



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0110505
(43) 공개일자 2018년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21C 3/07 (2006.01) C23C 8/12 (2006.01)
C23C 8/16 (2006.01) C23C 8/80 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G21C 3/07 (2013.01)
C23C 8/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0040153
(22) 출원일자 2017년03월29일
심사청구일자 2017년03월29일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
손동성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이철민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

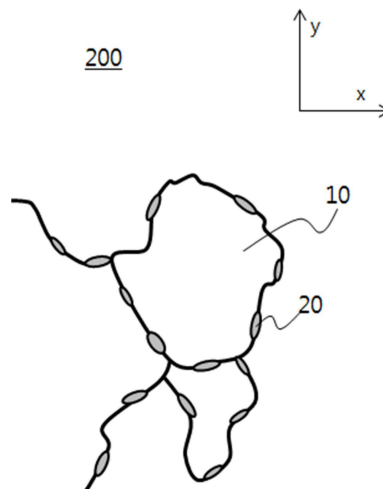
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 핵연료피복관 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관은 Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하(0%를 제외함), Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 소지층 및 소지층 상에 형성되는 산화층을 포함한다. 산화층은 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 개재된다. 소지층과 산화층의 경계면으로부터, 산화층 내부 방향으로 산화층 두께의 5%까지의 영역에서, 두께 방향으로 수직한 면에 대하여, 전체 산화 지르코늄 결정립 중 석출물을 결정립계에 포함하는 산화 지르코늄 결정립이 50 면적% 이상이 될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 8/16 (2013.01)

C23C 8/80 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, O: 0.2 중량% 이하(0 중량%를 제외함), Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 소지층 및

상기 소지층 상에 형성되는 산화층을 포함하고,

상기 산화층은 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 개재되고,

상기 소지층과 산화층의 경계면으로부터, 산화층 내부 방향으로 산화층 두께의 5% 까지의 영역에서, 두께 방향으로 수직한 면에 대하여, 전체 산화 지르코늄 결정립 중 석출물을 결정립계에 포함하는 산화 지르코늄 결정립이 50 면적% 이상인 핵연료피복관.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화 지르코늄 결정립의 평균 입경은 40 내지 2000nm 인 핵연료피복관.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 석출물의 평균 입경은 10 내지 400 nm인 핵연료피복관.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 석출물은 Zr, Sn, β -Nb, Zr-Sn, Zr(Fe,Cr)₂, Zr(Nb, Cu)₂, Zr₂(Fe, Ni), Zr-Nb-Cr-Fe, Zr₃Fe, Zr₂Ni, ZrCr₂ 또는 Zr₂Cu를 포함하는 핵연료피복관.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화층의 두께는 1 내지 100 μ m인 핵연료피복관.

청구항 6

Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, O: 0.2 중량% 이하, Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 핵연료피복관의 소지층을 제조하는 단계; 및

상기 핵연료피복관의 소지층의 표면을 산화시켜 산화층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T)는 900 내지 1300℃이고,

상기 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T) 및 시간(t)은 하기 식 1을 만족하는 핵연료피복관의 제조 방법.

[식 1]

$$15000(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}) \leq T \times t \leq 1000000(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s})$$

(식 1에서 T는 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(℃)를 나타내고, t는 산화층을 형성하는 단계에서의 시간(s)을 나타낸다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T)는 1000 내지 1250℃이고, 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T) 및 시간(t)은 하기 식 2를 만족하는 핵연료피복관의 제조 방법.

[식 2]

$$16000 \leq T \times t (\text{℃} \cdot \text{s}) \leq 700000$$

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 산화층을 형성하는 단계에서 분위기 가스는 스팀 또는 산소를 포함하는 핵연료피복관의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 산화층을 형성하는 단계 이후, 10 내지 50℃까지 냉각하는 단계를 더 포함하는 핵연료피복관의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 핵연료피복관의 소지층을 제조하는 단계는

Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, O: 0.2 중량% 이하, Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 주괴를 제조하는 단계;

상기 주괴를 단조하는 단계;

단조된 주괴를 용체화 열처리하는 단계;

용체화 열처리된 주괴를 압출하여 열간가공하는 단계; 및

압출체를 열처리하는 단계를 포함하는 핵연료피복관의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 핵연료피복관 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로 사고저항성을 증진시켜 사고가 일어나더라도 산화가 더욱 느리고 적게 일어나서 핵연료피복관이 취화되지 않고 핵연료안전성이 확보되는 핵연료피복관 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지르코늄 합금은 경수로 및 중수로형 원자로의 핵연료집합체에 사용되는 핵연료피복관, 지지격자 및 원자로내 구조물의 재료로 이용되고 있다. 현재까지 개발된 핵연료피복관으로는 지르칼로이-2 및 지르칼로이-4 합금이 가장 널리 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 최근 원자력 발전소의 가동조건은 기존의 핵연료피복관 재료인 지르칼로이-2 및 지르칼로이-4 합금이 극복하기 어려운 상황으로 변화되고 있는 추세이며, 이에 발전소의 경제성 향상을 위하여 핵연료의 연소도를 증가시키기 위한 고연소도/장주기 운전, 열효율을 향상시키기 위한 고온 운전, 발전소 1차 계통의 방사선 준위를 감소시키기 위한 고 pH 운전 등으로 가동조건이 가혹하게 변함에 따라 고연소도/장주기 운전 조건에서도 내식성이 우수하여 기계적 건전성을 보장할 수 있는 새로운 핵연료피복관들이 개발되고 있다. 이와 같이 새롭게 개발되고 있는 지르코늄 합금 핵연료피복관의 큰 특징은 니오븀(Niobium, Nb)을 함유시켜 내식성을 향상시키는 것이다.

[0004] 니오븀이 함유된 지르코늄 합금 핵연료피복관의 내식성은 첨가원소, 미세조직에 존재하는 석출물의 크기와 분포 및 제조공정에 도입되는 열처리조건 등에 의해 크게 영향을 받으며, 특히 니오븀을 다량 함유하는 지르코늄 합금은 니오븀의 함유량과 열처리 온도에 따라 그 특성이 매우 민감하게 변한다.

