

## Ni-0.9wt%P 전주층의 기계적 특성 및 미세조직

정현규, 서무홍, 김정수, 천병선\*, 김승호

한국원자력연구소, 충남대학교 금속공학과\*

## Mechanical Properties and Microstructure of Ni-0.9wt%P Electroformed Layer

H. K. Jung, M. H. Seo, J.S. Kim, B. S.Chun\*, S. H. Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon, Korea

\* Dept. of Metallurgy, Chungnam University, Taejon, Korea

### Abstract

Ni-P electroformed layers were investigated for developing a steam generator tube repair technology in PWRs. The effects of an additive, RPP (Reagent over Pitting Protection) and agitation on mechanical properties and microstructure of the layer were evaluated. The addition of the RPP showed to inhibit the formation of pores, to refine the grain size, and to increase the residual stress in the layer. However, the agitation of the solution during electroforming was observed to increase pores in local regions of the electroformed layer, resulting in decreasing its mechanical properties. The heat treatment of the layer at 343°C for 1 hr. precipitated the very fine particles of Ni<sub>3</sub>P in the layer, which inhibited grain growth and increased microhardness.

### 1. 서 론

원자력발전소 증기발생기는 원자로에서 발생된 열에너지를 방사능에 오염된 1차 냉각계통의 고온, 고압(288~323°C, 175atm) 냉각재를 통하여 방사능에 오염되지 않은 2차측 냉각계통의 냉각수에 열을 전달하여 발전기를 가동시킬 수 있는 증기를 발생하는 원전 주요 핵심설비 중의 하나이다. 원전의 가동년수가 증가함에 따라 증기발생기에서 1차측과 2차측의 압력경계를 이루어 열을 전달하는 전열관 재료에서 여러 가지 국부부식에 의한 손상이 발생한다. 이러한 손상된 전열관을 보수하기 위하여 손상

된 전열관 내부에 슬리브 관을 삽입한 후 모재와 슬리브 관을 용접 또는 기계적 접합으로 연결하는 방법(sleeving)을 사용하거나 아예 손상된 관을 막아 버리는 방법(plugging)을 사용하고 있다.<sup>1, 2)</sup>

현재 슬리브 관을 삽입하여 보수하는 방법들은 모두 모재와 조인트부를 형성하게 되므로 조인트부 제작시 인입되는 가공 유기응력이 결함발생의 잠재요인으로 작용하여 슬리브 설치한 전열관에 또 다른 결함을 유발하게 된다. 그러나, 전기도금을 이용한 전기주조(electroforming, 이하 전주) 기술은 조인트부가 없는 일체형이므로 기존의 단점을 보완할 수 있으며, 그밖에도 차기보수를 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.<sup>3)</sup>

주로 사용되는 도금층은 Ni-P 층으로 설파민산니켈 도금용액을 이용하여 전기주조한다. 이 도금용액은 다른 도금욕에 비해 Ni-P 전주층의 전착응력이 매우 낮고, 음극효율이 높다. 또한 전주층에 첨가된 P에 의해 고온에서 Ni<sub>3</sub>P가 석출되어 Zener Drag 효과를 나타냄으로써 입계성장을 억제하여 결정립이 미세하게 되는 장점을 갖고 있다. 그러나, Ni-P 주조층은 손상 전열관의 보수 후 주조층의 결합유무를 판별하기 위한 방법으로 사용하는 비파괴 검사법인 ECT를 사용할 수 없다는 단점이 있다. 왜냐하면 ECT 방법은 비자성 재료에만 적용되므로 강자성을 나타내는 Ni-P 전주층에는 사용할 수 없기 때문이다.

본 논문에서는 Ni-P 전주층에 의한 손상 전열관 보수기술 개발을 위한 기초실험을 하였으며 이를 통해 얻어진 전주층의 기계적 특성을 평가하였고, 미세조직을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

Ni-P 합금전주를 하기 위해서 Ni 공급원으로 설파민산니켈을, P 공급원으로 아인산을 사용하였으며, 불용성의 Pt도금된 Ti를 양극으로 Stainless Steel를 음극으로 사용하였다. 전주시편은 Table 1에 나타

Table 1. Electroforming Process Conditions.

