(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0042203
(43) 공개일자 2015년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 38/18 (2006.01) *B22D 23/00* (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01) *C22C 33/00* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 38/18 (2013.01)
B22D 23/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7003590
(22) 출원일자(국제) 2013년07월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년02월10일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2013/006810
(87) 국제공개번호 WO 2014/021600
국제공개일자 2014년02월06일
(30) 우선권주장
1020120083303 2012년07월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
단국대학교 천안캠퍼스 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 단대로 119, 단국대학교천안캠퍼스내(안서동)
한국생산기술연구원
충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최용
충청남도 천안시 동남구 목천읍 신계1길 41, 102동 712호 (동우아파트)
문병문
서울특별시 구로구 신도림로 78, 동아3차아파트 308동 603호
손동성
울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-26, 제일풍경채아파트 105동 606호
(74) 대리인
특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **중성자 흡수소재 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하는 강(Steel)으로, 상기 강의 미세조직은 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하고, 당량지수(PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N) 값이 30 이상을 만족하는, 중성자 흡수소재 및 그의 제조방법이 제공된다.

본 발명에 따른 중성자 흡수 소재는 강도, 내식성, 기계적 가공성이 우수하다.

(52) CPC특허분류
C21D 6/00 (2013.01)
C22C 33/00 (2013.01)
C22C 38/005 (2013.01)
C22C 38/32 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하는 강(Steel)으로,

상기 강의 미세조직은 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하고,

하기와 같이 정의되는 당량지수(PREN) 값이 30 이상을 만족하는, 중성자 흡수소재.

PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N

(여기서, Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 중성자 흡수소재는 중량%로, 바나듐(V): 탄소(C)함량의 10배 이하 및 니오브(Nb): 탄소(C)함량의 10배 이하 중 1종 이상을 추가로 포함하는, 중성자 흡수소재.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 중성자 흡수소재의 미세조직 상에 가도륨(Gd), 산화가도륨(Gd_2O_3),붕소(B) 및 붕소화합물이 존재하는, 중성자 흡수소재.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 중성자 흡수소재의 미세조직 상에 붕화가도륨이 100nm이하(0nm 제외)의 크기로 존재하는, 중성자 흡수소재.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 니오브(Nb)와 탄소(C)의 원자비가 1:0.8 내지 1:1.2인 것인, 중성자 흡수소재.

청구항 6

중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하며, 하기와 같이 정의되는 당량지수(PREN) 값이 30 이상을 만족하는 강(Steel)을 주조하는 단계; 및

페라이트 분해온도를 중심으로 용체화 처리하여 급냉시키는 2단 응고 열처리하여 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하는 미세조직을 만드는 단계를 포함하는, 중성자 흡수소재의 제조방법.

PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N

(여기서, Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다.)

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 강은 중량%로, 바나듐(V): 탄소(C)함량의 10배 이하 및 니오브(Nb): 탄소(C)함량의 10배 이하 중 1종 이상을 추가로 포함하는 것인, 중성자 흡수소재의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 강에 포함된 니오브(Nb)와 탄소(C)의 원자비가 1:0.8 내지 1:1.2인 것인, 중성자 흡수소재의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 강을 주조하는 단계에서 상기 크롬(Cr), 상기 몰리브덴(Mo) 및 상기 바나듐(V)은 산화물 형태 또는 순금속 형태로 용해 중에 첨가되는 것인, 중성자 흡수소재의 제조방법.

청구항 10

중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하며, 하기와 같이 정의되는 당량지수(PREN) 값이 30 이상을 만족하는 혼합합금분말을 100~600MPa의 압력으로 가압하여 성형하는 단계; 및

환원 또는 불활성 분위기에서 소결하여 판재로 성형하여 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하는 미세조직을 만드는 단계를 포함하는, 중성자 흡수소재의 제조방법.

PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N

(여기서, Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다.)

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 강은 중량%로, 바나듐(V): 탄소(C)함량의 10배 이하 및 니오브(Nb): 탄소(C)함량의 10배 이하 중 1종 이상을 추가로 포함하는 것인, 중성자 흡수소재의 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 가도륨(Gd)과 상기 붕소(B)는 가도륨(Gd)과 붕소(B)를 불활성 분위기에서 가열하여 연소합성된 다공성 붕화가도륨의 분말 형태로 상기 혼합합금분말에 포함되는 것인, 중성자 흡수소재의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 중성자 흡수 소재 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 중성자 흡수 능력이 뛰어난 가도륨(Gd)과 붕소(B)를 함유한 강도와 내식성이 우수한 중성자 흡수 소재 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 중성자 흡수 소재에 관한 종래기술로는 중성자조사에 대한 내취성이 우수한 오스테나이트강 및 이 강으로 구성된 부재에 관한 한국 등록특허 제10-0147082호, 중성자 흡수성능을 구비한 알루미늄 복합재 및 그 제조방법에 관한 한국 등록특허 제10-414958호, 중성자 흡수 복합재료 및 이의 제조방법에 관한 한국 등록특허 제10-329471호, 붕소함유 알루미늄 재료에 의한 중성자 흡수방법에 관한 한국 공개특허 제10-2007-024535호 등이 있다.

