

열처리에 따른 무전해 니켈 도금 층의 상변태 거동이 부식과 캐비테이션 침식에 미치는 영향

박일초¹ · 김성종^{2,†}

¹국립목포해양대학교 승선실습과정부, 전남 목포시 해양대학교로 91
²국립목포해양대학교 기관시스템공학부, 전남 목포시 해양대학교로 91
(2024년 2월 1일 접수, 2024년 2월 9일 수정, 2024년 2월 9일 채택)

Effect of Phase Transformation Behavior of Electroless Nickel Plating Layer on Corrosion and Cavitation-Erosion with Heat Treatment

Il-Cho Park¹ and Seong-Jong Kim^{2,†}

¹Division of Cadet Training, Mokpo National Maritime University, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

²Division of Marine Engineering, Mokpo National Maritime University, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Republic of Korea

(Received February 01, 2024; Revised February 09, 2024; Accepted February 09, 2024)

The objective of this study was to investigate corrosion and cavitation-erosion characteristics of the electroless nickel plating layer with heat treatment. The crystallization temperature of the electroless nickel plating layer was about 410 °C. The phase transformation energy was confirmed to be 12.66 J/g. With increasing heat treatment temperature, the amorphous electroless nickel plating layer gradually changed to crystalline Ni and Ni₃P. At the same time, the crystal grain size was also increased. Additionally, when heat treatment was performed at a temperature above 400 °C, NiO phase was observed due to oxidation phenomenon. As a result of the electrochemical polarization experiment, the corrosion resistance of the heat-treated electroless nickel plating layers was superior to that of the as-deposited plating layer. This was because crystal grains became larger and grain boundaries decreased during heat treatment. The cavitation-erosion resistance of heat-treated plating layers tended to be superior to that of as-deposited plating layers due to increased microhardness.

Keywords: Electroless nickel plating, Corrosion, Cavitation-erosion, Phase transformation, Heat treatment

1. 서론

Brenner A.와 Riddell G.이 무전해 도금 기술을 발명한 이후 무전해 니켈(Ni-P) 도금은 활발하고 광범위하게 연구되어 왔다 [1-4]. 나노 결정질의 Ni-P 합금은 높은 경도, 내마모성, 낮은 마찰 계수, 비자성 거동 및 높은 전기 촉매 활성을 나타낸다. 일반적으로 무전해 니켈 도금의 내식성은 제작공정 방식에 관계없이 나노 결정질 합금으로 증착된 도금 층에서 우수하게 나타나는 것으로 알려져 있다. 이는 NaCl 용액에서 동전위 분극 실험 및 표면 손상 관찰 결과, 결정 구조(6-11 at.% P)를 갖는 Ni-P 합금 도금 층은 양극용해 반응에 의한 표

면 손상이 확인된 반면, 나노 결정질(17-28 at.% P)의 도금 층에서는 부동태 현상이 관찰되어 상대적으로 내식성이 우수함을 기존 문헌들을 통해 확인할 수 있다 [5-7]. 그리고 무전해 니켈 도금 층의 우수한 내식성에 관한 다양한 모델이 제안되었다. 대표적으로 인산니켈 보호막(film), 화학적 부동태로 일컬어지는 차아인산염의 장벽(barrier) 작용, 인화물의 존재, 안정적인 P가 풍부한 비정질 상(phase) 또는 도금 층과 용액 사이 계면의 P 농축 등이 있다 [5].

무전해 니켈 도금 층은 열역학적으로 불안정하며 결국 면심 입방정(FCC) Ni 결정과 체심 정방정(BCT) Ni₃P 화합물의 안정적인 구조를 형성한다. 또한 무전해 니켈 도금 층의 P 함량에 따라 미세구조와 열처리 후 안정성이 다르게 형성된다. 낮은 함량 및 중간 함량의 P 도금 층의 경우 Ni 결정이 먼저 석출되고 이후 Ni₃P가 형

[†]Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

박일초: 조교수, 김성종: 교수

성된다. 그러나 높은 함량의 P 합금에서는 Ni₃P 및 Ni₂P, Ni₃P₂, Ni₁₂P₅ 및 Ni₇P₃과 같은 Ni_xPy 화합물이 먼저 생성된다 [8-10]. 일반적으로 무전해 니켈 도금 층의 경도는 적절한 열처리를 통해 향상될 수 있는데, 이는 비정질 상의 결정화 중에 석출된 미세한 Ni 결정 및 단단한 금속간 Ni₃P 입자에 기인한다 [10-12]. 그에 따라 무전해 니켈 도금 층에 대하여 열처리 시 캐비테이션 침식 저항성이 개선되는 것으로 일부 보고되고 있다 [13,14]. 그러나 무전해 니켈 도금 층에 대한 캐비테이션 침식 특성에 관한 연구 문헌이 현저하게 적은 실정으로 지속적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 나노 결정질의 무전해 니켈 도금 층에 대하여 열처리 조건에 따른 도금 층의 미세구조 및 상(phase) 변화를 분석하였고, 그에 따른 부식 및 캐비테이션 침식 거동을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