Sample No.	Solution	Current Density (A/dm <sup>2</sup> )	Temp. (°C)	pH	RPP (Additive, ml)	Agitation	Heat Treatment
P1	Sulfamate	10	50	1	X	X	—
P2R					0.5	X	—
P2					0.5	O	—
P2H					0.5	O	343°C, 1hr
P3					2	O	—
P4					3	O	—
Sulfamate = Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 1.39mol + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0.65mol + H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> 0.018 mol							

낸 바와 같은 조건하에서 10cm×1cm×0.03cm(T)의 크기로 제작하였다.

Ni-P 전주층의 기계적 특성과 미세조직에 미치는 첨가제 RPP의 영향을 알아보기 위하여 RPP의 양을 0~3ml/l 범위에서 소량씩 변화시키면서 첨가하였으며, 교반에 대한 영향을 알아보기 위하여 스티러를 이용 70rpm 속도로 교반하였다. 전주층 제조 시 스트라이크처리를 하지 않았기 때문에 전주 후 모재로부터 전주층을 쉽게 분리할 수 있어 전주층의 특성 분석이 용이하였다. 기계적 특성을 평가하기 위해 경도측정과 인장시험을 행하였다. 인장시험은 ASTM E8-94A의 subsize를 수정하여 사용하였고, 시험가공은 가공유기응력을 배제하기 위해 EDM(Electro Discharge Machining)가공을 하였다. 인장시험은 Instron 8872를 사용하여 변형율 0.1mm/min으로 실시하였다. 미세조직은 Jeol사의 주사전자현미경 JSM5200을 사용하여 기공과 파면을 관찰하였으며, Oxford Link(Model ISIS-5947) EDX가 부착된 투과전자현미경 2000FX를 사용하여 입계와 석출물을 관찰하였다. TEM 시험은 90% Acetic acid+10% Perchloric Acid 용액을 이용하여 10°C, DC 20V의 조건으로 제트 연마(jet polishing)하여 제작하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 기계적 특성과 미세조직

습식 전기도금에서 첨가제의 사용은 도금층의 구

조 및 성장에 많은 영향을 미치기 때문에 도금의 성패를 좌우하기도 한다. 따라서 본 연구에서는 RPP (Reagent over Pitting Protection)가 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 중점적으로 분석해 보았다. Fig. 1은 전주공정 조건에 따른 시편 외관의 변화를 보여주고 있다. RPP를 첨가하지 않았으며 교반을 실시하지 않은 (a)의 경우는 표면에 다량의 피트(이하 표면기공)가 관찰되었으며, RPP만을 첨가한 (b)는 시편 좌측에 국부적인 표면기공 현상이 나타났다. RPP 첨가와 교반을 실시한 (c)~(e)에서는 표면기공이 전혀 관찰되지 않았으나 첨가량이 증가할수록 비틀림 현상이 발생하였다. (b)의 국부적인 표면기공현상은 교반을 실시하지 않았기 때문에 전주과정 중 첨가제의 지속적인 침하현상으로 시편 상부에 RPP의 고갈현상이 발생하였기 때문인 것으로 사료된다. 시편에 대한 외관 관찰결과, 본 연구에 사용된 RPP는 표면기공억제와 광택효과를 나타내며, 내부응력을 증가시키는 것으로 관찰되었다.

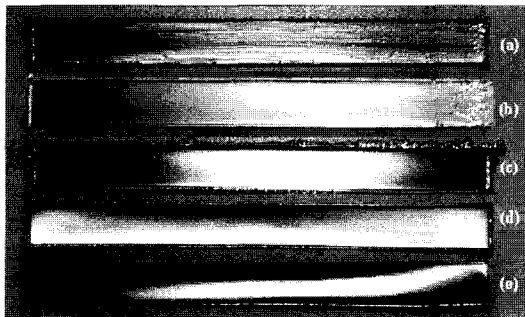


Fig. 1. Sample appearance variation as a function of process condition. (a) P1, (b) P2R, (c) P2, (d) P3, (e) P4.

