

Ni 나노입자의 전기영동 코팅에 의한 전열관 자가보수 기술 개발

이경자 · 이민구 · 이창규*

한국원자력연구원, 원자력나노소재응용랩

Self-repairing Technology by Electrophoresis of Ni Nano-Particles for Heat Exchanger Tubes

Gyoung-Ja Lee, Min-Ku Lee and Chang-Kyu Rhee*

Nuclear Nanomaterials Development Lab, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),
150-1 Deukjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-303, Republic of Korea

(Received July 25, 2007; Accepted August 10, 2007)

Abstract The electrophoretic deposition process of Ni nano-particles in organic suspension was employed for self-repairing of heat exchanger tubes. For this purpose, Ni nano-particles prepared by levitational gas condensation method were dispersed into the solution of ethanol with the addition of dispersant Hypermer KD2. For electrophoretic deposition of Ni nano-particles on the Ni alloy specimen, constant electric fields of 20 and 100 V cm⁻¹ were applied to the specimen in Ni-dispersed solution. It was found that as electrophoretic deposition proceeds, the size of the pit or crack remarkably decreased due to the agglomeration of Ni nano-particles at the pit or crack. This strongly suggests that the electrophoretic mobility of the charged particles is larger for the damaged part with a higher current value rather than outer surfaces with a lower current value.

Keywords : Nano-particle, Electrophoretic Deposition, Self-Repair, Pitting Corrosion, Crack, Agglomeration

1. 서 론

응력부식균열(SCC) 및 피팅부식(pitting corrosion)에 의해 발생하는 원자력발전소 증기발생기 전열관의 열화현상으로 인한 손상을 보수 또는 정비하기 위하여 기존에는 슬리빙(sleeving)과 플러깅(plugging) 등의 기술이 이용되어 왔다^{1,2)}. 이 중 슬리빙은 손상된 전열관 내부에 슬리브를 삽입한 후 모관과 슬리브를 연결하는 방법인데, 연결방법에 따라 기계식, 용접식 등 다양한 보수법이 활용되고 있다. 그러나 이와 같이 슬리브를 삽입하여 보수하는 방법들은 모두 모재와 조인트를 필요로 하게 되므로 조인트 제작 시 가공유기응력을 야기시키는데, 이는 결함 발생의 잠재요인으로 작용하여 사용 중 부품 손상의 주요원인으로 작용하게 된다.

또한, 기계적인 방법에 의한 조인트 형성 시 배관

슬리브 사이의 작은 틈을 통해 누설 현상이 발생하기도 하여 방사능 문제가 계속 남아 있을 가능성이 높다. 최후의 보수 수단인 플러깅은 손상된 전열관의 관막을 처리를 하는 것으로서 관막을 비율이 증가함에 따라 열효율 저하를 초래하며 플러깅 한계(약 8%) 초과시 전체 전열관을 교체해야 하는 경제적 손실을 야기시킨다. 따라서 반영구적인 전열관의 유지와 보다 신뢰성 있는 보수를 위해서 획기적인 보수/정비기술을 확보하는 것이 필요하다.

본 연구에서 적용하고자 하는 전기영동 코팅법(EPC, Electrophoretic Coating)은 나노기술에 의해 입자크기가 100 nm 이하로 제어된 금속/합금 분말을 적절한 분산매체에 분산시키고, 전기장을 가하여 표면전하를 띠는 콜로이드 금속/합금 입자의 전기수력학적(Electrohydrodynamic) 흐름을 이용하여 균열이나 결함부위를 보수하는 방법이다. 균열부분의 선택

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

적 코팅 및 보수가 가능하며, 공정이 매우 빨라서 수 분 이내에 신속한 보수를 할 수 있다는 특징이 있고, 저온 공정이므로 모재의 미세조직이 변화하지 않는 장점이 있다^{3,7)}.

특히 기계적인 응력이 가해지지 않으므로 공정 시 형성되는 잔류응력을 제거할 수 있다는 점에서 기존의 보수기술과는 차별성이 있고 이외에도 공정적인 측면에서 슬리브관을 삽입할 필요가 없고, 차기 보수 시 공정적 접근이 용이하며, 전도성 금속/합금뿐만 아니라 비전도성 물체 또는 산화물에 이르기까지 재료에 상관없이 코팅이 가능하여 복잡 또는 다양한 형상을 갖는 재료에 대해 균일한 피막 층을 형성할 수 있는 이점도 있다.

