(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
G21C 3/07 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년02월09일
(11) 등록번호 10-0680886
(24) 등록일자 2007년02월02일

(21) 출원번호	10-2000-7010868	(65) 공개번호	10-2001-0042319
(22) 출원일자	2000년09월29일	(43) 공개일자	2001년05월25일
심사청구일자	2004년02월09일		
번역문 제출일자	2000년09월29일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1999/000737	(87) 국제공개번호	WO 1999/50854
국제출원일자	1999년03월30일	국제공개일자	1999년10월07일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 미국, 러시아, 남아프리카,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 98/03970 1998년03월31일 프랑스(FR)

(73) 특허권자
프라마톰 아엔페
프랑스 에프-92400 꾸르브브와 쁠라스 드 라 꾸쁠 1 뚜르 프라마톰

(72) 발명자
마르동쟝-뽈
프랑스에프-69300깔뤼이르뤼앙드레라사뉴27아

세느바쟝
프랑스에프-44250생브레벵레뻥아브뉘베르띠11

샤르께다니엘
프랑스에프-73400위진쎄덱스쌍트르드르쉐르쉬뒤진쎄쥐스

(74) 대리인 박장원

(56) 선행기술조사문헌
US4,049,431A EP552,098A
WO95 18874A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김용훈

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 핵 연료 집합체용 합금과 튜브 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 핵 연료봉 피복관용 또는 안내관용으로 설계된 튜브를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 튜브 제조 방법은, 첫 번째 성분으로서 철과 두 번째 성분으로서 크롬(Cr) 및 바나듐(V)으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 합계 0.03 내지 0.25 중량% 함유하고, 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀, 2000 ppm 미만의 주석(Sn), 500 내지 2000ppm의 산소, 100ppm 미만의 탄소, 5 내지 35ppm의 황(S) 및 50ppm 미만의 실리콘을 함유하는 지르코늄 합금으로 바(bar)를 형성하는 단계; 상기 바(bar)를 1000℃ 내지 1200℃의 온도에서 가열한 후 물속에 담금질하는 단계; 블랭크(blank)를 600℃ 내지 800℃의 온도로 가열한 후 압출하는 단계; 560℃ 내지 620℃의 온도에서 상기 블랭크를 중간 열처리하는 공정을 포함하는 냉간 압연을 적어도 세 패스 또는 네 패스 실시하는 단계; 및 불활성 가스 분위기 또는 진공 분위기하에서 560℃ 내지 620℃의 온도에서 최종 열처리를 실시하는 단계를 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

첫 번째 성분으로서 철과 두 번째 성분으로서 크롬(Cr) 및 바나듐(V)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 합계 0.03 내지 0.25 중량% 함유하되 Fe/(Cr+ V)의 비를 0.5. 내지 30의 범위로 유지하여 함유하고, 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀(Nb), 2000 ppm 미만의 주석(Sn), 500 내지 2000ppm의 산소(O), 100ppm 미만의 탄소(C), 5 내지 35ppm의 황(S) 및 50ppm 미만의 실리콘(Si)을 함유하는 것을 특징으로 하는 지르코늄(Zr) 합금.

청구항 2.

첫 번째 성분으로서 철과 두 번째 성분으로서 크롬(Cr) 및 바나듐(V)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 합계 0.03 내지 0.25 중량% 함유하고, 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀, 2000 ppm 미만의 주석(Sn), 500 내지 2000ppm의 산소, 100ppm 미만의 탄소, 5 내지 35ppm의 황(S) 및 50ppm 미만의 실리콘을 함유하는 지르코늄 합금으로 제조되고, 재결정상태에서는, 대부분의 철이 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 또는 $Zr(Nb, Fe,V)_2$의 금속간화합물 형태를 이루고 금속간화합물의 크기가 100 내지 200nm인 것을 특징으로 하는, 핵 연료 집합체의 안내관용 또는 핵 연료봉 피복관용의 튜브.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 산소 함량이 1000 내지 1600ppm 인 것을 특징으로 하는, 핵 연료 집합체의 안내관용 또는 핵 연료봉 피복관용의 튜브.

청구항 4.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

주석 함량이 300ppm 미만인 것을 특징으로 하는, 핵 연료 집합체의 안내관용 또는 핵 연료봉 피복관용의 튜브.

청구항 5.

