

Sulfamate 용액중 니켈도금 변수에 의한 피막층 특성 고찰

Study on the Effect of Parameters for Ni-electroplating in Sulfamate Solution on the Electrodeposit Properties

김정수^{a*}, 김동진^a, 임연수^a, 황성식^a, 김홍표^a, 이홍로^b
^a한국원자력연구소 원자력재료기술개발부 · ^b충남대학교 신소재공학과

1. 서론

재료의 부식특성이나 기계적 특성, 자기특성 등을 향상시키기 위하여 염화물(chloride) 또는 황산염(sulfate) 용액에서 재료표면에 Ni 및 Ni-합금 전기도금 관련연구가 많이 수행되었으며, 특히 IT 산업이 급격하게 발달하면서 Ni 및 Ni-합금도금 활용성이 크게 확대되었고 정밀한 도금공정과 관련 장치기술이 많이 발달하게 되었다. 최근에는 원자력발전소 핵심부품 소재의 부식 또는 침식/마모 특성향상 및 손상된 부위의 보수를 위한 Ni 및 Ni-합금도금 기술의 적용연구가 수행되고 있다. 이 기술은 기존 보수기술의 여러 가지 단점을 보완할 수 있기 때문에 앞으로 여러 플랜트 산업설비의 부식/침식/마모에 의한 손상방지나 수명연장에 적용될 수 있어 그 활용범위가 많이 확대될 것으로 기대된다. 본 연구에서는 국내 가동 원자력발전소에서 많이 발생하고 있는 증기발생기 전열관의 부식손상을 방지하거나 파손된 전열관의 보수를 위하여 설파메이트 용액에서 전열관 내면에 Ni 또는 Ni-합금을 도금하는 공정개발에서 도금변수가 도금층의 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 설파메이트 용액에서는 다른 용액에서 보다 도금층의 내부 잔류응력 감소와 도금속도 향상이 가능한 것으로 알려져 있다.

2. 본론

설파메이트 용액에서 Ni 또는 Ni-합금(Ni-Fe-P, Ni-P-B) 피막을 Alloy 600 재료표면에 도금하는 공정에서 합금 성분, 도금온도, 도금액의 pH, 전류밀도, 전류펄스, 첨가제 등의 변수에 대한 도금피막의 미세조직, 기계적 특성, 도금피막 내부 잔류응력, 열적 안정성, 응력부식 특성의 변화를 고찰하였다. Ni 공급원으로는 Ni Sulfamate를, P의 공급원으로 아인산을, B의 공급원으로 DMAB(dimethyl amine borane complex)를 그리고 Fe의 공급원으로 Fe sulfamate를 사용하였다. 첨가제로는 사카린, 쿠마린, sodium lauryl sulfate 등을 사용하였다. 실험전에 시편을 아세톤 탈지와 5wt% NaOH에서 전해탈지를 통해서 불필요한 산화막이나 기름 때 등을 제거하였다. 먼저 평면 모재에 대한 최적 도금공정을 얻은 다음 그 조건을 전열관 내부에 적용하여 도금한 후 각 도금피막의 특성을 비교하였다. 관 내부도금을 위하여 양극전극을 설계/제작하여 사용하였으며, Ni 또는 Ni-합금 도금피막의 접착력을 향상시키기 위한 중간층 형성공정을 개발하여 그 접착력을 측정하였다.

3. 결과

Ni 도금에서 전류밀도가 증가하면 전류효율 및 내부응력이 증가하였으나 경도는 감소하였다. 또한 duty cycle($T_{on}/(T_{on}+T_{off})$)의 증가와 함께 전류효율이 증가하고 경도는 감소하였으며, 내부응력은 증가하였다. 반면에 용액온도를 증가시키면 전류효율 및 경도가 동시에 증가하는 경향을 보였다, 또한 pH를 증가시키면 전류효율과 경도가 증가하였으나 내부응력은 감소하였다. Ni-합금도금에서 Fe, P, B 조성은 각 원소의 공급원의 용량을 적당히 조절함으로써 쉽게 조절할 수 있었다. 도금층의 조성을 조절함으로써 결정입자의 크기, 기계적 특성 등을 제어할 수 있었으며, 첨가제를 첨가하면 결정립의 크기를 나노 크기로 감소할 수 있었으나 내부 잔류응력 및 경도/강도 등이 증가하였다. Ni-P 도금피막의 경우 RPP(Reagent over Pitting Protection)를 첨가하

면 표면기공을 억제하고 결정입도 미세화와 그에 따른 항복강도 및 경도가 증가하였으며, 343℃에서 1시간 동안 열처리하면 다량의 Ni₃P가 석출하여 결정립 성장을 억제하고 경도를 증가시켰다. 그러나 Ni-Fe-P의 경우 SRA 첨가제를 첨가하면 전류효율이 증가하고 Fe 및 P의 조성이 감소하였으며, 경도나 인장응력은 감소하였다. Ni-P-B 전기도금에서는 사카린을 첨가하면 P와 B의 조성이 감소하였으며 경도 및 내부 잔류응력이 증가하였다. 미세조직과 잔류응력 및 기계적 특성이 P보다는 B의 함량에 더 민감하게 변화었는데, B 함량을 증가시키면 비정질성이 증가하였으며 경도도 증가하였다. 본 실험에서 얻은도금층의 응력부식균열 특성을 315℃의 NaOH 용액에서 시험한 결과 모두 응력부식균열이 발생하지 않았음을 확인하였다.

참고문헌

1. J. Stubbe, P. Hernalsteen, C. Leblois, A. Gelpi, B. Michaut and G. Slama, Nuclear Engineering International, 1989, 31.
2. B. Michaut, F. Steltzlen, B. Sala, C. Laire and J. Stubbe, Proc. of 6th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactor, 1993, 713.
3. R. T. C. Choo, J. M. Toguri, A. M. El-Sherik and U. Erb, J. Appl. Electrochem., 25, 1995, 384. J. L. Droulas, Y. Jugnet, T. M. Due, Metallized Plastic, K. L. Mittal, J. R. Susko(Ed.), Plenum Press, New York, (1989) 303-318
4. J.S. Lee, S.T. Oh, J.H. You, Bulletin of Korean Ins. Met. & Mat., 14, 7 (2001) 24-34.
5. Sridharan, J. Applied Electrochemistry, vol. 29, (1997) p.1198-1206
6. Japan Patent, JP-5190725 A, 1993.
7. P. E. MacDonald, V. N. Shah, L. W. Ward and P. G. Ellison, NUREG/CR-6365, INEL-95/0383, p. 36(1996).
8. F. Gonzalez, A. M. Brennenstuhl, G. Palumbo, U. Erb and P.C. Lichtenberger, Materials Science Forum, 225-227, 831 (1996).
9. A. Robertson, U. Erb and G. Palumbo, NanoStructured Materials, 12, 1035 (1999).
10. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, Vol. 3, B & Jo Enterprise, Singapore, (1986).