



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월14일
(11) 등록번호 10-1576895
(24) 등록일자 2015년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21C 3/07 (2006.01) C04B 35/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0114196
(22) 출원일자 2014년08월29일
심사청구일자 2014년08월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000006202 A*
KR1020010032574 A*
KR1020130074709 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국원자력연구원
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
김대중
대전 유성구 배울1로 13, 204동 703호 (관평동, 대우푸르지오)
김원주
대전 유성구 송림로 20, 202동 1803호 (하기동, 송림마을2단지아파트)
박지연
대전 유성구 어은로 57, 131동 1102호 (어은동, 한빛아파트)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이용호

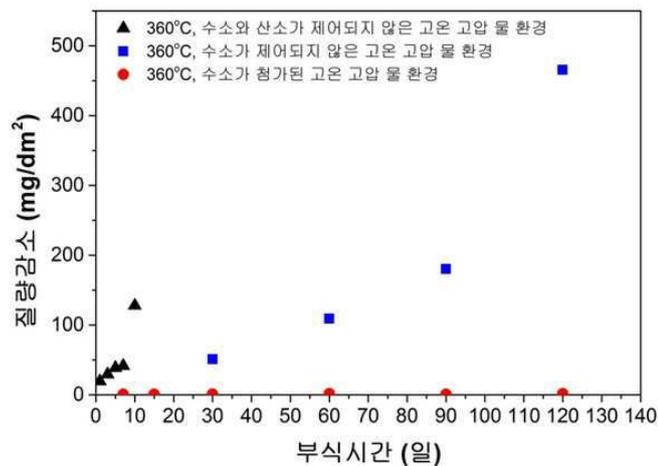
(54) 발명의 명칭 용존 수소량의 조절을 통한 탄화규소의 부식 억제 방법

(57) 요약

본 발명은 탄화규소의 부식을 억제하는 방법으로써, 적어도 일부의 탄화규소가 외부로 노출되는 제품을 물에 침지시키는 단계; 및 상기 제품이 침지된 물에 수소를 가압하는 단계를 포함하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법을 제공한다.

또한 본 발명은 핵연료; 탄화규소가 표면에 포함된 핵연료 피복관 및 내부 구조물; 및 상기 핵연료 피복관 및 내부 구조물이 침지되며, 수소를 가압하여 용해된 물의 용존 수소량을 10 내지 100 cc H₂/kg · H₂O 인 냉각수;를 포함하는 가압 경수형 원자로(pressurized light water reactor, PWR)를 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 53390-14
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원자력연구개발사업
연구과제명 SiC 복합체 튜브 제조 및 접합기술 개발
기여율 1/1
주관기관 한국원자력연구원
연구기간 2012.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄화규소의 부식을 억제하는 방법으로써,

적어도 일부의 탄화규소가 외부로 형성된 제품을 물에 침지시키는 단계(단계 1); 및

상기 제품이 침지된 물에 수소를 가압하여 용해시키되, 용존 수소량이 10 내지 100 cc H₂/kg · H₂O가 되도록 조절하는 단계 (단계 2)를 포함하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제품은 탄화규소가 포함된 핵연료 피복관 또는 내부 구조물인 것을 특징으로 하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 단계 2의 가압은 250 내지 370 °C 의 온도에서, 4 내지 22 MPa의 압력으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 방법은 퍼징(purging)을 통하여 산소를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 방법은 탄화규소가 이산화규소로 산화되는 것을 방지하는 것을 특징으로 하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온, 고압의 물에서 용존 수소량의 조절을 통한 탄화규소의 부식 억제 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가압 경수형 원자로(pressurized light water reactor, PWR)는 우라늄의 핵분열로부터 발생하는 에너지를 이용하여 고압의 물의 온도를 높이고, 고온의 물로부터 증기를 만들어 터빈을 돌려 전기를 발생시키는 시스템이다.