본 연구에서 사용한 모재는 주물공정으로 제작된 회주철(FC250)을 사용하였다. 회주철은 응력을 제거하기 위해 600 °C에서 4시간 동안 열처리를 실시하였다. 모든 시편은 앞선 주물공정 시 주형의 외부 냉각효과를 고려하여 초기 제작된 회주철의 바깥 면을 모두 1 cm 이상 밀링가공으로 제거한 후 내부 재료를 이용하여 19.5 mm × 19.5 mm × 5 mm의 크기로 제작하였다. 이때 제작된 회주철의 인장강도는 330 N/mm²이고, 그 성분 조성 Table 1에 제시하였다. 시편은 SiC 페이퍼 grit #1200까지 연마하였으며, 시편의 표면 거칠기(centre line average, R_a)는 1.6-2.1 μm 범위 내로 제작하였다. 연마된 시편은 증류수로 세척하고 열풍 건조 후 무전해 니켈 도금을 실시하였다.

Table 1. The compositions of the gray cast iron

Composition	C	Si	Mn	P	S	Fe
wt. %	3.23	1.64	0.84	0.016	0.013	Bal.

Table 2. The electroless bath compositions and deposit conditions

Bath composition		Deposit condition	
Nickel sulphate (g/L)	30	pH of solution	6.4
Sodium hypophosphite (g/L)	30	Deposition time (h)	2
Lactic acid (g/L)	12	Deposition temperature (°C)	90±1
Acetic acid (g/L)	25	Bath volume (mL)	500
Lead nitrate (mg/L)	2.0	Stirring rate (rpm)	200

2.2 무전해 니켈 도금 및 열처리

무전해 니켈 도금 전 시편은 전처리 과정으로 탈지를 위해 아세톤 용액에서 3분간 초음파 세척 후 NaHCO₃ 25 g/L, NaOH 25 g/L 그리고 NaPO₄ 25 g/L으로 구성된 90 °C의 알칼리 수용액에서 5분간 세척하였다. 그리고 표면 활성화를 위한 산세척(acid pickling)은 5% 황산 용액에서 30초 동안 실시하였다. 무전해 니켈 도금 전과 모든 과정마다 증류수로 시편을 철저히 세척하였다. 본 연구에서 사용된 무전해 니켈 도금 욕(plating bath)의 상세한 조성성분과 공정조건은 Table 2에 제시하였다. 니켈 공급원으로 nickel sulphate (NiSO₄·6H₂O), 환원제로 sodium hypophosphite (NaH₂PO₂·H₂O), 착화제로 lactic acid (CH₃CHOHCOOH)와 acetic acid (CH₃COOH), 그리고 안정제로 소량의 lead nitrate (Pb(NO₃)₂)을 사용하였다. 모든 도금 욕의 pH는 초기에 NaOH 수용액을 이용하여 상온에서 조절하였으나, 도금 공정 중에는 조절하지 않았다. 도금온도는 90±1 °C로 일정하게 유지하였으며, 비커 내 온도 분포를 균일하게 하기 위해 magnetic stirrer bar (cross-type, Ø30 mm × h11.5 mm)를 이용하여 일정한 속도로 교반시켰다. 그리고 도금용액의 증발에 의한 손실을 최소화하기 위해 도금 시 도금 욕을 커버로 밀폐시켰다. 도금 욕으로 500 mL 비커를 사용하였으며, 모든 시편은 2시간 동안 도금을 실시하였다. 이렇게 제작된 무전해 니켈 도금 시편은 전기 열처리로(electric tube furnace)를 사용하여 200 °C에서 2시간(HT 200), 400 °C에서 1시간(HT 400) 그리고 600 °C에서 15분(HT 600)의 3가지 조건으로 열처리 후 전기 화학적 분석실험과 캐비테이션 침식 실험을 실시하였다.

2.3 전기화학적 분석실험

무전해 니켈 도금 층에 대한 전기화학적 분석실험은 상온의 천연해수 용액에서 실시하였으며, 그 주요 성분과 특성은 Table 3에 제시하였다. 작업전극은 1 cm²의

Table 3. Main chemical compositions and properties of natural seawater

Main chemical composition (mg/L)						pH	Dissolved oxygen (mg/L)	Electric conductivity (mS/cm)
SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺			
2,605	17,388	10,414	361	1,215	402	7.9	10.2	49.7

표면적을 노출시킨 무전해 니켈 도금 시편을 사용하였으며, 기준전극은 Ag/AgCl (KCl saturated) 전극을, 대극은 2.5 cm × 2.5 cm의 platinum mesh를 사용하여 3전극셀을 구성하였다. 전기화학적 분극실험을 위한 초기 안정화 시간은 3,600초로 하였으며, 인가전위는 개로전위(open circuit potential, OCP)를 기준으로 -0.25에서 +0.25 V까지 분극시켰다. 그리고 주사속도(scan rate)는 1 mV/sec로 하였으며, 전기화학 실험장비는 electrochemical work station (Potentiostat/Galvanostat/ZRA, Gamry Instruments)를 이용하였다. 상기와 같은 방법으로 전기화학적 분극실험을 실시하여 얻은 분극곡선에서 Tafel 외삽법을 통해 부식전위와 부식전류밀도를 결정하였다.