따라서, 본 연구에서는 최적의 입자 특성을 갖는 Ni 나노분말을 제조하고, 제조된 나노분말을 이용하여 콜로이드 분산 안정화를 성취하여 전기영동코팅공정을 위한 최적의 콜로이드 조건을 확보함으로써 최종적으로 결과물 균열 부위에서 나노분말 입자의 전기영동코팅 특성을 최적화하여 원전 전열관 재료인 Ni-base 합금의 균열을 보수하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구실에서는 높은 비표면적을 가지는 분말제조법을 지속적으로 연구하였으며 금속과 산화물 제조 시 부양증발 가스응축법을 이용할 경우 구형의 모양을 가지면서 비표면적이 높은 분말을 제조할 수 있음을 확인하였다⁸⁻¹⁰⁾. 그림 1은 부양증발가스응축장치의 개요도이다. 분말시료는 0.43 mm의 니켈(Ni)고속 와이어(wire)를 Ar 분위기에서 6 kW의 유도 전류를 흘려주어 제조하였다. 니켈 와이어의 입력속도(V_{Ni})는 15 mm/min이며 Ar 가스의 압력은 17 kPa로 유지하면서 Ar 가스 유속을 2 l/min로 고정한 상태에서 니켈분말을 제조하였다. 나노입자의 크기 및 형상은 X-선 회절법, 질소가스흡착법, 투과 전자 현미경(JEM-200 CX)을 이용하여 살펴보았다.

전기영동을 위한 전해질 용액 제조를 위해 부양증발 가스응축법으로 제조된 Ni 나노분말 0.01 g, 분산제 Hypermer KD2(Uniqema, UK) 0~4 g, 그리고 100 ml 에탄올을 분산용매로 사용하여 분산실험을 수행하였다. 용매 100 ml 에 분산제를 넣고 충분히 용

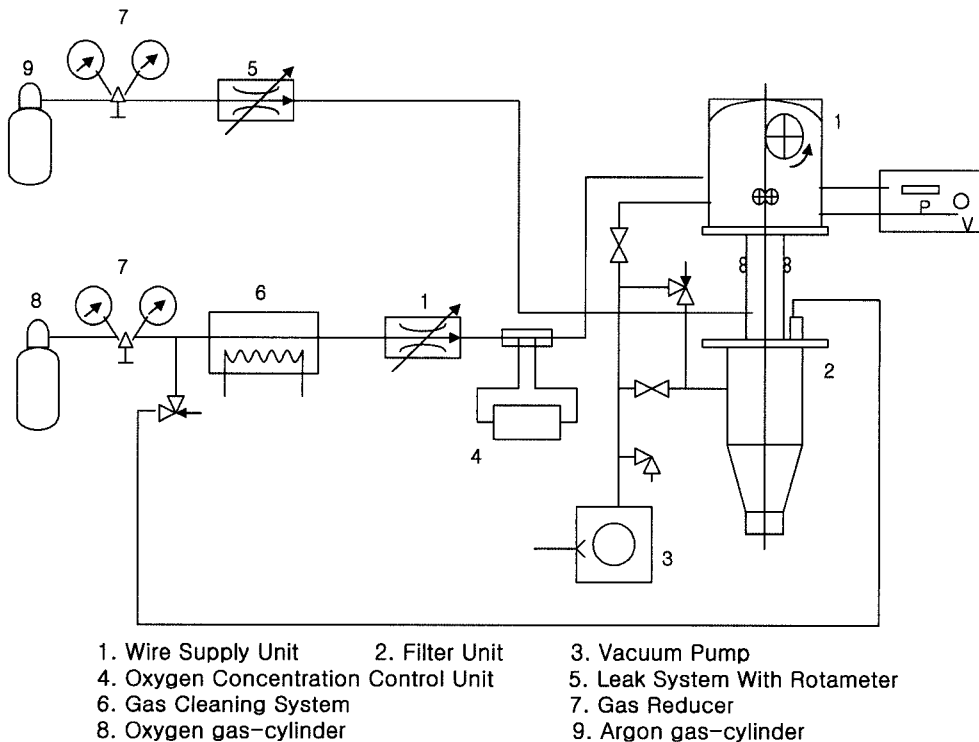


Fig. 1. The schematic illustration for the equipment of levitational gas condensation (LGC).