[0005] 기존에 니오븀 함유 지르코늄 합금을 이용하여 합금원소의 종류와 첨가량 및 제조방법을 변화시켜 내식성이 우수한 지르코늄 합금 핵연료피복관을 만들고자 하는 연구들이 지속적으로 수행되고 있다. 그러나, 기존의 지르코늄 합금 핵연료피복관은 원자력 사고시, 산화가 급격히 일어나 수소를 많이 생성하고 또 취성이 생겨서 핵연료 안전성이 약화되는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 핵연료피복관 및 그의 제조 방법을 제공한다. 구체적으로 사고저항성을 증진시켜 사고가 일어나더라도 산화가 더욱 느리고 적게 일어나서 핵연료피복관이 취화되지 않고 핵연료안전성이 확보되는 핵연료피복관 및 그의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관은 Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하(0%를 제외함), Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 소지층 및 소지층 상에 형성되는 산화층을 포함한다. 산화층은 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 개재된다. 소지층과 산화층의 경계면으로부터, 산화층 내부 방향으로 산화층 두께의 5%까지의 영역에서, 두께 방향으로 수직인 면에 대하여, 전체 산화 지르코늄 결정립 중 석출물을 결정립계에 포함하는 산화 지르코늄 결정립이 50 면적% 이상이 될 수 있다.

[0008] 산화 지르코늄 결정립의 평균 입경은 40 내지 2000nm가 될 수 있다.

[0009] 석출물의 평균 입경은 10 내지 400nm 가 될 수 있다.

[0010] 석출물은 Zr, Sn, β -Nb, Zr-Sn, Zr(Fe,Cr)₂, Zr(Nb, Cu)₂, Zr₂(Fe, Ni), Zr-Nb-Cr-Fe, Zr₃Fe, Zr₂Ni, ZrCr₂ 또는 Zr₂Cu를 포함할 수 있다.

[0011] 산화층의 두께는 1 내지 100 μ m가 될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 제조 방법은 Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하(0 중량%를 제외함), Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 핵연료피복관의 소지층을 제조하는 단계; 및 핵연료피복관의 소지층의 표면을 산화시켜 산화층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T)는 900 내지 1300℃이고, 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T) 및 시간(t)은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[식 1]

$$15000 \leq T \times t (\text{℃} \cdot \text{s}) \leq 1000000$$

[0016] (식 1에서 T는 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(℃)를 나타내고, t는 산화층을 형성하는 단계에서의 시간(s)을 나타낸다.)

[0017] 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T)는 1000 내지 1250℃이고, 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T) 및 시간(t)은 하기 식 2를 만족할 수 있다.

[식 2]

$$16000 \leq T \times t (\text{℃} \cdot \text{s}) \leq 700000$$

[0020] (식 2에서 T는 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(℃)를 나타내고, t는 산화층을 형성하는 단계에서의 시간(s)을 나타낸다.)

[0021] 산화층을 형성하는 단계에서 분위기 가스는 스팀 또는 산소를 포함할 수 있다.

[0022] 산화층을 형성하는 단계 이후, 10 내지 50℃까지 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0023] 핵연료피복관의 소지층을 제조하는 단계는 Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하, Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 주괴를 제조하는 단계; 주괴를 단조하는 단계; 단조된 주괴를 용체화 열처리하는 단계; 용체화 열처리된 주괴를 압출하여 열간가공하는 단계; 및 압출체를 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관 및 그의 제조 방법은 사고저항성이 증대되어, 사고가 일어나더라도 산화가 더욱 느리고 적게 일어나서 핵연료피복관이 취화되지 않고 핵연료안전성이 확보된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 산화층 조직의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 단면을 개략적으로 표시한 개략도이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 5는 실시예 1에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 투과전자현미경 고각 산란 환상 암시야(STEM-HAADF)로 관찰한 사진이다.

도 6은 실시예 2에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 7은 실시예 2에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 8은 실시예 2에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 투과전자현미경 고각 산란 환상 암시야(STEM-HAADF)로 관찰한 사진이다.

도 9는 실시예 3에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 10은 실시예 3에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 11은 실시예 4에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 12는 실시예 4에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 13은 실시예 4에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 투과전자현미경 고각 산란 환상 암시야(STEM-HAADF)로 관찰한 사진이다.

도 14는 실시예 5에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 15는 실시예 5에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 16은 실시예 5에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 투과전자현미경 고각 산란 환상 암시야(STEM-HAADF)로 관찰한 사진이다.

도 17은 비교예 1에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 18은 비교예 1에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 19는 비교예 1에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 투과전자현미경 고각 산란 환상 암시야(STEM-HAADF)로 관찰한 사진이다.

도 20은 비교예 2에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다. 도 19는 비교예 3에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 21은 비교예 2에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 주사전자현미경 후방산란전자(SEM-BSE)로 관찰한 사진이다.

도 22는 비교예 2에서 제조한 핵연료피복관의 단면을 투과전자현미경 고각 산란 환상 암시야(STEM-HAADF)로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 제1, 제2 및 제3 등의 용어들은 다양한 부분, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 설명하기 위해 사용되나 이들에 한정되지 않는다. 이들 용어들은 어느 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 서술하는 제1 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 제2 부분, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 언급될 수 있다.
- [0027] 여기서 사용되는 전문 용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 “포함하는”의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0028] 어느 부분이 다른 부분의 “위에” 또는 “상에” 있다고 언급하는 경우, 이는 바로 다른 부분의 위에 또는 상에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 부분이 수반될 수 있다. 대조적으로 어느 부분이 다른 부분의 “바로 위에” 있다고 언급하는 경우, 그 사이에 다른 부분이 개재되지 않는다.
- [0029] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0030] 또한, 특별히 언급하지 않는 한 %는 중량%를 의미하며, 1ppm 은 0.0001중량%이다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에서 추가 원소를 더 포함하는 것의 의미는 추가 원소의 추가량 만큼 잔부인 지르코늄(Zr)을 대체하여 포함하는 것을 의미한다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관은 Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하(0 중량%를 제외함), Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 소지층 및 소지층 상에 형성되는 산화층을 포함한다.
- [0033] 이하에서는 소지층 및 산화층의 합금 조성에 대해 설명한다. 다만, 본 발명의 일 실시예에서 산화층 내의 결정 형태에 의해 사고저항성 증진 효과가 발생하는 것으로서, 소지층의 합금 조성은 특별히 제한되지 아니한다.
- [0034] 니오븀(Nb) 및 주석(Sn) 중에서 선택되는 1종 이상 각각 : 0.5 내지 2 중량%
- [0035] 니오븀은 지르코늄의 베타(β)상 안정화 원소로 알려져 있다. 일반적으로 니오븀이 적정량 첨가될 때, 내식성, 가공성, 부식성질이 개선된다고 알려져 있다. 니오븀을 지르코늄 기지 내에 고용도 이상으로 첨가하면 지르코늄 기지에 고용 강화뿐만 아니라 석출물의 형성에 따른 석출 강화를 통하여 지르코늄의 기계적 성질이 향상된다.
- [0036] 니오븀의 첨가로 인하여 지르코늄 매트릭스에 β -니오븀 석출물이 형성됨으로써, 내식성이 증가하며, 이러한 β -니오븀은 석출물의 크기가 작을수록 내식성이 더욱 향상되는 것으로 알려져 있다. 지르코늄 합금의 내식성은 부식 초기에 형성된 산화막의 특성에 의해 좌우되기 때문에 산화막이 산소의 확산에 대하여 보호적인 성질을 장시간 유지할수록 내식성이 향상된다.