2.4 캐비테이션 침식실험

캐비테이션 침식실험은 무전해 니켈 도금 시편에 대하여 천연해수에서 ASTM G32 규정에 준하여 실시하였다. 실험장비는 압전(piezo electric) 효과를 이용한 진동발생 장치를 사용하였으며, 대향형 진동법으로 실험을 실시하였다. 60 Hz, 220 V의 전력을 전자회로를 거쳐 20 kHz의 정격진동 출력을 발생시켜 진동자에 공급하는 역할을 하며, 정진폭 자동제어 방식으로 진폭은 50 μm로 일정하게 유지하였다. 압전소자에 의한 진동발생은 원추 혼(horn)에 전기적인 교류를 인가함으로써 축방향으로 진동을 발생시켜 캐비티(cavity)를 생성시킨다. 시편은 진동자의 혼에 대향하도록 거치대에 고정하고 1 mm의 간격을 일정하게 유지하도록 하였다. 실험 용액 온도에 따른 부식손상 영향을 최소화하기 위해 캐비테이션 실험 중 1 L 용량의 천연해수 온도를 30°C로 일정하게 유지하였다. 무게 감소량 분석은 시편을 실험 시작 전과 종료 후 초음파 세척기로 세척하여 건조기에서 24시간 이상 건조 후 무게를 측정하여 분석하였다.

2.5 무전해 니켈 도금 층의 특성 분석

시편의 표면 형상은 주사전자현미경(JEOL, JSM-7100F)으로 관찰하였다. 무전해 니켈 도금 전 전처리된 시편의 표면 거칠기는 3D 분석 현미경(Nextec, Nextop-3D)을 이용하여 5회 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 그리고 무전해 니켈 도금 층의 P 함량을 측정하기 위해 주사전자현미경에 장착된 에너지 분산형 X-선 분광계(EDS)를 이용하여 3회씩 측정하여 그 평균값을 산출하

였다. 무전해 니켈 도금 층의 구조는 X-ray diffraction (XRD)를 통해 분석하였다. 마이크로 비커스 경도 측정은 인가하중 100 g으로 10초 동안 유지하였으며, 5회 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 표면 관찰

Fig. 1은 열처리 조건에 따른 무전해 니켈 도금 층의 표면 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. Fig. 1a의 열처리를 실시하지 않은 경우 무전해 니켈 도금 층의 대표적인 cauliflower 표면 형상이 관찰되었다. 또한 상대적으로 뚜렷한 결정립계가 확인되었으며, 열처리 온도가 400 °C까지 증가함에 따라 도금 층의 결정립 크기가 증가하고 평탄해지는 경향이 나타났다. 이는 다른 연구 결과에서도 동일한 경향이 관찰되었다 [15,16]. 따라서 현재의 무전해 니켈 도금 공정 조건은 열처리 후에도 무결성을 유지하는 조밀하고 일관된 도금 층을 형성할 수 있다. 그러나 Fig. 1d에서와 같이 600 °C에서의 열처리 경우, 열응력과 산화반응의 상호작용에 기인한 다수의 기공(pore) 형성이 관찰되었으며, 다른 관련 연구에서도 비슷한 결과를 확인할 수 있다 [15,17]. 즉, 눈에 띄게 손상된 표면 형상은 실제 도금 층이 아닌 산화물 층으로 판단할 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가

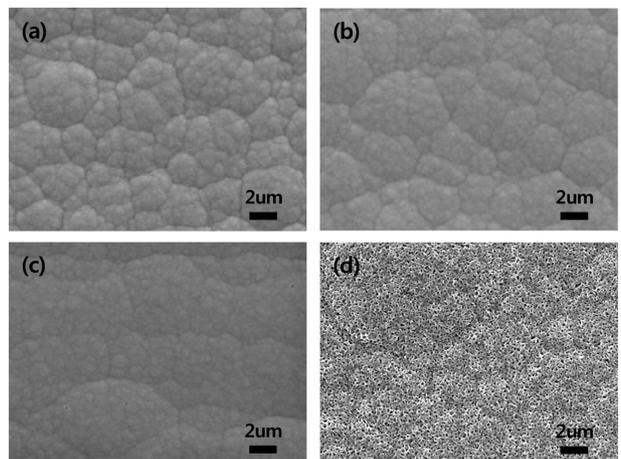


Fig. 1. SEM images of the surface morphologies of electroless Ni-P coating (a) as-deposited, (b) HT 200, (c) HT 400 and (d) HT 600

함에 따라 도금 표면 층의 육안 색상이 검게 변하는 경향이 나타나는데, 이는 산화물의 반사와 산화철 형성에 기인한 것으로 사료된다.