[0003] 상기 종래기술들에서와 같이, 상용 중성자 흡수 소재로는 크게 알루미늄 합금계와 스테인리스강(stainless steel)계로 분류되어 개발되고 있으며, 알루미늄합금-탄화붕소(Al alloy-B_4C),알루미늄-탄화붕소 써멧(Al-B Carbide Cermets), 붕소-알루미늄 합금, 알루미늄-탄화붕소 복합재료, 보론강(boron-steels), Ni-Cr-Mo-Gd 합

금 등과 같이 다양한 소재가 개발되어 있다.

[0004] 상용 알루미늄 합금계에 탄화붕소(Al alloy-B_4C)를 함유한 써멧(Cermet)이나 복합재료는 경량이면서도 제조방법이 용이하다는 장점이 있지만, 소재의 특성상 알루미늄의 융점이 낮고, 용접 부위가 취약하며, 알루미늄-탄화붕소 계면의 내식성이 취약하다는 단점이 있다.

[0005] 한편, 상용 스테인리스강은 페라이트계, 마르텐사이트계, 및 오스테나이트계로 구성된다. 페라이트계와 마르텐사이트계는 오스테나이트계보다 강도, 내식성, 용접성이 낮다는 문제점이 있으므로, 오스테나이트계 스테인리스강에 중성자 흡수 능력이 우수한 물질을 첨가하여 중성자 흡수체 소재를 개발하려는 연구가 진행 중이다.

[0006] 그 일례로써, 붕소(B)를 함유하는 오스테나이트 단상조직은 알루미늄 합금-탄화붕소 복합재료와 비교하여 강도, 내식성, 용접성이 우수하지만 철(Fe)에 대한 붕소의 융해도가 낮고 소성 중에 입계 편석(grain boundary segregation)에 의한 균열발생으로 제조공정상 어려움이 있다. 즉, 일반 용해 주조 공정으로는 약 300ppm 이상에서는 소성가공 중에 입계 편석으로 인하여 균열이 발생하는 문제점이 있다. 특히 붕소(B)는 중성자와 반응하여 헬륨 기체를 만들기 때문에 장기적으로 사용되는 중성자 흡수소재에서는 가도륨(Gd)에 비해 불리하다. 한편, 가도륨(Gd)은 붕소(B)에 비해 가격 측면에서는 비싸다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 중성자 흡수 능력이 우수한 가도륨(Gd)과 붕소(B)를 함께 사용하여 중성자 흡수 능력을 가지면서도, 강도와 내식성이 우수한 중성자 흡수 소재 및 그의 제조방법을 제시하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 측면은 중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하는 강(Steel)으로, 상기 강의 미세조직은 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하고, 당량지수(PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N) 값이 30 이상을 만족하는, 중성자 흡수소재를 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은, 중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하며, 당량지수(PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N) 값이 30 이상을 만족하는 강(Steel)을 주조하는 단계; 및 페라이트 분해온도를 중심으로 용체화 처리하여 급냉시키는 2단 응고 열처리하여 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하는 미세조직을 만드는 단계를 포함하는, 중성자 흡수소재의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면은, 중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하며, 당량지수(PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N) 값이 30 이상을 만족하는 혼합합금분말을 100~600MPa의 압력으로 가압하여 성형하는 단계; 및 환원 또는 불활성 분위기에서 소결하여 판재로 성형하여 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하는 미세조직을 만드는 단계를 포함하는, 중성자 흡수소재의 제조방법을 제공한다.

[0012] 단, 상기 당량지수를 나타내는 식에서, Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 고강도와 고내식성을 가진 중성자 흡수 소재를 제공할 수 있고, 용해 주조법으로 제조시 용체화 처리하여 급냉시키는 2단 응고 열처리에 의하여 입계 편석을 억제함으로써 붕소가 과포화된 모상과 나노크기의 붕소화합물의 미세조직, 또는 가도륨이 과포화된 모상과 나노크기의 가도륨화합물의 미세조직을 가짐으로써 기계가공성이 향상된 중성자 흡수소재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 EPMA로 면분석 (area mapping)한 가압소결로 준비된 2.5%Gd 함유 SUS 잉곳(ingot)의 Gd 성분 분포를 나타낸 분석도이다. 도 1(a)는 SEM 이미지이고, 도 1(b)는 Gd의 위치가 점(spot)으로 나타난 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 EPMA로 분석한 진공 자기 부력 용해 방식으로 준비된 2.5% Gd 함유 SUS의 성분 분석을 나타낸 분석도이다. 도 2(a)는 SEM 이미지이고, 도 2(b)는 Gd의 위치가 점(spot)으로 나타난 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, Gd-듀플렉스 스테인리스강의 SEM 이미지(a), 그리고 EDX로 면분석(area mapping)한 Cr (b), Ni(c), Gd(d)의 분포도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른, Gd 석출물의 SEM 이미지(a) 및 석출물의 EDX 스펙트럼(b)이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 용체화 열처리 조건을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 열간압연 후의 중성자 흡수소재의 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 중성자 흡수소재의 미세조직 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[0016] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형 예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0017] 또한, 본 명세서에서 사용되는 원소의 함량을 나타내는 단위인 %는 특별히 언급하지 않은 경우에는 중량%임에 유의할 필요가 있다.