[0003] 또한 가압경수형 원자로는 격납건물(containment)에 원자로(reactor vessel)와 증기발생기(steam generator)로 구성되어 방사능이 새어 나오지 않도록 설계 되어 있다.

[0004] 이때 우라늄 핵연료의 핵분열 생성물이 냉각수로 누출되는 것을 막기 위해 일반적으로 지르코늄 합금(Zirconium alloy)을 핵연료 피복관 재료로 사용하여 우라늄 핵연료를 밀봉한다.

[0005] 그러나, 지르코늄 합금을 사용할 경우 냉각수 상실과 같은 원전 사고 시 발생하는 열에 의해 1000 °C 이상의 고온에 노출이 되고, 고온의 수증기와 반응하여 급격하게 빠르게 유실되는 문제점을 갖고 있다. 이와 동시에 물과의 반응으로부터 발생한 수소 기체의 발생으로 인해 폭발의 위험성이 잠재되어 있다.

[0006] 따라서 상기 고온, 고압의 냉각수 및 수증기에 대한 부식 저항성이 우수하며 고연소도 핵연료 피복관으로 사용이 가능한 재료의 개발이 매우 절실한 실정이며, 이에 따라 부식 저항성이 향상된 지르코늄 합금을 개발하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다.

[0007] 한편, 탄화규소(Silicon carbide)는 1960년 Popper에 의해 핵연료 피복재(nuclear fuel cladding)의 용도로서 개발되었다. 탄화규소는 열충격 저항성, 열전도성, 내마모성, 그리고 고온 강도가 우수하고 소결 수축율이 거의 없기 때문에 복잡하거나 미세한 정밀도를 요구하는 부품에 적용하기 쉽다.

[0008] 탄화규소는 고온 기계적 특성이 우수하고, 중성자 조사환경에서 기계적 강도 저하가 적으며, 1000 °C 이상의 고온 수증기 환경에서 우수한 부식저항성을 가지기 때문에, 경수형 원자력 발전소 등의 핵연료 피복관과 같은 내부 구조물로 사용할 경우 사고저항성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0009] 최근에 탄화규소 및 탄화규소 복합체를 경수형 원자로(light water reactor, LWR)의 연료 피복관과 가이드 튜브(guide tube) 뿐만 아니라, 비등 수형 원자로(boiling water reactor, BWR)의 연료 집합체용 채널 박스(channel box)에 적용하려는 연구가 진행되어 왔다.

[0010] 또한 탄화규소를 사용함으로써, 원전의 정상가동 환경에서도 고온 기계적 특성의 향상, 핵연료의 최대 허용연소도 및 최대 허용 온도의 증가로 인해 안전성과 경제성 향상을 도모할 수 있다. 탄화규소 복합체의 경우 중성자 흡수단면적이 낮기 때문에, 중성자 이용효율의 향상이 예상할 수 있다.

[0011] 한편, 탄화규소 세라믹은 고온에서 산소와 반응하여 표면에 이산화규소를 형성하기 때문에 부식 저항성이 우수하다. 그러나, 탄화규소의 부식 저항성은 탄화규소 제조 및 실제의 환경 조건에 크게 의존한다.

[0012] 예를 들면, 고온 및 고압의 물 또는 수증기 환경에서 이산화규소층의 보호층이 열화 되면서, 탄화규소의 내식성이 감소되는 연구결과가 있다.

[0013] 한편 미국 특허 US 20060039524A1와 같이 삼중층 구조의 탄화규소 및 탄화규소 복합체를 경수형 원자로의 피복관으로 사용하고자 하는 연구들이 수행되고 있다. 그러나, 고온 고압의 물 환경에서도 산소와 수소 또는 수소가

첨가되지 않은 환경에서 탄화규소는 심각한 부식이 발생하는 것으로 알려져 있다.

[0014] 따라서, 물 환경에서 장기간 노출되는 환경에서는 탄화규소와 탄화규소 복합체의 구조물로의 사용에 제약이 따르며, 구조물의 탄화규소 코팅 등으로의 활용이 어렵다.