3.2 상(phase) 변태 거동

Fig. 2는 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC) 방법을 사용하여 무전해 니켈 도금 층의 결정화(crystallization) 거동을 50~500 °C의 다양한 온도 범위에서 평가하여 나타낸 DSC 곡선이다. 본 연구에서 제작된 무전해 니켈 도금 층은 약 410 °C에서 강한 발열 피크(peak)가 나타났으며, 이 발열 피크는 무전해 니켈 도금 층이 약 390~450 °C 온도 범위에서 발생하는 결정화 온도를 의미한다. 결정화 과정 동안 발생된 에너지는 다음 equation (1)에 의해 피크 면적으로부터 계산될 수 있다.

$$\Delta H = \int_{T1}^{T2} C_p dT \quad (1)$$

여기에서, ΔH 는 결정화 동안 방출된 에너지이고, $T1$ 및 $T2$ 는 결정화 온도 범위이며, C_p 는 발열 곡선 면적에서 계산된 무전해 니켈 도금 층의 열용량을 나타낸다. 이에 따라 비결정질 무전해 니켈 도금 층이 결정질로 변환되는 동안 발생하는 에너지는 12.66 J/g인 것으로 산출되었다. 이러한 강한 발열과정을 거치기 전에 무전해 니켈 도금 층은 약 300 °C에서 작은 숄더 피크(shoulder peak)를 나타냈는데, 이는 무전해 니켈 도금 층에서 유도된 미세 변형에 의한 열 방출로 기인한 것이다. 미세 변형의 열 방출은 외부 열에너지로 인한 단거리 원자 운동의 결과이며, 이러한 숄더 피크 발생 현상은 많은 문헌에서도 보고되고 있다 [18-20].

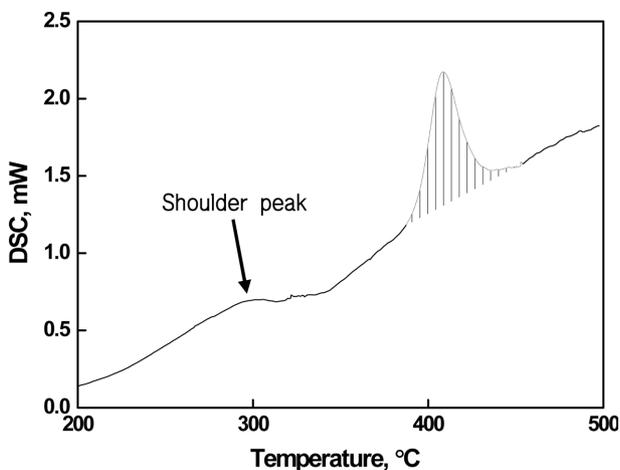


Fig. 2. The DSC curve for the as-deposit

Fig. 3은 다양한 열처리 조건에 따른 무전해 니켈 도금 층의 XRD 스펙트럼 곡선을 나타낸 것이다. 열처리를 실시하지 않은 무전해 니켈 도금 층은 비정질 특성과 $2\theta \approx 45^\circ$ 에서 FCC Ni (111) 회절 피크를 포함하는 넓은 폭($2\theta \approx 42^\circ$ 에서 47° 사이)의 회절 피크가 나타났다. 그리고 200 °C에서 열처리한 경우, 열처리를 실시하지 않은 무전해 니켈 도금 층의 회절 피크와 비교하여 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는 앞선 Fig. 2의 DSC 분석 결과에서 확인된 결정화 온도 범위 약 390~450 °C에 포함되지 않은 결과로 판단할 수 있다. 그러나 400 °C에서 열처리한 경우에는 폭이 넓은 비정질 Ni 곡선이 FCC Ni과 BCT Ni₃P가 생성되기 시작하여 날카로운 결정 피크로 변형되었다. 또한 Ni과 Ni₃P 상과는 별개로 NiO 상과 일치하는 회절 피크도 관찰되었다. 타 연구 사례에서도 무전해 니켈 도금 층에 대하여 약 400 °C로 열처리 시 Ni과 Ni₃P 상의 존재는 보고되었다 [9,21]. 더 높은 온도인 600 °C의 경우는 열처리 온도가 증가함에 따라 Ni, Ni₃P 및 NiO 상의 회절 피크 강도가 400 °C에 비해 급격하게 증가하였다. 이는 Ni와 Ni₃P 상이 400 °C에서 생성되기 시작하여 600 °C에서 완전한 결정화로 구조적 변화가 발생했음을 의미한다. 그에 따라 Table 4에서와 같이 Debye-Scherrer 공식에 의해 산출된 무전해 니켈 도금 층의 평균 결정 입자 크기는 열처리 전 10.31 nm에서 200 °C와 400 °C 열처리 시 각각 11.04 nm와 14.61 nm로 증가하였으며, 이후 600 °C에서 열처리 시 100.24 nm로 급격하게 증가하였다. 더불어 NiO 상은 600 °C에서 산화속도가 증가하여 다량의 NiO 상이 형성되었음을 알 수 있으며, 이는 앞선 Fig. 1d의 표면 분석 결과와 일치하는 경향이다. 결과적으로 대기 중에서 서로 다른 온도로 무전해 니켈 도금 층을 열처리하면 도금