- [0037] 본 발명의 일 실시예에서는 특히 β -니오븀을 포함하는 석출물을 산화 지르코늄 결정립계에 다량 형성함으로써, 핵연료피복관의 고온부식 성능을 향상시켜 고온산화가 느리게 일어나게 하고, 궁극적으로 사고저항성을 증진시킬 수 있게 된다.
- [0038] 이를 위해 니오븀의 함량은 0.5 내지 2 중량% 포함될 수 있다. 보다 구체적으로 0.8 내지 1.5 중량% 포함될 수 있다.
- [0039] 주석(Sn)은 지르코늄 합금에서 α 상 안정화 원소로 알려져 있으며 고용 강화에 의한 기계적 강도를 향상시키는 작용을 한다. Sn의 첨가는 산화층의 결정립 크기를 감소시키는 것으로 알려져 있으며 첨가량을 줄이는 것이 산화층을 형성시키는데 유리하지만, Sn을 전혀 첨가하지 않으면 LiOH 부식 조건에서는 부식속도가 매우 빠르게 가속되는 현상을 나타내기도 한다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에서 Sn의 함량은 내식성 감소에 큰 영향을 주지 않는 0.5 내지 2 중량% 범위로 함유될 수 있다. 보다 구체적으로 0.8 내지 1.5 중량% 포함될 수 있다.
- [0040] Nb 및 Sn은 각각 단독으로 첨가되거나, 동시에 첨가될 수 있다. 동시에 첨가되는 경우, Nb 및 Sn은 각각 독립적으로 전술한 함량으로 첨가될 수 있다.
- [0041] 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 중 1종 이상 각각: 0.05 내지 0.15 중량%
- [0042] 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 등은 산화층이 갑자기 파괴되는 현상을 억제할 수 있다. 또한 이러한 금속의 첨가로 인해 산화층의 변형 방지 능력이 향상된다. 하지만 금속의 첨가량이 높으면 핵연료피복관 제조시 가공성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에서 철(Fe), 크롬(Cr), 니켈(Ni) 및 구리(Cu) 중 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 0.08 내지 0.13 중량% 포함할 수 있다.
- [0044] 산소(O)
- [0045] 산소(O)는 지르코늄 기지에 용해되어 고용강화를 유발하여 지르코늄 합금의 기계적 강도를 향상시키는 역할을 한다.
- [0046] 소지층 내에서 산소는 0.2 중량% 이하로 포함될 수 있다. 산소의 첨가량이 너무 많으면 내식성 저하 및 가공 불량률을 초래할 수 있다. 더욱 구체적으로 소지층 내에서 산소는 0.15 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0047] 또한, 산화층 내에서는 산화 단계에서의 산소의 침투에 의해 소지층에 비해 다량의 산소가 존재하게 된다. 산소가 다량 존재하는 산화층이 형성됨으로써, 핵연료피복관의 고온부식 성능을 향상시켜 고온산화가 느리게 일어나게 하고, 궁극적으로 사고저항성을 증진시킬 수 있게 된다.
- [0048] 산화층 내에서 산소는 15 내지 26 중량% 포함될 수 있다. 산소의 첨가량이 너무 적으면, 산화층 형성을 통한 사고저항성 향상이 미미하다. 산소의 첨가량이 너무 많으면 내식성 저하 및 가공 불량률을 초래할 수 있다. 산소층의 합금 조성은 산소 함량 외에는 소지층에서 설명한 합금 조성과 실질적으로 동일할 수 있다.
- [0049] 기타 불순물 : 0.01 중량% 이하
- [0050] 전술한 성분 외에도 불순물로서, Al, B, C, Ca, Cd, Cl, Co, H, Hf, Mg, Mn, Mo, N, P, Pb, Si, Ta, Ti, U, V, W 등을 불순물로서 더 포함할 수 있다. 불순물은 원소별로 각각 0.01 중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [0051] 전술한 합금 성분의 설명에서도 언급하였듯이, 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관은 소지층 상에 산화층이 형성됨으로써, 핵연료피복관의 고온부식 성능을 향상시켜 고온산화가 느리게 일어나게 하고, 궁극적으로 사고저항성을 증진시킬 수 있게 된다. 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 소지층 및 산화층에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 소지층은 전술한 합금 조성으로 이루어진 경우라면, 큰 제한 없이 사용할 수 있다. 후술하듯이, 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 산화층은 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 개재될 수 있다. 그러나, 핵연료피복관의 소지층은 산화 지르코늄 결정립과 무관하게 석출물이 균일하게 분포하거나, 산화층과 유사하게 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 개재될 수 있다. 또는 석출물이 존재하지 않을 수도 있다.