[0015] 이에, 본 발명자들은 탄화규소의 부식을 억제하는 방법을 개발하기 위하여 연구하던 중, 용존수소량 조절 통해 가압된 물 환경에서 탄화규소의 부식의 저항성이 향상되는 방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US 20060039524A1

비특허문헌

[0017] (비특허문헌 0001) K. Yueh, D. Carpenter, and H. Feinroth, Clad in Clay, Nucl. Eng. Intern., 55, 14-16, 2010.

(비특허문헌 0002) W. -J. Kim et al., Nucl. Eng. Technol., 45, 565-572, 2013

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은, 용존 수소량의 조절을 통한 탄화규소의 부식을 억제하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0020] 탄화규소의 부식을 억제하는 방법으로써,

[0021] 적어도 일부의 탄화규소가 외부로 형성된 제품을 물에 침지시키는 단계(단계 1); 및

[0022] 상기 제품이 침지된 물에 수소를 가압하여 용해시키는 단계 (단계 2)를 포함하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법을 제공한다.

[0023] 또한 본 발명은

[0024] 핵연료;

[0025] 탄화규소가 표면에 포함된 핵연료 피복관 및 내부 구조물; 및

[0026] 상기 핵연료 피복관 및 내부 구조물이 침지되며, 수소를 가압하여 용해된 물의 용존수소량을 10 내지 100 cc H₂/kg · H₂O 인 냉각수;를 포함하는 가압 경수형 원자로(pressurized light water reactor, PWR)을 제공한다.

발명의 효과

- [0027] 탄화규소는 물 환경에 노출되더라도 고온에서 부식에 의한 용해가 필연적으로 발생하며, 이를 극복함으로써 물 환경에 노출되는 탄화규소나 탄화규소 복합체 구조물, 또는 탄화규소 코팅층으로의 활용이 가능해 진다.
- [0028] 종래의 기술에서 제기된 문제점을 해결하기 위해 고온 고압의 물 환경에 수소를 용해시켜 탄화규소의 부식 저항성을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 본 발명을 통해 고온 고압의 물 환경에서 탄화규소의 부식저항성을 높임으로써, 경수형 원자로등의 고온 고압의 물 환경에서 탄화규소 및 탄화규소 복합체 구조체의 장기 건전성을 확보할 수 있다.