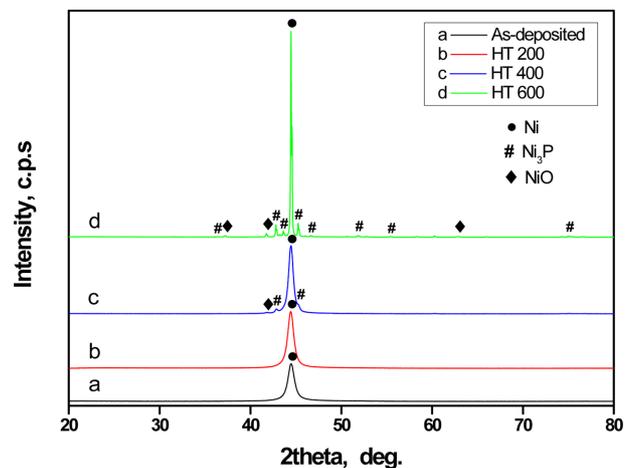


Fig. 3. The XRD patterns of the as-deposit and heat treated deposits

Table 4. The average crystallite size of Ni (111) for the as-deposit and heat treated deposits

	2θ of peak	FWHM	Average crystallite size (nm)
As-deposit	44.4280	0.8230	10.31
HT 200	44.4014	0.7686	11.04
HT 400	44.4210	0.5810	14.61
HT 600	44.4694	0.0847	100.24

층의 미세구조 및 상(phase) 변화가 발생하기 때문에 캐비테이션 침식과 부식 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있다.

3.3 표면 경도

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 무전해 니켈 도금 층의 마이크로 비커스 경도값을 나타낸 것이다. 열처리를 실시하지 않은 무전해 니켈 도금 층의 경도는 $907 \pm 3 \text{ HV}_{0.1}$ 이다. 200 °C와 400 °C에서 열처리 시 경도는 각각 $1099 \pm 19 \text{ HV}_{0.1}$ 와 $1245 \pm 22 \text{ HV}_{0.1}$ 로 측정되었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 경도 역시 크게 증가하는 경향이 확인되었다. 이러한 경도 변화는 Fig. 3의 XRD 분석 결과로부터 200 °C에서 열처리를 실시한 경우에는 비정질의 Ni 상이 안정한 상으로의 결정화되어 경화 효과에 기인한 것으로 판단할 수 있으며 [22], 400 °C에서 열처리한 경우에는 Ni 상의 재결정화와 높은 내부 응력을 수반하는 Ni₃P의 석출로 인해 발생한다는 것을 확인할 수 있다 [23]. 더불어 Chang 등의 연구 결과에 따르면 열처리 시 무전해 니켈 도금 층의 결정립계 완화, 인(P) 분리 및 내부 결함을 감소시키기 때문에 경도와 Hall-Petch 기술키가 증가하는 것으로 보고하였다 [24]. 반면, 600 °C에서 열처리 시 무전해 니켈 도금 층의 경도는 400 °C에서 열처리한 경우에 비해 크게 감소하여 853 ± 17

$\text{HV}_{0.1}$ 로 측정되었다. 이는 앞선 XRD 분석에서 밝혀진 바와 같이 경도 감소는 도금 층의 입자 크기 증가와 관련이 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 미세하게 분산된 Ni₃P 및 Ni 상과 NiO 상이 뭉쳐져 클러스터(cluster)를 형성하고 이후 클러스터가 서로 결합하여 입자 크기가 100.24 nm (Table 4)까지 증가하였다 [18]. 결과적으로 전위(dislocation)는 이러한 조대한 입자를 전단하기 보다는 내부에서 더 쉽게 이동할 수 있으므로 도금 층의 경도 감소가 발생할 수 있다 [25]. 또한 평균 입자 크기의 증가는 더 많은 산소 원자 확산으로 인해 도금 층에 더 많은 NiO 상을 형성할 수 있다 [26]. 더 많은 NiO 상이 형성되면 무전해 니켈 도금 층의 부식 특성에도 영향을 미칠 수 있다.

3.4 부식 특성

Fig. 5는 무전해 니켈 도금 층에 대하여 열처리 유무에 따른 천연해수 내에서 전기화학적 동전위 분극 곡선을 나타낸 것이다. 각 분극 곡선에 대하여 타펠(Tafel) 분석을 통해 부식전위(E_{corr})와 부식전류밀도(I_{corr})를 Table 5에 제시하였다. 열처리 유무에 따른 부식전위는 모든 실험 조건에서 $-0.277 \sim -0.235 \text{ V}$ 범위 내로 큰 차이가 나타나지 않았다. 반면, 부식전류밀도는 열처리를 실시