Fig. 2는 비커스 경도 측정결과를 보여주고 있다. P1, P2R, P2, P2H에서 각각 385, 420, 450, 500의 경도를 나타냈다. P1보다 P2에서의 높은 경도는 결정립 크기 감소와 내부응력 증가 때문인 것으로 해석된다. Fig. 3은 P1, P2, P2H에 대한 TEM 사진이다. 결정립 크기를 비교하면 P1, P2, P2H에서 각각 100nm, 50nm, 55nm인 것으로 확인되어 앞의 해석

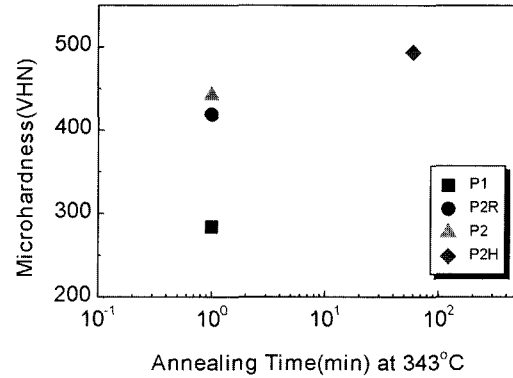


Fig. 2. Microhardness.

을 뒷받침 해 주고 있다. P1에 비하여 P2, P2H의 입계 크기 감소는 첨가제 RPP의 영향이 지배적인 것으로 판단된다. 왜냐하면, 일반적으로 첨가제는 활성화 분극을 증가시킴으로써 결정립 크기를 감소시키나<sup>4)</sup>, 교반은 이에 상반된 효과를 가지는 것으로 알려져 있기 때문이다<sup>5)</sup>. 재료분야에서 21세기는 나노기술의 시대라 할만큼 나노재료에 대한 요구가 급증하고 있다. 이는 Hall-petch 방정식에서 알 수 있듯이 결정립 크기가 감소할수록 강도가 증가하며<sup>6, 7)</sup>, 다른 방식으로는 얻을 수 없었던 인성증가를 동시에 얻을 수 있기 때문이다<sup>8)</sup>. Erb<sup>9)</sup>는 Ni-Fe-Cr 합금전주에서 결정립 크기가 감소할수록 직선적인 경도 증가를 보이다가 25nm 결정립 크기 이후에는 증가현상이 둔화된다고 하였다. Cheung<sup>10)</sup>은 12nm 결정립 크기 이후에는 오히려 경도가 감소한다고 하였으며, 이러한 원인으로서는 집합조직의 변화<sup>11)</sup>, 확산 creep<sup>12)</sup>, 전위의 네트워크 형성<sup>13)</sup> 등을 제시하고 있다. 첨가제에 의한 응력 증가 기구로는 전주과정 중 첨가제가 분해되어 분해생성물이 발생하고 이 생성물이 전주층에 공석되기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>14)</sup>. 그 외 다른 이론으로는 수소흡수, 비정상적인 공석, 계면 인장력 변화 등이 있다<sup>15)</sup>.

343°C에서 1시간 동안의 열처리에 따른 P2H의 경도 상승은 Ni<sub>3</sub>P의 석출에 의한 것으로 판단되며, Fig. 3의 (c)에서 검은 점으로 보이는 입자들이 열

