

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶		(45) 공고일자	1999년06월01일
C22C 16/00		(11) 등록번호	10-0187539
G21C 3/07		(24) 등록일자	1999년01월05일
(21) 출원번호	10-1995-0702682	(65) 공개번호	특 1996-0700352
(22) 출원일자	1995년06월29일	(43) 공개일자	1996년01월19일
번역문제출일자	1995년06월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 93/07529	(87) 국제공개번호	WO 94/16112
(86) 국제출원일자	1993년08월12일	(87) 국제공개일자	1994년07월21일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA EURASIAN특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 그리스 영국 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 베냉 부르키나파소 카메룬 중앙아프리카 차드 콩고 가 봉 말리 모리타니 니제르 세네갈 토고 코트디부아르 기네 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 핀란드 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽골 말 라위 노르웨이 폴란드 루마니아 러시아 수단 슬로바키아 우크라이나		
(30) 우선권 주장	7/998674 1992년 12월 30일 미국(US)		
(73) 특허권자	컴버스천 엔지니어링 인코포레이티드 뮐홀란드 존 에이취		
	미합중국 콘벡티켓 06095 원저 데이 힐 로드 2000		
(72) 발명자	어넨드 엠.가드		
	미합중국 코벡티켓 06092 웨스트 심스버리 셔우드 레인 2		
	새티아 알.패티		
	미합중국 코벡티켓 06070 심스버리 하이게이트 레인 5		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 박기환

(54) 내식성이 뛰어난 지르코늄 합금

요약

중량%를 기준으로 하여 주석 0.4 내지 1.0%, 통상 0.5%, 철 0.3 내지 0.6%, 통상 0.46%, 크롬 0.2 내지 0.4%, 통상 0.23%, 규소 50 내지 200ppm, 통상 100ppm, 산소 1200 내지 2500ppm, 통상 1800 내지 2000ppm을 함유하는 지르코늄 합금에서 조사에 대한 연성, 크리이프 강도 및 내식성이 향상된 안정화된 α 금속 매트릭스가 제공된다. 높은 산소 수준은, 예를 들면, 지르칼로이-4에 비해 합금의 수소 흡수 감소에 조력한다.

명세서

[발명의 명칭]

내식성이 뛰어난 지르코늄 합금

[발명의 배경]

본 발명은 경수 원자로(LWR) 코어 구조 성분 및 연료 클래딩에 사용하기 위한 합금에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 상기한 바와 같은 용도에 맞게 조사 후의 연성, 크리이프 강도 및 내식성이 뛰어난 지르코늄 합금에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 합금 조성을 특정한 범위 내로 조정하고, 특히 매우 높은 범위의 산소를 포함시켜 제안된 합금의 수소 흡수를 감소시킨, 크리이프 강도 및 내식성이 향상되고 중성자 흡수 단면적이 작은 지르코늄 합금에 관한 것이다.

[선행 기술의 설명]

지르코늄 합금은 중성자 단면적이 작고 고압/고온 증기 및 물에서의 내식성이 우수하고 기계적 강도 및 가공성이 우수하기 때문에 원자로의 연료 어셈블리 구조 성분으로, 예를 들면, 연료 로드 클래딩, 유도관 또는 덤플러, 그리드 스트립 및 계기관에 사용된다. 특히, 지르칼로이(Zircaloy)-2 및 지르칼로이-4로서 통상 공지된 지르코늄 합금은 열중성자에 대한 포획 단면적이 비교적 작기 때문에 경수로 코어에 사용된다. 경수로 코어에서, 내식성을 목적으로 이들 지르코늄 합금에 니오븀 0.5 내지 2.0중량%와 제3 합금 성분 0.25% 이하를 가하는 것은 약 800Å 미만의 미세 구조의 균질 미립자 제조를 교시하는 부분으로서 미합중국 특허 제4,649,023호에 제시되어 있다. 제3 합금 성분은, 예를 들면, 철, 크롬, 몰리브덴, 바나듐, 구리, 니켈 및 텅스텐이다.

