

Ni-P 전착층에 대한 전류밀도 및 열처리의 영향

서무홍 · 김정수 · 정현규 · 위정일* · 황운석* · 장시성** · 천병선***
한국원자력연구소, 인하대학교*, 재능대학**, 충남대학교***

The Effects of Current Density and Heat Treatment on Ni-P Electrodeposits

Moo Hong Seo, Joung Su Kim, Hyun Kyu Jung, Jung Il Wyi*,
Woon Suk Hwang*, Si Sung Jang** and Byung Sun Chun***

Korea Atomic Energy Research Institute

**Dept. of Metallurgy, Inha University*

***Dept. of Surface Treatment, Jaeneung College*

****Dept. of Metallurgy, Chungnam University*

Ni-P electrodeposits were investigated to see the effects of applied current density during electrodeposition and heat treatment on microstructure and mechanical properties of the deposits. When the applied current density increased, P content in the deposits increased while surface roughness and particle size decreased leading to the increase of mechanical properties(U.T.S and Y.S) of the deposits. Grain size and precipitate size in the deposits during heat treatment rapidly increased between 343°C and 490°C, fairly consistent with the results of Vickers hardness. The microstructural and mechanical properties of the deposits with heat treatment were described by precipitation of Ni₃P at 310°C and recrystallization at 575°C.

Keywords : Ni-P electrodeposition, Mechanical properties, Microstructure, Steam generator tubes

1. 서 론

Ni-P 합금전착은 그 합금전착층이 갖고 있는 우수한 내식성, 내마모성, 내열성 등으로 많은 산업에서 각광 받고 있다.¹⁾ Cr 전착에 비하여 소비전력이 1/4 정도로 낮고, 균일전착성과 전착 속도가 매우 우수하며, 주철 및 강에 대한 마찰계수가 30% 정도 낮아 경제성이 매우 우수하다.²⁾ 광택 Ni 전착에 비하여 공정조절이 용이하며 광택용 유기물첨가제가 필요 없고, 광택이 장기간 유지되며, 가벼운 연마로 우수한 광택효과를 재현할 수 있다.³⁾ P를 8wt%

이상 함유하면 비정질이 되어 우수한 내식성 및 광택특성을 가지며, 열처리에 의해 Hv1000에 달하는 높은 경도를 가질 수 있다.⁴⁾ 또한, 공정변수를 이용하여 입계를 나노화하면 우수한 물리적 기계적 특성을 보일 것으로 기대된다.

Framatome Technology Incorporation(FTI) 사에서는 나노구조의 Ni-P 합금전착을 이용하여 원자력발전소 증기발생기 전열관의 보수기술인 일렉트로슬리빙기술을 개발하였다.⁵⁾ 일렉트로슬리빙기술은 조인트부가 없는 일체형으로 기존의 보수기술이 갖고 있는 단점을 보완할 수 있으며, 그밖에도 차기보

수를 위한 양호한 접근성, 모재의 미세조직 불변, 틈새 없는 연속적 결합, 냉각제 유속 감소 최소, 잔류응력제거 및 슬리브 관 삽입 불필요, 나노구조에 의한 우수한 기계적 강도 등의 장점이 있어 차세대 보수법으로 대두되고 있다.⁶⁾

본 논문에서는 Ni-P 전착층에 의한 손상 전열관 보수기술 개발을 위한 기초실험으로써 Ni-P 전착층의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 전류밀도, 열처리 온도의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

Ni-P 합금전착을 하기 위해서 Ni 공급원으로 설파민산니켈($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$)을, P 공급원으로 아인산(H_3PO_3)을 사용하였으며, 불용성의 Pt가 전착된 Ti을 양극으로, Stainless Steel를 음극으로 사용하였다. 전착시편은 Table 1에 나타난 바와 같은 조건 하에서 10 cm x 1 cm x 0.02 cm(T)의 크기로 제작하였다.

