

압력용기 클래드 보수용 전해니켈도금 인자 관계 연구

김민수^{1,2} · 황성식^{1,†} · 김동진¹ · 이동복²

¹한국원자력연구원, 안전재료기술개발부, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

²성균관대학교 신소재공학과, 수원시 장안구 서부로 2066

(2019년 8월 7일 접수, 2019년 8월 27일 수정, 2019년 8월 27일 채택)

Variables of Electrolytic Nickel Plating for RPV Cladding Repair

Min-Su Kim^{1,2}, Seong-Sik Hwang^{1,†}, Dong-Jin Kim¹, and Dong-Bok Lee²

¹Korea Atomic Energy Research Institute, 34057, 989-111 Daedeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

²Department of advanced Material Science & Engineering, Sungkyunkwan University, 16419, 2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Korea

(Received August 07, 2019; Revised August 27, 2019; Accepted August 27, 2019)

Pure nickel with a thickness of 1 mm was plated on type 304 stainless steels and low alloy steels (JIS G3131 SPHC) by electrolytic plating method in a circulating plating bath. Plating performance, mechanical properties, and surface characteristics were evaluated in terms of pretreatment process, anode material, pH, current density, and flow rate of the plating solution. Addition of hydrochloric acid during pre-treatment process improved the adhesion performance of plating. To improve plating efficiency, it is desirable to use S-nickel rather than electrolytic nickel. The use of S-nickel was also confirmed to be desirable for maintaining the pH and concentration of the plated solution. The defect of the plating using S-nickel anode produced pit on the surface. However, it is believed that proper control can be obtained by increasing the flow rate. Internal stress and hardness values of electrolytic nickel plating according to current density need to be carried out with further studies.

Keywords: Nuclear power plant, Reactor vessel, Cladding, Corrosion, Ni plating

1. 서론

국내의 원자로 압력용기에서 피복재 clad (Type 309 Stainless steel)가 손상된 사례가 있다. 이에 모재 (SA508)가 1차수의 영향으로 부식이 우려되는바 이를 보수할 수 있는 기술이 요구된다 [1]. 일반적으로 용접방법으로 보수할 수 있지만 공정 중 발생하는 높은 열에 의한 모재의 재질 변화와 잔류응력 발생의 문제가 있다. 한편 전해도금기술을 이용하면 열이 발생하는 공정 없이 보수가 가능하다. 순수 니켈은 고온의 1차수 가동환경에서 내식성을 갖는다 [2]. 압력용기 보수를 위한 Electrochemical deposition (ECD)의 표준기술은 과거에 선행된 니켈을 이용한 전해 도금 보수연구[1]를 바탕으로 개발되었으며 code case N840 (CC N-840)으로 2013년 ASME에서 승인되었다 [3].

선행연구를 살펴보면 Strike layer공정으로써, 피도금물과 Ni도금의 접착력을 강화시켜주는 공정이 있는데 NiCl₂ (1.6 mol), 붕산 (0.6 mol), 5 % HCl 을 사용하였다. 그리고 이때 HCl은 피도금물 표면의 황산화에 도움을 주어 접착력이 증가하였다는 결과를 도출하였다. 그리고 붕산의 석출을 방지하기 위해 40°C의 온도에서 Strike공정을 수행하였다. 그 이후에 니켈도금액 (NiSO₄·6H₂O)에 전해니켈 양극을 이용하여 once through방식으로 전해도금을 진행하였고, 도금액의 pH와 온도, 전류밀도 조건에 따른 도금효율과 물성을 관찰하여 최적의 조건을 도출한 것이 주요 평가요소이다 [4]. 본 연구에서는 Strike 공정에서 40°C로 가열하는데 소요되는 시간을 줄이고자 공정에서 붕산을 제외하고 HCl을 기존 (5 %)보다 추가 (12 %)하는 방법으로 공정을 개선하고자 하였다. 또한, 정밀한 질량 및 도금 두께측정을 위해 양극 중 가장 활성도가 높은 Sulfur Ni 양극을 사용하여 Faraday's law를 근거로 계산한 도금효율을 도출하여 선행연구보다 효율을 증대시키고자 하였다. 주요 내용은 1)