펠릿-클래드 상호작용(PCI) 내성은 지르코늄-2.5중량% 니오븀을 포함하는 지르코늄계 합금을 사용함으로써 추구될 수 있음이 미합중국 특허 제4,675,153호 및 제4,664,831호에 기술되어 있다. 또한, 후자의 교시는 약 1.0 내지 3.0중량%의 Nb를 함유하는 Zr-Nb 합금에 관한 것이다. 이들 특허에서, 산소는 합금의 약 350ppm 미만으로 존재한다.

미합중국 특허 제4,648,912호는 α 지르코늄 합금체의 표면을 레이저 비임을 사용하여 고속 스캐닝시킴으로써 α 지르코늄 합금체의 고온 내식성을 향상시키는 것을 교시한다. 처리된 합금은 지르코늄-니오븀 합금을 포함한다. 따라서, 선행 기술의 문헌에서 다수의 연구자들은 경수로에 사용하기 위해 지르코늄 합금에 니오븀을 가하는 것이 수변 부식(waterside corrosion)으로부터의 수소 흡수를 감소시키고 합금 성분 및 산소-조사 결함 착체를 안정화시키고 조사 손상의 어닐링에 대하여 합금을 보다 내성으로 만든다는 것을 발견하였다. 또한, 연구자들은 니오븀이 조사된 지르칼로이의 가공 경화성을 향상시킬 수 있지만, 1% 이상의 니오븀을 첨가하는 경우, 기계적 강도의 추가의 이익을 제공하지 않을 수 있다고 보고하였다.

조사된 지르코늄 합금의 연성 개선은 본원의 발명자들에게 하여진 미합중국 특허 제4,879,093호에 기술되어 있다. 당해 합금은 핵분열 생성 기체 방출에 내성이고 소비된 연료를 안전하게 처리하기 위해 요구되는 합금의 연성 손실을 최소화시킨 안정화된 미세 구조를 갖는다. 합금은 금속간 침전물의 평균 입자 크기가 최적이기 때문에 가압수로(PWR) 및 비등수로(BWR)에서 둘 다 적당한 내식성을 유지한다. 미합중국 특허 제4,879,093호의 합금은 해당 특허의 명세서 표 1에 나타난 바와 같은 특성을 지니며 니오븀이 존재하는 경우 이의 함량이 측정 가능한 양 내지 0.6중량%의 범위인 α 상 지르코늄-주석-니오븀 또는 α 상 지르코늄-주석-몰리브덴 합금을 기본으로 한다. 몰리브덴이 존재하는 경우, 몰리브덴은 측정 가능한 양 내지 0.1중량%이다. 지르코늄-주석 시스템은 지르칼로이로서 공지되어 있으며, 전형적으로 지르칼로이-4인 경우, 예를 들면, 원자로 등급의 지르칼로이-4에 의해 허용되는 0.0070중량% 미만으로의 니켈과 같은 불순물을 제외한 철 0.18 내지 0.24중량%, 크롬 0.07 내지 0.13중량%, 산소 1000 내지 1600ppm, 주석 1.2 내지 1.7중량% 및 나머지 양의 지르코늄을 또한 갖는다.

미합중국 특허 제4,992,240호는 중량을 기준으로 하여 주석 0.4 내지 1.2%, 철 0.2 내지 0.4%, 크롬 0.1 내지 0.6%, 니오븀 0.5% 이하 및 나머지 양의 지르코늄을 함유하는 또 다른 지르코늄 합금을 기술하며, 여기서 주석, 철 및 크롬 중량비의 합은 0.9 내지 1.5%이다. 미합중국 특허 제4,992,240호의 제4도에 따라 산소는 약 1770 내지 1840ppm이다. 니오븀은 명백히 임의의 성분이며 규소는 보고되어 있지 않다. 원자력 산업에서의 최근 경향은 열효능을 증가시키기 위해 냉각제 온도를 보다 높이고 연료 이용성을 증가시키기 위해 연료 배출 연소를 보다 증가시키는 추세이다. 냉각제 온도가 높은 경우와 배출 연소가 높은 경우는 둘 다 지르코늄 합금의 반응기내 부식 및 수소 흡수를 증가시키는 경향이 있다. 높은 수준의 중성자 영향과 동시에 수소 흡수는 지르코늄 합금의 연성을 저하시킨다. 따라서, 더욱 요망되는 서비스 조건의 경우, 지르코늄 합금의 내식성 및 조사 후의 연성의 향상을 요한다.

