



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월15일
(11) 등록번호 10-1584692
(24) 등록일자 2016년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25F 3/16 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0049174
(22) 출원일자 2014년04월24일
심사청구일자 2014년04월24일
(65) 공개번호 10-2015-0123360
(43) 공개일자 2015년11월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100090496 A*
KR1019990034039 A*
JP2010209401 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국원자력연구원
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동)
(72) 발명자
심희상
대전 서구 도안북로 125, 104동 505호 (도안동, 예미지아파트)
김경모
대전 유성구 엑스포로 501, 107동 902호 (전민동, 청구나라아파트)
(뒤틀면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 12 항

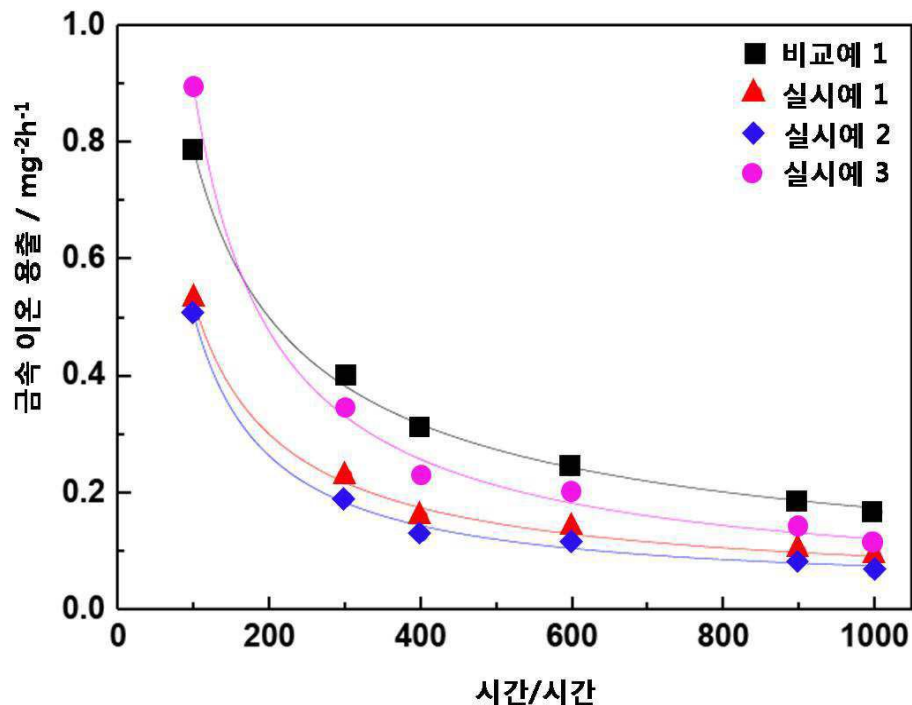
심사관 : 정진수

(54) 발명의 명칭 니켈기 합금 전열관의 제조방법 및 이에 따라 제조된 니켈기 합금 전열관

(57) 요약

본 발명은 니켈기 합금 전열관의 제조방법 및 이에 따라 표면처리된 니켈기 합금 전열관에 관한 것이고, 구체적으로는 황산, 인산 및 10 내지 20 중량%의 유기 용매를 포함하는 전해액을 가열하는 단계(단계 1); 상기 전해액을 전열관 내부로 순환시켜 전열관을 가열하는 단계(단계 2); 및 상기 전해액이 순환하는 상태에서 상기 전열관 (뒤틀면에 계속)

대표도 - 도4



의 내부 표면에 대한 전해연마를 수행하는 단계(단계 3);를 포함하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 니켈기 합금 전열관의 제조방법은 특정 조성의 전해질을 사용하여 특정 조건 하에서 전해연마를 수행함으로써, 니켈기 합금, 특히 Alloy 690으로 제조된 전열관은 종래의 전해연마 방법으로 제조된 표면보다 피팅(pitting) 및 과식각(overetching) 현상을 방지하여 보다 낮은 표면 조도 및 소수성 표면을 얻을 수 있다. 따라서, 금속 이온 및 산화물의 용출속도가 더욱 저감될 수 있다.

(72) 발명자

허도행

대전 유성구 엑스포로 501, 109동 905호 (전민동, 청구나래아파트)

서명지

대전 유성구 봉산로40번길 8, 304호 (봉산동, 골드빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	53275-13
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	원자력연구개발사업
연구과제명	냉각계통 재료열화 완화 신기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국원자력연구원
연구기간	2012.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

황산, 인산 및 10 내지 20 중량%의 유기 용매를 포함하는 전해액을 가열하는 단계(단계 1);

상기 전해액을 전열관 내부로 순환시켜 전열관을 가열하는 단계(단계 2); 및

상기 전해액이 순환하는 상태에서 상기 전열관의 내부 표면에 대한 전해연마를 수행하는 단계(단계 3);를 포함하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 전해액은 60 내지 80 중량%의 인산을 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 전해액은 10 내지 20 중량%의 황산을 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 전해액은 40 내지 100 cc/min의 속도로 순환하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 전해연마는 30 내지 50 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 전해연마는 8 내지 12 V의 직류전압 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 전해연마는 120 내지 180 mA/cm²의 전류 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 전해연마는 4 내지 16분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 수행 전, 전열관을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 수행 후, 전열관을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 전열관은 Alloy 690 니켈기 합금 전열관인 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술분야

본 발명은 니켈기 합금 전열관의 제조방법 및 이에 따라 표면처리된 니켈기 합금 전열관에 관한 것으로, 상세하게는 특정 조성의 전해질 및 특정 조건 하에서 전열관 내부를 전해연마하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법 및

[0001]

이에 따라 표면처리된 니켈기 합금 전열관에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가압 경수형 원자로에서는 원자로계통을 약 150 기압으로 가압함으로써 원자로 내에서 1차측의 냉각수가 끓지 못하도록 하고 있으며, 고온으로 가열된 1차측의 냉각수는 증기발생기로 보내져 2차측의 냉각수와 열교환을 통해 2차측의 냉각수를 증기로 만든다. 열교환을 거친 1차측의 냉각수는 다시 원자로 내로 순환되어 가열된 후 증기발생기로 보내지는 과정을 반복한다.