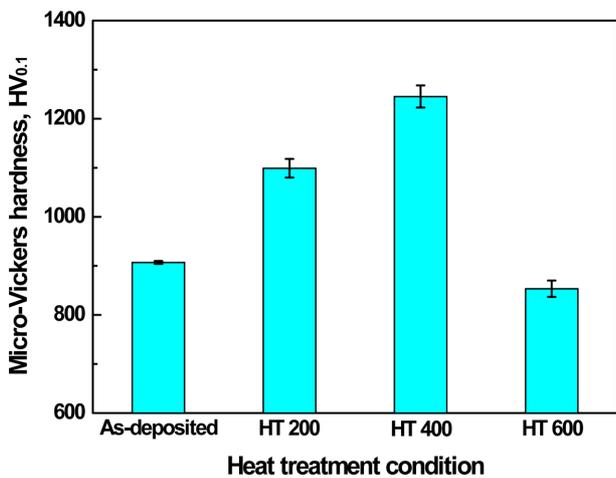


Fig. 4. The micro-Vickers hardness of the as-deposit and heat treated deposits

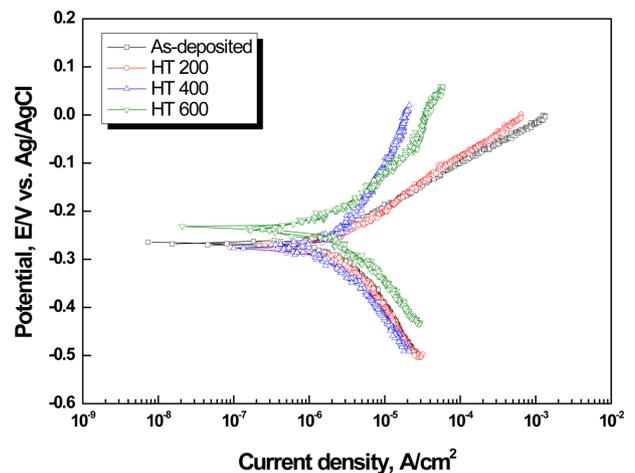


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of the as-deposit and heat treated deposits

하지 않은 시편(As-deposited)에 비해 열처리한 실시한 3종류 시편이 상대적으로 작게 산출되어 내식성이 우수하게 평가되었다. 이는 열처리 조건에 따른 무전해 니켈 도금 층의 XRD 패턴 분석(Fig. 3)과 결정 입자 크기(Table 4)를 비교하여 설명할 수 있다. 열처리를 실시하지 않은 무전해 니켈 도금 층(As-deposited)은 본질적으로 나노 결정질이기에 때문에 노출된 입자 경계가 더 많아 내식성이 저하되므로 가장 큰 부식전류밀도가 나타난 것으로 판단할 수 있다. 반면 열처리 시에는 결정립이 성장하여 결정립 경계가 감소함에 따라 부식전류밀도도 작아져 열처리를 실시하지 않은 시편(As-deposited)보다 상대적으로 내식성이 우수하게 나타났다. 그러나 600 °C에서 열처리한 경우 Fig. 1에서와 같이 다수의 기공 결합이 형성되어 거친 표면이 관찰되었음에도 불구하고 내식성에는 크게 영향을 미치지 않았다. 그 이유는 도금 층 표면에 형성된 다량의 NiO 산화물 층이 해수 침입을 막아주는 장벽(barrier) 역할을 하여 부식 특성에 영향을 미쳤기 때문으로 여겨진다.

3.5 캐비테이션 침식 특성

Fig. 6은 천연해수 내에서 무전해 니켈 도금 층의 열처리 유무에 따른 캐비테이션 침식 실험 후 무게 감소

Table 5. Corrosion characteristics of as-deposit and heat treated deposits in natural seawater solution by potentiodynamic polarization technique

Type	E_{corr} (V vs. Ag/AgCl)	I_{corr} (A/cm ²)
As-deposited	-0.269	3.661×10^{-6}
HT 200	-0.275	2.916×10^{-6}
HT 400	-0.277	2.413×10^{-6}
HT 600	-0.235	2.648×10^{-6}

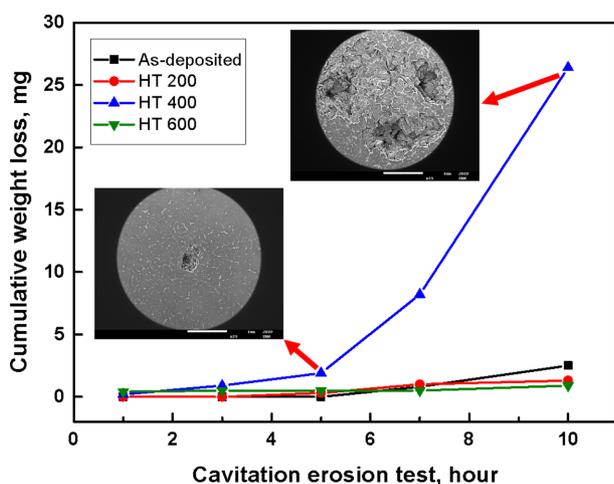


Fig. 6. Cumulative weight loss of the as-deposit and heat treated deposits with cavitation-erosion test time