따라서, 본 분야에서 계속 제기되는 문제는 조사 후의 연성이 뛰어나고 내식성이 우수하며 특히 가공 과정에 무관하고 합금의 수소 흡수가 감소되고 고체 용액 합금 강도가 높은 지르코늄 합금을 개발하는 것이다.

본 분야에서 계속 제기되는 다른 문제는 원자로에서 연료 어셈블리 구조 성분으로 사용되는 지르코늄 합금의 내식성 및 조사 후의 연성을 개선시키는 것이다.

추가로, 본 분야에서 계속 제기되는 문제는 합금 성분을 특정한 범위로 선택하여 내크리이프성이 뛰어나고 내식성이 뛰어나며 중성자 흡수 단면적이 작은 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

또한, 본 분야에서 계속 제기되는 또 다른 문제는 특정 합금 성분을 선택하여 합금의 수소 흡수를 감소시킨 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

[바람직한 양태의 설명]

따라서, 본 발명의 목적은 내크리이프성이 향상된 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 내식성이 향상된 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 중성자 흡수 단면적이 작은 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

본 발명의 추가의 목적은 수소 흡수가 감소된 지르코늄 합금을 제공하는 것이다.

지르코늄 합금의 내식성을 향상시키기 위하여, 통상의 지르칼로이-4에 허용되는 최소 수준인 1.2중량% 미만으로 주석 수준을 감소시킬 수 있지만, 이때 이의 내크리이프성이 동시에 저하된다. 열내크리이프성은 보강 성분, 예를 들면, 니오븀 또는 산소 뿐만 아니라 철, 크롬 및 니켈을 가하여 향상시킬 수 있다. 산소의 경우 열 중성자 흡수 단면적이 니오븀보다 더 작기 때문에 산소를 가하여 중성자 단면적을 작게 하는 것이 바람직하다.

니오븀 첨가에 비해 산소 첨가의 또 다른 이점은 산소를 첨가함에 따라 고온 강도가 보다 나아질 수 있다는 것이다. 니오븀 첨가는 $\alpha / (\alpha + \beta)$ 전이 온도를 저하시키지만, 산소 첨가는 전이 온도를 상승시킨다. 그 결과, (LOCA 계산으로 적용할 수 있는) 보다 나은 고온 강도가 산소 첨가시 기대된다.

조사되지 않는 지르코늄 합금의 강도를 증가시키기 위해 합금 성분으로서 산소의 사용은 공지된 방법이다. 그러나, 산소의 첨가는 지르코늄 합금의 가공성을 저하시키므로 시판되는 지르코늄 합금에서 산소 수준은 통상 약 1600ppm으로 제한한다. 조사한 지르코늄 합금의 기계적 특성에 대한 산소의 효과는 종래에는 합금 조성 최적화에서 고려되지 않았다. 따라서, 본 발명의 합금은 클래딩 내식성, 가공성, 수소 흡수 및 반응기내 내크리이프성을 최적으로 조화시킨 것에 기초한다.

더우기, 규소의 첨가는 본원 발명자들의 현재 계류중인 미합중국 특허원 제761,509호에 제안되어 있다[참조: ABB-010, C910440].

지르코늄 합금용 합금 성분을 선택하여, 특히 지르코늄 합금에 통상 사용되는 수준을 초과하는 수준으로 합금 성분으로서 산소를 가하여 내크리이프성이 뛰어나고 내식성이 뛰어나며 수소 흡수가 적고 중성자 흡수 단면적이 작은 본 발명에 따르는 향상된 합금을 얻는다.