Ni-P 전착층에 대한 전류밀도의 영향을 알아보기 위하여 전류밀도를 10, 15, 20A/dm²으로 변화시켰으며, 150min 동안 전착을 수행하였다. 열처리 온도에 대한 영향을 알아보기 위하여 R.T~850°C 범위의 여러 온도에서 1시간 동안 열처리하였다. 전착시 용액은 스테리틀을 이용하여 70rpm 속도로 교반하였다. 전착층 제조시 스트라이크처리를 하지 않았기 때문에 전착 후 모재로부터 전착층을 쉽게 분리할 수 있어 전착층의 특성분석이 용이하였다.

성분분석은 France CAMECA 사의 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) SX-50을 사용하여 두께방향에 따른 성분변화를 관찰하였다. 기계적 특성을 평가하기 위해 인장시험과 경도측정을 행하였다. 경도는 Matssuzawa 사의 MXT-CX를 사용하여 하중 100gf로 측정하였다. 인장시편은 Fig. 1과 같이 ASTM E8-94A의 subsize를 수정하여 사용하였고, 시편가공은 가공유기응력을 배제하기 위해 EDM(Electro Discharge Machining)가공을 하였다. 인장시험은 Instron 8872를 사용하여 변형율 0.1mm/min으로 실시하였다.

미세조직관찰은 Jeol사의 주사전자현미경 JSM5200을 사용하여 표면을 관찰하였으며, Oxford Link

Table 1. Electrodeposition Process Conditions.

Sample No.	Solution	Current Density (A/dm ²)	Temp. (°C)	pH	Agitation (rpm)
L1	Sulfamate	10	50	1	70
L2		15			
L3		20			

Sulfamate = $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 1.39M + H_3BO_3 0.65M + H_3PO_3 0.018M

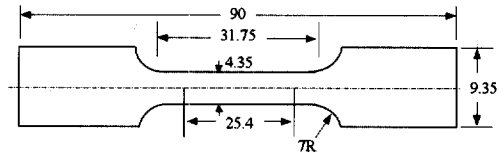


Fig. 1. Dimension of tensile test specimen(unit : mm).

(Model ISIS-5947) EDX가 부착된 투과전자현미경 2000FX를 사용하여 입계와 석출물을 관찰하였다. TEM 시편은 60% Methanol + 35% n-butyl alcohol + 5% Perchloric acid 용액을 이용하여 -30°C, DC 20V의 조건으로 제트 연마(jet polishing)하여 제작하였다. 열분석은 Matssuzawa 사의 DSC-50을 사용하여 백금 crucible, Ar 30 ml/min, 승온속도 20°C/min의 조건에서 온도에 따른 열흐름을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전류밀도의 영향

3.1.1 조성

Fig. 2는 $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 1.39M, H_3PO_3 0.018M, H_3BO_3 0.65M의 설파민산 욕을 이용하여 온도 50°C, pH 1의 조건에서 전류밀도에 따른 Ni-P 전착층에서의 P 함량 변화를 보여주고 있다. P 함량은 전류밀도가 10, 15, 20A/dm²일 때, 각각 1.06, 1.52, 1.94wt.%로 전류밀도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. Hu⁷⁾는 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.14M, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.19M, NaH_2PO_2 1M을 포함하는 전형적인 Watts 욕에서 pH 1의 조건으로 전류밀도에 따른 P함량을 측정된 결과, 전류밀도를 25A/dm²에서

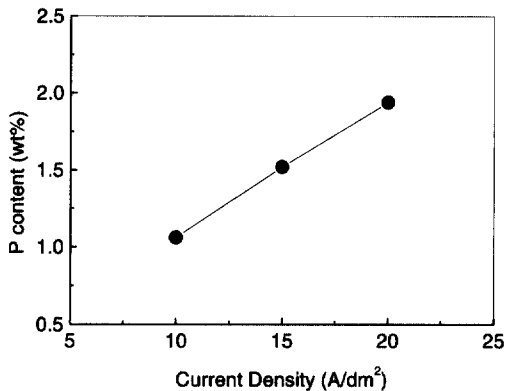


Fig. 2. P content of Ni-P deposits as a function of applied current density.