량 측정 결과이다. 전반적으로 캐비테이션 침식 실험 시간 경과에 따라 캐비테이션 충격과 누적에 따른 표면 손상 증대로 무게 감소량이 증가하는 경향이 확인되었다. 캐비테이션 침식 실험 종료 시점인 10시간을 기준으로 무게 감소량을 비교한 결과, 열처리를 실시하지 않은 무전해 니켈 도금 층(As-deposited)에 비해 200 °C와 600 °C에서 열처리 시 무게 감소량이 적게 측정되어 캐비테이션 침식 저항성이 우수하게 나타났다. 반면 400 °C에서 열처리한 경우 특이하게 다른 무전해 니켈 도금 층과 달리 큰 무게 감소량이 확인되어 캐비테이션 침식 저항성이 매우 열악하게 확인되었다. 기존 문헌을 분석해보면, 일반적으로 Fig. 4와 같이 열처리에 따른 무전해 니켈 도금 층의 표면 경도가 증가하면 캐비테이션 침식 저항성 역시 향상되며, 특히 400 °C에서 열처리 시 표면 경도가 가장 크게 개선되기 때문에 캐비테이션 침식 저항성 역시 가장 우수하게 평가되고 있다[13,14,27]. 이와 같이 본 연구에서 기존 연구 사례와 상반된 결과가 나타난 이유는 표면 경도 보다 Ni와 Ni₃P 결정 입자의 불균일한 분포가 캐비테이션 침식 손상에 더 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 이는 Fig. 6의 400 °C에서 열처리 시의 무게 감소량 변화 곡선을 살펴보면, 급격한 무게 감소량이 나타나기 시작한 5시간 경과 시점과 실험 종료 시점인 10시간 경과 시의 도금 층 표면 손상이 국부적으로 발생하여 그 손상이 실험시간 경과에 따라 더욱 진전되는 경향이 확인되었기 때문이다. 앞선 DSC와 XRD 패턴 분석 결과를 토대로 400 °C에서 열처리한 경우 상 변태가 발생하는 온도 부근으로 불완전한 상 변태 과정을 거치기 때문에 도금 층에 소량의 Ni와 Ni₃P 결정 입자가 국부적으로 생성되어 표면 경도를 증가시킨 것을 확인할 수 있다. 그러나 캐비테이션 침식 특성 상 기포(cavity) 붕괴 시 발생하는 국부적인 충격파(micro-jet) 공격에 의해 도금 층 표면에서 상대적으로 경도가 낮은 기지 조직(matrix)에 생성된 단단한 Ni와 Ni₃P 결정 입자가 먼저 제거된다. 이때 생성된 국부적인 손상부는 캐비테이션 기포가 우선적으로 발생하는 지점으로 작용하여 캐비테이션 침식 공격이 지속적으로 진행되어 표면 침식 손상이 급격하게 진전된 것으로 여겨진다. 결과적으로 열처리 조건에 따른 무전해 니켈 도금 층의 캐비테이션 침식 특성은 도금 층의 미세조직 구조와 상 변화에 크게 영향을 받으므로 향후 해당 도금 층 특성에 맞는 적절한 열처리 조건을 규명하는 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 무전해 니켈 도금된 회주철에 대하여 열처

리 유무에 따른 천연해수 내 부식 및 캐비테이션 침식 특성을 분석하였다. 그 결과 무전해 니켈 도금 층은 열처리 온도 약 390~450 °C 범위에서 상 변화가 진행되어 비정질 Ni 조직에서 Ni, Ni₃P 및 NiO 상의 결정화 조직으로 변화하였다. 동시에 결정 입자의 크기도 증가하는 경향이 나타났다. 부식 저항성은 열처리를 실시하지 않은 무전해 니켈 도금 층에 비해 열처리 시 모두 개선되었으며, 이는 열처리 시 결정립계 감소 효과에 기인한 것으로 나타났다. 한편 캐비테이션 침식 저항성은 200 °C와 600 °C에서 열처리 시 표면 경도 증가에 따라 개선되었으나 400 °C에서 열처리 시에는 가장 큰 경도 값에도 불구하고 불균일한 표면 조성에 기인하여 가장 열악하게 나타난 것으로 사료된다.

감사의 글

본 과제(결과물)은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 3단계 산학협력 선도대학 육성사업(LINC3.0)의 연구결과입니다.