본 발명은 부분적으로, 우수한 내식성을 얻기 위하여, 합금 조성을 가능한 한 상이한 함량의 합금 성분의 첨가가 시판되는 지르칼로이 합금에서 관찰되는 통상의 지르코늄-철-크롬 및 지르코늄-철-니켈 침전물과 달리 미세 구조의 신규한 상이 침전되지 않도록 선택한다는 이론에 기초한다. 특정 함량의 상이한 합금 성분을 선택한 이유는 이후 기술될 것이며 본 발명에 따르는 합금의 조성은 표 1에 나타내었다.

따라서, 본 발명의 합금은 주석을 0.4 내지 1.0중량%, 바람직하게는 0.5중량% 포함한다. 또한, 합금은 철 0.3 내지 0.6%, 바람직하게는 0.46중량%, 크롬 0.2 내지 0.4중량%, 바람직하게는 0.23중량%, 니켈 측정 가능한 양 내지 0.06중량%, 바람직하게는 0.03중량%, 규소 50 내지 200ppm, 바람직하게는 100ppm 및 산소 1200 내지 2500ppm, 바람직하게는 1800 내지 2200ppm을 포함한다.

[주석(Sn)]

지르칼로이-4에서 최저치인 1.2중량% 미만으로의 주석 함량을 감소시키면 이의 내식성이 향상된다⁽¹⁾. 그러나, 400℃의 지르코늄 합금에서 열크리이프에 미치는 주석 함량의 영향에 관한 기계적 특성 데이터의 흐름은 주석 함량이 감소됨에 따라 지르코늄 합금의 내크리이프성이 저하됨을 지시한다⁽²⁾. 주석 수준이 0.4 내지 1.0중량%인 선택된 범위의 주석은 본 발명의 합금에 우수한 내식성과 우수한 내크리이프성의 조화를 제공하는 것으로 기대된다. 또한, 뛰어난 내크리이프성 및 내식성은 이후 기술되는 보다 높은 함량의 철, 크롬, 니켈 및 산소에 의해 제공된다. 참조 문헌(1)에 나타난 결과는 주석 함량이 0.5중량%이고, 철이 0.46중량%으로 높은 수준이고, 규소가 100ppm이고, 철/크롬의 비가 2인 합금의 내식성이 뛰어나다는 것을 암시한다.

[철(Fe)]

360℃의 물에서 지르칼로이 -2 및 철 합금의 내식성은 철 함량에 따라 좌우된다⁽³⁾. 360℃의 물에서의 최상의 내식성은 철이 0.45%인 경우 관찰되기 때문에, 이러한 물에서의 우수한 내식성을 얻기 위하여, 본 발명의 신규한 합금의 경우 0.46중량%의 철 수준을 선택한다.

또한, 이러한 높은 수준의 철은 합금의 내크리이프성을 향상시킬 것이다.

[크롬(Cr)]

크롬은 주로 본 발명에 따르는 신규한 합금의 강도 및 내크리이프성을 향상시키기 위해 가한다. 0.3 내지 0.7중량%의 (철+크롬)은 이소베(Isobe) 및 마츠오(Matsuo)⁽⁴⁾의 최근 결과에 따라 내식성의 저하 없이 합금의 기계적 특성을 향상시키는데 유용하다. 따라서, 0.2 내지 0.4중량%, 바람직하게는 0.23%의 크롬이 신규한 합금에 선택된다. 따라서, 본 발명의 합금에 선택되는 (철+크롬) 함량은 이소베 및 마츠오에 의해 제시된 범위내이다.

[니켈(Ni)]

원자로 등급의 지르코늄 합금에서 허용되는 약 0.0070중량% 이상의 니켈의 확실한 존재를 나타내는 측정 가능한 양 내지 0.06중량%, 바람직하게는 0.03% 이하의 니켈 첨가는 본 발명에 따르는 신규한 합금의 고온 내식성을 향상시키기 위한 것이다. 니켈의 양은 합금의 수소 흡수의 증가 가능성을 피하기 위해 제한된다.