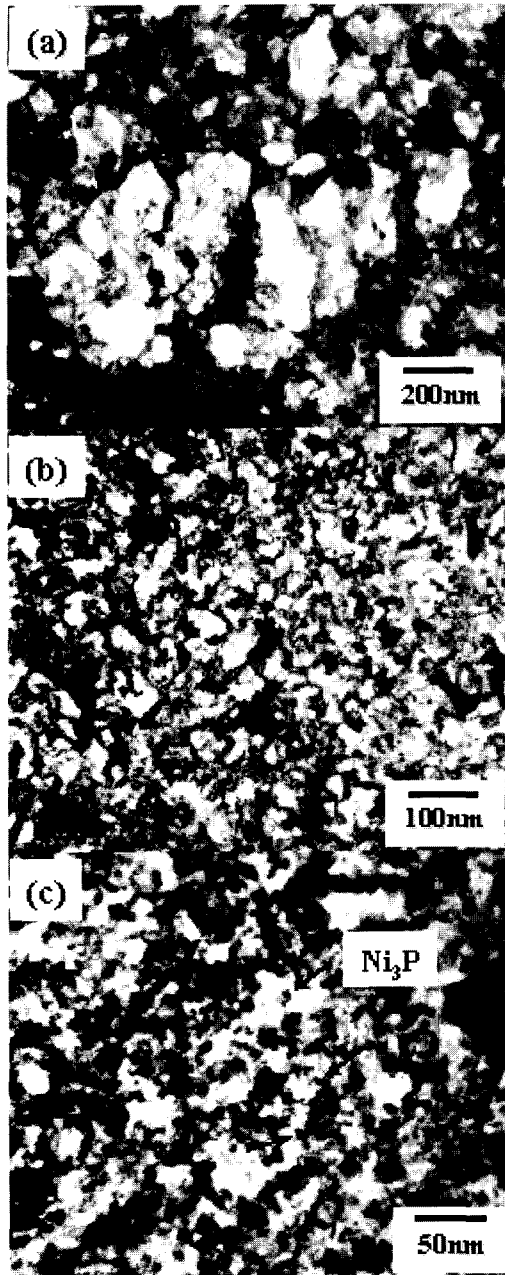


Fig. 3. Transmission electron micrographs showing grain size and precipitate for (a) P1, (b) P2 and (c) P2H.

처리에 의해 석출된  $Ni_3P$ 일 것으로 추측된다. Boylan<sup>16)</sup>은 Ni-1.2wt%P 합금 도금층의 열처리에 따른 미세조직을 관찰하였으며, 열처리 온도 300°C에

서 10min 이내에 5nm이하의  $Ni_3P$ 가 입계에 다량 석출되었다고 보고하였다. 또한 입계에 석출된  $Ni_3P$  석출물이 343°C의 고온에서 Zener drag 효과에 의해 입계 성장을 억제함으로써 급격한 기계적 특성 감소를 저지한다고 하였다. 본 연구결과에서도 P2와 343°C에서 1시간 동안 열처리한 P2H의 입계크기가 거의 동일하게 나타나 Boylan의 보고와 일치한 결과를 보여 주고 있다. 또 Boylan은 400°C이상에서는 입계성장이 급격히 일어남으로써 Zener Drag 효과가 현저히 감소한다고 하였다.

Fig. 4는 인장시험 결과를 보여주고 있다. P1에 대한 항복강도(Y.S), 최대 인장강도(U.T.S), 연신율(elongation)이 각각 71.83kgf/mm<sup>2</sup>, 114.79kgf/mm<sup>2</sup>, 5.66%의 값을 나타냈다. P2에 대한 항복강도, 최대 인장강도, 연신율은 각각 126.9kgf/mm<sup>2</sup>, 189.52kgf/mm<sup>2</sup>, 6.48%의 값을 나타내어 상대적으로 P1보다 높은 기계적 특성을 나타내었다. P2의 기계적 특성 향상은 RPP 첨가로 인한 표면기공 억제와 결정립자 미세화가 주원인인 것으로 판단된다<sup>17)</sup>. Fig. 5의 (a)는 인장시험 후 파단면에 수직방향으로 관찰된 P1의 주사전자현미경 사진이다. 표면에 다량의 표면기공이 관찰되었으며, 파단 과정에서 표면기공이 두께 감소효과를 나타내어 응력을 저하시킨 것으로 사료된다. (b)는 P2의 파단면 사진이다. P1과 같은 표면기공은 관찰되지 않았으나, 사진에서 보는 바와 같이 파단 과정에서 응력집중 역할을