[0003] 상기 열교환이 이루어지는 증기발생기 전열관으로는, 니켈기 합금인 인코넬 600 합금(Inconel 600 alloy)과 인코넬 690 합금(Inconel 690 alloy)이 사용되고 있다.

[0004] 한편, 상기와 같은 니켈기 합금인 인코넬 합금이 1차계통 부식환경에 노출되면, 인코넬 합금으로 제조된 전열관의 표면으로부터 Ni, Fe, Cr 등의 금속 이온 및 이들의 산화물이 냉각수로 용출된다.

[0005] 이중 1차계통 표면적의 70 % 이상을 차지하는 증기발생기 전열관의 주원소인 ⁵⁸Ni은 금속 표면으로부터 용출된 후, 냉각수의 흐름을 통해 원자로 내부로 이동하고, 핵연료의 핵분열 반응에 의해 방사화되어 ⁵⁸Co 핵종을 생성하며, 원자로 외부로 이동하여 부착 및 퇴적되는 과정을 통해 계통의 방사선 준위를 증가시키는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 문제는 예비운전시험을 통해 고온기능시험 (hot function test)를 수행했음에도 불구하고, 발전소 운전 초기 발전소 운전 초기 6~7주기까지 계통의 방사선 준위를 상승시키며, 3~4주기에 가장 높은 방사선 준위를 보이는 것으로 보고되고 있다.

[0007] 또한, 용출된 금속이온 및 산화물은 핵연료 피복관 표면에 다공성 부식생성물 층을 형성함으로써, 감속재 성분인 보론(B)이 상기 다공성 부식생성물 공극 내로 침적되어, 열중성자를 흡수하여 열출력을 감소시킬 뿐만 아니라 피복관을 통한 열전달을 방해하여, 피복관의 부식을 가속시키고 궁극적으로는 피복관 파단 등의 중대사고를 초래할 수 있다.

[0008] 또한 ⁵⁹Co의 방사화에 의해 형성되는 또 다른 주요방사선원인 ⁶⁰Co은, 주로 코발트를 함유한 1차 계통 구조재료들 또는 전열관 및 스테인리스강 등에 소량의 불순물로 포함된 코발트가 용출되어 원자로 내부로 이동하고, 중성자와 반응하여 방사화되어 형성된다. 그러나 ⁵⁹Co는 초기 운전 조건에서 ⁵⁸Co의 방사선량에 비해 매우 낮게 나타나며, 6~7주기 이후에는 ⁵⁸Co의 방사선량이 급격히 감소하여 ⁵⁹Co과 비슷한 값을 갖게 되면서 계통 내 방사선량도 급격히 감소한다.

[0009] 이때, 1차계통 방사화의 주원인인 ⁵⁸Ni의 초기 용출 특성은 1차계통 전열관 재료의 종류뿐만 아니라 이의 표면 특성에 의해 크게 영향 받는다.

[0010] Engler 등은 1차계통 수화학 조건하에서의 Alloy 690 재료의 니켈 및 철 이온의 용출 현상 및 부동태 산화막 형성 특성을 연구하였고, Guinard 등은 다양한 공정방법 및 상이한 시기에 제조된 Alloy 600 및 Alloy 690 니켈기 합금 그리고 Alloy 800과 같은 철계 합금의 표면상태 변화와 부식용출 특성의 관계를 분석하기 위하여, 냉간 가공 또는 전해연마 등을 통해 표면 상태를 달리하여, 1차계통 운전 조건하에서 용출 특성을 비교 평가하였다.