[0018] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 중성자 흡수소재 및 그의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0019] 일반적으로 가도륨(Gd)과 붕소(B)는 중성자 흡수 능력이 우수하여 알루미늄이나 스테인리스강에 첨가되어 중성자 흡수체 또는 차폐재로 이용할 수 있다. 그러나, 중성자 흡수체 또는 차폐재로 사용되는 강의 조성과 상기 강의 미세조직을 적절히 조절하지 못하면 용도에 적합한 내식성과 강도를 확보하기 어렵다.

[0020] 본 발명자들은 상기와 같은 과제를 해결하기 위해서 가도륨과 붕소의 양을 적절히 첨가하여 이들 원소가 제공하는 중성자 흡수능력을 유지함과 동시에 고가의 가도륨의 사용량을 줄이고, 듀플렉스 스테인리스강을 중성자 흡수 소재로 활용하여 적절한 내식성과 강도를 확보하는 방안을 고안하기에 이르렀다.

[0021] 이에 본 발명의 중성자 소재는 중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함하며, 당량지수(PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N) 값이 30 이상을 만족하는 강(Steel)으로 이루어질 수 있다. 단, 여기서 상기 수식의 Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다.

[0022] 상기 각 성분의 수치 한정 이유 및 이들 성분을 첨가하는 이유를 설명하면 다음과 같다.

[0023] **가도륨(Gd): 0.1~2.5%**

[0024] 가도륨(Gd)은 0.1% 미만으로 첨가시 중성자 흡수능 측면에서 효과를 충분히 얻기 어렵다 또한 2.5% 초과에서는 고온의 액체용탕상태에서 대기와 용탕간의 산화성이 커서 용탕의 유동성을 크게 떨어뜨리며 특히 철(Fe)과 함께 금속간 화합물을 형성하여 가공성형성을 크게 저하시키므로 상기 범위로 제한할 수 있다.

[0025] **붕소(B): 0.3~0.8%**

[0026] 붕소는 0.3% 미만으로 첨가시 중성자 흡수능을 현저히 발현하기 어렵고 0.8% 초과에서는 재료의 취성을 유발하여 합금의 고체상태에서 성형가공을 어렵게 만들므로 상기 범위로 제한할 수 있다.

[0027] **몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함)**

[0028] 몰리브덴(Mo)은 가혹한 부식환경에서 합금표면안정성 즉, 내식특성을 향상시키는 것으로 넣으면 좋으나 비교적 가혹하지 않은 일반적인 환경에서는 넣지 않아도 무방하다. 한편 4.0% 초과하여 함유되면 2상(듀플렉스) 합금에서 매우 취약한 시그마(σ)상을 형성하므로 역효과를 나타낸다. 따라서, 4.0%이하(0% 포함)로 첨가하는 것이 좋다.

[0029] **텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함)**

[0030] 텅스텐(W)은 내식성에 긍정적 영향을 주는 고가의 합금원소이면서 다량 첨가하면 금속간 화합물의 생성을 촉진시킬 수 있으므로 상안정성, 기계적 성질 및 내식성의 측면에서 텅스텐 함량을 6.5%이하(0% 포함)로 첨가한다.

[0031] **질소(N): 0.4%이하(0% 포함)**

[0032] 질소는 공식에 대한 저항성을 향상시키는 유용한 원소이며, 그 효과는 크롬의 약 30배 이상이다. 강력한 오스테나이트 안정화 원소로서 내식성의 측면에서 가장 중요한 원소 중 하나이다. 몰리브덴과 동시에 존재하면 상승효과에 의하여 내식성을 크게 향상시킨다. 입계 부식 저항성의 향상을 목적으로 탄소 함량을 낮출 때 질소를 첨가하여 기계적 성질의 보상을 얻을 수 있으며, 크롬 탄화물의 생성을 억제하고 연신율의 감소 없이 인장강도 및 항복강도를 높인다. 탄소, 크롬, 니켈, 몰리브덴 및 텅스텐 등과의 균형과 오스테나이트-페라이트 상비율을 고려하여 첨가하여야 하며, 내식성을 향상시키는 원소이지만 고용도의 한계로 인하여 무한정 첨가할 수 없으므로 0.4%이하(0% 포함)가 바람직하며, 0.4% 초과하여 다량 첨가시 재료의 취성과 제조과정 중 가스결함을 유발할 수 있다. 따라서, 그 함량을 0.4%이하(0% 포함)로 제어하는 것이 바람직하다.