[규소(Si)]

50 내지 200ppm, 바람직하게는 100ppm의 규소는 합금의 수소 흡수를 감소시키고, 또한 합금의 가공 과정에 따르는 내식성의 변화를 저하시키기 위해 합금 성분으로 가해진다⁽¹⁾.

[산소(O)]

1200 내지 2500ppm, 바람직하게는 1800 내지 2200ppm의 산소는 고체 용액 보강 합금 성분 및 크리이프 보강제로서 가해진다. 산소의 최적 수준은 합금의 가공성에 의해 조정될 것이다.

따라서, 본 명세서에 기술된 신규한 합금의 발명은 이의 소정의 조성에 의해, 특히 시판되는 지르코늄 합금에 통상 사용되는 수준을 초과하는 합금 성분으로서의 산소를 가하여 뛰어난 내크리이프성, 뛰어난 내식성 및 작은 중성자 흡수 단면적을 달성한다. 높은 수준의 합금 성분은 일반적으로는 지르코늄 합금의 강도 및 내크리이프성을 향상시키지만 동시에 내식성을 저하시킨다. 최적 수준의 주석, 철, 크롬, 니켈, 규소 및 산소를 갖는 본 발명에 따르는 신규한 지르코늄 합금은 우세하게 존재하는 단일상 미세 구조의 결과로 기계적 특성 및 내식성의 조화가 우수한 것으로 생각된다.

추가로, 본 발명의 합금의 원자로 내 내크리이프성은 산소 첨가에 의해 향상된다. α -상 지르칼로이-2의 열 크리이프 속도는 산소 첨가에 의해 저하된다⁽⁵⁾. 산소 첨가는 산소 원자와 조사에 의해 유도된 결함 사이의 상호 작용에 기인하는 크리이프의 조사 성분의 추가 감소가 예기된다⁽⁶⁾. 지르코늄계 합금의 내식성에 대한 2500ppm의 산소 첨가 효과는 미미한 것으로 예측된다⁽⁶⁾.

최종적으로, 본 발명에 따르는 합금에 의해 증명된 수소 흡수율은 통상의 지르칼로이-4 및 본 발명의 조성에서 명시한 높은 함량의 산소를 갖지 않는 희석 지르코늄 합금에 비해 훨씬 더 낮다.

[실시예 1]

표 1에 나타난 통상의 조성의 합금을 장기간 오토클레이빙 시킨 견본의 수소 흡수율을 측정한다. 표 2에 나타난 견본을 360℃의 물 속에서 정적 오토클레이브에서 소정의 노출 시간 동안 오토클레이빙시킨다. 견

본은 시판되는 지르칼로이-4 합금이며, 견본 B는 본 발명에 따르는 합금에 명시된 높은 수준의 산소를 갖지 않는 희석 지르코늄 합금이다. 합금 C 및 D는 표 1에 나타난 본 발명의 합금에 포함되는 통상의 조성 범위 내의 합금 조성물이며, 여기서 견본 C는 산소를 1800ppm, 견본 D는 2200ppm 갖는다. 각각의 합금의 노출 시간은 일(day)로 나타내었고 중량의 측정은 mg/dm^2 로 나타내었다. (부식 반응에 기인하여 수반되는 측정된 수소 함량과 전체 수소를 기준으로 하는) 수소 흡수율은 통상의 지르칼로이-4 및 또한 높은 수준의 산소를 첨가하지 않은 희석 지르코늄 합금에 비해 훨씬 더 낮다. 수소 흡수 데이터는 표 2에 나타내었다. 1800 내지 2000ppm의 바람직한 수준으로의 산소 첨가는 제안된 합금의 수소 흡수를 감소시킨다는 것이 명백하다.

참조문헌

(1) Eucken C. M., Finden, P.T. Trapp - Pritsching, S. and Weidinger, H. 6., "Influence of Chemical Composition on uniform Corrosion of Zirconium Base Alloys in Autoclave Tests", Zirconium in the Nuclear Industry Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P Van Swam and C. M. Eucken, Eds.; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989, pp. 113-127.