- [0053] 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 산화층은 산화 지르코늄 결정립(10) 및 석출물(20)을 포함한다. 이때, 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 개재된다. 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 개재된 상태의 모식도를 도 1에 나타내었다. 도 1은 두께 방향(z 방향)에 수직한 단면이다. 도 1에 나타나듯이, 모든 산화 지르코늄 결정립(10)이 그 결정립계에 석출물(20)을 포함하고 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에서 소지층(200)과 산화층(100)의 경계면으로부터, 산화층(200) 내부 방향으로 산화층(200) 두께의 5%까지의 영역에서, 두께 방향으로 수직한 면에 대하여, 전체 산화 지르코늄 결정립(10) 중 석출물(20)을 결정립계에 포함하는 산화 지르코늄 결정립(10)이 50 면적% 이상일 수 있다. 도 2에서는 소지층(100)과 산화층(200)의 경계면으로부터, 산화층(200) 내부 방향으로 산화층 두께의 5%까지의 영역을 설명하기 위한 도면이다. 도 2는 폭 방향(y 방향)에 수직한 단면으로서, 회색으로 표현한 부분이 그 영역에 해당한다. x 방향은 길이 방향을 의미한다.
- [0055] 도 1 및 도 2는 산화 지르코늄 결정립 및 석출물을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에서는 산화 지르코늄 결정립계 중의 상당 면적이 석출물에 의해 점유된다. 이로 인하여, 사고가 일어나더라도 결정립계를 통한 산화가 석출물에 의해 방해되어, 산화가 느리게 일어나고 또한, 취화되지 않게 된다. 더욱 구체적으로 전체 산화 지르코늄 결정립(10) 중 석출물(20)을 결정립계에 포함하는 산화 지르코늄 결정립(10)이 90 면적% 이상일 수 있다. 더욱 구체적으로 전체 산화 지르코늄 결정립(10) 중 석출물(20)을 결정립계에 포함하는 산화 지르코늄 결정립(10)이 99 면적% 이상일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에서 산화층(200)은 크랙이 거의 형성되지 않을 수 있다. 크랙이란 산화층의 표면으로부터 내부 방향으로 형성된 결함을 의미한다. 크랙을 다량 포함할 경우, 핵연료피복관의 내구성이 크게 저하될 수 있다.
- [0058] 산화 지르코늄 결정립의 평균 입경은 40 내지 2000nm일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 적절한 크기의 산화 지르코늄 결정립을 형성함으로써, 내식성을 개선할 수 있다. 더욱 구체적으로 산화 지르코늄 결정립의 평균 입경은 50 내지 1000nm일 수 있다.
- [0059] 석출물의 평균 입경은 10 내지 400nm가 될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 적절한 크기의 석출물을 형성함으로써, 내식성을 개선할 수 있다. 더욱 구체적으로 석출물의 평균 입경은 20 내지 50nm일 수 있다. 이 때, 석출물은 Sn, Zr, β -Nb, Zr-Sn, Zr(Fe, Cr)₂, Zr(Nb, Cu)₂, Zr₂(Fe, Ni), Zr-Nb-Cr-Fe, Zr₃Fe, Zr₂Ni, ZrCr₂ 또는 Zr₂Cu를 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 석출물은 Sn, Zr, β -Nb 또는 Zr-Sn을 포함할 수 있다.
- [0060] 산화층의 두께는 1 내지 100 μ m이 될 수 있다. 산화층이 너무 얇게 형성될 경우, 전술하였던 산화 방지 및 취화 방지 현상이 적게 일어날 수 있다. 산화층이 너무 두껍게 형성될 경우, 원자력 발전에 사용되기 이전에 이미 취화가 되는 문제가 될 수 있다. 더욱 구체적으로 산화층의 두께는 15 내지 80 μ m가 될 수 있다.
- [0061] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관의 제조 방법은 Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하, Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 핵연료피복관의 소지층을 제조하는 단계; 및 핵연료피복관의 소지층의 표면을 산화시켜 산화층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0063] 이하에서는 각 단계별로 상세하게 설명한다.
- [0064] 먼저 Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하, Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 핵연료피복관의 소지층을 제조한다. 이 단계는 기존의 산화층을 형성하지 않은 핵연료피복관의 제조 방법을 제한 없이 채용할 수 있다.
- [0065] 핵연료피복관의 소지층을 제조하는 단계에 대해 예시하면, Nb 및 Sn 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.5 내지 2 중량%, 0: 0.2 중량% 이하, Fe, Cr, Ni 및 Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 각각 0.05 내지 0.15 중량% 및 잔부 지르코늄 및 기타 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함하는 주괴를 제조하는 단계; 주괴를 단조하는 단계; 단조된 주괴를 용체화 열처리하는 단계; 용체화 열처리된 주괴를 압출하여 열간가공하는 단계; 및 압출체를 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0066] 먼저, 본 발명에 따른 핵연료피복관용 지르코늄 합금 조성물을 구성하는 조성 원소를 각각 본 발명의 범위 내의 함량으로 혼합한 후 용해하고 냉각하여 주괴를 제조하는 단계이다. 주괴는 진공 아크용해(Vacuum arc remelting, VAR) 방법에 의해 제조할 수 있다. 구체적으로는 챔버 내에 진공 상태를 1×10^{-5} torr로 유지한 후 아르곤(Ar) 가스를 0.1 내지 0.3 torr로 주입하고, 500 내지 1000A의 전류를 가하여 용해한 후, 냉각시켜 주괴를 제조할 수 있다. 이때, 불순물이 편석되거나 합금조성이 불균일하게 분포되는 것을 막기 위하여 복수번 반복하여 용해시킬 수 있다. 냉각과정에서는 시편 표면에서 산화현상이 발생하는 것을 방지하기 위하여 아르곤 등의 비활성 기체를 주입하여 냉각할 수 있다.
- [0067] 다음으로, 제조된 주괴를 β 상 영역에서 단조한다. 이 단계에서는 주괴 내의 주조조직을 파괴하기 위하여 주괴를 1000 내지 1200 °C의 β 상 영역에서 단조할 수 있다. 단조 온도가 너무 낮으면, 주괴 조직이 쉽게 파괴되지 않는 문제가 있고, 너무 높으면 열처리비용이 높아지는 문제가 있다.
- [0068] 다음으로, 단조된 주괴를 β 상 영역에서 용체화 열처리를 수행한다. 열처리 수행한 후 급냉시키는 β -소입 단계가 추가될 수 있다. 이 단계는 주괴 내의 합금 조성을 균질화하고 미세한 석출물을 얻기 위하여 주괴를 β 영역에서 용체화 열처리 및 냉각시킨다. 이때 시편의 산화현상을 방지하기 위하여 스테인리스 강관으로 시편을 봉입한 후, 열처리할 수 있다. 열처리 온도는 1000 내지 1200 °C 더욱 구체적으로 1050 내지 1100°C가 될 수 있다. 열처리 시간은 10 내지 40 분, 더욱 구체적으로 20 내지 30 분이 될 수 있다. 열처리 후에는 물을 이용하여 300 내지 400 °C/s의 냉각속도로 β 상 영역에서 300 내지 400 °C까지 냉각할 수 있다.
- [0069] 다음으로, 용체화 열처리된 주괴를 압출하여 열간가공한다. 용체화 열처리된 주괴는 중공 빌레트로 가공한 후 열간압출(hot extrusion)하여 냉간가공에 적합한 압출체(extruded shell)를 제조한다. 이때, 압출 온도는 600 내지 640 °C, 더욱 구체적으로 625 내지 635°C일 수 있다. 상기 온도를 벗어나는 경우에는 가공에 적합한 압출체를 얻기 어려울 수 있다.
- [0070] 다음으로, 압출체를 열처리한다. 열처리 단계는 냉간 가공을 사이에 두고 복수번 수행될 수 있다. 냉간가공과 중간열처리를 반복하여 수행하는 것은 핵연료피복관 내 재결정 조직을 만드는 것과 함께 β -니오븀 석출물들을 작고 균일하게 분포시키고, 기지 내의 니오븀의 농도를 평형농도로 만들기 위함이다.
- [0071] 본 발명의 일 실시예에서 핵연료피복관의 소지층을 산화 처리하여 산화층을 형성하게 된다. 형성된 산화층의 조직 특성은 전술한 것과 같으므로, 중복되는 설명을 생략한다.
- [0072] 산화층을 형성하는 단계에서 온도 조건 및 시간 조건이 매우 중요하다. 본 발명의 일 실시예에서 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T)는 900 내지 1300°C이고, 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T) 및 시간(t)은 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0073] [식 1]
- [0074] $15000 \leq T \times t (\text{°C} \cdot \text{s}) \leq 1000000$
- [0075] (식 1에서 T는 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(°C)를 나타내고, t는 산화층을 형성하는 단계에서의 시간(s)을 나타낸다.)
- [0076] 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T)가 너무 낮거나 높으면, 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 적절히 석출되지 않을 수 있다. 또한, 산화층을 형성하는 단계에서의 시간(t)이 너무 짧거나 길어도, 산화 지르코늄 결정립계에 석출물이 적절히 석출되지 않을 수 있다. 산화층을 형성하는 단계에서 산화층 내에는 산화 지르코늄이 형성된다. 이러한 산화 지르코늄은 고온에서 생성되기에 정방정상을 포함하게 된다. 이러한 정방정 상은 다시 단사정 상으로 변하게 되며, 단사정 상으로 변하는 단계에서 석출물이 생성된다. 이렇게 생성된 석출물은 주로 산화 지르코늄의 결정립계에 위치하게 된다.
- [0077] 더욱 구체적으로 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T)는 1000 내지 1250°C이고, 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(T) 및 시간(t)은 하기 식 2를 만족할 수 있다.
- [0078] [식 2]
- [0079] $16000 \leq T \times t (\text{°C} \cdot \text{s}) \leq 700000$
- [0080] (식 2에서 T는 산화층을 형성하는 단계에서의 온도(°C)를 나타내고, t는 산화층을 형성하는 단계에서의 시간(s)을 나타낸다.)