- [0011] Huang 등 역시 증기 및 고온수 조건에서의 Alloy 690의 표면 조도 변화에 따른 산화막 형성기구가 연구되었다.
- [0012] 또한, Carette 등은 제조시기가 서로 다른 4 종류의 Alloy 690 전열관의 용출 및 부식생성물 특성에 대한 전열관 표면 상태의 영향을 보고하였다. 상기 연구에서는 부식용출은 전열관 거칠기에 영향이 없음이 보고되었다. 최근에, Clauzel 등은 시간의 함수로써 미량원소 함량, 표면 조도 및 기계적 특성이 Alloy 690TT의 부식 용출 거동에 미치는 영향을 관찰하였다. 상기 결과로서, Ni 이온의 용출 속도는 1차계통수 노출 시간에 따라 급격하게 하락한 후 초기단계에 안정화되고, 높은 카본 함량으로 인해 마이크로 경화된 전열관 재료의 경우 부식 및 용출에 대한 저항성 높은 것으로 보고하였다.
- [0013] 특히, Zhang 등의 보고에 따르면, 냉간 가공, 기계적 연마, 전해연마 등의 표면 가공 방법에 따른 표면 응력상태가 부식환경 하에서 재료의 부동태 피막 형성과 부식생성물의 형태에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 상기 결과로서, Alloy 690TT재료의 표면 가공 상태를 달리할 때, 냉간가공, 기계적 연마, 전해연마 순으로 표면 조도 값이 작아지고, 냉간가공이 기계적 연마 및 전해연마에 비해 표면에 전위(dislocation) 분포가 높은 마이크로-스트레인층(micro-strain layer)을 형성하여 부식환경에 더욱 민감하기 때문에 부식생성물의 성장 속도를 가속화 시키는 것으로 나타났다.
- [0014] 한편, 원자력 발전소의 증기발생기와 관련된 종래의 전해연마 기술로서, 대한민국 공개특허 제2003-0018380호에서는 증기발생기 채널헤드의 전해연마장치를 개시하고 있다. 구체적으로는, 채널헤드(10)의 맨웨이(12)나 냉각수통로(14)에 삽입되며 이동이 자유로운 매뉴플레이트(20)와, 상기 매뉴플레이트(20)의 단부에 회동되게 결합되며 전극(31), 전해액 노즐(36), 세척액 노즐(38) 및 거리인식센서(40)로 이루어진 헤드(30)와, 상기 헤드(30)의 전해액 노즐(36) 및 세척액 노즐(38)에 관로로 연결된 전해액 공급장치(60) 및 세척액 공급장치(70)와, 맨웨이(12)나 냉각수통로(14)로 삽입된 회수관(83)으로 채널헤드(10)내면의 세척액, 전해액을 흡입하는 전해액 처리장치(80)와, 양극(+)이 채널헤드(10)에 접하고 음극(-)은 내부 전극에 접하며, 매뉴플레이트(20) 전해액공급장치(60), 세척액공급장치(70), 전해액 처리장치(80)에 연결된 전원(100)과, 상기 전원(100)에 연결되며 전원(100), 매뉴플레이트(20), 헤드(36)의 작동을 제어하는 원격제어기(90)로 구성된 것을 특징으로 하는 증기발생기 채널헤드의 전해연마 장치가 개시되어 있다.
- [0015] 또한, 샌드빅(Sandvik)사에서 1992년 출원한 일본 특허 제2,960,546호에서는 에칭 방법을 개시하고 있다.
- [0016] 구체적으로, 코발트 및/혹은 니켈 기의 바인더 상에 경질 구성 물질을 함유하여 이루어진 경질 재료의 표면으로부터 바인더 상을 에칭 처리에 의해 제거하는 방법에 있어서, 50% 이내의 물 함량과 (0.5-2):1 비율로 최적화되는 황산과 인산을 포함한 혼합용액 내에서, 25 내지 60℃의 온도 조건하에서 전기화학적으로 에칭 처리하는 것을 특징으로 하는 에칭 방법을 개시하고 있다.
- [0017] 상기 발명은 바인더 금속과 그래파이트 표면층을 효율적으로 제거할 수 있는 전해연마 방법을 제시하고 있다. 다만, 본 발명과 같은 유기용매를 사용하고 있지 않으며, 니켈기 합금에 최적화된 전해연마방법을 제시하고 있지 않다.
- [0018] 또한, 다른 형태의 증기발생기 표면처리 방법의 하나로 스미토모(sumitomo) 금속 공업에서 2010년 출원한 일본 공개특허 제22,277,094호에서는 원자력 플랜트용 증기발생기 관을 개시하고 있다.
- [0019] 구체적으로는 Cr이 함유된 니켈기 합금 긴 관의 내 표면에 두께가 0.2-1.5 μm이며, 한편 하기 (1) 식에서 규정

되는 관계를 만족하는 크롬 산화물 부식방지 피막을 형성한 것을 특징으로 하는 원자력 플랜트용 증기발생기 전열관을 제공한다. 상기 발명은 니켈기 합금 중의 니켈의 용출을 막기 위해 크롬 산화물 피막을 형성하고 있다.

[0020]

[0021]

$$|t_1 - t_2| = 0.5 \mu\text{m} \quad (1)$$

[0022]

이때, t_1 및 t_2 는 1개의 관 양단 각각에 둘 수 있는 크롬 산화 피막(oxide layer)의 두께(μm)이다.

[0023]

결국, 상기와 같이 전열관 1차계통 표면으로부터 금속이온 및 금속산화물의 용출 저항성을 향상시키기 위해서는 관 내부의 표면 조도 감소, 표면 잔류응력 제거를 통한 마이크로-스트레인 감소, 부식환경 민감도를 낮추기 위한 부동태 피막층 형성 등의 표면처리가 선행되어야 한다.

[0024]

상기 표면처리 방법 중 전해연마는 표면 잔류응력을 제거할 뿐만아니라, 표면조도 감소, 소수성 표면 형성을 통한 물과의 접촉면적이 감소하기 때문에 부식 및 용출 현상을 완화시킬 수 있게 된다.

[0025]

상기 결과들로부터, 종래의 Alloy 600으로 제조된 전열관이 아닌 Cr함량 증가로 부식저항성이 향상된 Alloy 690을 사용할 수 있지만, Alloy 690으로 제조된 전열관도 여전히 Ni, Co, Fe, Cr 등의 금속이온 및 산화물의 용출에 의한 문제점을 배제할 수 없다.

[0026]

이에, 본 발명자들은 전열관의 부식용출을 저감할 수 있는 방법에 대하여 연구를 수행하던 중, 특정 조성의 전해질 용액 하에서, 특정 조건으로 전열관을 전해연마 함으로써 전열관의 표면을 개질 하여 부식용출을 저감할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0027]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0028]

본 발명의 목적은,

[0029]

니켈기 합금 전열관의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0030]

본 발명의 다른 목적은,

[0031]

상기 방법에 따라 표면처리된 니켈기 합금 전열관을 제공하는 데 있다.

[0032]

삭제

[0033]

삭제

[0034]

본 발명의 다른 목적은,

[0035]

니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0036] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0037] 황산, 인산 및 10 내지 20 중량%의 유기 용매를 포함하는 전해액을 가열하는 단계(단계 1);
- [0038] 상기 전해액을 전열관 내부로 순환시켜 전열관을 가열하는 단계(단계 2); 및
- [0039] 상기 전해액이 순환하는 상태에서 상기 전열관의 내부 표면에 대한 전해연마를 수행하는 단계(단계 3);를 포함하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법을 제공한다.

- [0040] 또한, 본 발명은,
- [0041] 상기 방법에 따라 표면처리된 니켈기 합금 전열관을 제공한다.