[0033] **크롬(Cr): 16~34%**

[0034] 스테인리스강의 내식성 유지에 가장 중요하고 기본이 되는 원소이다. 최소한의 내식성을 위해서는 12% 이상이 필요하나, 본 발명의 합금에서는 오스테나이트-페라이트 2상 조직을 얻어야 하기 때문에 오스테나이트/페라이트의 상비율을 고려하여 16% 이상의 크롬을 함유하여야 한다. 또한, 크롬은 내식성을 향상시키기 위한 원소로서 많이 함유할수록 내식성이 강해지는 효과가 있으나, 질소, 몰리브덴, 텅스텐 등의 균형에 따른 듀플렉스 스테인리스강을 제조하기 위해 바람직하게는 34%이하인 것이 좋다.

[0035] **탄소(C): 0.1%이하(0% 포함)**

[0036] 탄소는 합금의 용해주조시에 용탕의 유동성을 좋게 하지만 내식성에 매우 나쁜 영향을 미치므로 가능한 적게 함유되는 것이 바람직하다. 바람직하게는 0.05% 이하로 함유하는 것이 좋으나 0.1% 초과하면 내식성을 극도로 악화시킬 수 있다.

[0037] **철(Fe)**

[0038] 철(Fe)은 스테인리스강에 함유된 성분 중 가장 많은 부분을 차지하는 것으로서 잔부를 구성할 수 있다. 다만, 통상의 제조과정에서는 원료 또는 주위 환경으로부터 의도되지 않는 불순물들이 불가피하게 혼입될 수 있으므로, 이를 배제할 수는 없다. 이들 불순물들은 통상의 제조과정의 기술자라면 누구라도 알 수 있는 것이기 때문에 그 모든 내용을 특별히 본 명세서에서 언급하지는 않는다.

[0039] **당량지수(PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N) 값이 30 이상**

[0040] 여기서, Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다. 당량지수 값이 30 미만에서는 충분한 내식성이 확보될 수 없고, 당량지수 값이 높을수록 내식성이 높아지므로 특별히 상한을 설정하지는 않는다.

[0041] 본 발명의 중성자 흡수소재는 상기 성분에 더하여 중량%로, 바나듐(V): 탄소(C)함량의 10배 이하 및 니오브(Nb): 탄소(C)함량의 10배 이하 중 1종 이상을 추가적으로 포함할 수 있다.

[0042] **바나듐(V): 탄소(C)함량의 10배 이하, 니오브(Nb): 탄소(C)함량의 10배 이하**

[0043] 바나듐과 니오브는 열처리와 고온 상안정을 위하여 0.1~0.5%를 포함하는 것이 통상적이다. 그러나 합금에서 내식성에 큰 영향을 미치는 탄소와 반응하여 탄화물을 형성함으로써 탄소의 악영향을 억제하는 영향을 나타내므

로 각각 탄소 함량의 10배 이하로 첨가한다. 그러나 그보다 많이 첨가되면 취약한 탄화물의 양이 많아지고 과다한 탄화물 정출로 내식성을 오히려 떨어뜨릴 우려가 있다. 탄소가 0.03%이하로 낮게 들어가 있을 경우에는 첨가하지 않는 것이 오히려 좋다.

[0044] 상기에 언급한 성분들 이외에도 니켈(Ni): 0.4~8.0%, 규소(Si): 0.8%이하(0% 제외), 망간(Mn): 1.2%이하(0% 제외), 인(P): 0.08%이하(0% 포함), 황(S): 0.08%이하(0% 포함)를 더 포함할 수도 있다.

[0045] **니켈(Ni): 0.4~8.0%**

[0046] 니켈은 오스테나이트 안정화 원소로서 내식성의 측면에서 전면부식 저항성을 증가시키는 유용한 원소이므로 적어도 0.4% 이상을 함유할 필요가 있다. 상비율과의 관계 및 고가의 재료임을 고려하여 8.0% 이하로 제한된다.

[0047] **규소(Si): 0.8%이하(0% 제외)**

[0048] 규소는 페라이트 조직을 안정화시키는 원소로서 용해 정련시 탈산 효과가 있고 내산성을 증가시키고 주물품 제조시 용강 유동성을 증가시켜 표면결함을 줄이는 원소이나 3%를 초과하면 취성이 강한 금속간 상들의 석출 속도를 증가시킬 수 있으며, 강의 인성과 연성이 저하된다. 내식성의 측면에서는 0.8% 이하가 바람직하다.

[0049] **망간(Mn): 1.2%이하(0% 제외)**

[0050] 망간은 값비싼 니켈을 대체할 수 있는 오스테나이트 안정화 원소이며, 질소의 고용도를 증가시키며, 고온 변형 저항성을 낮추는 원소이다. 질소 함량을 증가시켜 내식성을 향상시키고자 할 때 적정한 양의 망간은 필수적인 원소이다. 다량 첨가시 내식성이 저하되며, 취성이 강한 금속간 상들의 생성을 조장하기 때문에 그 상한값을 1.2% 이하로 제한한다.

[0051] **인(P): 0.08%이하(0% 포함)**

[0052] 인(P)은 합금의 제조를 위해서 인위적으로 첨가되는 것은 아니나, 합금이 공업적으로 제조되는 가운데 원료로 쓰이는 철 및 합금철, 각종 비철금속 원소에 자연상태로 미량 존재하는 것으로 강 중에 불가피하게 함유되는데, 인은 재료의 취성을 유발하고 내식성을 떨어뜨리는 원소이므로 최대허용치를 0.08%로 제어한다. 한편 인은 함유되지 않을수록 좋으므로 하한은 설정하지 않는다.