[†]Corresponding author: sshwang@kaeri.re.kr

Table 1 Chemical composition of Type 304 stainless steel and JIS G3131 SPHC

w/o

	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	N(ppm)	Fe
304 Stainless steel	0.0537	1.126	0.0326	0.0042	0.39	8.057	18.228	332	Rem.
JIS G3131 SPHC(Carbon steel)	0.061	0.26	0.018	0.0075	0.14	-	-	-	Rem.

전처리 공정 개선, 2) 양극재료의 대체 효과, 3) pH, 전류밀도 조건의 확립, 4) 도금액의 유량 조건을 통한 도금성능과 물성 그리고 도금표면개선에 관한 것이다.

2. 연구방법

본 실험에서 도금을 위해 준비한 시편은 Type 304 Stainless steel과 JIS G3131 SPHC (Carbon steel) 재료이다. 각각은 원자로 압력용기를 구성하는 재료인 Type 309L Stainless steel 과 SA508 (carbon steel)재료와 화학조성이 유사하기 때문에 실험실적으로 도금을 육성하

고 평가하기 적절하여 대체하였다. Table 1에 304 SS와 JIS G3131 SPHC의 화학조성을 나타냈다.

전처리 공정으로 5 % NaOH용액으로 시편 표면을 전해 탈지 하여 오염물을 제거하고, 5 % H₂SO₄를 이용한 시편의 표면 활성화를 수행하였다. NiCl₂ (1 mol)과 HCl (12 %)를 혼합하여 시편의 표면 활성화와 동시에 Strike layer를 육성하였다. 도금액은 Ni sulfamate에 50 g/L의 붕산을 섞어 20 L제조하였다. 도금액의 온도는 60°C를 유지하였으며 pH는 2, 3, 4.0 (±0.2)을 전류밀도는 3, 5, 10 A/dm²조건을 이용하였다. 도금액을 순환시킬 수 있는 장치를 통해 24 L/min으로 순환하도록 하였다. 양극은 전해니켈과, Sulfur니켈을 이용하여 도금성능을 관찰하고자 하였다. Fig. 1에 도금 공정 절차를 나타냈으며, Fig. 2와 같이 구성된 챔버에서 도금을 진행하였다.

Equation (1)은 1 mm 두께의 도금 질량을 구하는 식이며 Equation (2)는Faraday's law를 나타냈다. 이를 통해 1 mm 도금 두께 육성에 소요되는 시간을 도출할 수 있다. 그리고 Faraday's law에서 계산된 질량과 실제 도금의 질량분율로써 도금 효율을 확인하였다. 양극 효율은 도금질량과 도금 전/후 양극의 산화질량을 분율로 나타냈다.

접착 성능을 평가를 위해서 ASTM E 290의 규격을 참조로 제작한 지그를 이용하여 Side bend test [5]를 수행하였다. 기계적 성질 확인은 Micro vickers를 이용, 경도(Hv) 평균을 도출하였다.

도금의 표면 결함 분석은 1단계로 육안으로 피트를 관찰하였고, 미세 흠을 관찰하기 위하여 Liquid Penetrant시험을 진행하였다. PT는 도금 최적조건인 5 A/dm², pH 4.0, 24 L/min의 유량조건을 통해 육성된 니켈 도금에 시행하였다. 1단계로 세척제를 이용하여 표면을 닦아낸 후 2단계로 hot plate에 시편을 위치시키고 60 ±5 °C로 가열하였다. 3단계로 시편에 형광물질 스프레이를 분사한 뒤 포를 이용하여 일정한 방향으로 닦아냈다. 4단계로 열 드라이어를 이용하여 3~5분 열을 가한 뒤 5단계로 현상램프를 이용하여 피트여부를 관찰하였다.