- [0042] 나아가, 본 발명은,
- [0043] 전해조, 가열부 및 전해연마부를 포함하고,
- [0044] 상기 전해연마부는, 전열관 연결부, 양극부, 음극부 및 순환형 연결부를 포함하되,
- [0045] 상기 전열관 연결부는 전열관의 하부에 위치하고,
- [0046] 상기 순환형 연결부는 전열관의 상부에 위치하고,
- [0047] 상기 양극부는 전열관의 외부 표면에 위치하고,
- [0048] 상기 음극부는 전열관의 내부에 위치하고,
- [0049] 상기 순환형 연결부는 이의 개방부가 전해조와 연결되어 전해액이 전열관 연결부, 전열관, 순환형 연결부를 통하여 다시 전해조로 유입되도록 위치하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명에 따른 니켈기 합금 전열관의 제조방법은 특정 조성의 전해질을 사용하여 특정 조건 하에서 전해연마를 수행함으로써, 니켈기 합금, 특히 Alloy 690으로 제조된 전열관은 종래의 전해연마 방법으로 제조된 표면보다 핏팅(pitting) 및 과식각(overetching) 현상을 방지하여 보다 낮은 표면 조도 및 소수성 표면을 얻을 수 있다. 따라서, 금속 이온 및 산화물의 용출속도를 더욱 저감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 본 발명에 따른 니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치의 일례를 나타낸 사진 및 모식도이고;
- 도 2는 실시예 2 및 비교예 1의 니켈기 합금 전열관을 주사전자현미경으로 관찰한 사진, 접촉각을 나타낸 사진 및 표면 조성을 나타낸 것이고;
- 도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 니켈기 합금 전열관의 표면조도를 나타낸 그래프이고;
- 도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 니켈기 합금 전열관의 1차 계통 냉각수 노출 시간에 따른 금속 이온 용출량을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 비교예 2의 니켈기 합금 전열관을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
- 도 6은 니켈기 합금 전열관의 전해연마 후 핏팅 또는 과식각된 표면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 본 발명은,
- [0053] 황산, 인산 및 10 내지 20 중량%의 유기 용매를 포함하는 전해액을 가열하는 단계(단계 1);
- [0054] 상기 전해액을 전열관 내부로 순환시켜 전열관을 가열하는 단계(단계 2); 및
- [0055] 상기 전해액이 순환하는 상태에서 상기 전열관의 내부 표면에 대한 전해연마를 수행하는 단계(단계 3);를 포함하는 니켈기 합금 전열관의 제조방법을 제공한다.
- [0056] 삭제
- [0057] 전해연마방법은 종래에는 원자력 1차계통에서 균열이나 침부식 등이 발생한 재료의 표면 보수기술로써 주로 활용하였고, 전열관의 부식저항성을 높이기 위한 제조단계의 표면처리기술로는 활용되지 않았다.
- [0058] 본 발명은 니켈기 합금, 특히 Alloy 690으로 제조된 전열관을 특정 조성의 전해액을 사용하여 특정 조건 하에서 전해연마를 수행함으로써 증기발생기를 포함하는 원자력발전소의 수명을 향상시킬 수 있도록 제품 생산시 미리 표면처리를 할 수 있다. 또한, 본 발명과 같은 특정조건에서 표면을 개질함으로써, 전해연마 시 발생하는 수소 기체로 인한 표면에서의 핏팅(pitting) 및 과식각(도 6에 도시) 등의 발생을 줄일 수 있기 때문에 좀더 평탄하며 소수성인 표면을 제공하여 금속이온 및 산화물의 용출 속도를 획기적으로 저감할 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 니켈기 합금 전열관의 제조방법에 있어서, 단계 1은 황산, 인산 및 10 내지 20 중량%의 유기 용매를 포함하는 전해액을 가열하는 단계이다.
- [0060] 상기 단계 1의 전해액은 60 내지 80 중량%의 인산을 포함할 수 있다.
- [0061] 만약, 상기 단계 1의 전해액이 60 중량% 미만의 인산을 포함하는 경우에는 황산의 농도와 유기용매의 양에 따라 점도가 높거나 낮아질 수 있고, 전해연마 과정에서 연속적인 기포발생으로 인해 표면의 핏팅, 과식각 등이 증가하는 문제점이 발생할 수 있고, 80 중량% 초과인 인산을 포함하는 경우에는 식각속도가 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0062] 상기 단계 1의 전해액은 10 내지 20 중량%의 황산을 포함할 수 있다.
- [0063] 만약, 상기 단계 1의 전해액이 10 중량% 미만의 황산을 포함하는 경우에는 식각속도가 저하되는 문제점이 발생할 수 있고, 20 중량% 초과인 황산을 포함하는 경우에는 용액의 점도가 높아져 용액의 순환이 어렵고, 과식각과 기포발생이 증가하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0064] 상기 단계 1의 유기용매는 메탄올, 에탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있으나, 상기 유기용매가 이에 제한되는 것은 아니며, 전해액의 점도를 낮출 수 있는 유기용매를 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 단계 1의 전해액은 10 내지 20 중량%의 유기용매를 포함한다.
- [0066] 만약, 상기 단계 1의 전해액이 10 중량% 미만의 유기용매를 포함하는 경우에는 전해액의 점도가 높아져, 연마용액의 순환이 어렵고 이로 인한 기포 발생으로 핏팅 현상이 발생하는 문제점이 있을 수 있고, 20 중량% 초과인

유기용매를 포함하는 경우에는 전해연마가 충분히 수행되지 못하는 문제점이 발생할 수 있다.