해시킨 후, 용액을 초음파 하면서 Ni 나노분말을 천천히 넣었고, 제조된 용액은 실온 상태에서 보관하면서 육안으로 creaming이나 침강 상태 등 분산 안정성을 관찰하였다.

전기영동을 통한 핏의 선택적 보수현상을 살펴보기 위하여 동전위분극(potentiodynamic polarization)법을 이용하여 전기화학적으로 Ni 합금 시편(Inconel 600)에 핏을 형성하였다. 이를 위해 삼전극 전기화학셀(3-electrode electrochemical cell)(작업전극(working electrode): Ni 합금 시편, 보조전극(counter electrode): Pt plate, 기준전극(reference electrode Ag/AgCl)을 구축하였고 핏의 용이한 생성을 위해 Cl^- 이온이 포함된 0.1 M NaCl 수용액을 전해질로 사용하였다. 0.9 V(vs. Ag/AgCl)의 전압을 60초 동안 가하여 Ni 합금시편에 핏을 형성시켰다.

위와 같은 전기화학법으로 형성된 니켈합금 시편 표면의 핏을 보수하기 위하여 위에서 제조한 Ni이 분산된 콜로이드 용액 내에서 Ni 합금시편에 20, 100 V cm^{-1} 의 일정한 전기장(electric field)을 가하여 전기영동 실험을 수행하였고, 전기영동 전·후의 핏의 형상변화를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 부양증발 가스응축법으로 제조된 Ni 나노분말의 X 선 회절 패턴이다. 분석 결과 면심 입방 구조임을 확인 하였고, 주 피크(peak) (111)의 선폭으로부터 Scherrer 방정식을 이용하여 입자 크기가 24 nm임을 알 수 있었다. 제조된 Ni 나노분말의 비표면적은 질소가스 흡착법 분석결과 30.36 m^2/g 이었다. 그림 3의 투과전자 현미경 사진에서 보이듯이 구형의 Ni 나노분말의 입자 크기분포는 15~40 nm이다. 분말취급의 용이성을 위하여 입자 표면에 부동태 피막 처리를 하여 입자 표면에 2~3 nm두께의 산화물층 NiO를 관찰 할 수 있었다.

그림 4는 0.01 wt%의 Ni 나노분말을 첨가한 현탁액들의 분산제 농도에 따른 제타전위(ζ) 값들을 보이고 있다. 분산제의 농도가 0.6 wt%에서 4 wt%로 증가함에 따라 값은 약 -50 mV이었으며 분산제 농도가 4 wt%일 때는 절대 값이 약 10 mV 감소하였다. 이 현탁액들은 육안으로 관찰 시 2년 이상 침

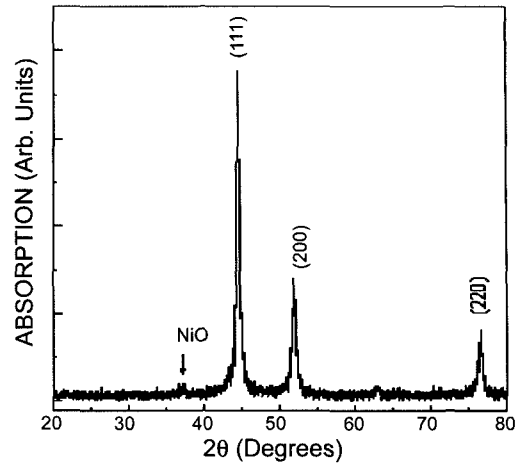


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ni nanopowder synthesized by LGC method.

전물 없이 매우 높은 분산 안정성을 보이고 있다. Hypermer KD-2를 분산제로 사용하여 제조된 현탁액들의 분산 안정성은 분산제의 높은 분자량과 강력한 고정기(anchoring group)들에 의한 정전기적 입체안정성(electrosteric stabilization) 때문이라 결론 내릴 수 있다.