- [0030] 또한, 원자력 내부 구조물 등의 탄화규소 코팅을 통하여 재료의 부식에 의한 손상을 방지할 수 있으며, 부식 생성물로부터 발생하는 2차 부식을 막을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 화학기상 증착법으로 제조된 탄화규소를 360 °C 온도의 20 MPa로 가압된 물 환경에서 부식에 의한 탄화규소의 질량 변화를 나타낸 그래프이고;
- 도 2는 화학기상 증착된 탄화규소의 부식시험 전의 표면을 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 관찰한 사진이고;
- 도 3은 수소가 조절된 경수로 냉각수 환경에서 화학기상 증착된 탄화규소의 부식시험 60일 후에 표면을 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진이고;
- 도 4는 수소가 조절된 경수로 냉각수 환경에서 화학기상 증착된 탄화규소의 부식시험 전과 부식시험 90일 후의 표면을 원자현미경(Atomic force microscopy, AFM)을 통해 관찰한 사진이다.
- 도 5는 1200 °C의 대기환경에서 1시간 동안 산화된 화학기상 증착된 탄화규소가, 수소가 조절된 경수로 냉각수 환경에서의 부식시험 전후 X-선 광전자 분광법에 의해 측정된 규소(Si)의 피크 변화를 나타낸 그래프이고;
- 도 6은 1200 °C의 대기환경에서 1시간 동안 수소가 조절된 경수로 냉각수 환경에서 산화된 화학기상 증착된 탄화규소의 부식시험 전후 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 탄화규소의 부식을 억제하는 방법으로써,
- [0033] 적어도 일부의 탄화규소가 외부로 형성된 제품을 물에 침지시키는 단계(단계 1); 및
- [0034] 상기 제품이 침지된 물에 수소를 가압하여 용해시키는 단계 (단계 2)를 포함하는 탄화규소의 부식을 억제하는 방법을 제공한다.
- [0035] 이하 본 발명에 따른 탄화규소의 부식을 억제하는 방법을 상세히 설명한다.
- [0036] 본 발명에 따른 탄화규소의 부식을 억제하는 방법에 있어서, 상기 단계 1은 적어도 일부의 탄화규소가 외부로 형성된 제품을 물에 침지시키는 단계이다.
- [0037] 상기 제품은 탄화규소가 포함된 핵연료 피복관 또는 원자로 내부 구조물인 것을 특징으로 한다.
- [0038] 가압 경수형 원자로의 핵분열로부터 발생하는 에너지를 이용하여 고압의 물의 온도를 높이고, 고온의 물로부터 증기를 만들어 터빈을 돌려 전기를 발생시키는 시스템으로, 일반적으로 우라늄 핵연료의 핵분열 생성물이 냉각수로 누출되는 것을 막기 위해 지르코늄 합금 피복관을 사용하며, 낮은 중성자 흡수 단면적, 우수한 열전도도, 높은 고온 기계적 강도, 우수한 부식저항성 및 기체 기밀성 등이 요구된다.
- [0039] 따라서 탄화규소는 상기 기술된 기계적, 물리 화학적 특성이 핵연료 피복관의 요구조건을 충족하며, 특히 고온

