



亞鉛 鍍金の 水素脆性和 對策

Counter measure for hydrogen embrittlement of electro-plated zinc articles

元 國 光*
Won, Kuk Kyung

최근 자동차의 연료절감과 소형, 경량화 기타 상품의 고급화, 신소재 제품에 적용을 위한 철강의 고장력재질을 많이 사용하게 되었다.

이 재질상의 전기 아연도금시 발생하는 수소 취성의 요인, 방지 방안과 제거 방법을 각국 규격서(Specs: Specifications)를 비교 분석하여 기술하고자 한다.

1. 서언(Introduction)

수소 취성은 철강 재질상의 전기도금시 수소 캐스가 발생될 수 있는 전 공정중에서 생성한 수소 원자가 결정 격자중에 흡수되어 수소화합물을 형성, 응력이 생기며 이의 확산으로 소지금속과 도금층이 균열 파괴되며 핏트(pit), 물집(Blister), 벗겨짐(peeling) 등의 밀착력 불량 및 내식성을 저하시키는 원인이 되고 있다.

1-1. 수소취성(hydrogen embrittlement) 발생의 도금공정

1) 전처리(pretreatment) : 음극 전해 탈지, 산 처리와 활성화 처리 공정

2) 전기 아연 도금

3) 후처리(post-treatment) : 활성화, 불량도금의 재생시(산액중에서 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$), 산액에서의 양극 전해서라도 입출시나 전류의 순간 단전시에 수소의 흡장으로 취성이 생긴다.

1-2. 수소 취성의 철강 재질

1) 항장력이 126.5kg/mm²(약 1,240MPa=N/mm²이나 경도가 HRc 40에 상당함) 이상의 고장력강

2) 탄소 함량이 0.35% 이상의 고탄소강이나 침탄처리(Carburized) 부품, 열경화 처리한 저합금강

3) 재질의 U.T.S(ultimate tensile strength)가 180 이상으로 기계 가공이나 그라인딩이나 냉간 성형 가공을 한 부품이나 최종 템퍼링(temp-ering) 공정후 심하게 기계 가공된 부품

4) 제품의 사용환경이 무게의 하중하에서의 유지나 연속적인 반복 동작의 조건하에서 사용되는 부품들로서

상기 재질들의 수소취성화율은 수소흡장량의 정도 차이, 재질, 경도, 제품의 두께, 가공공정(기계, 열에 의한 공정, 도금과 도금두께) 등에 따라 다르고 동일 조건하의 처리부품도 취성 시험시에 파괴되는 것과 안되는 것이 있다.

고합금강과 스텐레스강의 청화아연도금시나 철대강의 산성 아연도금시에서도 가끔 취성의 균열이 발생되기도 한다.

2. 수소 취성의 시험법

표준 시험의 인장이나 굽곡으로 도금층 파괴시의 하중치나 길이로 나타내며 대표적인 시험

* 金屬技術士(表面處理), 中小企業振興公團委屬指導士

법을 다음에 소개한다.

2-1. 낫취 인장 시험(Notch tensile test)

이는 응력 절단 시험(Stress Rupture test)이라고도 하며 현재 미국의 보잉과 록히드 항공사와 미군등에서 활용되고 있으며 시험규격(Spec.)은 다음과 같다.

시편 : 8mm(Dia) × 150²mm(AISI 4340, 183~196.5kg/mm²)의 중앙에 V형 낫취.

인장 : 시편 U.T.S의 75% 정하중으로 200 시간 시험

판정 : 균열과 파열이 없어야 한다.

2-2. 저속 압곡 파괴식 시험(低速押曲破壊式試驗)

델타 게지(델타 리써취사 제품)에 의한 수소 취성화율을 정량적인 숫자로 다음과 같이 시험한다.