- [0081] 산화층을 형성하는 단계에서의 분위기 가스는 산화성 기체이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로 스팀 또는 산소를 사용할 수 있다. 산화성 기체 외에 질소, 아르곤 등의 비활성 기체를 더 포함할 수 있다.
- [0082] 산화층을 형성하는 단계 이후, 10 내지 50℃까지 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다. 냉각하는 단계를 추가함으로써, 석출물을 더욱 원활하게 석출시킬 수 있다.
- [0083] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] **제조예 1 : 핵연료피복관의 소지층 제조**
- [0085] 니오븀 1.0 중량%, 주석 1.0 중량%, 철 0.1 중량%, 산소 0.1 중량%, 및 지르코늄 잔부를 이용하여 주피를 제조하였다. 주피를 단조, 용체화 열처리, 열간 가공 및 열처리하는 일련의 단계를 거쳐 핵연료피복관의 소지층을 제조하였다.
- [0086] **제조예 2**
- [0087] 니오븀 1.1 중량%, 구리 0.05 중량%, 산소 0.1 중량%, 및 지르코늄 잔부를 이용하여 주피를 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 핵연료피복관의 소지층을 제조하였다.
- [0088] **실시예 1**
- [0089] 제조예 1에서 제조된 핵연료피복관의 소지층을 스팀 100부피%의 분위기 가스에서 산화시켰다. 이 때 산화 온도(T)는 1012℃였으며, 산화 시간(t)은 270초였다. 산화가 완료된 핵연료피복관을 25℃까지 냉각하여 최종적으로 산화층이 형성된 핵연료피복관을 제조하였다.
- [0090] 실시예 1에서 제조된 핵연료피복관의 산화층 및 산화층의 조직 형태를 관찰하여 도 3 내지 도 5에 나타내었다. 도 3 및 도 4에서 나타나듯이, 산화층은 매우 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 도 5에서 나타나듯이, 산화 지르코늄 결정립의 경계에 석출물(흰색 점)이 다수 형성되어 있음을 확인하였다. 산화층 두께 및 결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율을 표 1에 정리하였다.
- [0091] **실시예 2**
- [0092] 산화 온도(T)를 1200℃로 변경하였으며, 산화 시간(t)을 14초로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0093] 실시예 2에서 제조된 핵연료피복관의 산화층 및 산화층의 조직 형태를 관찰하여 도 6 내지 도 8에 나타내었다. 도 6 및 도 7에서 나타나듯이, 산화층은 매우 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 도 8에서 나타나듯이, 산화 지르코늄 결정립의 경계에 석출물(흰색 점)이 다수 형성되어 있음을 확인하였다. 산화층 두께 및 결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율을 표 1에 정리하였다.
- [0094] **실시예 3**
- [0095] 산화 온도(T)를 1200℃로 변경하였으며, 산화 시간(t)을 270초로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0096] 실시예 3에서 제조된 핵연료피복관의 산화층 및 산화층의 조직 형태를 관찰하여 도 9 내지 도 11에 나타내었다. 도 9 및 도 10에서 나타나듯이, 산화층은 매우 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 도 11에서 나타나듯이, 산화 지르코늄 결정립의 경계에 석출물(흰색 점)이 다수 형성되어 있음을 확인하였다. 산화층 두께 및 결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율을 표 1에 정리하였다.
- [0097] **실시예 4**
- [0098] 산화 온도(T)를 1200℃로 변경하였으며, 산화 시간(t)을 500초로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0099] 실시예 4에서 제조된 핵연료피복관의 산화층을 관찰하여 도 12 및 도 13에 나타내었다. 도 12 및 도 13에서 나

타나듯이, 산화층은 매우 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 산화층 두께 및 결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율을 표 1에 정리하였다.

[0100] 실시예 5

[0101] 제조예 2에서 제조된 핵연료피복관의 소지층을 스팀 100부피%의 분위기 가스에서 산화시켰다. 이 때 산화 온도(T)는 1200℃였으며, 산화 시간(t)은 270초였다. 산화가 완료된 핵연료피복관을 25℃까지 냉각하여 최종적으로 산화층이 형성된 핵연료피복관을 제조하였다.