수증기 환경에서의 부식저항성이 월등하게 우수하기 때문에 가압 경수형 원자로 등의 핵연료 피복관과 같은 내부 구조물로 사용할 수 있다.

- [0040] 상기 단계 2는 상기 제품이 침지된 물에 수소를 가압하여 용해시키는 단계이다. 이때 수소가 용해된 물의 용존 수소는 10 내지 100 cc H₂/kg · H₂O 인 것이 바람직하다.
- [0041] 만약 용존수소량이 10 cc H₂/kg · H₂O 미만일 경우에는 부식 저항성이 낮은 이산화규소가 형성될 수 있는 문제점이 있고, 100 cc H₂/kg · H₂O 을 초과할 경우에는 원자로내 금속 내부 구조물의 응력 유기 부식 저항성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0042] 한편, 상기 단계 2의 가압은 250 내지 370 ℃ 의 온도에서, 4 내지 22 MPa의 압력으로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 가압경수형 원자로의 가동 온도를 고려하여 발전소 1차 측 최소온도보다 낮은 250 내지 370 ℃에서 수행되며, 370 ℃이상일 경우에는 물이 초임계 상태로 변하는 문제점이 있다.
- [0044] 상기 압력은 250 ℃에서 4MPa 이상의 압력이 가해져야 물이 액체상태로 존재할 수 있으며, 만약 4 MPa 이하로 떨어지면 물이 기체상태가 되는 문제가 있다.
- [0045] 또한 370 ℃의 온도에서는 22 MPa의 압력이 가해져야 물의 상태로 존재할 수 있고, 그 이상의 압력이 가해져도 문제가 없으나 상기 압력은 4 내지 22 MPa 의 범위일 때 가장 적절하다.
- [0046] 또한 본 발명에 따른 탄화규소의 부식을 억제하는 방법에 있어서, 상기 방법은 탄화규소가 이산화규소로 산화되는 것을 방지하는 것을 특징으로 한다.
- [0047] 물 환경에서의 탄화규소의 부식은 이산화규소 산화물의 형성과 이산화규소의 용해과정으로 발생하며, 고온, 고압의 물 환경에서도 산소와 수소 또는 수소가 첨가되지 않은 환경에서 탄화규소는 심각한 부식이 발생하는 것으로 알려져 있다.
- [0048] 이에 따라, 상기 단계 2에서 수소 첨가를 통해 이산화규소 산화물의 생성 및 탄화규소의 부식을 막을 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명에 따른 탄화규소의 부식을 억제하는 방법에 있어서, 상기 방법은 퍼징(purging)을 통하여 산소를 제거하는 단계를 더 포함한다. 고온, 고압의 물 환경에서 용존산소의 양을 낮추기 위해 수소 퍼징을 통해 산소를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한 본 발명에 따른 탄화규소의 부식을 억제하는 방법에 있어서, 상기 방법은 상기 제품이 침지된 물에 수소를 가압하여 용해시켜 탄화규소가 부식됨에 따른 질량 감소량이 120일 동안 0.001 중량% 이하로 감소시키는 것을 특징으로 한다.
- [0051] 삭제
- [0052] 삭제
- [0053] 삭제