[0053] **황(S): 0.08%이하(0% 포함)**

[0054] 황은 합금의 제조를 위해서 인위적으로 첨가되는 것은 아니나, 합금이 공업적으로 제조되는 가운데 원료로 쓰이는 철 및 합금철, 각종 비철금속 원소에 자연상태로 미량 존재하는 것으로 강 중에 불가피하게 함유되는데, 황은 응고과정시 균열을 발생시키거나 제품 완성 후 연성을 저하시켜 재료 취성의 원인이 되므로 최대허용치를 0.08%로 제어한다. 한편 황은 함유되지 않을수록 좋으므로 하한은 설정하지 않는다.

[0055] 상기와 같은 조성을 가지는 강의 미세조직은 오스테나이트와 페라이트의 2상이 혼재하며, 본 발명은 이러한 2상 조직을 가지는 듀플렉스 스테인리스강을 대상으로 할 수 있다. 듀플렉스 스테인리스강은 우수한 가공성을 제공하는 오스테나이트(γ)상과 우수한 내식성을 제공하는 페라이트(α) 상이 미세하게 결합하여 강도가 오스테나이트계 스테인리스강보다 최소 1.7배 이상 높을 뿐만 아니라, 공식(Pitting)과 응력부식균열 저항성이 매우 우수하다.

[0056] 또한, 상기 중성자 흡수소재의 미세조직 상에 가도륨(Gd), 산화가도륨(Gd_2O_3),붕소(B)와 붕소화합물 (예: FeB, FeB_2, CrB, CrB_2)이 미세하게 석출되어 존재하거나, 붕화가도륨(예; Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})이 나노크기(100nm이하(0nm 제외))로 존재하여 복합 조직을 이룰 수 있다.

[0057] 오스테나이트-페라이트 2상의 미세조직 상에 존재하는 상기와 같은 물질들은 중성자 흡수소재에 있어서 강도를 강화하고 동시에 중성자 흡수 능력을 강화하는 효과를 발생시킬 수 있다.

[0058] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 EPMA로 분석한 가압소결로 준비된 2.5%Gd 함유 SUS(Steel Use Stainless) 잉곳(ingot)의 성분 분석을 나타낸 분석도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 EPMA로 분석한 진공 자기부력 용해 방식으로 준비된 2.5% Gd 함유 SUS의 성분 분석을 나타낸 분석도이다. 도 1(a) 및 도 2(a)는 BSE 이미지, 도 1(b) 및 도2(b)는 Gd 분포를 나타낸 것이다.

[0059] 잉곳 상부와 하부에 과포화된 Gd 화합물이 비교적 균질하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0060] 도 3는 Gd-듀플렉스 스테인리스강의 EDX로 면분석(area mapping)한 결과이다. Cr, Ni, Gd이 모상에 전체적으로

균일하게 분포되어 있다. 도 4는 석출물의 성분을 EDX로 분석한 결과이다. 과포화된 Gd은 산화가도륨(Gd_2O_3)와 같은 석출물로서 결정립내와 결정립계에 존재한다.

[0061] 이하에서는, 상술한 본 발명의 중성자 흡수소재를 제조하는 방법을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명하기 위한 예일 뿐, 본 발명의 권리범위를 제한하지는 않는다.

[0062] **발명의 실시를 위한 형태**

[0063] **[실시예]**

[0064] **1. 용해주조법에 의한 중성자 흡수소재의 제조**

[0065] 원료 소재는 하기 표 1과 같은 조성을 가지는 순철, 순금속, 합금철을 이용하여 불활성 분위기의 용해로에서 용해 제조한다. (합금의 표준 조성범위)

표 1

[0066]

원소	중량%	원소	중량%	원소	중량%
Gd	0.1~2.5	P	0.08이하(0 포함)	W	6.5이하(0 포함)
B	0.3~0.8	S	0.08이하(0 포함)	N	0.4이하(0 포함)
C	0.1이하(0 포함)	Ni	0.4~8.0	V	C*10 이하
Si	0.8이하(0 제외)	Cr	16~34	Nb	C*10 이하
Mn	1.2이하(0 제외)	Mo	0.4이하(0 포함)	Fe	잔부

[0067] 용해주조법에 의하는 경우 중성자 흡수소재를 구성하는 강(Steel)은 중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함할 수 있다.

[0068] 또한, 열처리와 고온 상안정을 위하여, 중량%로, 바나듐(V): 탄소(C)함량의 10배 이하 및 니오브(Nb): 탄소(C)함량의 10배 이하 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0069] 그 외에도, 니켈(Ni): 0.4~8.0%, 규소(Si): 0.8%이하(0% 제외), 망간(Mn): 1.2%이하(0% 제외), 인(P): 0.08%이하(0% 포함), 황(S): 0.08%이하(0% 포함)를 더 포함할 수도 있다.

