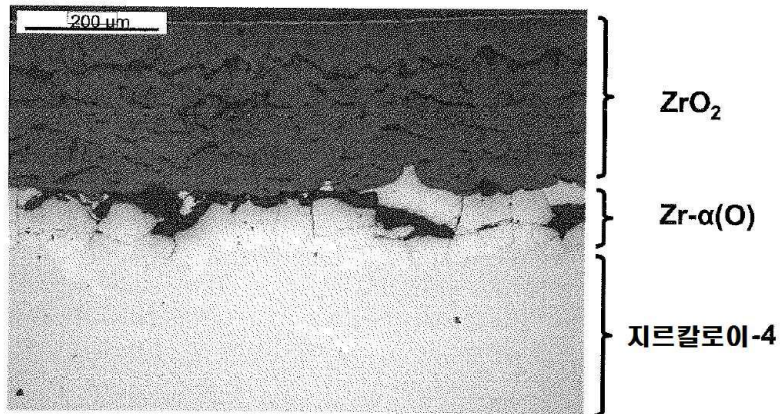
도면18



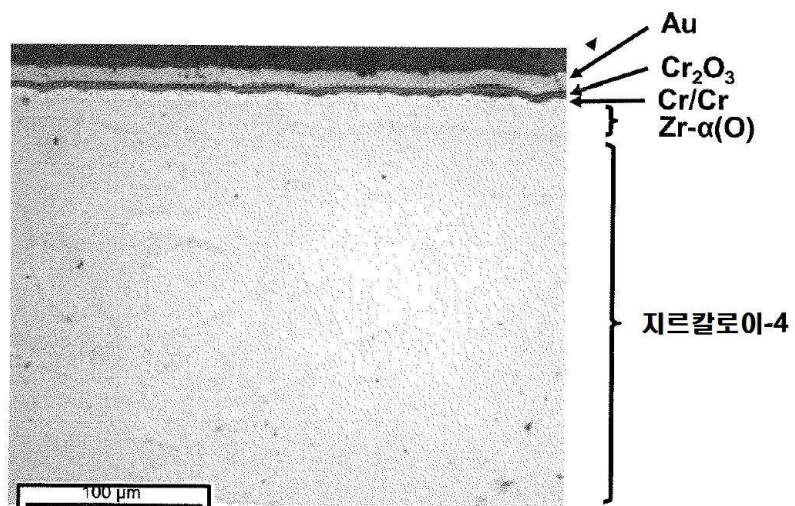
도면19



도면20



도면21





도면22