시편 : 100×9×0.8mm[SK-5, 강대(HRC 52)]

방법 : 저속(16mm/min.) 압곡으로 파괴시까지

계산법 :

$$\text{수소취성화율(\%)} = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

L_0 : 처리하지 않은 시편의 파괴절단시 압곡거리 (mm)

L : 처리 시편의 파괴절단시 압곡의 거리 (mm)

그외 고장력강의 수소취성 시험법으로 미국 더글라스사가 개발한 응력 링 시험(Stress Ring test)과 미국 사무엘 로렌스가 개발한 수소투과성을 측정하여 정량적 수소취성화율을 시험하는 로렌스, 수소, 검출 게지(Lowrence hydrogen Detection Gage)가 있다.

앞의 저속 압곡 시험의 SK-5 시편의 강도 배

표 1 강도 레벨

KSI (1000P.S.I)	kgf/mm ²	MPa (N/mm ²)	HRC
260-280	182.8-196.8	1793-1930	50-52
220-240	154.7-168.7	1517-1655	46-49
200-220	140.6-154.7	1379-1517	43-46
160-180	112.5-126.5	1103-1241	36-40
140-150	98.4-105.5	965-1034	29-32

벨을 참고(약의 숫치임)로 표 1에 기재한다.

3. 방지대책과 제거방법

취성의 증대 요인이 되는 철강재료의 도금전 응력제거와 도금공정중 발생요인의 저감책 도금 후의 제거방법 등 3가지로 분류하여 설명한다.

3-1. 응력 제거 처리(stress relief treatment)

응력 제거의 대상 재질은 앞 수소 취성 대상 철강재료의 부품으로 잔유 인장 응력이 있거나 있다고 의심이 되면 도금전 처리 이전에 열처리에 의한 응력 제거를 하여야 한다.

다음에 대표적인 제거방법을 불란서국가 NFA 91-102 규격을 인용하고 그의 국가규격의 응력 제거의 특기 내용을 참고토록 주기에 추가 하였다.

표 2 재질 강도별 응력제거 처리조건

소재의 인장강도(Mpa)	열처리 조건
≤1000	불 필요
>1100≤1450	190~230°C에서 1시간 이상
>1450≤1800	190~230°C에서 18시간 이상 혹은 더 높은 온도에서 상대적인 짧은 시간동안 처리
>1800	190~230°C에서 24시간 혹은 더 고온의 짧은 시간 처리

주기 (Note) :

1) NFA 91-102 Spec : 제품의 인장강도가 1100 MPa(약의 상대치로 34HRc 나 340Hv 혹은 320 HB 와 같음) 이상시에만 적용된다.

2) DIN 50961 : 침탄, 표면 경화후 그라인딩 작업한 부품은 190°C 이하에서 처리하여야 한다 예 : 170°C에서 1시간 이상 처리

3) ISO 2081 : 1500N/mm² 이상의 부품은 통상의 아연도금 방법을 피하여야 한다.

4) ASTM B 633 : 1700MPa 이상의 고장력강은 통상의 전기도금을 적용하지 아니한다.

3-2. 방지 대책

수소 취성 저감의 방지책으로는 발생 공정의 생략이나 처리시간의 단축 등, 공정의 개선이나

발생 요인의 축소로 자기 공정별 저감대책을 다음에 기술한다.

1) 음극 전해 탈지 : 청화물 함유욕은 단시간 전해시에도 수소 취화율이 높아 노-시안(NO-CN)욕이 좋으며 전해의 방법도 P.R. (Periodic Reverse)이나 양극의 전해 방식이 더욱 좋다.

2) 양극 전해 탈청 : 알카리액시에는 적으나 산일 경우(Acid) 전해조의 입-출시와 전해 중단시 수소의 침입으로 취성화되므로 주의하여야 한다.

3) 산처리 (Oxide Removal, Pickling) : 황산보다는 염산이 적고, 저농도에서 단시간 처리할 수 있는 수동식 설비가 더 유리하다. 또한, 성능이 선별된 억제제 (Inhibitor)의 첨가로 크게 방지할 수 있으며 억제제의 표면흡착으로 밀착 불량의원인이 되므로 다음 수세 공정에서 용이하게 잘 제거되는 것을 사용하여야 한다.