$$W = S \times 8.908 \times 0.1 \tag{1}$$

$$W = (I \times t \times A) / (n \times F) \tag{2}$$

W = 도금질량(g), S = 면적(cm²), I = 통전 전류 값(Ampere), t = 시간(sec), A = 해당 도금금속의 원자량, n = 해당 금속원자의 원자가(valance), F = Faraday상수 [96875 C/mol]

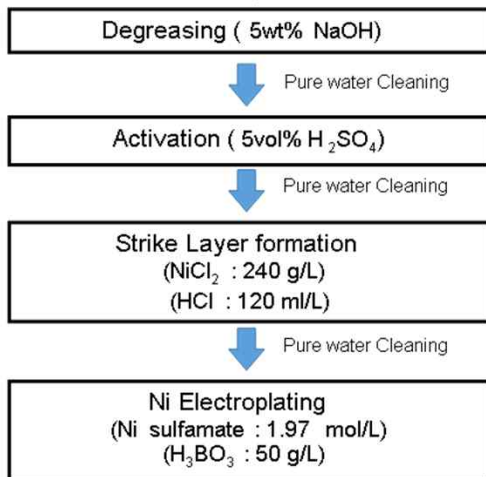


Fig. 1 Nickel plating process procedure.

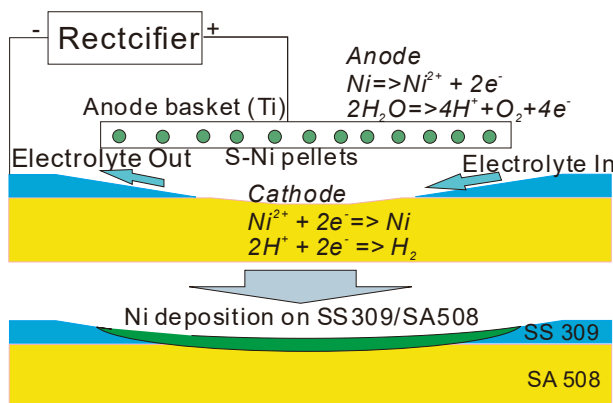


Fig. 2 Schematic of the nickel plating.

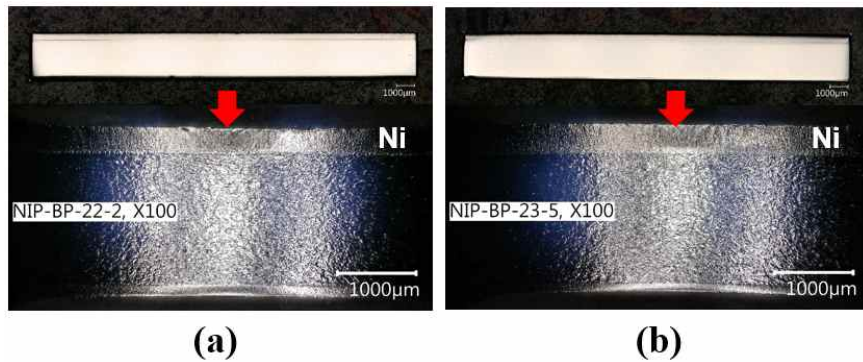


Fig. 3 Side bend results of plating after Strike process (a) 40 °C(with 5 % HCl, H₃BO₃), (b) room temp.(with 12 % HCl and without H₃BO₃)

Table 2 Performance results of plating using depolarized nickel anode

NO.	Anode	Ni concentration (M)	Temp. (°C)	pH fluctuation	Current density (A/dm ²)	Plating time (h)	Distance (mm)	Plating Efficiency (%)	Anode Oxidization (%)
(1)	Depolarized Ni	1.39	60	3.3 → 1.1	10	10	50	85	77
(2)	Depolarized Ni	1.39	60	3.5 → 1.1	10	9	50	78	76