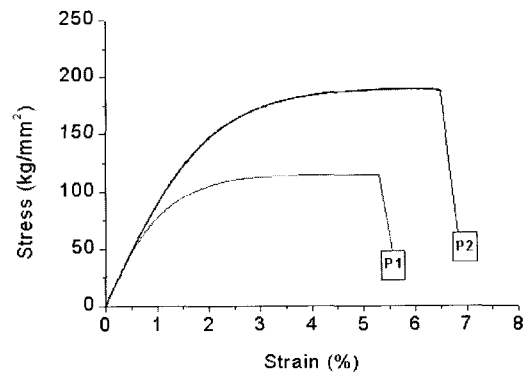


Fig. 4. Stress-strain curve for P1 and P2.

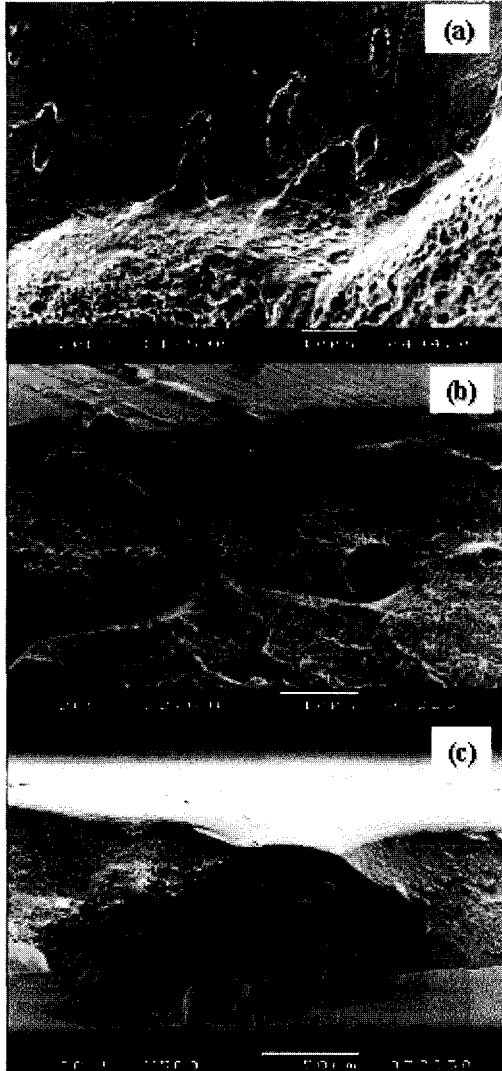


Fig. 5. Scanning electron micrographs showing fracture surface for P1(a, c) and P2(b) after tensile test.

담당하였을 것으로 판단되는 내부 기공이 관찰되었다. 이와 같이 기공이 P1, P2의 기계적 특성에 영향을 미친 것으로 확인되었으며, P1, P2 연신을 저하에 영향을 미친 것으로 해석된다.

응력-변형을 곡선의 탄성영역에서 P1과 P2는 동일한 기울기를 나타내고 있는데, 이는 동일한 재료에서 탄성계수는 고유한 값을 가진다는 것을 확인시

켜 주고 있으며, P1, P2 모두 최대 항복강도 이후 급격한 파괴가 이루어져 취성파괴의 양상을 보이고 있다. Fig. 5의 (c)는 P1의 파단면 사진이다. 양쪽부분에서 국부적인 소성변형이 진행되다가 중앙부에서 층돌과 함께 급격한 취성파괴가 발생한 것으로 보이며, 이에 비해 P2는 파단면 전체적으로 균일한 힘의 분배에 의해 파단된 것으로 보인다(Fig. 6(g, h)). 앞에서 언급하였듯이 RPP를 첨가하면 내부 잔류응력의 증가로 전주층이 비틀림 현상을 보였는데, P1과 P2의 기계적 특성 결과에서 보면 RPP 0.5 ml를 첨가한 P2의 기계적 특성(항복강도, 인장강도 및 연신율)이 우수한 것으로 보아 Ni-P 전주층의 경우 기계적 특성에 영향을 미친 주 인자는 결정립 크기와 전주층에 내재하는 기공으로 생각된다.