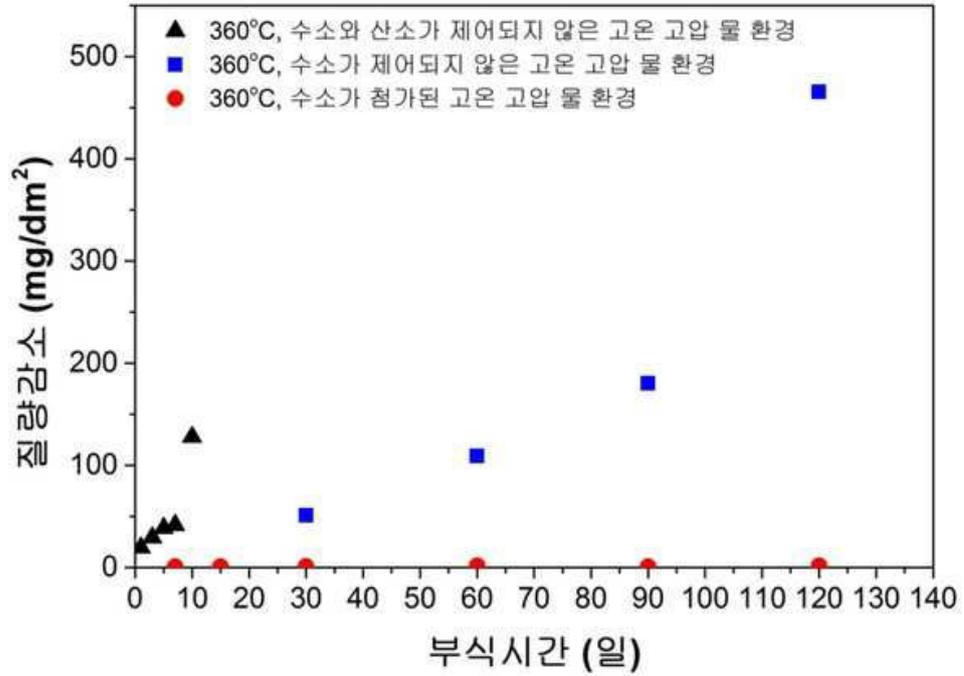
- [0054] 삭제
- [0055] 삭제
- [0056] 삭제
- [0057] 삭제
- [0058] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것인 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0059] <실시예 1>
- [0060] 단계 1: 화학적 기상 증착법으로 (Chemically vapor deposited, CVD) 10 mm x 10 mm x 3 mm 크기의 탄화규소를 제조하였다.
- [0061] 단계 2 : 단계 1에서 제조된 탄화규소를 360 °C 온도의 20 MPa로 가압된 물 환경에 수소 퍼징을 하였고, 용존 산소의 양을 5ppb 미만으로 낮추었다.
- [0062] 단계 3: 상기 물 환경에 1200ppm의 H₂BO₃와 2.2ppm의 LiOH를 첨가하였고, 이때 상온환경에서 22 μS/cm의 전도도를 유지하였으며, pH는 6.3 내지 6.5로 나타났다. 또한 용존 수소의 양은 약 35 cc H₂ / kg·H₂O로 제어하였다.
- [0063] <비교예 1>
- [0064] 화학적 기상 증착법으로 10 mm x 10 mm x 3 mm 크기의 탄화규소를 제조한 후, 상기 탄화규소를 360 °C 온도의 물이 순환하지 않는 오토클레이브 환경에서 산화시켰다.
- [0065] <비교예 2>
- [0066] 화학적 기상 증착법으로 10 mm x 10 mm x 3 mm 크기의 탄화규소를 제조하였다. 상기 탄화규소가 포함된 360 °C 온도의 20 Mpa로 가압된 물 환경에 수소 퍼징을 하여 용존산소의 양을 5 ppb 미만으로 낮추었고, 상기 물 환경은 수소가 제어되지 않았다.
- [0067] <실험예 1>
- [0068] 물 환경에 따른 탄화규소의 부식에 의한 질량 변화를 알아보고자, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 부식성 시험을 수행하였으며, 부식시간에 따른 질량 감소량을 도 1에 나타내었다.
- [0069] 도 1에 나타난 바와 같이, 비교예 1은 수소와 산소가 제어되지 않은 물 환경에서의 탄화규소의 질량 감소량은 수소 퍼징을 수행하지 않아, 부식 10일 후 급속하게 150 mg/dm² 의 질량감소를 나타내었다.
- [0070] 한편, 비교예 2와 같이 수소 퍼징을 통해 산소를 제거할 경우에는 비교예 1에 비해 질량 감소량이 현격히 줄었