[0070] 상기 표 1과 같은 조성을 가지는 중성자 흡수 소재는 그 일례이며, 하기와 같이 정의되는 당량지수(PREN) 값이 30 이상을 만족한다.

[0071] PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N

[0072] (여기서, Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다.)

[0073] 스테인리스강(Fe-18% Cr) 조성에서 붕소(B)의 용해도가 작기 때문에 약 1.35중량% 정도 이상이면 응고 중에 붕소(B)와 탄소(C)의 과포화된 고용체를 만드는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 탄소(C)를 제어할 목적으로 탄화물을 우선 만들고, 응고 중에 철(Fe)에 대한 붕소(B)의 용해도를 높이기 위하여 니오브(Nb)를 탄소(C) 양과 유사한 원자비로 첨가한다.

[0074] 즉, 니오브(Nb)와 탄소(C)의 원자비가 1:0.8 내지 1:1.2가 되도록 첨가하여 철(Fe)에 대한 붕소(B)의 용해도를 높인다. 또한 소량의 티타늄(Ti)이 첨가될 수도 있는데 이 경우에도 티타늄(Ti)과 탄소(C)의 원자비가 1:0.8 내지 1:1.2가 되도록 첨가한다.

[0075] 주조 중 붕소(B)의 용해도는 0.5중량%에 이르지만, 냉각한 후에는 산화 등의 이유에 의하여 0.05중량%로 낮아지는 문제점이 있다. 이러한 붕소(B)의 용해도를 개선하기 위하여 철(Fe)보다 격자상수가 큰 크롬(Cr)과 몰리브덴(Mo)과 바나듐(V)을 산화물 형태 또는 순금속 형태로 용해 중에 첨가한다. 붕소(B)와 가도륨(Gd)은 보라이드

(예; FeB, FeB_2, CrB, CrB_2),산화가도륨(Gd_2O_3)의 형태로 초기에 원료로 사용할 수 있다. 특히, 가도륨(Gd)과 붕소(B)의 경우 나노크기(100nm이하(0nm 제외))로 이들의 용융 온도 이하에서 정량비로 첨가하여 이들의 화합물(예; Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})을 제조하여 사용할 수 있다.

[0076] 응고된 상의 균형을 맞추기 위하여 합금원소(Cr, Ni, Mo, Si, N 등)를 상기 표 1을 근거로 하여 적정 배합한다. 용해 중에 대기 중으로부터 불순물의 유입을 억제하기 위하여 상용 진공용해, 불활성 분위기에 용해 이외에도 세라믹 도가니를 통한 불순물 유입을 막기 위하여 전자기력을 이용한 부력 용해를 적용할 수도 있다. 용해 중에 균일한 합금원소의 혼합을 위하여 고주파를 적용할 수도 있다.

[0077] 용해 후 또는 용접 후 냉각 중에 600~1,000℃ 구역에서 공석반응으로 페라이트가 분해되는 시그마(σ)상이 석출되는 현상을 억제하기 위하여 주조 후 냉각단계에서 페라이트 분해온도를 중심으로 용체화 처리하여 급냉시키는 2단 응고열처리를 수행한다. 상기 용체화 처리란, 상태도 상에서 단상 고용체 영역이 존재하는 어느 합금계에서나 가능하며, 탄소강도 용체화 처리를 할 수 있다. 용체화 처리 온도는 철-탄소 상태도에서의 오스테나이트 영역으로 가열하는 조작을 말한다. 도 5에 본 발명의 용체화 처리 조건의 일례를 나타내었다. 이에 따르면, 초기 80분 동안에 일정 속도로 승온한 후 1070℃에서 50분간 유지하고 나서 급속도로 수냉(water quenching)하는 방식을 취하였다.

[0078] 이러한 용체화 처리를 통하여 단조 및 냉간가공에 균열을 유발하는 입계 편석(grain boundary segregation)을 억제하고 붕소(B)가 과포화된 모상과 나노 크기의 극미세한 붕소화합물(예; FeB, FeB_2, CrB, CrB_2)의 미세조직을 갖게 된다.

[0079] 이어서, 압연 과정을 거쳐 판재로 제작할 수 있다. 고농도 가도륨과 붕소가 함유됨에 따라 단조와 압연이 어렵다는 문제점을 개선하기 위하여 연속 주조장치에 연속 열간 압연롤을 장착하여 주조 후 냉각 전에 열간 압연롤을 통과시켜 두께(t) 10 이하의 판재 형태의 중성자 흡수소재를 제조할 수 있다. 도 6에 열간 압연된 판재의 사진을 첨부하였다.

[0080] **2. 분말 야금법에 의한 중성자 흡수 소재의 제조**

[0081] 용해 주조방법으로 제조되는 중성자 흡수소재는 대량생산이 가능하고 경제적이지만 용해온도가 높고 합금원소가 다양하여 다양한 상이 응고 중에 생성되는 단점과, 각각의 붕소와 가도륨이 산화되어 제어하기가 까다롭다는 단점이 있으며, 특히 최종 제품에서의 가도륨과 붕소의 양을 정확히 제어하는데 어려움이 있다.

[0082] 이와 같은 문제점을 해결하고자 본 발명에서는 분말 야금법으로 개선하는 방안을 모색하였다.