### 3.2. 기공

전주층의 결합은 균열과 기공으로 분류할 수 있는데, 본 연구에서 얻어진 전주층에서는 균열은 관찰되지 않았다. 전주층의 표면을 앞면, 모재와의 경계면을 뒷면이라고 명명하면, P1 뒷면에서는 10 $\mu$ m 정도의 큰 기공과 평균 5 $\mu$ m의 기공들이 균일하게 다량으로 분포된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 앞면에서도 뒷면과 동일하게 다량의 기공들이 발견되었지만, 그 크기는 뒷면에서 발견된 기공 크기의 1/2 이하로 작았으며, 상대적으로 낮은 기공밀도를 나타내었다. P2는 앞면에서 기공이 전혀 관찰되지 않았으나, 뒷면에서는 1 $\mu$ m이하의 미소 기공들이 다량 발견되었다. 파단면 관찰결과, P1의 파단면에서는 내부기공이 전혀 관찰되지 않았으나 P2의 파단면에서는 다량 관찰되었다. 이는 P2에서 RPP 첨가에 의해 표면기공은 억제되었지만 교반에 의한 난류 형성으로 국부적인 기공이 형성된 것으로 사료된다.

Fig.7<sup>(8)</sup>은 이상의 결과를 바탕으로 전주두께증가에 따른 기공밀도가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 모재와의 경계면 부근에서는 기공의 밀도가 높고, 일정두께 이상에서는 기공 밀도가 크게 감소하는 경향을 확인할 수 있다. Morrissey<sup>(9)</sup>는 Cu 모재