(2) McInteer, W. A., Baty, D. L. and Stein, K. O., "The Influence of tin content on the Thermal creep of Zircaloy-4", Zirconium in the Nuclear Industry, Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, L.F.P. Van Swam and C. M. Eucken, Eds.; American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1989 pp. 621-640.

(3) Scott, D.B., "Notes on the Corrosion Behavior of Zircaloy-2 with various levels of iron content," Zirconium Highlights, WAPD-ZH-24, p. 11, (1960).

(4) Isobe, T. and Matsuo, Y., "Development of High Corrosion Resistance Zirconium-base Alloys", Zirconium in the Nuclear Industry, Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, C.M. Eucken and A.M. Garde, Eds., American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1991, pp. 346 -367.

(5) Burton, B., Donaldson, A.T., and Reynolds, G.L., "Interaction of Oxidation and Creep in Zircaloy-2", ASTM STP 681, 1979, pp. 561-585.

(6) Adamson, R.B., and Bell, W.L., "Effects of Neutron Irradiation and Oxygen Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Zircaloy", Microstructural and Mechanical Behavior of Materials, Vol. 1, 6. Haicheng and H. Jiawen, Editors; Engineering Materials Advisory Services, UK, 1985, pp. 237-246.

(7) Korobkov, I.I., "A Study of the Process of Oxidation of zirconium-Oxygen Alloys", Akademiia Nauk USSR, Izvestiia, Metally, May-June 1973, pp. 110-115.

[표 1]

바람직한 양태개질된 지르코늄 합금

	<u>범위</u>	<u>바람직한 범위</u>
주석, 중량%	0.4 내지 1.0%	0.5%
철, 중량%	0.3 내지 0.6%	0.46%
크롬, 중량%	0.2 내지 0.4%	0.23%
니켈, 중량%	원자로 등급의	0.03%
	지르칼로이-4에서	
	허용되는 적어도	
	0.0070중량%을	
	초과하는 측정	
	가능한 양 내지 0.06%	
규소, ppm	50 내지 200ppm	100ppm
산소, ppm	1200 내지 2500ppm	1800 내지 2200ppm

[표 2]

360℃의 정적 오토탈라이브에서 오토탈라이브시킨 지르코늄 합금 건분의

수소 함량 및 수소 흡수율

건 분	조 성	오토탈라이브 시험		수 소	
		노출(일)	중량(mg/dm ²)	함량(ppm)	흡수율(%)
A	지르칼로이-4	707	242	512	33.3
B	Sn 0.5%, Fe 0.33%, Cr 0.17%, Nb 0.02%	1599	301	544	33.7
C	Sn 0.45%, Fe 0.5%, Cr 0.25%, 산소 0.180%	320	54	71	21.5
D	Sn 0.50%, Fe 0.5%, Cr 0.25%, 산소 0.220%	320	54	58	17.5

(57) 청구의 범위

청구항 1

0.4 내지 1.0중량%의 주석, 0.3 내지 0.6중량%의 철, 0.2 내지 0.4중량%의 크롬, 0.0070 내지 0.06중량%의 니켈, 50 내지 200ppm의 규소, 1200 내지 2500ppm의 산소 및 도합 100%가 되도록 하는 잔여량의 지르코늄으로 이루어지는, 경수로 코어 구조 성분 및 연료 크래딩용 지르코늄 합금.

청구항 2

제1항에 있어서, 주석이 0.5중량%인 합금.

청구항 3

제1항에 있어서, 철이 0.46중량%인 합금.

청구항 4

제1항에 있어서, 크롬이 0.23중량%인 합금.

청구항 5

제1항에 있어서, 니켈이 0.03중량%인 합금.

청구항 6

제1항에 있어서, 규소가 100ppm인 합금.

청구항 7

제1항에 있어서, 산소가 1800 내지 2200ppm인 합금.