으나, 부식 120일 후의 탄화규소의 질량 감소량은 500 mg/dm^2 로 부식성이 매우 크다는 것을 알 수 있다.

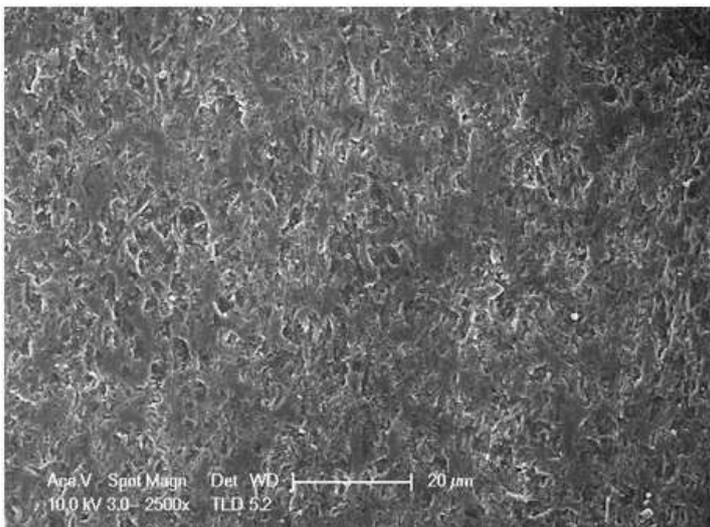
- [0071] 반면, 실시예 1은 수소가 첨가된 고온 고압의 물 환경에서 부식시험이 수행되었고, 부식 120일 후의 탄화규소의 질량감소량은 0.0006 중량%로 부식이 거의 되지 않음을 알 수 있다.
- [0072] <실험예 2>
- [0073] 수소가 첨가된 냉각수 환경에서의 화학기상 증착된 탄화규소의 부식시험 전후의 구조변화를 알아보하고자, 부식시험 전의 탄화규소의 표면을 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진을 도 2에 나타내었고, 부식시험 60일 후에 표면을 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진을 도 3에 나타내었다.
- [0074] 상기 도 2 및 도 3을 통하여 60일 부식시험 후의 탄화규소는 일반적으로 알려져 있는 결정립계 우선 부식 경향이 전혀 나타나지 않았으며, 미세구조의 변화도 관찰되지 않았다.
- [0075] 도 4는 수소가 조절된 경수로 냉각수 환경에서 화학기상 증착된 탄화규소의 부식시험 전과 부식시험 90일 후의 표면을 원자현미경(Atomic force microscopy, AFM)을 통해 관찰한 사진이다.
- [0076] 상기 도 4에서 나타낸 바와 같이, 수소가 첨가된 냉각수 환경에서의 탄화규소는 90일 후 부식시험 후 미세 구조 표면 거칠기는 작은 변화를 보였으며, 탄화규소의 미세구조의 큰 변화가 없음을 관찰할 수 있다.
- [0077] <실험예 3>
- [0078] 고온 및 고압의 물 환경에서의 탄화규소의 부식은 이산화규소 산화물의 형성과 이산화규소의 용해과정으로 발생하기 때문에, 이산화규소의 형성 및 용해를 확인하고자 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 대기환경에서 탄화규소를 산화시켜 이산화규소를 얇게 형성시킨 후, 부식시험 전과 30일, 60일, 90일 부식 후의 샘플 표면의 화합물을 X-선 광전자 분광법을 이용하여 분석하였으며, 도 5에 나타내었다.
- [0079] 상기 부식시험은 도 5에서 나타난 측정된 피크에서 볼 수 있듯이, 부식시험 전 탄화규소의 표면은 이산화규소가 덮여 있는 것을 알 수 있다.
- [0080] 또한 수소가 첨가된 고온 고압의 물 환경에서 부식시험 후의 피크를 관찰하였을 때, 초기에 이산화규소의 분해가 빠르게 발생하여 30일 부식 후 이산화규소 피크가 완전히 사라지며, 그 이후에는 90일까지 탄화규소의 피크만 관찰이 되었다.
- [0081] 이를 통해 수소는 이산화규소의 형성을 효과적으로 막아주는 것을 알 수 있다.
- [0082] 또한 위와 같은 조건의 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 대기환경에서 1시간 동안 수소가 조절된 경수로 냉각수 환경에서, 탄화규소의 90일 동안의 부식시험 후 질량 변화를 도 6에 나타내었다.
- [0083] 상기 도 6의 그래프에서 나타낸 바와 같이, 탄화규소의 부식 시험 전과 후의 질량 감소가 미미하게 발생하였다.
- [0084] 또한 상기 도 5에서 30일 부식시험 후 이산화규소가 완전히 사라진 후 90일까지 탄화규소의 피크만 관찰되었듯이, 상기 도 6의 그래프에서도 30일 이후에 탄화규소의 추가적인 질량 감소는 관찰되지 않았다.
- [0085] 따라서, 물속에 수소를 첨가할 경우, 탄화규소 표면에 이산화규소의 형성을 매우 효과적으로 억제할 수 있으며, 이로 인하여 탄화규소의 부식 저항성이 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