45A/dm²으로 증가시키고, 온도를 감소시키에 따라 P 함량은 16.86wt.%에서 9.77wt.%으로 감소한다고 하였다. Son⁸⁾은 NiSO₄·6H₂O 0.61M, NiCl₂·6H₂O 0.18M, H₃PO₃ 0.48M의 Watts 욕을 이용하여 온도 76°C, pH 1.2의 조건에서 전압에 따른 조성변화에서 전압이 증가함에 따라 P 함량은 감소한다고 하였다. 이와 같이 타 연구자들의 연구 내용과 본 연구 결과에서 전류밀도에 따른 P 함량 변화의 경향이 다른 것은 본 연구에서는 1) 설��파민산 욕을 사용하였으며, 2) H₃PO₃의 첨가량이 매우 낮았고, 3) 저전류밀도의 범위에서 전착을 수행하였기 때문인 것으로 판단된다. Brenner⁹⁾는 H₃PO₃ 첨가량이 0.5M일 경우에 저전류밀도 영역에서 전류밀도 증가에 따라 P 함량이 증가하다가 20A/dm²에서 최대 값을 보인 후 그 이상의 전류밀도에서 다시 감소하

는 경향을 나타낸다고 보고하여 본 고에서 사용된 전류밀도 범위에서는 본 연구결과와 유사하였다.

3.1.2 단면부

Fig. 3 (a)는 Ni-P 전착층의 단면부 광학사진으로 음극과 평행한 주기적인 laminar 구조를 보여주고 있다. Laminar 선들은 계면 부근에서 직선의 형태를 가지나, 표면 부근으로 갈수록 요철과 같은 모양이 형성되며 또한 그 정도가 심해지는 것을 알 수 있다. Fig. 3 (b)는 시편 끝부분 edge에서의 단면 조직사진으로 등전위면을 따라 형성된 것처럼 보이는 laminar 선들을 관찰 할 수 있다. 전류밀도 변화에 따른 laminar 구조의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. Dini¹⁰⁾와 Chassaing 등¹¹⁾은 Au-Cu, Co-P, Co-W, Ni-Mo 등의 합금전착에서도 이와 같은 laminar 구조를 보인다고 하였다. Despic 등¹²⁾은 DC(Direct Current)에서의 laminar 구조 형성 과정을 Cu-Pb 공정합금의 전착 모델을 예로 하여 한 이온의 부분전류밀도가 감소하면 다른 이온의 부분전류밀도가 증가하는 과정의 반복에 의해 laminar 구조가 형성된다고 주장하였다. Despic 등의 이런 주장은 laminar 구조가 곧 조성에 따른 다층구조를 나타낸다고 주장하는 것으로 볼 수 있다. 그러나, 본 연구결과, Fig. 4의 Ni-P 전착층 단면에 대한 EPMA 선분석 결과에서 알 수 있는 바와 같이 계면에서 표면방향으로 두께변화에 따른 Ni, P의 성분변화는 에러 범위 내에 존재하는 것으로 극히 미약하다고 볼 수 있다. 따라서, 본 연구의 EPMA 결과는 Ni과 P의 함량이 두께방향으로 연