표 2

[0083]

원소	중량%	원소	중량%	원소	중량%
Gd	0.1~2.5	P	0.08이하(0 포함)	W	6.5이하(0 포함)
B	0.3~0.8	S	0.08이하(0 포함)	N	0.4이하(0 포함)
C	0.1이하(0 포함)	Ni	0.4~8.0	V	C*10 이하
Si	0.8이하(0 제외)	Cr	16~34	Nb	C*10 이하
Mn	1.2이하(0 제외)	Mo	0.4이하(0 포함)	Fe	잔부

[0084] 분말 야금법에 의하는 경우 중성자 흡수소재를 구성하는 강(Steel)은 중량%로, 가도륨(Gd): 0.1~2.5% 및 붕소(B): 0.3~0.8% 중 1종 이상을 포함하고, 몰리브덴(Mo): 4.0%이하(0% 포함), 텅스텐(W): 6.5% 이하(0% 포함), 질소(N): 0.4%이하(0% 포함), 크롬(Cr): 16~34%, 탄소(C): 0.1%이하(0% 포함) 및 철(Fe)을 더 포함할 수 있다.

[0085] 또한, 열처리와 고온 상안정을 위하여, 중량%로, 바나듐(V): 탄소(C)함량의 10배 이하 및 니오브(Nb): 탄소(C)함량의 10배 이하 중 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

[0086] 그 외에도, 니켈(Ni): 0.4~8.0%, 규소(Si): 0.8%이하(0% 제외), 망간(Mn): 1.2%이하(0% 제외), 인(P): 0.08%이하(0% 포함), 황(S): 0.08%이하(0% 포함)를 더 포함할 수도 있다.

[0087] 상기 표 2와 같은 조성을 가지는 중성자 흡수 소재는 그 일례이며, 하기와 같이 정의되는 당량지수(PREN) 값이 30 이상을 만족한다.

[0088] PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 30N

[0089] (여기서, Cr, Mo, W, N은 각각 이들 원소의 중량% 값을 의미한다.)

[0090] 상기 중성자 흡수소재에 첨가되는 가도륨(Gd)과 붕소(B)의 화합물은 가도륨(Gd)과 붕소(B)를 불활성분위기에서 2500℃ 이상 가열하여 연소합성으로 다공성 붕화가도륨의 화합물(예; Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})로 합성하고, 상기 다공성 붕화가도륨을 기계적으로 분쇄하여 나노크기의 분말 다공성 붕화가도륨으로 얻는다.

[0091] 원료 소재는 상기 표 2와 같은 조성으로 마이크로 (micro) 크기의 분말 상태의 순철, 순금속, 나노크기(100nm이하(0nm 제외))의 가도륨(Gd)과 붕소(B)의 화합물인 다공성 붕화가도륨(예; Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})의 분말을 혼합(Blending)한다.

[0092] 혼합공정에서 원료 금속과 나노크기(100nm이하(0nm 제외))의 가도륨(Gd)과 붕소(B)의 화합물인 다공성 붕화가도륨(예; Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})을 기계적 합금(mechanical alloying)시킴으로써 모재에 나노 크기의 붕화가도륨이 존재하는 모합금 분말을 제조한다.

[0093] 상기 나노 크기의 붕화가도륨이 존재하는 모합금 분말을 100-600MPa의 압력으로 가압으로 성형한다.

[0094] 상기 가압성형 후 (1)환원성 분위기 또는 불활성 분위기에서 1050~1,150℃의 온도로 가열하고, 10-20MPa의 압력으로 가압하는 가압소결, (2)환원성 분위기에서 1,200~1,300℃의 온도에서 소결하는 고상소결, 또는 (3)환원성 분위기에서 1,350~1,420℃의 온도에서 소결하는 액상소결 방식으로 판재로 만들 수 있다.

[0095] **3. 특징**

[0096] (1) 미세조직의 특징

[0097] 미세조직은 성분 함량과 제조 방법에 따라서 오스테나이트-페라이트 복합 조직에 가도륨(Gd), 산화가도륨(Gd_2O_3),붕소(B)와 붕소화합물 (예: FeB, FeB_2, CrB, CrB_2)이 미세하게 석출 또는 제2상으로 분포되어 있는 복합 조직, 또는, 오스테나이트-페라이트 복합 스테인리스 합금에 가도륨(Gd), 산화가도륨(Gd_2O_3),붕소(B)와 붕소화합물 (예: FeB, FeB_2, CrB, CrB_2)이 미세하게 석출 또는 제2상으로 분포되어 있는 복합 조직, 동시에 가도륨(Gd)과 붕소(B)의 화합물인 붕화가도륨(예; Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})이 나노크기(100nm이하(0nm 제외))로 존재하는 복합 조직이 된다. 도 7에 본 발명의 중성자 흡수소재의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진을 첨부하였다.

[0098] 특히 분말야금법으로 제조되는 경우에는 오스테나이트-페라이트 복합 스테인리스 합금에 가도륨(Gd)과 붕소(B)의 화합물인 붕화가도륨(예: Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})이 나노크기(100nm이하(0nm 제외))로 존재하는 복합 조직이 만들어진다.