3. 연구결과 및 고찰

3.1 전처리 공정조건의 개선 효과

Strike공정은 도금층의 밀착력을 증대시키기 위한 초층을 육성하는 공정이다. Fig. 3a는 선행연구의 Strike 공정방법으로 NiCl₂에 H₃BO₃, 5 % HCl을 첨가한 40 °C조건에서 Strike초층을 20µm 육성한 것이다. 그 위에 니켈을 500µm 도금하고 side bend 시험한 결과, 니켈층이 시편과 박리되지 않는다. Fig. 3b는 NiCl₂에 12 % HCl만을 첨가하였고 Strike초층을 상온에서 20µm 육성하였다. 그 위에 니켈을 500µm 도금한 시편의 side bend 결과, 선행연구의 결과처럼 니켈층과 시편이 접착성능을 유지할 수 있다. 같은 결과를 두었을 때, 공정이 단축되고 가열조건이 필요없는 개선된 방법이 더 선호된다. Strike 20µm두께는 2 ~ 20µm 조건 실험 중 두께가 큰 조건이며 선행연구에서는 두꺼울수록 박리가 발생한다는 결과를 언급하였다. 따라서 악조건에서 Side bend test를 수행한 것이다. 이 결과를 바탕으로 니켈 도금의 최적 조건으로는 20 µm 보다 양호한 5µm두께의 Strike를 육성하여 니켈층에 밀착력을 부여하고자 한다.

3.2 양극재료의 영향

도금액을 순환시키는 방법을 사용한 본 연구에서 Table 2-(1), (2) 는 선행 연구의 조건을 이용한 같은 조건의 도금이다. 양극은 전해니켈을 이용하고, 전류밀도는 10 A/dm², pH는 3.0의 범위에서 1 mm의 도금두께를 목표로

한 것이다. 그리고 (1), (2)에서 도금효율과 양극효율, pH가 하락하는 결과가 나타났다. Fig. 4의 (1), (2)는 Table 2의 (1), (2) 실험에서 pH가 시간이 지남에 따라 하락하는 것을 나타낸 결과이다.

전해니켈은 양극 중 용해도가 낮은 재료로 알려져 있다. Table 2-(1), (2)의 도금효율은 Faraday's law를 근거로 도금된 질량이 78 ~ 85% 밖에 못 미치므로 도금이 계산된 질량에 비해 덜 도금된 것인데, 양극의 산화 효율은 76 ~ 77 % 이므로 도금된 질량보다 용해가 덜 된 것이다. 양극은 보통 100 %로 용해도를 나타내는 것이 정상이나 그렇지 못하므로 도금액 속 니켈 양이온이 고갈되어 도금효율이

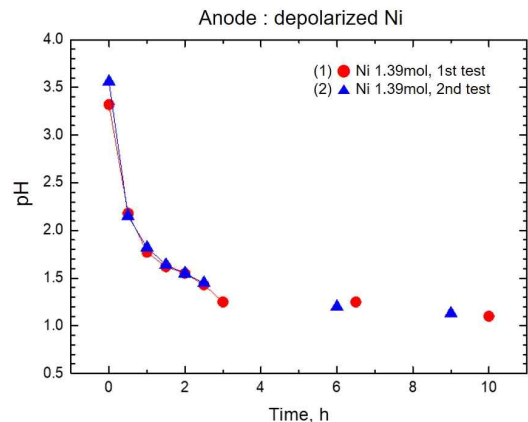


Fig. 4 pH decrease by using depolarized nickel anode.

Table 3 Plating results with S-nickel anode material

NO.	Anode	Ni concentration (M)	Temp. (°C)	pH fluctuation	Current density (A/dm ²)	Plating time (h)	Distance (mm)	Plating Efficiency (%)	Anode Oxidization (%)
(1)	Sulfur Ni	1.39	60	3.3	10	10	55	99	99
(2)	Sulfur Ni	1.39	60	3.2	10	10	30	100	97
(3)	Sulfur Ni	2.41	60	3.4	10	10	55	99	100
(4)	Sulfur Ni	2.41	60	3.0	10	10	30	99	100

하락한 것으로 판단되며, 양극의 용해 대신 물 분자의 분해로 도금액 내 수소이온 농도의 증가 및 양이온 고갈에 의한 도금액의 과부하에 의해서 Ni sulfamate가 분해되어 나온 설파민산이 분해되어 암모니아와 황산으로 변하며 pH가 떨어진 것으로 판단된다.