[0102] 실시예 5에서 제조된 핵연료피복관의 산화층 및 산화층의 조직 형태를 관찰하여 도 14 내지 도 16에 나타내었다. 도 14 및 도 15에서 나타나듯이, 산화층은 매우 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 도 16에서 나타나듯이, 산화 지르코늄 결정립의 경계에 석출물(흰색 점)이 다수 형성되어 있음을 확인하였다. 산화층 두께 및 결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율을 표 1에 정리하였다. 분석 결과 석출물은 Zr-Sn 및 β -Nb로 나타났다.

[0103] 비교예 1

[0104] 산화 온도(T)를 803℃로 변경하였으며, 산화 시간(t)을 270초로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0105] 비교예 1에서 제조된 핵연료피복관의 산화층 및 산화층의 조직 형태를 관찰하여 도 17 내지 도 19에 나타내었다. 도 17 및 도 18에서 나타나듯이, 산화층은 매우 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 다만, 도 19에서 나타나듯이, 산화 지르코늄 결정립의 경계에 석출물이 형성되어 있지 않음을 확인하였다. 산화층 두께 및 결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율을 표 1에 정리하였다.

[0106] 비교예 2

[0107] 산화 온도(T)를 1012℃로 변경하였으며, 산화 시간(t)을 1630초로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0108] 비교예 3에서 제조된 핵연료피복관의 산화층 및 산화층의 조직 형태를 관찰하여 도 20 내지 도 22에 나타내었다. 도 20 및 도 21에서 나타나듯이, 산화층과 소지층 계면에 크랙이 발생함을 확인할 수 있다. 이는 비교적 고온에서 장시간 산화처리로 인하여 발생한 것이다. 또한, 도 22에서 나타나듯이, 산화 지르코늄 결정립의 경계에 석출물이 형성되어 있지 않음을 확인하였다. 산화층 두께 및 결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율을 표 1에 정리하였다.

표 1

	산화 온도(T, °C)	산화 시간(t, s)	$T \times t (^{\circ}\text{C} \cdot \text{s})$	산화층 두께 (μm)	결정립계에 석출된 석출물이 존재하는 산화 지르코늄의 면적 비율(면적%)
실시예 1	1012	270	273240	21	100
실시예 2	1200	14	16800	18	100
실시예 3	1200	270	324000	55	100
실시예 4	1200	500	600000	72	100
실시예 5	1200	270	324000	55	60
비교예 1	803	270	216810	6	0
비교예 2	1012	1630	1649560	37	16

[0110] 표 1에서 나타나듯이, 산화 처리시, 산화 온도(T) 및 산화 시간(t)을 적절히 조절한 실시예 1 내지 실시예 4의 경우에만, 산화 지르코늄 결정립계에 개재된 석출물이 적절히 형성됨을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1은 산화 온도(T)가 너무 낮아, 산화 지르코늄 결정립계에 개재된 석출물이 적절히 형성되지 아니하였다. 또한, 비교예 2는 산화 온도(T) 및 산화 시간(t)이 식 1을 만족하지 못하여 산화 지르코늄 결정립계에 개재된 석출물이 적절히 형성되지 아니하였다.

[0111] 실험예: 사고 상황에서 산화 정도 측정

[0112] 실시예 1 내지 실시예 5, 비교예 1, 비교예 2 및 제조예에서 제조한 핵연료피복관을 원자력 사고 상황을 가정하여, 그 산화 정도를 측정하여 하기 표 2에 정리하였다.

[0113] 산화 온도 및 산화 시간은 하기 표 2와 같이 조절하였으며, 산화시 분위기 가스는 스팀 가스였다.

[0114] 산화 정도는 하기와 같이 계산하였다.

[0115] $1 - (\text{각 실시예 및 비교예에서 제조한 핵연료피복관의 중량 변동 정도}) / (\text{제조예에서 제조한 핵연료피복관의 중량 변동 정도})$

표 2

	사고 상황시 온도(℃)	사고 상황 시간(s)	산화 정도(%)
실시예 1	803	5108	89
	1012	5130	76
	1100	5150	40
실시예 2	803	5108	71
	1012	5130	78
	1100	5150	48
실시예 3	803	5108	97
	1012	5130	95
	1100	5150	82
실시예 4	803	5108	95
	1012	5130	94
	1100	5150	86
실시예 5	803	5108	91
	1012	5130	89
	1100	5150	81
비교예 1	803	5108	56
	1012	5130	45
	1100	5150	-6
비교예 2	803	5108	-270
	1012	5130	7
	1100	5150	25

[0117] 상기 표 2에서 나타나듯이, 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조한 핵연료피복관은 원자력 사고 상황을 가정한 803 내지 1100℃의 온도에서 장시간 방치하더라도 산화가 적게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 핵연료피복관은 특정 온도에서 산화가 다량 발생하는 것을 확인할 수 있다.

[0118] 결국, 본 발명의 일 실시예에 의한 핵연료피복관은 사고저항성이 증진되는 것을 확인할 수 있다.