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

주석의 함량이 300 내지 1500ppm인 것을 특징으로 하는, 핵 연료 집합체의 안내관용 또는 핵 연료봉 피복관용의 튜브.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

핵 연료봉 피복관의 전체 또는 외측부 또는 핵 연료 집합체의 안내관을 제조하는, 튜브 제조 방법에 있어서,

- 첫 번째 성분으로서 철과 두 번째 성분으로서 크롬(Cr) 및 바나듐(V)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 합계 0.03 내지 0.25 중량% 함유하되 Fe/(Cr+ V)의 비를 0.5. 내지 30의 범위로 유지하면서 함유하고, 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀, 2000 ppm 미만의 주석(Sn), 500 내지 2000ppm의 산소, 100ppm 미만의 탄소, 5 내지 35ppm의 황(S) 및 50ppm 미만의 실리콘을 함유하는 지르코늄 합금으로 바(bar)를 제작하는 단계,

- 1000℃와 1200℃ 사이에서 가열한 후 물에 바(bar)를 담금질하는 단계,

- 600℃와 800℃ 사이의 온도로 가열한 후 블랭크(blank)를 압출하는 단계,

- 튜브를 얻기 위해, 560℃와 620℃ 사이에서 상기 블랭크를 중간 열처리하는 공정을 포함하는 4 패스 이상의 냉간 압연을 실시하는 단계, 및

- 560℃와 620℃ 사이에서 최종 열처리하는 단계를 포함하고,

모든 열처리를 불활성 가스 또는 진공하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 튜브 제조 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 지르코늄 합금은 0.20 중량% 이하의 철을 함유하는 것을 특징으로 하는 튜브 제조 방법.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

제 7 항에 있어서,

Fe/(Cr+ V) 중량 비율이 0.5 이상이고 Fe+ Cr+ V의 함량이 0.03 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 튜브 제조 방법.

청구항 11.

제 7 항에 있어서,

산소 함량이 1000 내지 1600ppm인 것을 특징으로 하는 튜브 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 핵 연료봉 피복관의 전체 또는 외측 부분용, 또는 안내관(guide tube)용으로 사용하기 위한 지르코늄(Zr)기 합금으로 제조된 튜브뿐만 아니라 그러한 튜브 제조에 사용되는 합금에 관한 것이다. 높은 리튬(Li) 함량으로 인하여 부식의 위험 및/또는 끓어 오름의 위험이 특히 높은 경수로 및 특히 가압수로를 위해 설계된 연료봉용 피복관(sheathing tube)의 제조에 본 발명이 적용될 수 있다는 점이 중요하나, 그와 같은 용도에만 한정되어 적용되는 것은 아니다.

배경기술

50 내지 250ppm의 철(Fe), 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀(Nb), 1600ppm 미만의 산소(O), 200ppm 미만의 탄소(C) 및 120ppm 미만의 실리콘 (Si)을 함유하는 지르코늄(Zr) 합금의 잉곳을 사용하여, 높은 내식성 및 크립(creep)에 견디기 위한 만족스러운 능력을 가질 수 있는 튜브를 제조하는 방법이 프랑스 공개 특허 공보 FR A-2 729 000호 또는 유럽 특허 공보 EP 720 177에 이미 제안되었다. 이들 공보에 개시된 상기와 같은 합금은 주석(Sn)을 0% 함유하는 합금에 해당하는 것으로서, 내식성, 특히 리튬 함유 매체 내에서의 내식성이 상당히 낮다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 내식성이 우수한 튜브를 제조하는 방법 및 성분이 제조의 압연 공정에 악영향을 미치지 않는 합금을 제공하기 위한 것이다.

이러한 목적으로, 본 발명은, 불가피한 불순물 이외에도, 첫 번째 성분으로서 철과 두 번째 성분으로서 크롬(Cr) 및 바나듐(V)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 합계 0.03 내지 0.25 중량% 함유하고, 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀, 2000 ppm 미만의 주석(Sn), 500 내지 2000ppm의 산소, 100ppm 미만의 탄소, 5 내지 35ppm의 황(S) 및 50ppm 미만의 실리콘을 함유하며, 첫 번째 성분으로서의 철과 두 번째 성분으로서의 크롬 또는 바나듐 사이의 중량 비율이 0.5와 30 사이의 범위인 지르코늄 합금을 제안한다.

만약 철, 크롬, 바나듐 및 주석의 함량이 낮다면, 상기 형태의 합금은 또한 핵 연료 집합체용 그릴(grill) 판 제조에 사용될 수 있다.