Table 3-(1), (2), (3), (4)는 양극재료를 용해도가 높은 Sulfur Ni으로 대체한 같은 실험이다. Table 2 와 같은 조건(전류밀도, pH, 시간)에서 도금한 결과 양극 효율이 100 %에 가까우며 도금 효율 또한 100 %에 근접한 질량으로 도금됨을 확인하였다. Fig. 5의 (1), (2), (3), (4)는 Table 3의 실험(1), (2), (3), (4)에서 10시간 동안 pH가 지속적으로 유지되는 것을 나타냈다.

높은 용해도를 가진 양극으로 대체한 결과, 도금효율을 증대 시킬 수 있는 것을 확인하였으며, 100%에 가까운 양극의 용해 반응으로 물 분자의 분해가 감소되어 이에 의한 도금액 내 수소농도 증가가 나타나지 않았음을 Fig. 5의 pH 결과를 통해 확인하였다. 도금효율이 100%에 가까워지면 의도하는 질량 및 두께로 도금하는 것이 가능함을 의미하기 때문에 원자로 압력용기의 1 mm 두께 도금에 적합한 양극 재료로 고려된다.

3.3 pH, 전류밀도의 영향

도금효율이 불안정한 전해니켈 양극의 도금에서는 전류 밀도에 따라 도금 효율과 내부응력 및 물성에 영향이 있음을 선행연구 [1]에서 보여주고 있다. 그러나 Table 4에서와 같이 대체된 S-니켈 양극을 사용한 도금은 pH, 전류밀도 조건에도 도금효율에 영향이 없음을 확인하였다. 이는 양극의 높은 용해도로 도금액의 니켈 양이온 농도가 유지될 수 있기 때문으로 판단되며, Faraday's law에 의하면 전류밀도는 도금 소요시간을 좌우하기 때문에 도금층의 내부응력에만 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또한, pH의 감소에 따라 미세경도가 점차 감소하는 경향을 보여주는 선행연구에 반해 pH를 4.5, 3.0, 2.0으로 감소하는 조건이 반영된 Table 4의 미세경도의 평균 측정 결과는 편차가 크지 않았다.

Fig. 6a, b는 모재 Type 304 SS위에 도금된Ni층에서의 미세경도 측정 결과를 비교하기 위해 나타낸 그림이다. 각 압흔 위의 수치는 Micro Vickers 미세경도 값을 의미한다. (a)는 전해니켈양극으로 도금된 것이며, 도금 중 양극의 부동태효과로 pH와 도금효율이 감소할 때, 도금층의 평균 미세경도가 감소하는 결과를 나타냈다. 반면, (b)는 S-Ni양극으로 도금된 것이며, 이 경우에는 도금 중 pH 변화가 없었고, 두께에 따라 도금층의 평균 미세경도가 다르지 않음을 확인하였다.

Table 4와 Fig. 6의 결과를 정리하면, S-Ni양극의 용해도가 높음으로 인해 도금액의 농도가 일정하게 유지되었을 때, pH의 조건 변화에도 경도는 큰 변화 없이 일정하며, 도금층의 두께에 따라 경도값의 변동이 크지 않으므로 일정한 기계적 성질을 가진 도금을 육성시킬 수 있다.