전기영동을 통한 핏의 선택적 보수현상을 살펴보기 위하여 동전위분극법(Potentiodynamic polarization)을 이용하여 전기화학적으로 Ni 합금 시편에 핏을 형성하였다. 동전위분극법은 작업전극에 전위를 스캐닝(scanning)하는 방법으로써 전위를 양극(+) 방향으로 증가시켜감에 따라 Ni 합금 시편의 표면 위에는 부동태화 과정으로 인하여 두꺼운 산화피막(oxide film)이 형성되게 된다. 그리고 이보다 더 높은 전위로 지속적으로 스캐닝함에 따라 형성된 산화피막이 국부적으로 깨어지게 되면서 다양한 크기와 모양을 갖는 핏들이 형성된다.

그림 5(a)는 전기화학법으로 제조된 Ni 합금 시편 표면 위의 핏의 형상을 보여주는 SEM 사진이다. 핏은 약 수 십 μm 의 크기를 갖고 있고, 핏 주변에 걸쳐 수 μm 의 작은 핏들이 분포하고 있는 것을 살펴볼 수 있다. 핏을 보수하기 위하여 Ni이 잘 분산된 유기용매 내에서 Ni 합금시편에 100 V cm^{-1} 의 일정한 전기장을 180초 동안 가하여 전기영동 실험을 수행하였다. 그림 5(b)와 (c)는 100 V cm^{-1} 의 전기장을 각각 90초, 180초 가한 후의 핏의 형상변

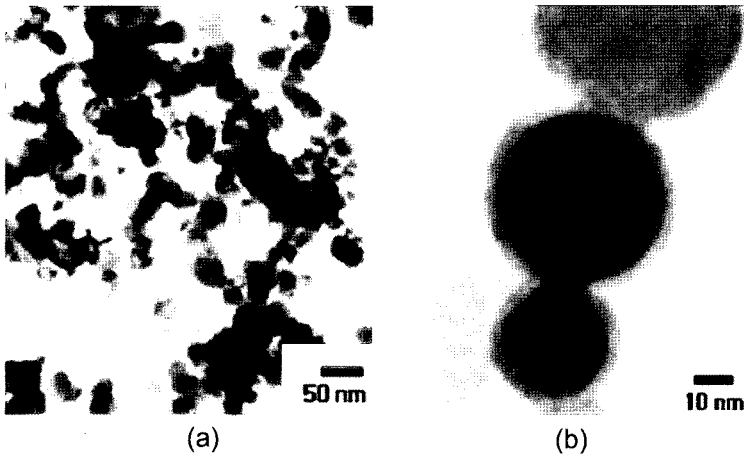


Fig. 3. TEM micrographs of Ni and passivated oxide layer on the Ni surface.

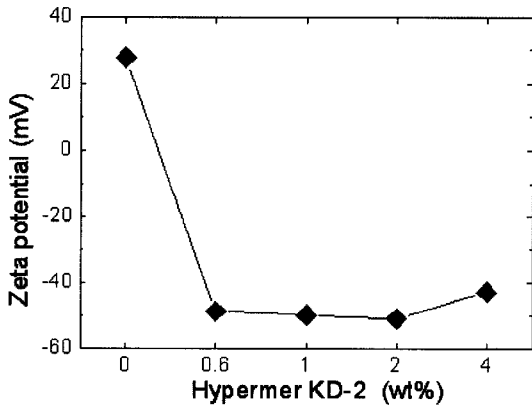


Fig. 4. Plot of zeta potential against the dispersant (Hypermer KD2) concentration.

화를 보여주는 SEM 사진이다.

주목할 만한 점은 Ni 나노분말들이 핏에 집중적으로 코팅되었다는 것이며 코팅시간이 증가할수록 핏에서의 Ni 나노분말의 응집체의 형성으로 인하여 핏의 크기가 크게 감소한다는 것이다. 문헌에 의하면 핏팅 부식은 산화피막의 형성과 파괴로 인하여 불규칙적인 모양의 거친 표면을 형성한다고 알려져 있는데, 이는 곧 전기화학적 활성화면적(electrochemical-active surface area)의 증가를 의미한다. 따라서 핏에서의 전류값은 외부표면에서의 전류값에 비해 훨씬 큰 값을 보이게 된다. 이와 같은 사실은 전하를 띤 Ni 나노분말들의 전기적 이동도가 시편의 외부표면보다 핏 근방에서 훨씬 더 클 것이라는 것을 의미한다.