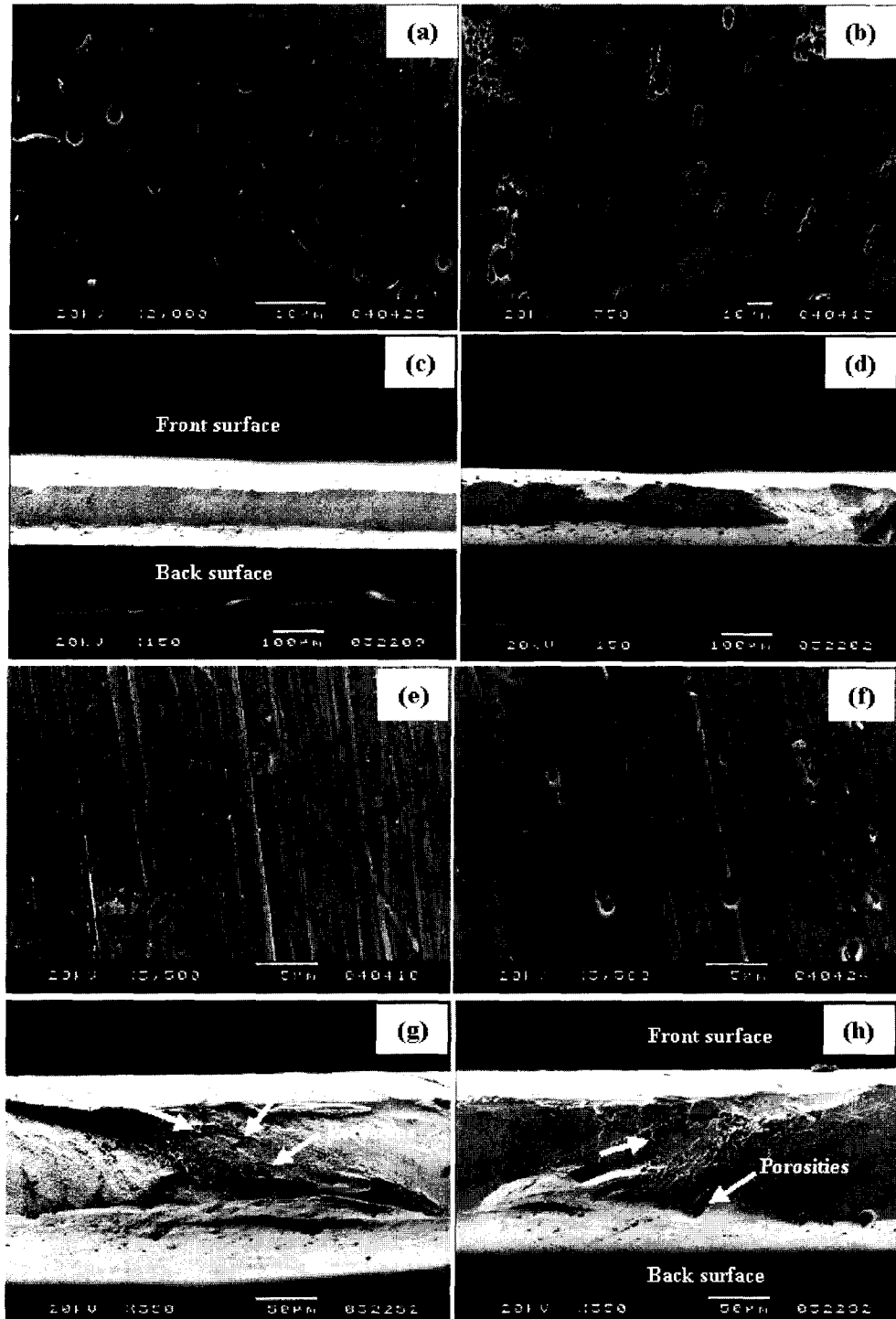


Fig. 6. Scanning electron micrographs showing porosities of surface and fracture surface for P1 (a, b, c, d) and P2 (e, f, g, h).

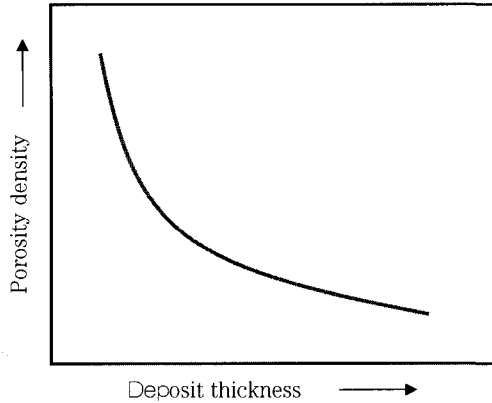


Fig. 7. Porosity density as a function of thickness.

에 대한 Au 도금에서 기공과 두께곡선의 기울기는 도금층 자체에 관련 있는 공정변수에 의해 제어된다고 하였으며, 기공밀도는 뚜렷하고 급격한 기울기를 갖으며 일정두께 이상에서 매우 낮은 기공밀도를 나타낸다고 하여 본 연구결과와 일치된 현상을 보고하였다. 이러한 현상은 기공 발생원인과 밀접한 관계를 갖고 있다. 모재와의 경계면과 인접한 부위에서 발생하는 기공은 모재 표면에 잔류하고 있는 산화물, 황화물, 연마입자 등의 기공 전조자들에 의해 결정의 집합이 방해받으며, 두께가 증가함에 따라 생성된다. 일정두께 이상의 전주층에서는 모재에 대한 영향이 작아지고 전주용액과 공정조건에 대한 영향이 증가하기 때문에 상대적으로 기공의 밀도가 감소한다. Leed<sup>20)</sup>와 Sanwald<sup>21)</sup>는 전주층 분석을 통해 기공을 채우고 있는 물질이 전주용액의 일부 또는 수소로 채워져 있다는 것을 확인하였다. 따라서 도금하고자 하는 음극시편의 표면마감에 주의해야 하며, 음극전류효율을 최대한 높여 수소발생을 억제해야 기공을 줄일 수 있다고 사료된다.