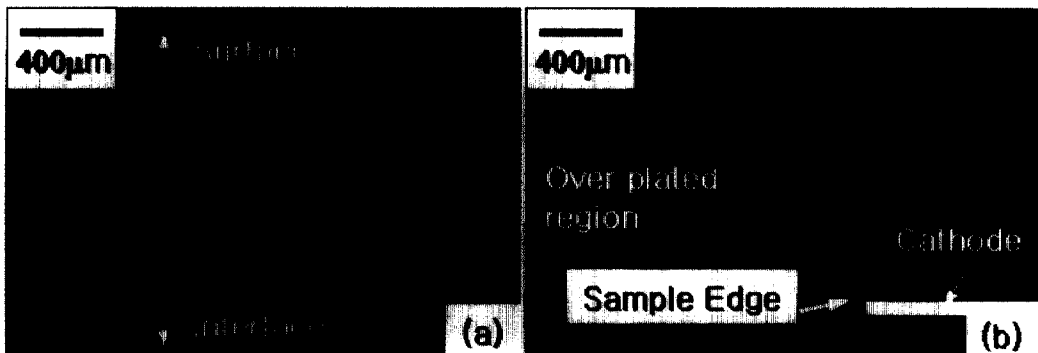


Fig. 3. Optical photographs for cross section of L2 specimen.

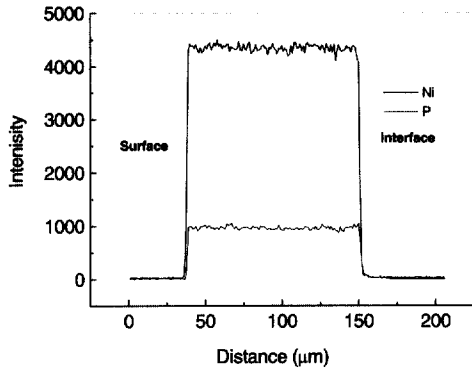


Fig. 4. Depth profiles of Ni and P concentrations obtained from EPMA result of L2 specimen.

속성을 나타내고 있기 때문에 두께에 따라 조성에 차이가 있다는 Despici의 주장과 대치된다. 또한, Dini는 무전해 Ni-P 전착에서도 laminar 구조를 보인다고 보고하고 있으므로, DC에서 laminar 구조형성이 각 합금원소의 부분전류밀도에 따라 형성된다는 주장에는 논란의 여지가 있다고 사료된다.

3.1.3 표면부

Fig. 5는 L2, L3의 표면에 대한 SEM 사진이다. 전류밀도가 증가할수록 입자 미세화에 의한 표면거칠기 감소 현상을 관찰할 수 있다. 이는 전류밀도 증가에 따른 분극의 증가가 핵생성 속도와 전착층 내의 P 함량을 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다.¹³⁾ Lee¹⁴⁾는 조밀결정 전류밀도 범위 내에서 음

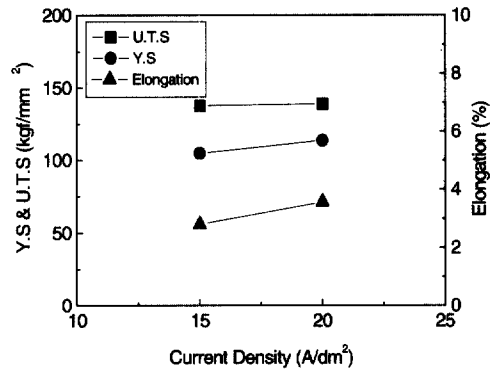


Fig. 6. Mechanical properties with current density.

극 전류밀도가 증가할수록 결정립이 미세화된다고 하였다. 또한, Wyi 등¹⁵⁾은 설파민산 욕을 사용한 Ni-P 전착에서 전착층 내 P 함량이 증가할수록 결정립이 미세화된다고 하였다.

3.1.4 기계적 특성

Fig. 6은 L2, L3에 대한 인장시험결과를 보여주고 있다. 최대인장강도(U.T.S)는 L2, L3에서 각각 137.7, 139.1kg/mm²로 전류밀도에 따라 거의 변화가 없었으나, 항복강도(Y.S)는 각각 104.8, 113.6 kg/mm²로 전류밀도에 따라 증가하였다. 이는 전류밀도에 따른 P 함량 증가와 입자 미세화에 기인한 것으로 판단된다(Fig. 2, 5). 연신율은 L2, L3에서 각각 2.8, 3.56으로 나타나 전류밀도 증가에 따라 증가하였다. Brenner¹⁶⁾는 P 함량이 증가할수록 Ni