또한 본 발명은, 첫 번째 성분으로서 철과 두 번째 성분으로서 크롬(Cr) 및 바나듐(V)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 합계 0.03 내지 0.25 중량% 함유하고, 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀, 2000 ppm 미만의 주석(Sn), 500 내지 2000ppm의 산소, 100ppm 미만의 탄소, 5 내지 35ppm의 황(S) 및 50ppm 미만의 실리콘을 함유하는 합금으로 제조된 연료 집합체의 안내관용 또는 핵 연료봉 피복 관용의 튜브를 제안하며, 재결정상태에서는 합금 내의 대부분의 철은 Zr$(Nb,Fe,Cr)_2$ 또는 Zr$(Nb, Fe,V)_2$의 형태를 이룬다.

또한 본 발명은,

- 불가피한 불순물 이외에도, 첫 번째 성분으로서 철과 두 번째 성분으로서 크롬(Cr) 및 바나듐(V)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 합계 0.03 내지 0.25 중량% 함유하고, 0.8 내지 1.3 중량%의 니오븀, 2000 ppm 미만의 주석(Sn), 500 내지 2000ppm의 산소, 100ppm 미만의 탄소, 5 내지 35ppm의 황(S), 및 50ppm 미만의 실리콘을 함유하며, 상기 첫 번째 성분으로서의 철 함량과 두 번째 성분으로서의 크롬 또는 바나듐 함량의 중량 비율이 0.5와 30 사이의 범위인 지르코늄 합금의 바(bar)를 형성하는 단계,

- 1000℃와 1200℃ 사이에서 가열한 후 물에 바를 담금질하는 단계,

- 600℃와 800℃ 사이의 온도로 가열한 후 블랭크(blank)를 압출하는 단계,

- 튜브를 얻기 위해, 560℃ 내지 620℃의 온도 범위에서 상기 블랭크를 중간 열처리하는 공정을 포함하는 냉간 압연을 4 패스 이상 실시하는 단계, 및

- 560℃ 내지 620℃의 온도 범위에서 최종 열처리하는 단계를 포함하고,
모든 열처리를 불활성 가스 또는 진공하에서 실시하는 제조 방법을 제안한다.

최종 열처리에 의해 튜브는 재결정 상태로 되며, 상(phase)의 특징이 변화하지는 않는다.

특히 1000 내지 1600 ppm의 산소 함량 범위가 유리하다. 이 산소 함량 범위는 주조전 계획적이고 제어된 지르코늄의 첨가에 의해 조절된다.

종종 바나듐을 첨가하지 않은 합금이 사용된다. 그러나, 바나듐은 높은 Fe/Cr 중량 비율의 Cr의 일부 또는 전부를 대체할 수 있다.

대략적으로 1%의 Nb을 함유하는 합금에서, 75ppm을 초과한 함량의 철 및 5ppm을 초과하는 함량의 크롬 및/또는 바나듐의 존재는 $Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 또는 $Zr(Nb, Fe,V)_2$의 형태의 금속간 화합물을 가진 0.20% 이하의 철 함량을 생성한다. 크롬은, 5ppm 초과의 양으로 합금내에 함유된다면, 항상 그러한 화합물을 형성하기 위해 존재한다. 금속간 화합물의 존재는 β상 니오븀 석출물을 감소시키고 또한 고용체 내의 니오븀 함량을 감소시킨다.

라베스(Laves)상을 구성하는 상기 금속간 화합물은 크기가 100 내지 200 나노미터(nm)인 매우 미세한 형태로 석출한다. 상기 금속간화합물은, β상 니오븀의 석출물을 치환하고, 반응로 내의 일반적인 온도인 400℃의 온도에서 균일한 내식성에 영향을 크게 미치지 않으면서 리튬 함유 매체에서의 저항성을 상당히 개선한다.

비록 Fe+(Cr 및/또는 V)의 높은 함량이 리튬 함유 매체에서의 내식성에 있어서 유리하더라도, Fe+(Cr 및/또는 V)의 합계가 2500ppm(즉, 0.25 중량%)를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 그 이유는, 라베스상과 더불어, $(Zr, Nb)_4Fe_2$ 형태의 석출물은 형성되고, 직경이 1μm에 이를 수 있는 상기 석출물은 압연성의 관점에서 악영향을 미치기 때문이다.

Fe+(Cr 및/또는 V)의 최대 함량이 0.20%인 경우에, 리튬 함유 매체 내에서의 부식과 압연성이 서로 절충되는 최적의 조건이 된다.