- [0067] 본 발명에 따른 니켈기 합금 전열관의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 전해액을 전열관 내부로 순환시켜 전열관을 가열하는 단계이다.
- [0068]
- [0069] 상기 단계 2의 전해액은 40 내지 100 cc/min의 속도로 순환할 수 있다.
- [0070] 만약, 상기 단계 2의 전해액이 40 cc/min 미만의 속도로 순환하는 경우에는 전해액이 잘 흐르지 못하여 수소기체 발생량이 증가하며, 핏팅 및 과식각 현상이 발생할 수 있고, 상기 단계 2의 전해액이 100 cc/min 초과 속도로 순환하는 경우에는 빠른 전해액의 유동속도로 인해 연마 속도가 증가하여 낮은 조도의 표면을 제공하기 어렵다는 문제점이 있다.
- [0071] 상기 단계 2의 전열관은 Alloy 690 니켈기 합금 전열관일 수 있다.
- [0072] 종래에는 주로 Alloy 600을 전열관으로 사용하였으나, 최근 들어 고온 고압의 원전 운전조건하에서의 우수한 내부식성을 나타내는 Alloy 690으로 전열관 재료를 대체하고 있다.
- [0073] 상기와 같이 Alloy 690 전열관을 60 내지 80 중량%의 인산, 10 내지 20 중량%의 황산 및 10 내지 20 중량%의 메탄올을 포함하는 혼합전해액으로 전해연마하는 경우, 우수한 표면 조도를 가지므로 Alloy 690 전열관의 용출속도를 저감하는 효과가 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 니켈기 합금 전열관의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 전해액이 순환하는 상태에서 상기 전열관의 내부 표면에 대한 전해연마를 수행하는 단계이다.
- [0075] 상기 단계 3의 전해연마는 30 내지 50 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0076] 만약, 상기 단계 3의 전해연마가 30 °C 미만의 온도에서 수행되는 경우에는 국부적인 기포발생으로 인한 거친 표면을 제공하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 단계 3의 전해연마가 50 °C 초과 온도에서 수행되는 경우에는 빠른 식각속도로 인해 표면조도가 높아지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0077] 상기 단계 3의 전해연마는 8 내지 12 V의 직류전압 하에서 수행될 수 있다.
- [0078] 만약, 상기 단계 3의 전해연마가 8 V 미만의 직류전압 하에서 수행되는 경우에는 식각이 균일하게 진행되지 않는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 단계 3의 전해연마가 12 V 초과 직류전압 하에서 수행되는 경우에는 과전압으로 인해 장비의 기능이 중단되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0079] 상기 단계 3의 전해연마는 상기 직류전압 범위에서 120 mA/cm² 내지 180 mA/cm²의 전류 하에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 140 mA/cm² 내지 150 mA/cm²의 전류하에서 수행할 수 있다.
- [0080] 만약, 상기 단계 3의 전해연마가 120 mA/cm² 미만의 전류 하에서 수행되는 경우에는 전해연마가 잘 이루어지지 않았고, 수소발생의 농도가 높아졌다. 상기 단계 3의 전해연마가 180 mA/cm² 초과 전류 하에서 수행되는 경우에는 과식각 되거나, 과전류로 인해 전해연마 공정이 중단되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0081] 상기 단계 3의 전해연마는 4 내지 16분 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 6 내지 10분 동안 수행할 수 있다.

- [0082] 만약, 상기 단계 3의 전해연마가 4분 미만의 시간 동안 수행되는 경우에는 표면이 충분히 연마되지 못하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 단계 3의 전해연마가 16분 초과인 시간 동안 수행되는 경우에는 과식각으로 인해 오히려 거칠기가 증가하는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0083] 상기 단계 1의 수행 전, 전열관을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계를 통하여, 전열관 표면에 존재할 수 있는 불순물들을 제거함으로써 전해연마를 더욱 효율적으로 수행할 수 있다.
- [0084] 상기 단계 3의 수행 후, 전열관을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계를 통하여, 전해연마 후 전열관에 남아있을 수 있는 전해액 및 불순물들을 제거함으로써 고온/고압 부식조건에서의 표면 용출 저항성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0085] 본 발명은,
- [0086] 상기 방법에 따라 표면처리된 니켈기 합금 전열관을 제공한다.
- [0087] 상기 니켈기 합금 전열관은 표면처리 전보다 50 % 이상 감소된 표면 조도를 가질 수 있고, 이로 인하여 상기 니켈기 합금 전열관은 표면처리 전보다 70 % 이상 감소된 금속이온 및 산화물의 용출 속도를 가질 수 있다.
- [0088] 종래에는 원자력 발전소의 1차계통 내에서 부식 또는 균열이 종종 발생하였으며, 전열관으로부터 많은 양의 금속이온 및 산화물이 용출되어, 계통을 순환하며 이온 또는 산화물 형태로 방사화 되었다. 그리고 방사화된 부식 생성물은 전열관 및 계통 내에 부착되거나 쌓여 방사선량을 증가시키게 되는데, 이를 제거하기 위하여, 발전소 운전정지 후, 화학적 세정 또는 초음파 세정을 통해 부식생성물을 제거하였다.
- [0089] 그러나, 본 발명을 재료 제조 단계부터 적용하여 전열관이 표면처리 전보다 감소된 표면 조도 및 소수성 특성을 갖게 됨으로써, 금속이온 및 산화물의 용출 속도를 감소시키므로, 원자력 발전소 1차계통 운전조건에서의 고온 고압 부식용출 저항성을 향상시킬 수 있어, 전열관 재료의 열화 및 방사선량의 저감 효과를 얻을 수 있다.
- [0090] 본 발명은,
- [0091] 전해조(10), 가열부(20) 및 전해연마부(30)를 포함하고,
- [0092] 상기 전해연마부(30)는, 전열관 연결부(31), 양극부(32), 음극부(33) 및 순환형 연결부(34)를 포함하되,
- [0093] 상기 전열관 연결부(31)는 전열관(40)의 하부에 위치하여 전해조(10)로부터 전해액이 유입되도록 위치하고,
- [0094] 상기 양극부(32)는 전열관(40)의 외부 표면에 위치하고,
- [0095] 상기 음극부(33)는 전열관(40)의 내부에 위치하고,
- [0096] 상기 순환형 연결부(34)는 이의 개방부가 전해조(10)와 연결되어 전해액이 연결부(31), 전열관(40), 순환형 연결부(34)를 통하여 다시 전해조(10)로 유입되도록 위치하는 것을 특징으로 하는 니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치(100)를 제공한다.
- [0097] 본 발명의 니켈기 합금 전열관 표면처리 장치(100)는 순환형 연결부(34)를 포함함으로써, 전열관(40) 내부를 선택적으로 연마할 수 있을 뿐만 아니라, 장치 전체를 전해액이 순환하도록 한다.
- [0098] 이때, 본 발명에 따른 니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치(100)의 일례를 도 1에 도시하였으며, 이하, 본 발명

에 따른 니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치(100)를 상세히 설명한다.