그림 (b)와 (c)는 위와 동일한 조건에서 제조된

핏을 갖는 Ni 합금 시편에 20 V cm^{-1} 의 전기장을 각각 120초, 1200초 동안 가한 후의 핏의 형상변화를 보여주는 SEM 사진이다. 전기영동 코팅 시간이 증가할수록 크기가 작은 핏부터 보수가 시작되어 결국 1200초 후에는 거의 대부분의 핏들의 보수가 완료되었음을 확인할 수 있다. 그림 5와 비교하여 다른 점은 100 V cm^{-1} 의 전기장을 가했을 때 보다 20 V cm^{-1} 의 전기장을 가하여 보수한 경우 핏의 보수조직이 나노분말의 응집 정도가 덜한 보다 매끄러운 표면을 보인다는 점이다. 이는 다음과 같은 이유로 설명될 수 있다. 분산용액 내에서 보조이온(counter-ions)은 전하를 띤 입자주위에 ‘확산이중층(diffuse double-layer)’ 또는 ‘lyosphere’라고 불리는 전하구름을 형성하게 된다. 음전하로 대전된 나노분말을 생각할 경우 그림 7에서 보듯이 “+” 부호의 전기장을 작업전극(WE)에 가하게 되면 대전된 입자는 앞부분은 얇고 꼬리부분은 상대적으로 넓은 찌그러진 이중층을 가지며 작업전극 쪽으로 이동하게 된다¹¹⁾.

분산용액 내의 음이온들도 대전된 입자들과 함께 작업전극을 향해 이동하게 되는데 이때 음이온들이 전하구름 꼬리부분의 보조이온들과 만나게 되어 반응이 일어나게 되면 보조이온이 전하구름에서 떨어져 나가면서 전하구름의 꼬리부분이 점차 얇아지게 된다. 따라서 뒤따라오는 입자의 전하구름의 얇은 앞부분과 더욱 가까워지게 되고 이렇게 대전된 입자간 거리가 입자간 반발력을 이겨낼 수 있는 입체거리보다 가까워지게 되면 반데르발스 힘(van der Waals attraction force)이 우세하게 되어 나노분말의 응집이

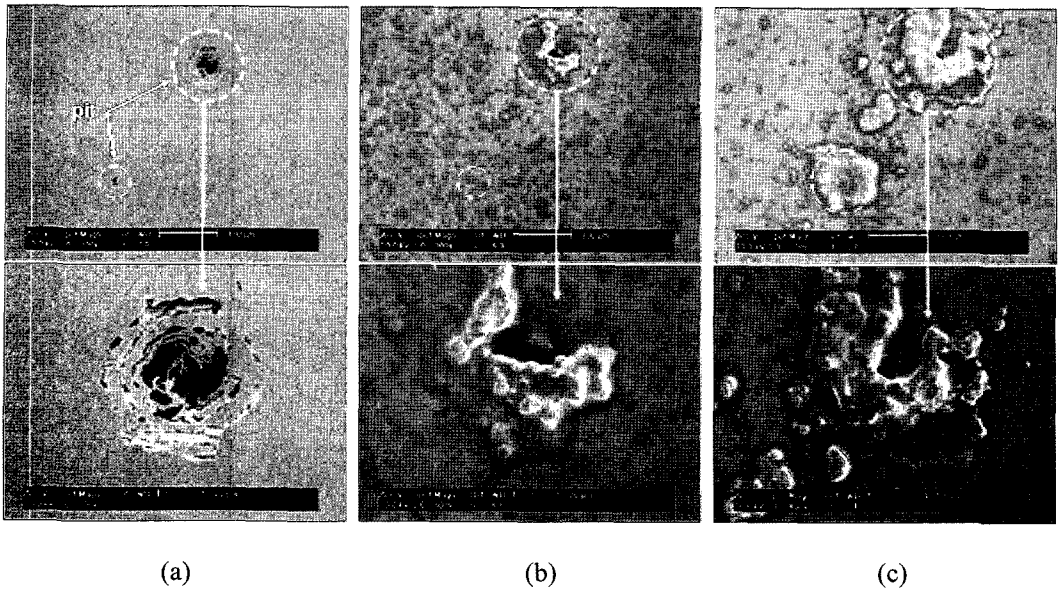


Fig. 5. SEM micrographs of pit morphology on the surface of Ni alloy plate specimen subjected to a constant electric field of 100 V cm^{-1} for (a) 0 s, (b) 90 s and (c) 180 s in Ni-dispersed solution, respectively. The pit in (a) was prepared by applying a constant anodic potential of 0.9 V (vs. Ag/AgCl) to Ni alloy plate for 60 s in aqueous 0.1 M NaCl solution.