3.4 도금액 유속의 영향

S-Ni양극재료를 사용한 도금은 효율이 좋지만 다수의 피트가 발견된다. 하지만 순환하는 도금액의 유량을 향상시키면 이를 개선할 수 있었다. Fig. 7a결과는 6 L/min의 유량 조건이다. 피트가 존재하지 않는 부분은 챔버의 입구 부분이며, 피트가 집중된 오른쪽 부분은 챔버의 출구 부분이다. 도금액은 입구에서 출구 방향으로 흐르며 출구부분으로 갈

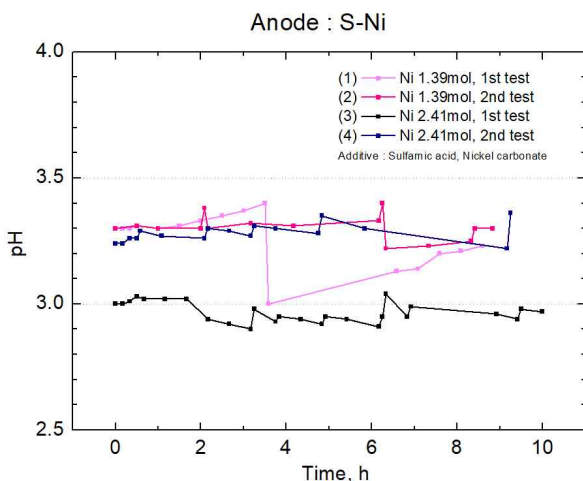


Fig. 5 Maintaining of pH by using S-Ni anode material.

Table 4 Results of plating performance with pH and current density using Sulfur Ni anode

Anode	pH	Current density (A/dm ²)	Distance (mm)	Plating efficiency (%)	Anode efficiency (%)	Hardness (Hv)	Average (Hv)
Sulfur Ni	4.5	10	70	100	100	208	183
		5		100	97	171	
		3		100	100	171	
Sulfur Ni	3.0	10	70	100	98	207	223
		5		100	100	225	
		3		99	100	237	
Sulfur Ni	2.0	3	70	97	100	241	198
		5		97	100	197	
		10		99	100	157	



Fig. 6 Micro Vickers hardness on nickel plating (a) with depolarized Ni anode, (b)with Sulfur Ni anode.

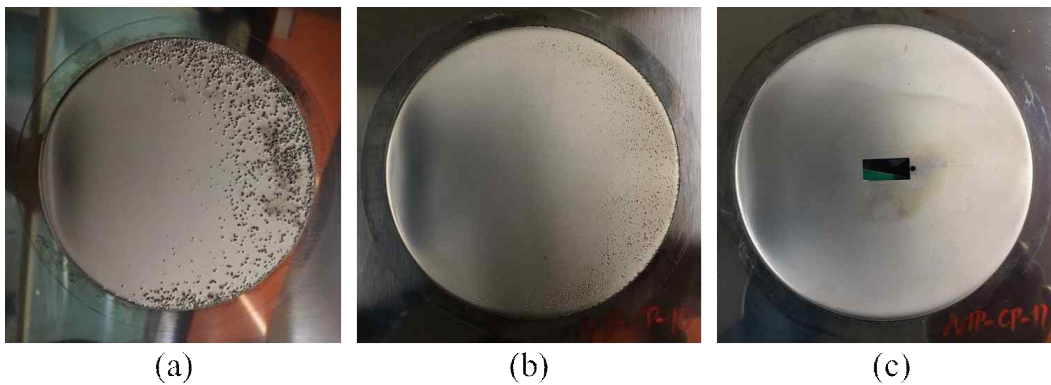


Fig. 7 Surface results of plating according to flow conditions (a) 6 L/min, (b) 12 L/min, (c) 24 L/min.

수속 피트는 집중되었다. 입구 측에는 도금액의 유속이 빠르지만 챔버 내부에서는 공간이 확장되기 때문에 도금액이 사방으로 퍼져서 출구부의 유속이 느려질 수 밖에 없다. 따라서 기포는 출구에 집중된다. (c)는 유량이 가장 큰 24 L/min 조건이며 피트가 양쪽 면에서 완전히 제거된 결과를 볼 수 있다. 본래 음극표면에서 필연적으로 발생하는 수소 기포는 제거되지 못하면 그 부분을 제외한 주변으로 도금이 전착되기 때문에 피트가 형성되는 원인이 된다. 하지만 유

량이 증가할수록 교반작용이 커지므로 기포가 모체의 표면에서 쉽게 제거되는 것으로 판단된다. 그림 (a), (b), (c)를 통해서 유량에 따라 피트의 규모가 점차 작아지는 것을 볼 수 있다. (c)의 가운데 직사각 구멍은 Side bend test를 위해 방전가공으로 절단한 흔적이다.