- [0099] 상기 전해조(10)는 전해액을 수용할 수 있고, 상기 전해조(10)의 내부에는 전해액 내의 이온 농도를 일정하게 유지시켜주기 위해 상기 전해액을 교반하는 교반부, 전해액을 공급하는 공급부가 구비될 수 있다.
- [0100] 상기 가열부(20)는 전해액을 가열할 수 있고, 상기 가열부(20)는 온도조절장치(21)를 더 포함하여 전해액의 온도를 조절할 수 있다. 상기 전해액을 가열함으로써 전해연마 하고자 하는 전열관(40)의 온도 또한 조절할 수 있으므로, 전해연마시의 온도를 조절할 수 있다.
- [0101] 상기 전해연마부(30)는 전열관(40)의 전해연마가 이루어질 수 있으며, 전열관 연결부(31), 양극부(32), 음극부(33) 및 순환형 연결부(34)를 포함한다.
- [0102] 상기 전열관 연결부(31)는 전열관(40)을 전해연마부(30) 내로 설치하도록 할 수 있으며, 전열관(40)의 하단에 위치한다.
- [0103] 상기 양극부(32)는 전열관(40)의 외부 표면에 위치하여 전열관(40)과 접촉함으로써 전열관(40)을 양극으로 하여 전해연마가 수행될 수 있도록 한다. 이때, 상기 양극부(32)는 고리의 형태일 수 있으나, 상기 양극부(32)의 형태가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0104] 상기 음극부(33)는 전열관(40)의 내부에 위치하고, 전열관(40)과 일정 거리를 두고 위치할 수 있다.
- [0105] 이때, 상기 전열관(40) 내부 표면과 음극부(33) 외부 표면 사이의 거리는 2 내지 10 mm일 수 있으며, 만약, 상기 전열관(40) 내부 표면과 음극부(33) 외부 표면 사이의 거리가 2 mm 미만인 경우에는 전해용액의 순환 속도가 빨라 식각속도가 증가하는 문제점이 발생할 수 있고, 전열관(40) 내부 표면과 음극부(33) 외부 표면 사이의 거리가 10 mm 초과인 경우에는 전극간 거리가 멀어서 전해연마가 잘 안되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0106] 상기 순환형 연결부(34)는 이의 개방부가 전열관(40) 내부와 연결되어 전열관(40) 내부로 유입된 전해액이 순환형 연결부(34)를 통하여 전해조(10)로 순환하도록 위치하며, 이에 따라 전열관(40) 내부만이 선택적으로 연마될 수 있다. 또한, 상기 순환형 연결부(34)를 통해 전해액이 전해조(10), 가열부(20) 및 전해연마부(30)를 포함하는 니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치(100) 전체를 순환할 수 있다.
- [0107] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0108] <실시예 1>
- [0109] 단계 1: 상용 전열관(Alloy 690) 재료 시편을 10 cm 길이로 절단하여 아세트론, 메탄올, 에탄올, 초순수에서 각각 15분씩 초음파 세척한 후, 질소 가스로 건조 한 후, 65 °C의 오븐에서 15분 동안 건조하였다.
- [0110] 상기 전열관 시편의 하부를 전열관 연결부와 연결하고, 상기 전열관과 봉 형태의 음극(Anode)부(graphite, 백금, STS316 등)를 테플론 재질의 순환형 연결부와 함께 연결하고, 상기 순환형 연결부와 전해조를 연결함으로써, 전해조를 순환하는 용액순환형 루프를 형성한다. 이때 양극(cathode)부는 전열관 표면이 일정한 전압을 가하기 위해 클램프 형태로 연결하였다.

- [0111] 전해액은 인산 70 중량%, 황산 15중량%, 메탄올 15 중량%로 준비하였고, 40 °C가 되도록 순환형 가열장치를 이용하여 가열하였다.
- [0112] 단계 2: 전해액의 온도가 40 °C가 되면 전해액을 순환형 연결부를 통해 주입하고, 전열관 내부로 순환시키며 전열관 표면을 활성화시키고, 전열관의 온도가 40 °C가 될 때까지 순환을 계속하였다.
- [0113] 단계 3: 상기 전해액이 50 cc/min의 속도로 순환하는 상태에서 음극과 양극의 전압 차이는 9 V, 전류는 148 mA/cm²로 하고, 4 분 동안 전해연마를 실시하였다.
- [0114] 상기 전해연마 후 전해액을 세척하기 위해, 아세톤, 메탄올, 초순수 순서로 초음파 세척하고, 질소로 건조하여, 65 °C 오븐에 10분간 건조하여 니켈기 합금 전열관을 표면처리 하였다.
- [0115] <실시에 2>
- [0116] 상기 실시예 1의 단계 3에서 8 분 동안 전해연마를 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 니켈기 합금 전열관을 표면처리 하였다.
- [0117] <실시에 3>
- [0118] 상기 실시예 1의 단계 3에서 12 분 동안 전해연마를 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 니켈기 합금 전열관을 표면처리 하였다.
- [0119] <비교예 1>
- [0120] 상용 전열관(Alloy 690) 재료를 준비하였다.
- [0121] <비교예 2>
- [0122] 상기 실시예 1의 단계 1에서 과염소산 20 중량%, 메탄올 80 중량%의 전해액을 사용하고, 단계 2에서 음극과 양극의 전압 차 10 V, 전류는 148 mA/cm²로 하여 전해연마를 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 니켈기 합금 전열관을 표면처리 하였다.
- [0123] <실험예 1>
- [0124] 상기 실시예 2 및 비교예 1, 2의 니켈기 합금 전열관의 표면 상태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고, 실시예 2 및 비교예 1의 니켈기 합금 전열관의 표면 조성을 에너지 분산형 X-선 분석기(EDS)로 관찰하고, 표면 상의 물 접촉각을 접촉각 분석기(Contact Angle Analyzer)로 관찰하고 그 결과를 도 2에 도시하였으며, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 표면 조도를 광학표면조도분석기(Optical surface profiler)로 관찰하고 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [0125] 도 2에 도시한 바와 같이, 비교예 1 및 실시예 2의 조성은 크게 차이가 없다. 그러나, 실시예 2에서는 20 내지 60 μm 크기 범위의 결정립이 드러나는 반면, 비교예 1에서는 거친 표면과 함께 많은 스크래치(scratch)가 존재함을 알 수 있다. 또한, 실시예 2와 비교하여 비교예 1의 접촉각이 20° 가량 낮은 것으로 나타났다.