도면

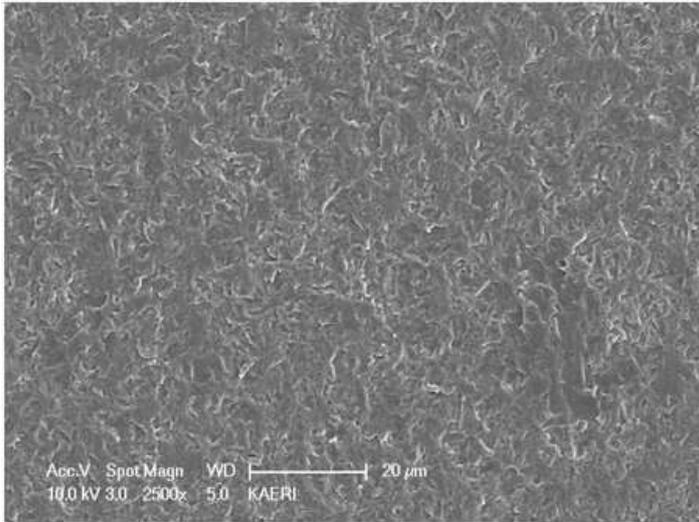
도면1



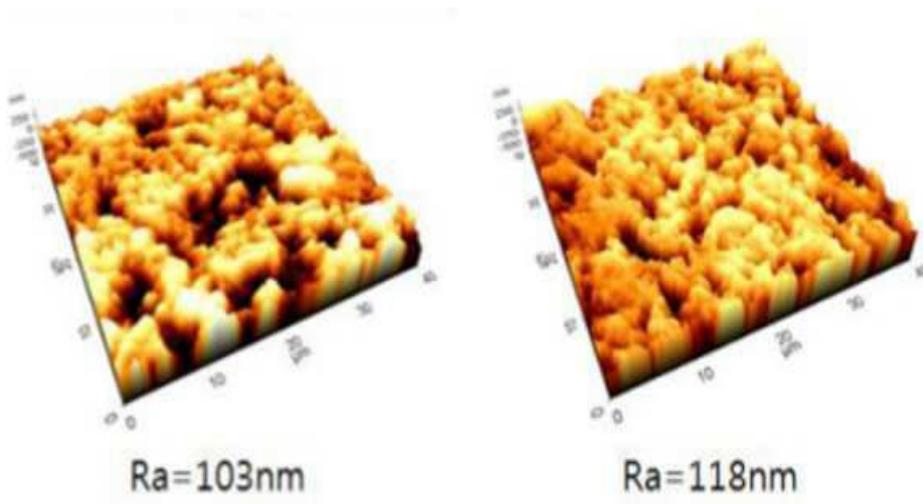
도면2



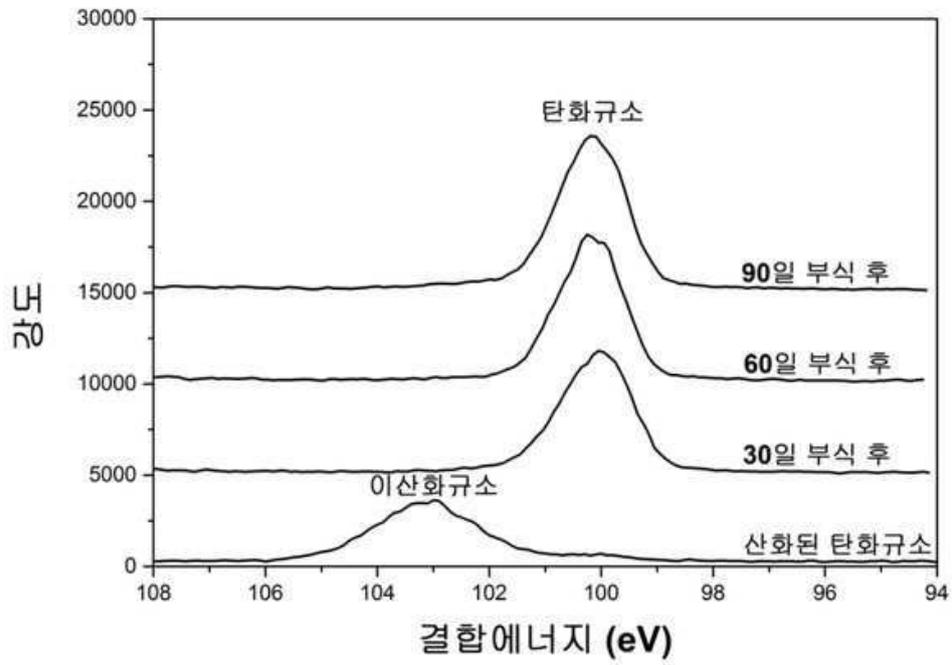
도면3



도면4



도면5



도면6