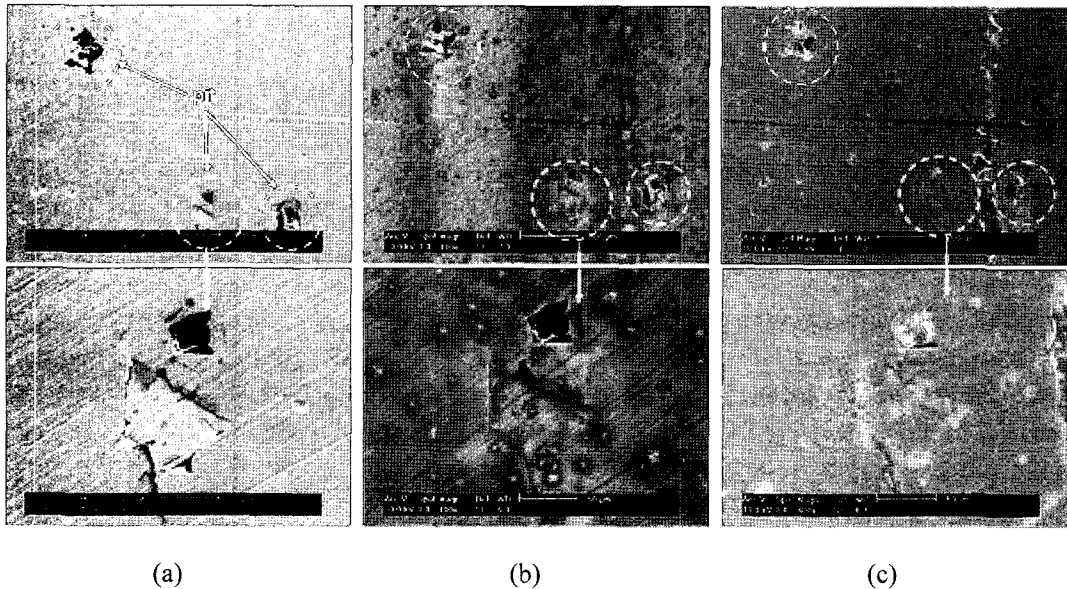


Fig. 6. SEM micrographs of pit morphology on the surface of Ni alloy plate specimen subjected to a constant electric field of 20 V cm^{-1} for (a) 0 s, (b) 120 s and (c) 1200 s in Ni-dispersed solution, respectively. The pit in (a) was prepared by applying a constant anodic potential of 0.9 V (vs. Ag/AgCl) to Ni alloy plate for 60 s in aqueous 0.1 M NaCl solution.

일어나게 된다.

그림 5와 그림 6을 비교해 보았을 때 더욱 큰 값의 전기장을 가했을 경우 핏 주변에 나노분말의 응집체가 두드러지게 관찰되는 이유는 전기장이 강할

수록 lysosphere distortion이 심하게 일어나게 되어 나노분말의 응집 또한 강하게 일어났기 때문이라 할 수 있다. 전기장의 크기가 크면 클수록 더욱 짧은 시간 내에 핏을 보수할 수 있다는 장점이 있지만 표면

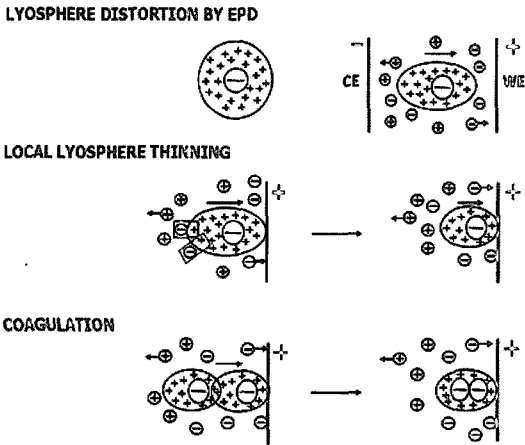


Fig. 7. Schematic diagram of the electrophoretic deposition (EPD) mechanism by lysosphere distortion and thinning.