References

1. Y. J. Hu, L. Xiong, and J. L. Meng, Electron microscopic study on interfacial characterization of electroless Ni-W-P plating on aluminium alloy, *Applied Surface Science*, **253**, 5029 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.11.009>
2. A. S. Abbas, B. S. Mahdi, H. H. Abbas, F. F. Sayyid, A. M. Mustafa, I. A. Annon, and N. H. Obaeed, Corrosion Behavior Optimization by Nanocoating Layer for Low Carbon Steel in Acid and Salt Media, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 1 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.1.1>
3. J. H. Han, J. B. Lee, N. Van Phuong, and D. H. Kim, A Newly Developed Non-Cyanide Electroless Gold Plating Method Using Thiomalic Acid as a Complexing Agent and 2-Aminoethanethiol as a Reducing Agent, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 89 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.2.89>
4. T. H. Song, J. K. Lee, and S. Y. Park, Electroless Ni plating on PC to improve adhesion by DBD plasma treatment, *Corrosion Science and Technology*, **4**, 222 (2005). https://www.j-cst.org/opensource/pdfs/web/pdf_viewer.htm?code=C00040600222
5. M. Crobu, A. Scorciapino, B. Elsener, and A. Rossi, The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys, *Electrochimica Acta*, **53**, 3364 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.071>
6. B. Bozzini, C. Lenardi, M. Serra, and A. Fanigliulo, Electrochemical and X-ray photoelectron spectroscopy investigation into anodic behaviour of electroless Ni-9.5 wt-%P in acidic chloride environment, *British Corrosion Journal*, **37**, 173 (2002). Doi: <https://doi.org/10.1179/000705902225006589>
7. H. Ashassi-Sorkhabi and S. H. Rafizadeh, Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, *Surface and coatings Technology*, **176**, 318 (2004). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00746-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00746-1)
8. G. Jiaqiang, W. Yating, L. Lei, S. Bin, and H. Wenbin, Crystallization temperature of amorphous electroless nickel-phosphorus alloys, *Materials Letters*, **59**, 1665 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.064>
9. H. S. Yu, S. F. Luo, and Y. R. Wang, A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits, *Surface and coatings technology*, **148**, 143 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01345-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01345-7)
10. D. Tachev, J. Georgieva, and S. Armanyanov, Magnetothermal study of nanocrystalline particle formation in amorphous electroless Ni-P and Ni-Me-P alloys, *Electrochimica acta*, **47**, 359 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00587-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00587-4)
11. L. Wang, Y. Gao, T. Xu, and Q. Xue, Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits, *Applied Surface Science*, **252**, 7361 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.08.040>
12. M. Yan, H. G. Ying, and T. Y. Ma, Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating, *Surface and Coatings Technology*, **202**, 5909 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.180>
13. C. J. Lin and J. L. He, Cavitation erosion behavior of electroless nickel-plating on AISI 1045 steel, *Wear*, **259**, 154 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.099>
14. Y. J. Kim, I. J. Son, and S. Yi, Electroless Ni-P Plating and Heat Treatments of the Coating Layer for Enhancement of the Cavitation Erosion Resistance of Vessel Propellers, *Korean Journal of Materials Research*, **27**, 409 (2017). Doi: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2017.27.8.409>
15. A. Biswas, S. K. Das, and P. Sahoo, Correlating tribological performance with phase transformation behavior for electroless Ni-(high) P coating, *Surface and Coatings Technology*, **328**, 102 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surf>

- coat.2017.08.043
16. W. Sha, X. Wu, and W. Sarililah, Scanning electron microscopy study of microstructural evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with heat treatment, *Materials Science and Engineering: B*, **168**, 95 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.036>
 17. W. J. Tomlinson and G. R. Wilson, The oxidation of electroless Ni-B and Ni-P coatings in air at 800 to 1000 °C, *Journal of materials science*, **21**, 97 (1986). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF01144705>
 18. M. Sribalaji, P. Arunkumar, K. S. Babu, and A. K. Keshri, Crystallization mechanism and corrosion property of electroless nickel phosphorus coating during intermediate temperature oxidation, *Applied Surface Science*, **355**, 112 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.061>
 19. X. Xiu-qing, M. Jian, B. Zhan-quan, F. Yao-rong, M. Qiu-rong, and Z. Wen-zhen, The corrosion behaviour of electroless Ni-P coating in Cl⁻/H₂S environment, *Applied surface science*, **258**, 8802 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.094>
 20. M. Erming, L. Shoufu, and L. Pengxing, A transmission electron microscopy study on the crystallization of amorphous Ni-P electroless deposited coatings, *Thin Solid Films*, **166**, 273 (1988). Doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90388-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90388-4)
 21. S. Eraslan and M. Ürgen, Oxidation behavior of electroless Ni-P, Ni-B and Ni-W-B coatings deposited on steel substrates, *Surface and Coatings Technology*, **265**, 46 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.064>
 22. K. Cheng and Z. Wu, Z., Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of electroless nickel-phosphorus coatings, *Journal of Physics: Conference Series*, **1520**, 012002 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1520/1/012002>
 23. M. Palaniappa and S. K. Seshadri, Hardness and structural correlation for electroless Ni alloy deposits, *Journal of materials science*, **42**, 6600 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1501-5>
 24. L. Chang, P. W. Kao, and C. H. Chen, Strengthening mechanisms in electrodeposited Ni-P alloys with nanocrystalline grains, *Scripta Materialia*, **56**, 713 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.12.036>
 25. Y. F. Shen, W. Y. Xue, Z. Y. Liu, and L. Zuo, Nano-scratching deformation and fracture toughness of electroless Ni-P coatings, *Surface and Coatings Technology*, **205**, 632, (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.066>
 26. T. Rabizadeh, S. R. Allahkaram, and A. Zarebidaki, An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings, *Materials and Design*, **31**, 3174 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.027>
 27. I. C. Park and S. J. Kim, Cavitation Erosion Damage Characteristics of Electroless Nickel Plated Gray Cast Iron, *Acta Physica Polonica A*, **135**, 1018 (2019). Doi: <https://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.135.1018>