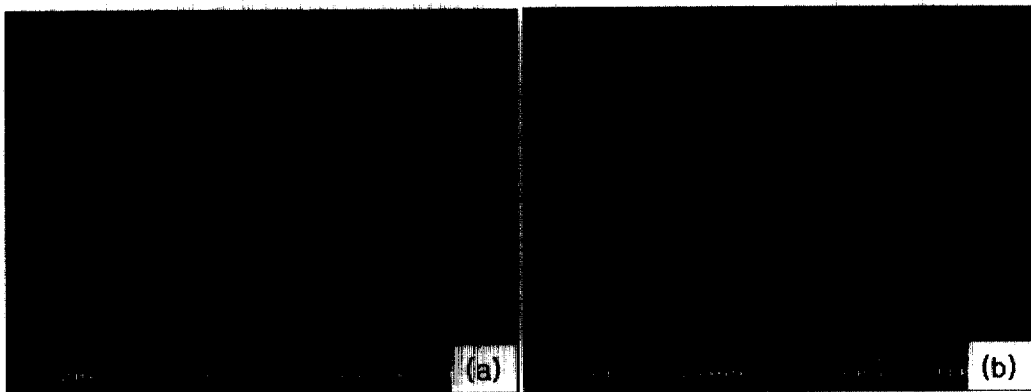


Fig. 5. Variation of deposit surface with current density (a) L2, 15A/dm²; (b) L3, 20A/dm².

과 P의 결합력 약화로 취성이 증가한다고 하였다. 본 연구결과에서 P 함량이 높은 L3가 L2보다 연신율이 높게 나타난 것은 두 시편 사이의 P 함량 차이가 0.42wt.%로 P 함량의 영향이 매우 작고, 상대적으로 입자 미세화에 의한 영향이 크기 때문인 것으로 판단된다. 입자 미세화는 강도와 연성을 동시에 증가시키는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾

3.2 열처리 온도의 영향

3.2.1 열처리 온도에 따른 미세조직

Fig. 7은 Ni-1.52wt.%P의 함량을 나타내는 L2를 각각의 온도에서 1시간동안 열처리하였을 때의 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 8은 Fig. 7의 미세조직에서 결정립과 석출물에 대한 평균 직경을 보여주고 있다. Fig. 7(a)에서 알 수 있는 바와 같이 상온에서 입계부근에 고밀도 전위의 집적현상이 관찰되었고, 타 연구자들¹⁸⁾에 의해 보고된 twin은 관찰되지 않았다. 결정립 크기는 평균 123nm 정도를 나타내었다. 343°C에서 Ni₃P 석출물로 보이는 2~

5nm 크기의 검은 점들이 입계에서 다량 발견되었다(Fig. 7(b)). 이 온도에서 열처리에 의한 결정립 크기 변화가 매우 작은 것으로 나타났는데, 이는 Zener Drag 효과에 기인한 것으로 판단된다.¹⁹⁾ 343°C와 490°C사이에서 급격한 결정립 성장이 나타나서 490°C에서의 결정립 크기는 620nm 정도에 이르렀다(Fig. 7(c), Fig. 8). 이와 같은 급격한 결정립 성장은 온도증가에 따라 석출물의 조대화로 Zener Drag 효과가 감소되었기 때문인 것으로 사료된다. 580°C에서는 재결정현상이 발생하여 전위가 소멸하고, 새로운 결정립들이 형성된 것이 관찰되었다(Fig. 7(d)). Dubois²⁰⁾는 고순도 전해 Ni, 상업용 Ni의 재결정 온도가 각각 230°C, 600°C라고 보고하였다. 재결정의 핵생성 장소로는 결정립계, 쌍계면, 쌍정, 변형띠 등으로 알려져 있다. Mould 등²¹⁾과 Leslie 등²²⁾은 결정립계에 석출된 조대한 석출물은 전위의 집적장소로 이용되어 핵생성에 필요한 활성화에너지를 낮추어 핵생성을 증가시키며, 재결정을 용이하게 한다고 하였다. 본 연구에서 Ni-P 전착층