상태가 보다 균일한 보수조직을 얻고자 할 때는 더 작은 전기장이 유리하므로 보수에 필요한 시간 및 원하는 보수조직의 표면상태에 따라 최적화된 전기장의 값을 결정하는 것 또한 전기영동 시 생각해야 할 중요한 문제라 할 수 있겠다.

한편, 그림 8에 나타난 것과 같이 ASTM 1/2T 시편을 이용하여 최대하중 400 kg, 최소하중 40 kg

의 범위(진폭: 180 kg)에서 피로시험을 수행하여 50 마이크로미터 이하의 균열을 갖는 Ni 합금시편을 제작하였고, 피로균열의 보수를 위하여 100 V cm^{-1} 의 전기장을 300초 동안 가하여 전기영동을 수행하였다. 그 결과 그림 9에서 보이는 바와 같이 전기영동 수행 후 합금시편의 피로균열 부위로 Ni 나노입자들이 집중적으로 이동하여 균열부위가 거의 보수되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

전기화학법으로 만들어진 수~수십 μm 크기의 찢을 갖는 Ni 합금 시편의 경우 20 V cm^{-1} 와 100 V cm^{-1} 의 전기장을 가한 경우 모두 Ni 나노입자들이 찢으로 집중적으로 이동하여 응집체를 형성함으로써 빠른 시간 내에 찢을 선택적으로 보수하는 것이 SEM 분석결과 확인되었다. 또한, 100 V cm^{-1} 의 전기장을 가했을 경우 찢 주변에 나노분말의 응집체가 두드러지게 관찰된 반면 20 V cm^{-1} 의 전기장을 가한 경우 찢의 보수조직이 나노분말 응집 정도가 덜한 보다 매끄러운 표면을 보인다는 사실을 확인하였다. 이는 보수에 필요한 시간 및 원하는 보수조직의

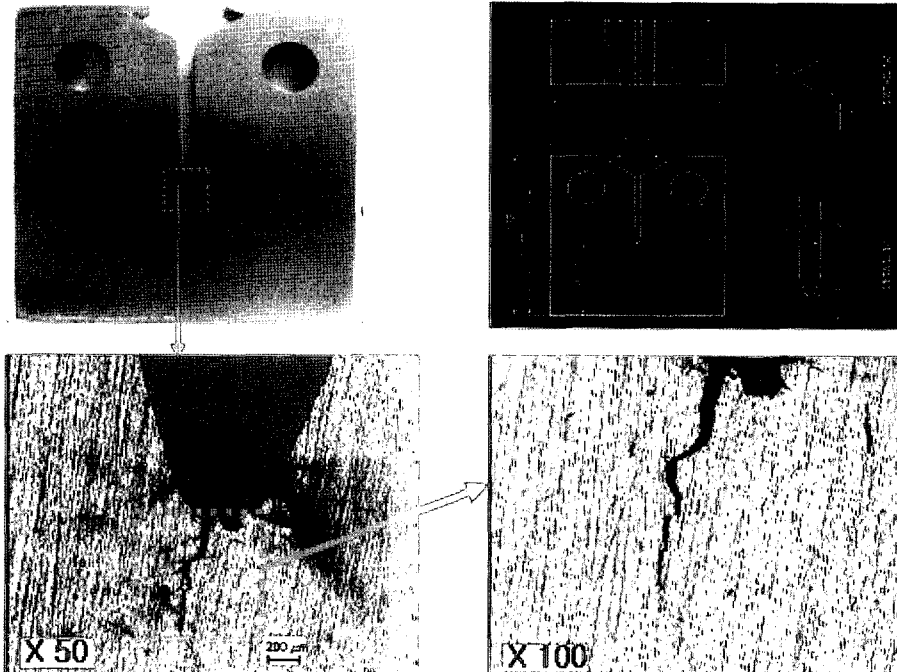


Fig. 8. Preparation of Ni alloy specimen with crack by fatigue test.