Fig. 8은 S-Ni 양극을 이용하여 Type 304 SS 모재에 1 mm 두께로 도금된 것이며, 표면결함 관찰을 위해 liquid penetrant 시험한 결과를 나타낸 것이다. (a), (b)는

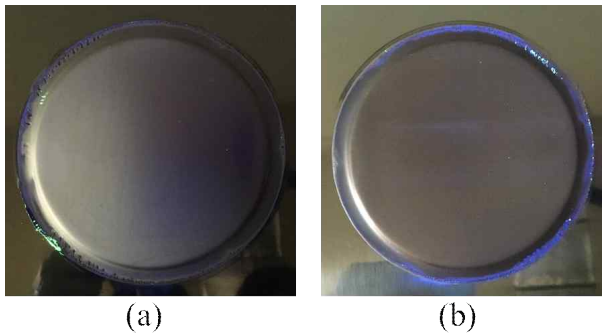


Fig. 8 As a result of the liquid penetration test on the plating surface (a) and (b), the same conditions.

5A/dm²의 전류밀도, pH 4.0, 24 L/min의 유량조건에서 육성한 같은 도금 조건이며 피트가 생성되지 않은 것을 반복 재현한 것이다. 두 시험 모두에서 표면의 피트는 발견되지 않았다.

4. 결론

- 선행 전처리 공정조건에서 Strike용액을 가열해야 하는 조건을 제거하여 공정시간을 단축할 수 있었는데 HCl의 농도를 12 %첨가하는 것으로도 도금의 접착성능을 기존과 같이 유지할 수 있었다.
- 용해도가 높은 Sulfur Ni 양극을 사용하는 경우 전류밀도 조건(3, 5, 10 A/dm²)에도 높은 도금효율 유지가 가능하며 도금액의 농도 유지가 가능하기 때문으로 판단된다.
- Sulfur Ni 양극을 사용하는 경우 전해니켈양극 재료에서 나타났던 pH 감소현상이 나타나지 않으며, pH조건(2.0,

3.0, 4.5)에도 경도값의 편차는 크지 않았으며 도금 두께에 따른 미세경도 측정 결과, 기계적 성질이 일정함을 보여주었다.

- Sulfur Ni 양극을 사용한 도금의 단점으로 표면의 피트가 발생하였지만 유량 조건을 증가시킴으로써 피트를 제어할 수 있었으며, 도금의 형상에 따라 적절한 교반을 형성시켜주는 것이 필요하다.
- 기계적 특성 평가를 위해 pH, 전류밀도에 따른 도금의 내부응력과 인장강도에 대한 평가를 추가연구로 수행할 필요가 있다.

Acknowledgement

이 논문은 과학기술정보통신부의 원자력 중장기연구개발 프로그램과 두산중공업의 연구개발 지원금의 도움으로 수행되었습니다.

References

1. M.-J. Kim, D. J. Kim, J. S. Kim, H. P. Kim, and S. S. Hwang, *Proc. 2013 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conf.*, PVP2013-97857 (2013).
2. D. -J. Kim, M. J. Kim, J. S. Kim, and H. P. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 2519 (2008).
3. ASME Code Case N-840, 2013 ASME boiler and pressure vessel code (2013).
4. KAERI report, CR-271, Process technology development of Ni electroplating in steam generator tube (2006).
5. ASME BPVC-IX-2013, Qualification standard for welding, brazing, and fusing procedures, welders; brazers; and welding, brazing, and fusing operators, ASME International (2013).