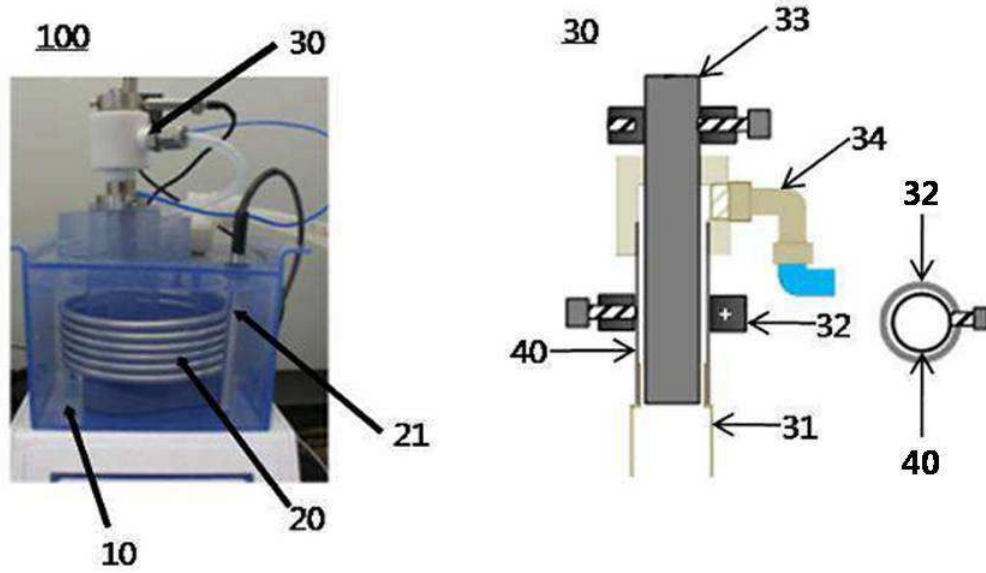
- [0126] 한편, 도 5에 도시한 바와 같이, 과염소산 및 과량의 유기 용매를 사용하여 제조된 비교예 2에서는 비교예 1의 표면 스크래치와 함께 결정립계면이 과도하게 에칭된 것을 확인할 수 있다.
- [0127] 도 3에 도시한 바와 같이, 비교예 1의 표면조도는 118 nm로, 실시예 1 내지 3의 경우 17 내지 30 nm로 약 50 % 이상 감소한 것으로 나타났다.
- [0128] 이와 같이, 전해연마를 통해 니켈기 합금 전열관의 표면상태를 매끄럽게 만들 수 있으며, 황산, 인산 및 10 내지 20 중량%의 유기용매를 사용하여야 함을 알 수 있다.
- [0129] <실험예 2>
- [0130] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 니켈기 합금 전열관의 부식용출량을 알아보기 위하여, 고온/고압의 1차 계통수에 100 내지 1000 시간 동안 노출시킨 뒤, 부식 생성물 산화물 층 내의 산화된 금속의 양 및 금속 이온의 양을 계산함으로써, 양이온의 부식 용출 양을 결정하였고, 그 값을 도 4에 도시하였다.
- [0131] 도 4에 나타낸 바와 같이, 100 시간에서 비교예 1을 제외한 노출시간에 따른 부식용출량은 실시예 1내지 3의 전해연마된 니켈기 합금 전열관이 비교예 1의 니켈기 합금 전열관과 비교해 금속이온 및 산화물의 부식용출 속도가 현저히 낮음을 알 수 있다.
- [0132] 이와 같이, 전해연마를 통해 표면 처리된 니켈기 합금 전열관의 경우, 표면조도가 낮아지고, 소수성으로 바뀌면서 금속 용출량이 전해연마 수행 전보다 70 % 이상 현저히 줄어들어, 본 발명의 표면 처리 방법을 통하여 원전 1차 계통에서의 운전조건에서 고온/고압 조건에서의 금속이온 및 산화물의 부식용출 저항성을 향상시킬 수 있어, 전열관 재료의 열화 및 방사선량 저감효과를 동시에 얻을 수 있음을 알 수 있다.

부호의 설명

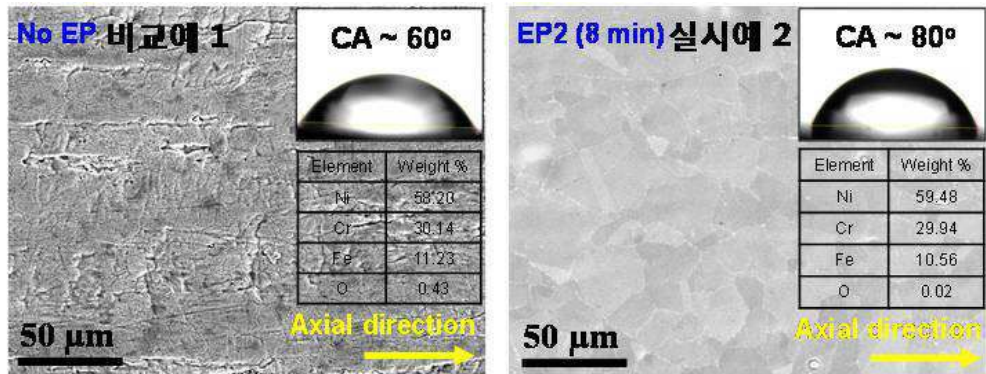
- [0133] 100: 니켈기 합금 전열관의 표면처리 장치
- 10: 전해조
- 20: 가열부
- 21: 온도조절장치
- 30: 전해연마부
- 31: 전열관 연결부
- 32: 양극부
- 33: 음극부
- 34: 순환형 연결부
- 40: 전열관