[0119] 본 발명은 상기 실시예 들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

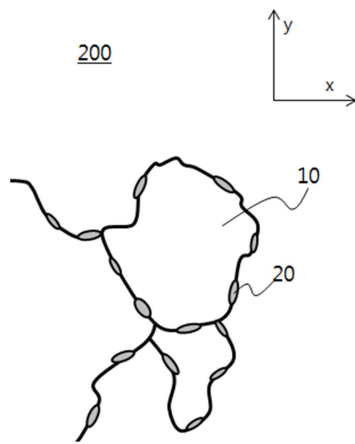
부호의 설명

[0120] 10 : 산화 지르코늄 결정립 20 : 석출물

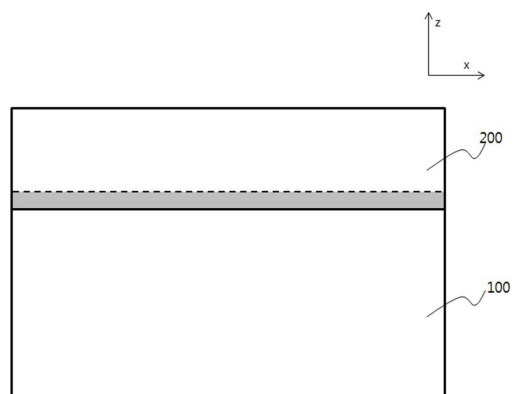
100 : 소지층 200 : 산화층

도면

도면1



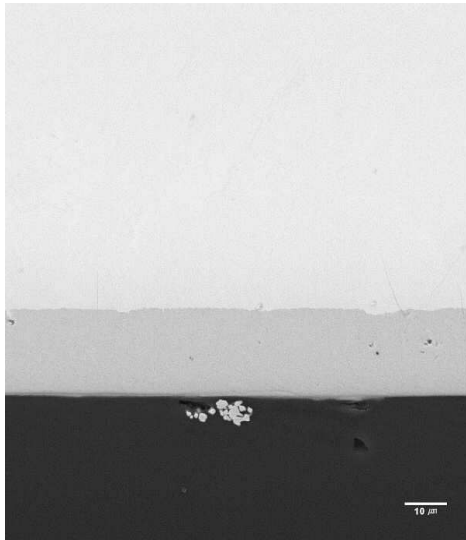
도면2



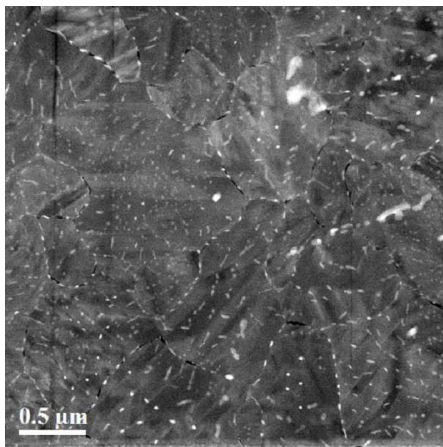
도면3



도면4



도면5



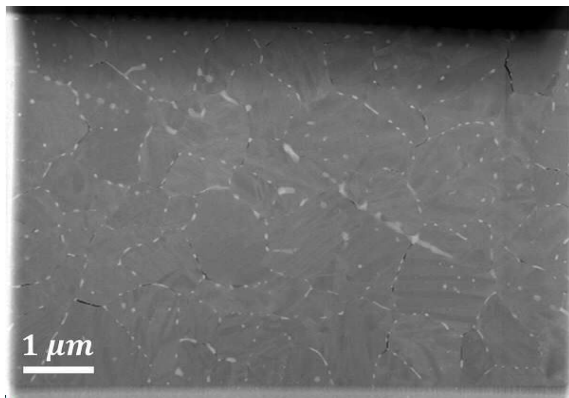
도면6



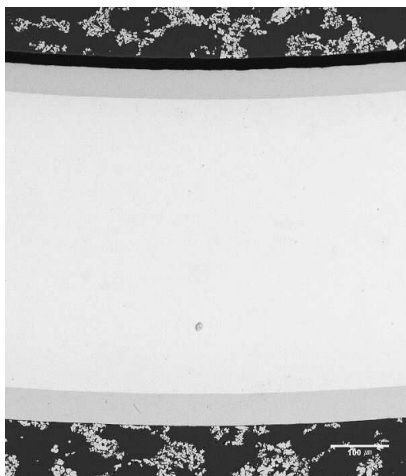
도면7



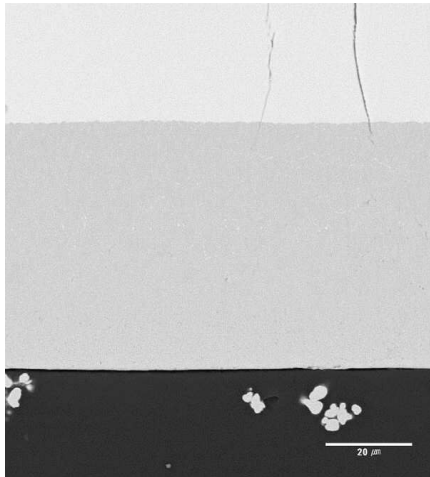