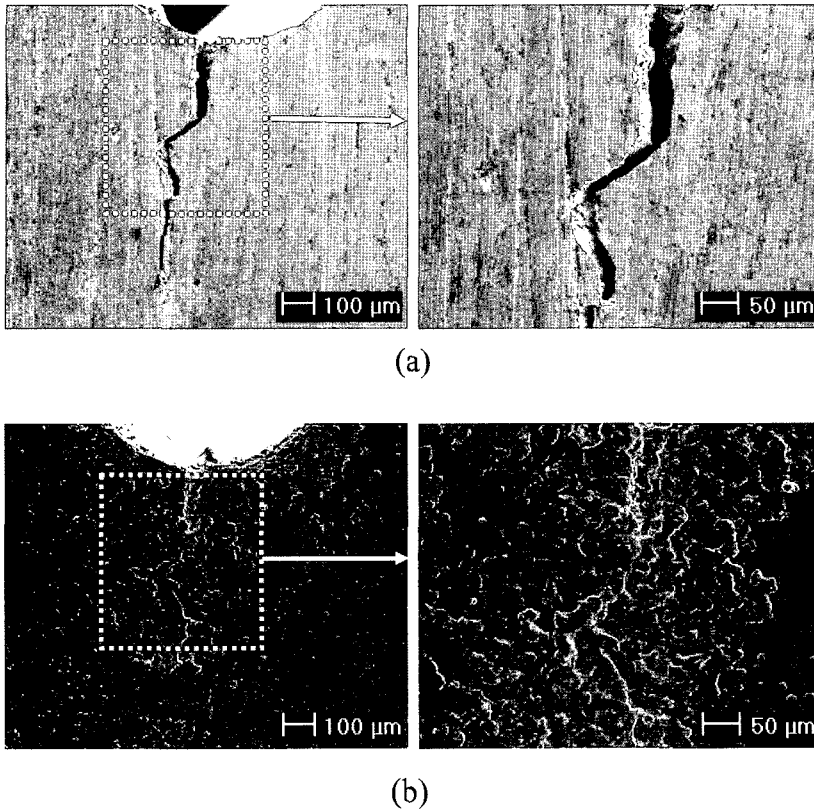


Fig. 9. SEM images of Ni alloy specimen with fatigue crack (a) before and (b) after the electrophoretic deposition.

표면상태에 따라 최적화된 전기장의 값을 결정하는 것 또한 전기영동 시 생각해야 할 중요한 문제임을 알려주는 결과이다. 너비가 약 100 mm 이하인 피로 균열을 갖는 Ni 합금시편의 경우 100 V cm^{-1} 의 전압을 300초 동안 가하여 전기영동을 시행한 후 Ni 나노입자들이 균열부위에 집중적으로 이동하여 피로 균열을 효과적으로 보수하는 것을 확인함으로써 전기영동을 통한 자연 및 인공균열의 자가보수에 대한 가능성이 충분히 제시되었다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부 전력산업연구개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. R. Park, Z. Szklarska-Smialowska: *Corrosion*, **41** (1985) 665.
2. V. B. Rajan, G. S. Was: *Corrosion*, **43** (1987) 305.
3. W. E. Windes, J. Zimmerman, I. E. Reimanis: *Surf. Coat. Tech.*, **157** (2002) 267.
4. K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto: *Mater. Lett.*, **57** (2003) 2348.
5. S. Put, J. Vleugels, O. V. der Biest: *J. Mater. Proc. Tech.*, **143** (2003) 572.
6. T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama, Y. Sakka, P. S. Nicholson: *J. Eup. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 225.
7. C. Kaya, F. Kaya, B. Su, B. Thomas, A. R. Boccaccini: *Surf. Coat. Technol.*, **191** (2005) 303.
8. A. Y. Yermakov, M. A. Uimin, A. A. Mysik and T. Goto: *Mater. Sci. Forum*, **386** (2002) 455.
9. Y. R. Uhm, W. W. Kim, C. K. Rhee: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **201(8)** (2004) 1934.
10. Y. R. Uhm, B. S. Han, M. K. Lee, S. J. Hong, C. K. Rhee: *Mater. Sci. and Eng. A*, **449** (2007) 813.
11. P. Sarkar, S. Datta and P. S. Nicholson: *Composites Part B*, **28B** (1997) 49.