도면

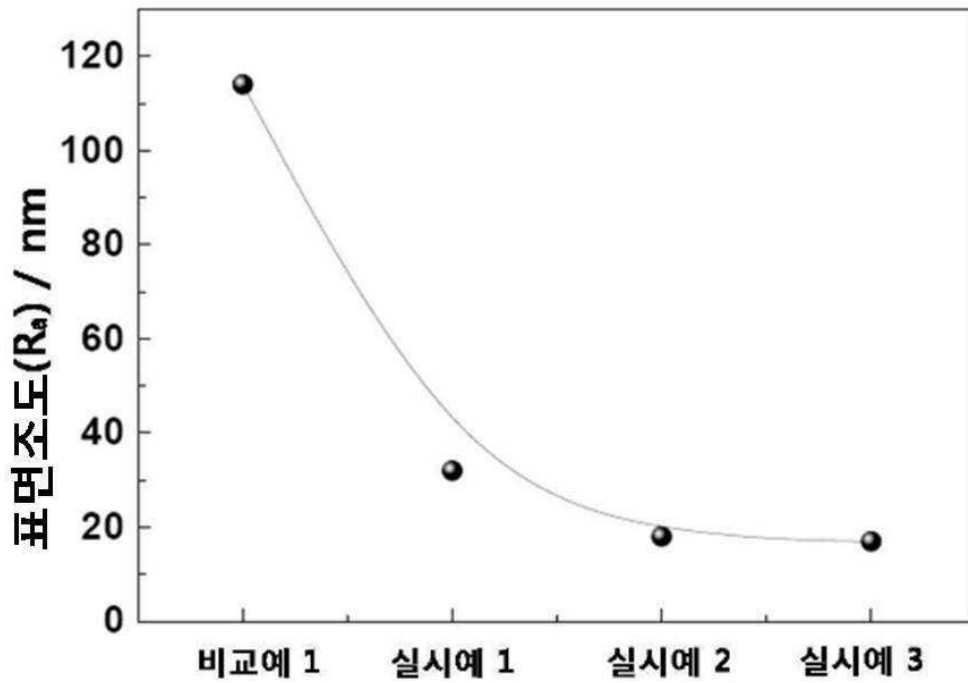
도면1



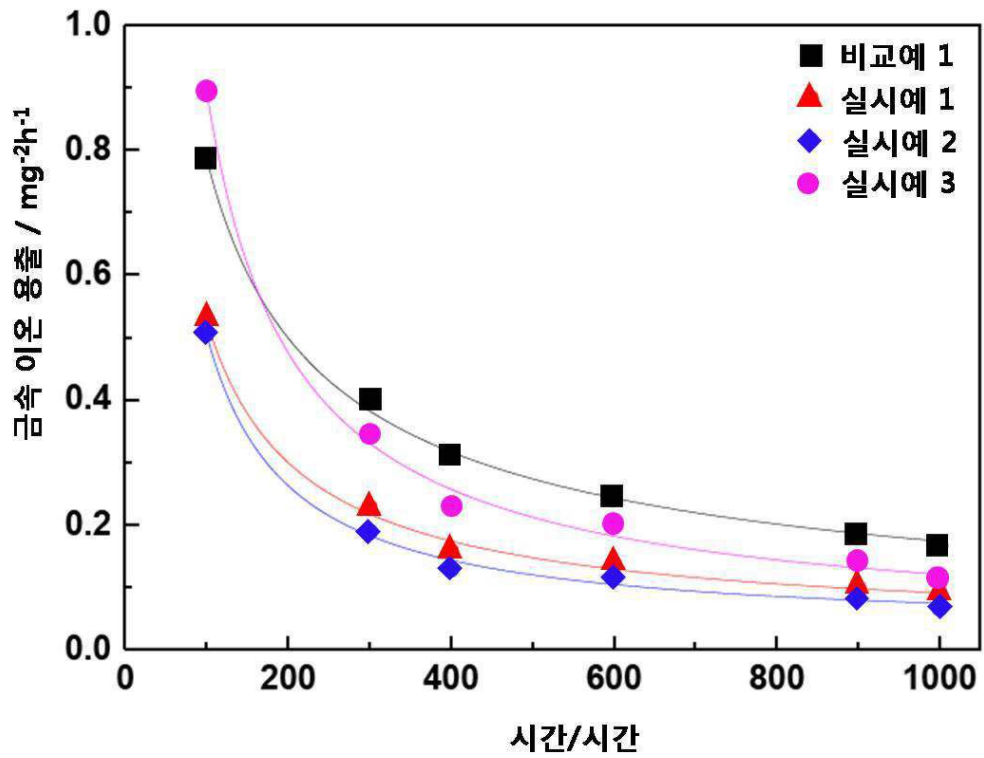
도면2



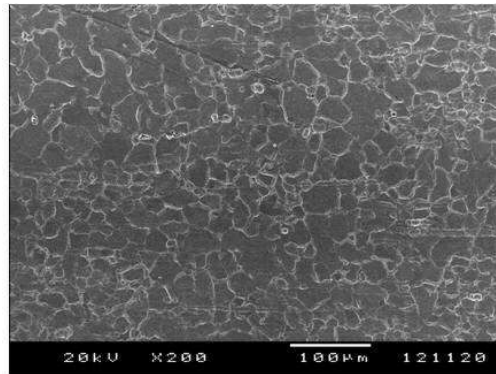
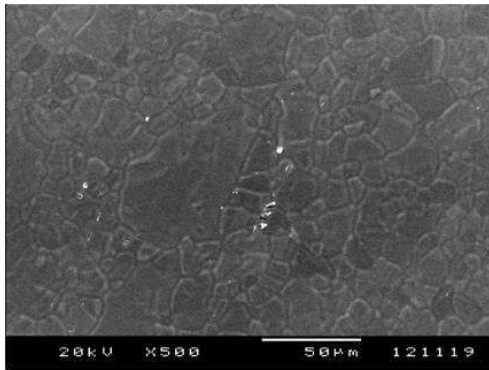
도면3



도면4



도면5



도면6



핏팅(Pitting)



과식각(Overetching)