#### 4. 결 론

Ni-P 전주층에 의한 원전 증기발생기 손상 전열관 보수기술 개발을 위하여 수행한 기초실험에서 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) RPP 0.5ml 첨가는 Ni-P 전주층의 표면기공 억제, 표면 광택효과, 입계 미세화로 경도, 항복강도, 최대 인장강도를 증가시켰으나, 첨가량이 2ml 이상일 때는 내부 잔류응력을 증가시켜 전주층의 비틀림을 유발하였다. 이것은 RPP 0.5 ml 첨가에 의한 내부 잔류응력 증가가 기계적 특성에 미치는 영향은 미미한 것을 보여 주고 있다.

2) RPP를 첨가하고 교반을 실시하지 않았을 경우에 Ni-P 전주층 시편의 상부에 국부적인 표면기공을 유발하였으며, 교반을 실시하였을 경우에는 내부에 국부적인 기공을 유발하였다.

3) 전주두께가 증가함에 따라 기공의 밀도는 일정두께이상에서 급격히 감소하였다.

4) 343°C에서 1hr 동안 열처리에 따라 다량의 Ni<sub>3</sub>P가 석출되었으며, 이 석출물이 고온에서 결정립 성장을 억제하고, 경도를 증가시켰다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력개발 중장기 계획사업 중 원자력 내방사선 로봇개발 과제의 일환으로 수행되었음을 알려드리며, 아울러 시편제작에 도움을 주신 인하대학교 황운석 교수님께 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. F. W. Cooper, "In-Place Retubing and Sleeving of Nuclear Steam Generator", Paper presented at American Nuclear Society Meeting, Detroit, Michigan, June (1983)
2. Electric Power Research Institute, Workshop Proceedings, "Replacement and Repair of Steam Generator", Report No. EPRI NP-3207-SR, August (1983)

3. S. H. Kim, KAERI Report No. KAERI/AR-590/2001, (2001) 66-76
4. J. W. Dini, Electrodeposition, Noyes Publications, New Jersey, (1993) 207
5. M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of electrochemical deposition, Wiley-Interscience Publication, New York, (2000) 250
6. O. E. Hall, Proc. Phys. Soc., London, B64 (1941) 747
7. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst., 174 (1953) 25
8. D. Osmola, P. Nolan, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust, Phys. Stat. Sol, 131 (1992) 271
9. U. Erb, A. M. El-Sherik, C. K. S. Cheung and M. J. Aus, US Patent, No. 5433797, (1994)
10. C. Cheung, G. Palumbo and U. Erb, Scripta Metall. et Mater., 31, 6 (1994) 735-740
11. G. M. McMahon, U. Erb, Microstr. Sci., 17 (1989) 447
12. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Geiter, Scripta Metall., 23 (1989) 1679
13. R. O. Scattergood, C. C. Koch, Scripta Metall. et Mater., 27 (1992) 1195
14. J. W. Dini, Electrodeposition, Noyes Publications, New Jersey, (1993) 215
15. T. C. Franklin, Surf. Coat. Tech., 30 (1987) 415
16. K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust, Scripta Metall. et Mater., 25 (1991) 2711-2716
17. A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, and K. T. Aust, Scripta Metall. et Mater., 27 (1992) 1185-1188
18. D. R. Gabe, "Metallic Coating for Protection", Chapter 4 in coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance, K. N. Stratford, P. K. Datta and C. G. Coogan, Editors, Ellis Horwood Limited, (1984)
19. R. J. Morrissey, Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering, R. Baboian. Editor, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (1985)
20. J. M. Leed, Trans. Inst. of Metal Finishing, 47 (1969) 222
21. R. C. Sanwald, Metallography, 4 (1971) 503