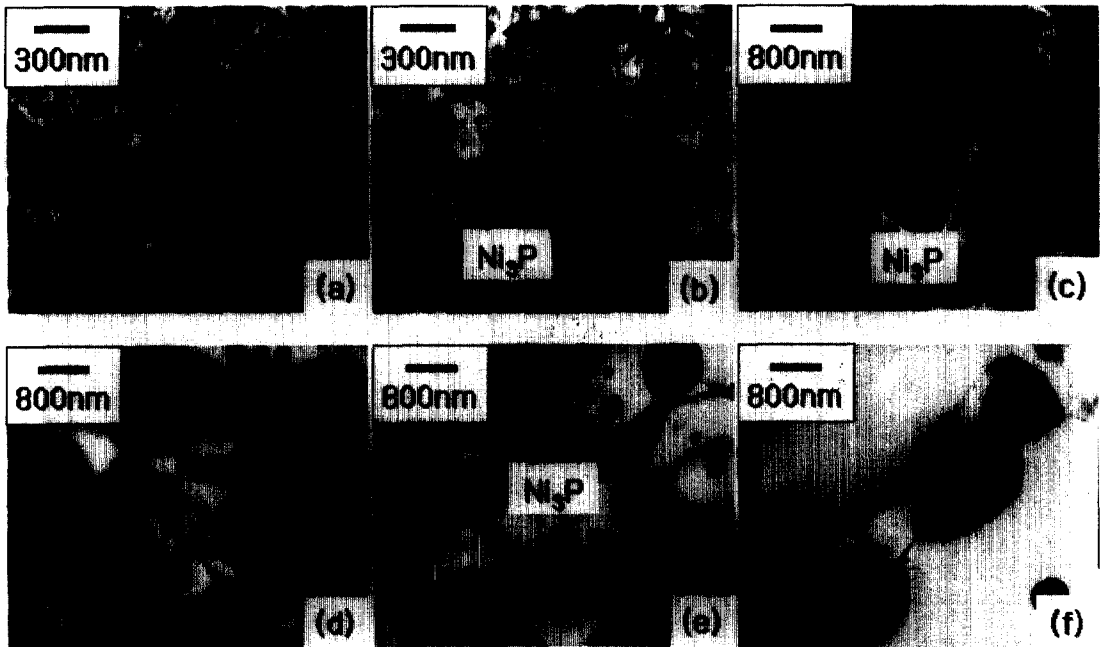


Fig. 7. TEM photographs with heat treatment temperature (a)RT (b)343°C (c)490°C (d)580°C (e)700°C (f)850°C.

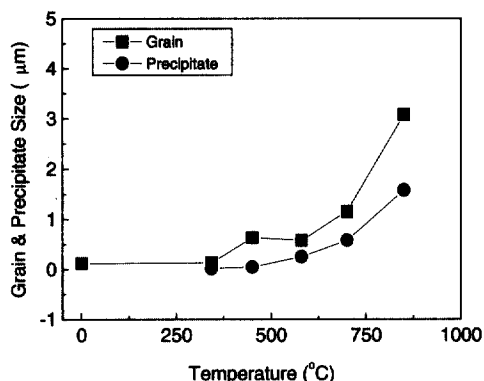


Fig. 8. Grain and precipitate size as a function of heat treatment temperature.

이 상업용 Ni의 재결정 온도보다 낮은 것은 전착 과정에서 생성된 고밀도 전위와 300°C 부근에서 석출된 입계석출물에 기인한 것으로 판단된다. 700°C에서는 주로 입계에서 관찰되던 석출물들이 입내에서도 다량 발견되었으며, 그 크기도 입계석출물의 1/3 정도로 매우 조대하였다(Fig. 7(e), Fig. 8). 이는 온도증가에 따라 입내에서 P의 확산속도가 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 850°C에서 입계석출물은 그 모양이 입계방향을 따라 타원형으로 성장하였으며, 입내석출물은 원형으로 성장한 것을 관찰 할 수 있다(Fig. 7(f)).