도면8



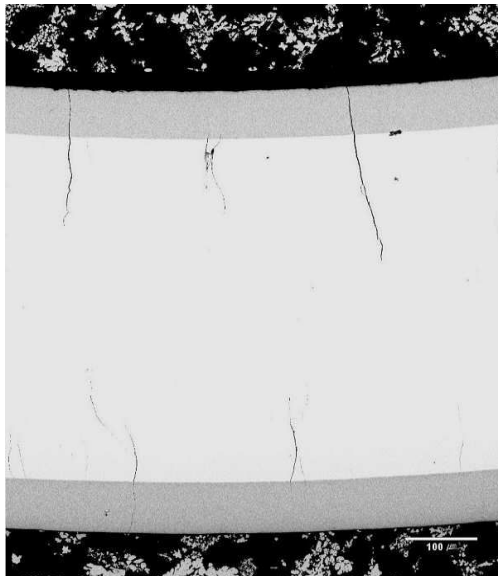
도면9



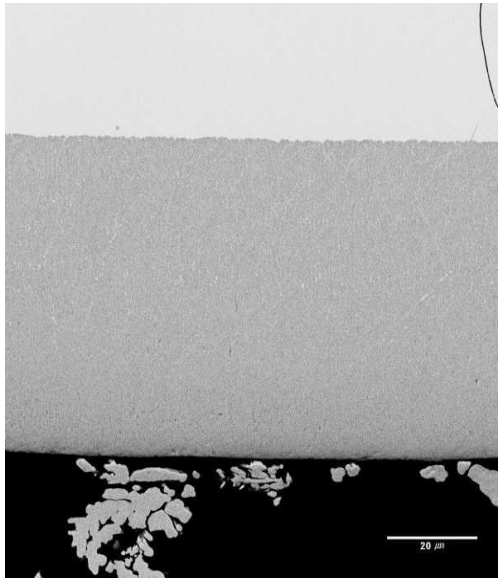
도면10



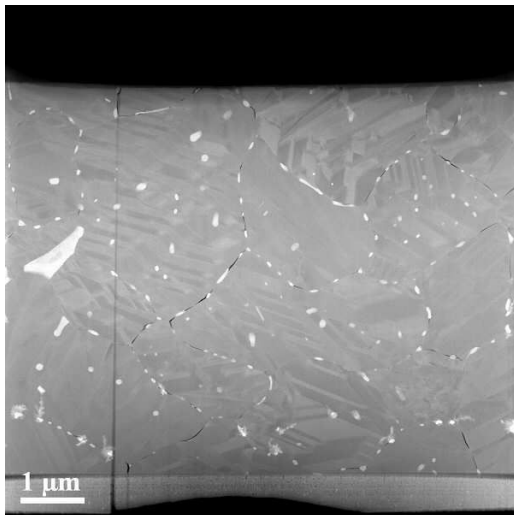
도면11



도면12



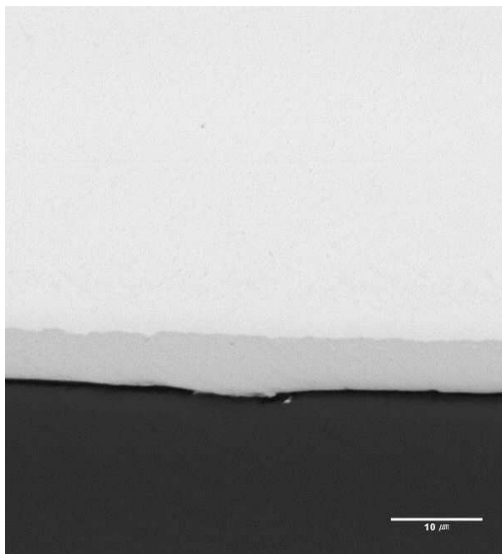
도면13



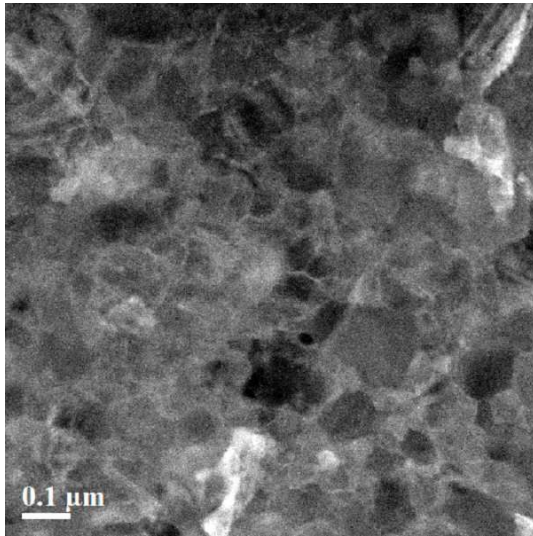
도면14



도면15



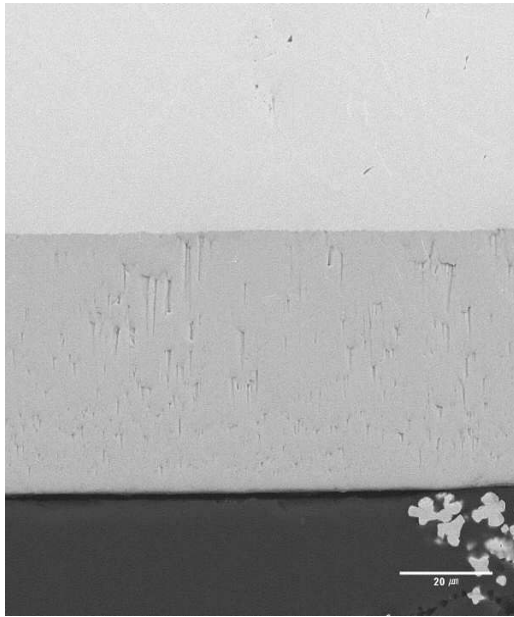
도면16



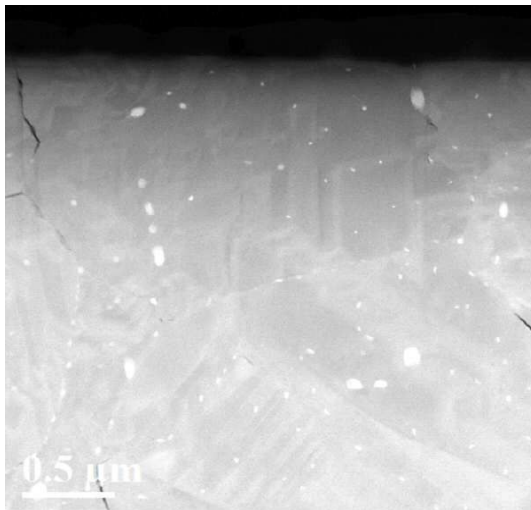
도면17



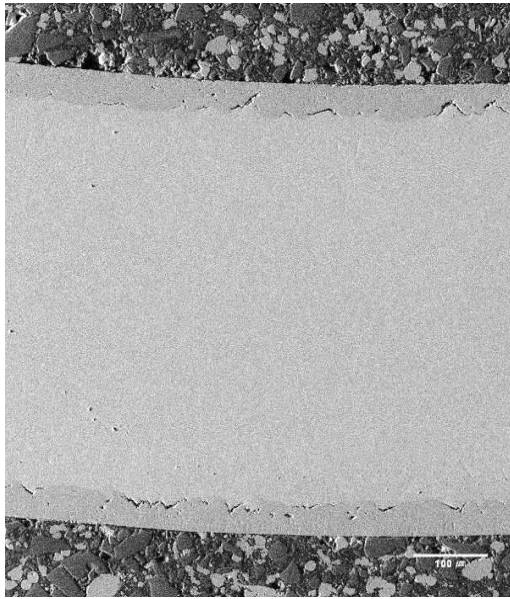
도면18



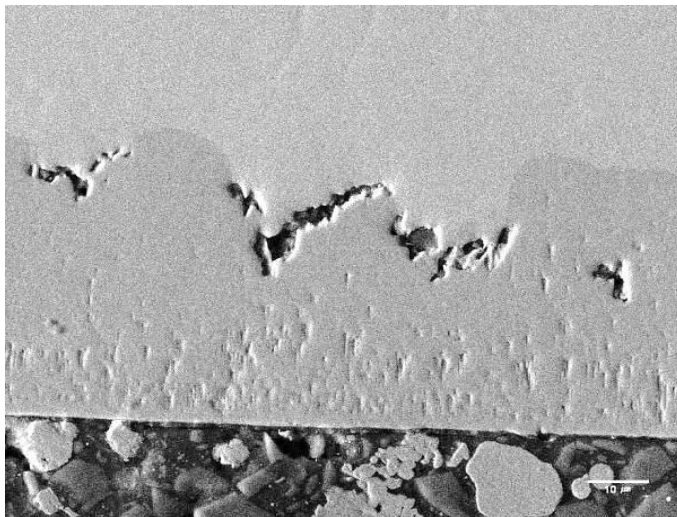
도면19



도면20



도면21



도면22