$Zr(Nb,Fe,Cr)_2$ 형태의 금속간화합물 내의 크롬의 존재는, 약 30까지의 Fe/Cr 중량 비율의 범위에서 크롬 함량 증가에 따라 크롬이 금속간 화합물 내에서 단순히 철로 대체되기 때문에, 상기 범위까지 400℃에서의 부식에 대한 어떠한 뚜렷한 영향도 미치지 않는다. Fe 함량은, $(Zr, Nb)_4Fe_2$상 내에 Fe가 과잉되는 것을 방지하기 위해서 0.20%로 제한된다. 400℃에서의 향상된 내식성은, 만약 Fe/(Cr+V) 중량 비율이 0.5를 초과하고 Fe+Cr+V이 0.03% 이상이면 얻어진다.

실시예

아래의 표 1은, 여러 철 함량에 대하여, 1% 니오븀을 함유한 지르코늄 합금의 샘플의 부식 거동에 철 함량이 미치는 영향을 나타낸다.

[표 1]

Fe ppm	중량 증가(mg/dm^2)	
	70ppm Li의 리튬 함유 물	스팀(steam) 상
	360℃ -28일 (예비 피막처리 실시)	400℃ - 262일
120	2070	240
1480	1670	250
2920	315	240
4300	25	270

C, Si, S, O_2 및 Sn의 함량은 모든 샘플에서 거의 비슷하였고 전술한 바 있는 최대값 미만이었으며, 주석의 함량은 300ppm 미만이었다.

예비 피막처리는 부식 시험의 민감도를 높이고 반응을 가속화하기 위한 작업이고, 이 작업에 의해 첨가제가 부식에 미치는 효과를 보다 신속히 결정할 수 있다.

상기 샘플은 전술한 바 있는 작업, 즉 620℃의 온도를 초과하지 않은 작업에 상응하는 열-야금학적 작업에 의해 제조되었다.

표 2는, 석출물에서의 Fe/Cr 중량 비율의 효과를 나타내며, 400℃의 온도에서 200일 동안 스팀에서 유지한 후의 합금 샘플의 중량 증가를 나타낸다. Fe/Cr의 변화로 인한 중량 변화가 비교적 낮다는 점은 주목할 만하다.

[표 2]

석출물내 Fe/Cr	중량 증가 mg/dm^2
0.5	100
1	110
2	120
5	110
30	100

보충 실험들에 의하면, 크롬이 바나듐으로 대체될 경우에 유사한 결과들이 얻어졌다. 크롬 또는 바나듐 함량은, 야금학적 처리 및 특히 압연시 어떠한 어려움을 일으키지 않도록 충분히 낮게 선택된다.

현재, 가압수로내 물에 리튬 함량은 수 ppm 이하이다. 이 경우에, 주석 함량을 300ppm 미만으로 유지하는 것이 바람직하다. 더 높은 함량은, 약 415℃에서 수증기내 균일 부식에 대한 저항성에 관하여 약간 불리한 효과를 가진다(여기에서 500℃의 스팀에서의 노듈형 부식(nodular corrosion)에 대한 영향은 무시할 수 있음).

한편, 300 내지 2000ppm 특히 1000 내지 1500ppm의 주석 첨가량은, 반응로를 작동시키기 위해 현재 사용되는 리튬 함량의 수준을 가진 수용성 매체 내에서의 부식을 상당히 감소시킨다. 주석 함량이 1500ppm을 초과하면, 주석 함량 증가에 따른 리튬 함유 매체내에서의 저항성 개선의 정도가 미약하므로, 주석 함량이 1500 ppm을 초과하지 않는 것이 바람직하다.

전술한 효과는 아래 표 3에 설명되었다.

[표 3]

오토클라브(autoclave)내 부식

주석 함량 (%)	중량 증가(mg/dm^2)		
	스팀 (500℃에서 1일)	스팀 (415℃에서 105일)	70ppm 리튬 함유 물 내에서의 중량 증가 (스팀에서 예비 열처리 실시, 360℃에서 28일 후)
0.00	37	135	2560
0.05	43	141	2270
0.10	43	155	1200
0.15	42	165	580
0.25	44	173	280

주석의 효과를 확인하기 위한 목적으로, 1% Nb 함량과 불순물로서의 철, 크롬 및 바나듐을 함유하는 합금을 사용하여, 표 3에 나타낸 실험을 실시하였다. 이 실험에 의하면, 스팀내 부식에 있어서는 허용 불가 수준의 열화가 발생하지는 않았으며, 리튬 함유 매체내의 부식에 있어서는 기대하지 않았던 바람직한 효과가 나타났다.

C, Si, S, O_2 및 Sn의 함량은 실질적으로 모든 샘플에 대해 거의 비슷하고 전술한 최대값들 미만이다.