3.2.2 경도분포

Fig. 9는 열처리에 따른 L2의 경도변화를 보여주 고 있다. 343°C에서는 석출물로 인해 상온의 Hv460 보다 높은 Hv490의 경도를 보이며, 490°C에서 최고 경도 Hv610을 나타내었다. 따라서 343°C와 490°C 사이에서 최고 경도를 보일 것으로 판단된다. Gonzalez 등²³⁾은 Ni에 3000ppm 이하의 P를 포함 하는 나노구조 합금 전착층에 대한 열처리 결과, 343°C에서 시간에 따라 경도의 변화가 없다고 보고 하였는데 이는 본 연구결과와 같이 Zener Drag 효과에 기인한 것으로 판단된다. 580°C 이후에는 재결정 현상으로 경도가 급격히 감소하여 580°C에서 매우 낮은 Hv300을 보인 후 온도 증가에 따라 계속해서 감소하는 경향을 보이고 있다. Muscra²⁴⁾는 Ni에 소량의 P를 첨가한 합금전착에서 열처리시간에 따른 경도측정결과, 600°C에서 10분 이후에 경도가

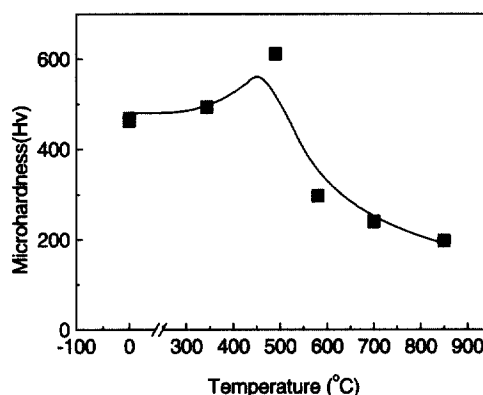


Fig. 9. Plot of hardness against heat treatment temperature.

급격히 감소한다고 하여, 본 연구결과와 재결정현상에 의한 경도감소와 유사한 결과를 보여주고 있다.

3.2.3 열분석

Fig. 10은 L2에 대한 DSC 분석결과이다. 발열반응의 두 peak가 관찰되었으며, 310°C의 첫 번째 발열 peak는 Fig. 7(b)의 미세구조 관찰결과에서 알 수 있는 것처럼 석출물의 석출에 따른 peak로 해석된다. 약 265°C에서 석출 반응이 시작되어 310°C에서 최대 석출반응을 보인 후, 310°C와 390°C 사이에서 반응이 중지된 것으로 판단된다. 575°C의 두 번째 발열 peak는 Fig. 7(d)의 미세구조 관찰결과에서 알 수 있는 것처럼 재결정에 따른 것으로 해석되며, 약 545°C에서 시작하여 575°C에서 최대 반응을 일으킨 것으로 해석된다.

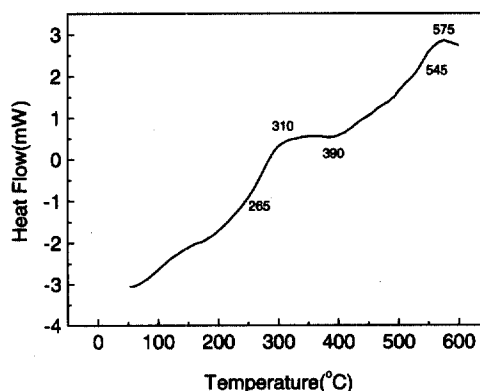


Fig. 10. DSC result of L2 specimen.