[0099] 또한, 용해 주조법으로 제조되는 경우에는 붕소가 과포화된 모상과 나노크기의 미세한 붕소화합물의 미세조직, 또는 가도륨이 과포화된 모상과 나노크기의 미세한 가도륨화합물의 미세조직을 갖게 됨으로써 향상된 기계가공성을 가진다.

[0100] (2) 기계적 특성 및 내식성

[0101] 오스테나이트-페라이트 복합조직의 강은 오스테나이트 단상 조직의 강에 비하여 고강도 고내식성을 갖는다.

[0102] 강도는 가공 경화, 소둔 열처리 등의 제조조건에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으며 주강의 경우 다음과 같은 범위를 보인다. 이는 상용 단상 오스테나이트강 대비 항복강도가 약 2.2배, 내식성이 약 2배 우수하며, 또한 상용 오스테나이트-페라이트 2상 조직강 대비 항복강도와 내식성은 유사하나 석출경화와 이물질 분산강화를 이용하여 강도가 20%이상 향상된다.

표 3

[0103]

항복강도[MPa]	인장강도[MPa]	연신률[%]	충격에너지[J, -46]	내식성[6% $FeCl_2$]	쾌삭성[%]	균열민감도[%]
>450	>640	>25	>min.50	25	100	10

[0104] (3) 중성자 흡수 및 차폐능

[0105] 다량의 가도륨(Gd)과 붕소(B)를 동시에 또는 각각 함유함으로써 사용자가 원하는 범위의 차폐제를 제조하여 공급할 수 있으며, 기존의 중성자 흡수소재에 비하여 우수하거나 최소한 동일한 중성자 흡수효과를 갖는다.

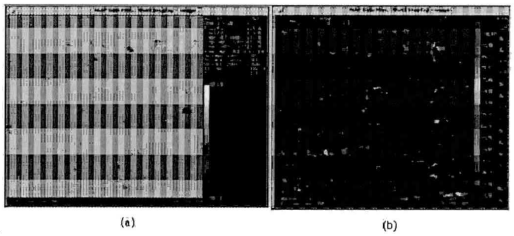
[0106] 분말 야금법으로 제조되는 경우에는, 오스테나이트-페라이트 복합 스테인리스 합금에 가도륨(Gd)과 붕소(B)의 화합물인 붕화가도륨(예: Gd_2B_5, GdB_2, GdB_4, GdB_6, GdB_{12}, GdB_{66})이 나노크기(100nm이하(0nm 제외))로 존재하는 복합 조직으로써 대부분 붕화가도륨이고 산화물(예: Gd_2O_3, B_2O_5)이 상대적으로 적기 때문에 용해 주조방식으로 제조된 소재에 비하여 단위부피당 차폐효율이 높은 특징이 있다.

[0107] (4) 용접성

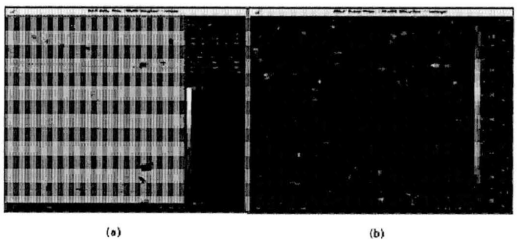
[0108] 조성 표 1과 표 2를 기준으로 W과 Mo를 적정비율로 존재시켜서 용접 후 열영향부의 조직제어와 용접성을 개선시킬 수 있다.

도면

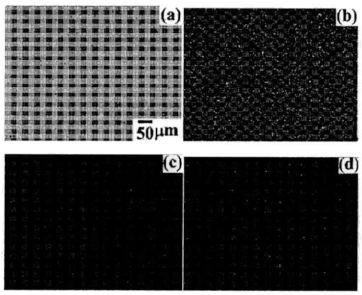
도면1



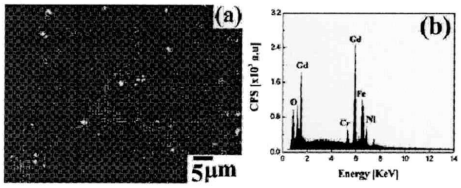
도면2



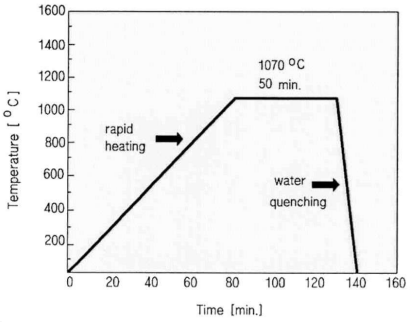
도면3



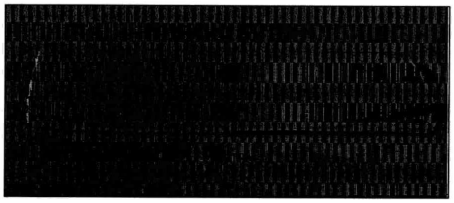
도면4



도면5



도면6



도면7