4. 결 론

설파민산 욕을 이용한 Ni-P 전착에서 전류밀도와 열처리온도가 전착층에 미치는 영향에 대한 실험에서 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. 10~20A/dm²의 전류밀도 범위에서 전류밀도가 증가할수록 1)전착층내의 P 함량이 증가하였으며, 2)분극의 증가에 의해 입자가 미세화되었다.
2. 전류밀도 증가에 따른 입자 미세화에 의해 표면거칠기가 감소하였고, 기계적 특성이 증가하는 경향이 나타났다.
3. 전착층 두께 방향에 따른 Ni과 P의 함량은 연속성을 가지며, 변화가 없는 것으로 나타났다.
4. L2(Ni-1.52wt.%)를 각각의 온도에서 1시간 동안 열처리한 결과, 343°C에서 Ni₃P로 보이는 2~5nm 크기의 석출물들이 다량 발견되었으며, 이에 의한 경도증가가 나타났다.
5. 343°C와 490°C사이에서 최고 경도를 보였으며, 580°C에서 재결정에 의한 급격한 경도감소현상이 나타났다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력개발 중장기 계획사업 중 증기발생기재료 과제에 일환으로 수행되었음을 알려드립니다.

References

1. A. Robertson, U. Erb, G. Palumbo, *Nano-Structured Materials*, **12**, 1035-1040 (1999).
2. M. E. Goldstein, Electrodeposition of a durable alloy of nickel-phosphorus(abstract), *Plating*, **46**, 262 (1959).
3. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York, 2, 481-482 (1963).
4. K. Masui, T. Yamada, Y. Hisamatsu, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **31**, 12, 667-672 (1980).
5. G. Palumbo, P. C. Lichtenberger, F. Gonzalez, A. M. Brennenstuhl, US Patent Nos. 5,516,415; 5,527,445; 5,538,615, (1996).
6. S. H. Kim, KAERI Report No. KAERI/AR-590/2001, 66-76 (2001).
7. Chi-Chang Hu, Allen Bai, *Surface and Coating Technology*, **137**, 181 (2001).
8. S. H. Son, E. C. Lee, *J. of the Korean Institute of Metals and Materials*, **34**, 512 (1996).
9. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York, 2, 457-465 (1963).
10. J. W. Dini, *Electrodeposition*, Noyes Publications, New Jersey, 145 (1992).
11. E. Chassaing, K. V. Quang, M. E. Baumgartner, M. Funk, C. J. Raub, *Plating and Surface Finishing*, August, 60-64 (1990).
12. A. R. Despic, V. D. Jovic, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, **27**, 183 (1995).
13. J. W. Dini, *Plating and Surface Finishing*, **75**, 11 (1988).
14. H. L. Lee, *Surface Engineering*, Hyungseul Press, 127 (1999).
15. J. I. Wyi, J. Y. Moon, H. W. Kim, W. S. Hwang, H. R. Yoo, M. H. Seo, J. S. Kim, 12th Asia-Pacific Corrosion Control Conference, **1**, 324-331 (2001).
16. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York, 2, 474 (1963).
17. R. M. Imayev, N. K. Gabdullin, G. A. Salishchev, O. N. Senkov, V. M. Imayev, F. H. Froes, *Acta Metallurgica*, **47**, 6, 1809-1821 (1999).
18. S. C. Mehta, D. A. Smith, U. Erb, *Materials Science and Engineering*, A204, 227-232 (1995).
19. K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **25**, 2711-2716 (1991).
20. B. Dubois, A. Wache, C. R. Acad. Sci., Paris **256**, 1302 (1963).
21. R. W. Chan, *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, Papers presented at a

- Seminar of the American Society for Metals, October, 116 (1965).
22. W. C. Leslie, J. T. Michalak, F. W. Aul, Iron and its Dilute Solid Solutions, Interscience, New York, 119 (1963).
23. F. Gonzalez, A. M. Brennenstuhl, G. Palumbo, Materials Science Forum, 225-227, 831-836 (1996).
24. J. Muscra, ARGONNE National Laboratory Report, August (1999).