그리고 락크(Rack)나 바렐(Barrel)의 전극(Dangler)의 아연도금층을 산처리 공정 전에 제거하며 산처리액 중에서 아연의 용해에 따른 철강 부품의 전지형성으로 인한 수소흡수의 축진을 방지하여야 한다.

또한, 산처리 공정은 소재 표면상태의 관리로 가능한 생략이나 처리시간을 단축하는 것이 좋고, 샌드 블라스트(Sand-Blast)나 혼닝(honing) 등 기계적인 표면처리(mechanical finishing)로 대체하면 더욱 좋다.

주기 : 전처리 공정중에서 발생된 수소취성을 제거기 위하여 알카리액 내에서 침적(dipping)이나 양극 전해처리(60°C, 10A/gm²,로 10분 처리)로 탈수소 처리하는 알카리 세척법도 효과가 있다.

4) 도금(Electro-plating) : 수소개스 발생이 적은 즉 높은 전류효율의 수소공석이 적은 도금용의 선정, 액조성과 도금 조건의 관리 등으로 취화율을 저감시키는 방법은

① 도금욕(Plating Bath)

용화 아연 도금욕은 고전류 밀도 부위의 음극 전류 효율이 심하게 강하되고 노-시안의 징케이트욕(Zincate Bath)은 액중 금속분이 낮을시 도금 효율이 급격히 저하하며 아연 도금층 자체도 시안욕 보다는 크게 브리틀 하다.

산성 염화아연욕이 전류 효율도 제일 높고 수소 취성화율도 제일 낮다.

다음 표 3에 도금욕별 전류밀도와 음극 전류 효율을 설명하였고, 필자가 자동차 부품의 청화아연 도금 생산 업체 지도중 중농도와 저농도에서의 저전류 밀도에 의한 도금 생산(생산성 향상에는 반대로 역행됨)으로 실험 지도하여 외부로부터의 변형 요인에 의한 도금층의 균열을 방지한 바 있다.

표 3 도금욕별 전류밀도와 전류효율(%)

도금욕 A/gm ²	고농도 시안욕	중CN욕	저CN욕	No-CN 욕	산성 아연욕
1	100%	100	100	88%	100%
2	98	94	78	78	99
3	97	83	64	70	98
4	92	68	58	68	97
5	78	58	52	65	96
6	75	53	55	62	94
평균	90	76	68	72	97

주기 : 템퍼링한 스프링 부품이나 수소취성을 받기 쉬운 것은 염화 아연욕에 의한 아연도금이 좋고 전혀 없어야 할 부품에는 기계적 도금(mechanical plating)에 의한 아연 코팅(Zinc Coating)을 하여야 한다.

② 도금 작업 조건

도금액의 온도가 너무 낮거나 습윤제(wetting agent)가 부족하거나 도금액 성분이 불균형이거나 광택제의 과량시에는 도금 효율이 떨어지고 도금층이 브리틀하게 된다.

특히 청화아연 도금욕에서 M비(청화소다분이 많을시)가 크면 효율이 떨어지고 수소개스가 다량 발생한다.

5) 도금의 박리공정(stripping process) : 염산이나 황산 공히 수소 취성화율이 높아 가능한 단시간의 박리하는 것이 좋다. 박리액으로 초산암온 용액(10~30%)에서의 침적박리나 알카리 액에서 양극의 전해로 불량품의 아연층박리도 더욱 좋다.

3-3. 수소취성의 제거방법(hydrogen embrittlement relief)

서언에서 수소취성의 대상이 되는 철강재질의

부품은 모두 아연도금후 가능한 한 빨리(4시간 이내) 크로메이트 후처리(chromate post-treatment)이전에 (고온 열처리는 크로메이트층의 탈수로 내식 기능의 피막이 파괴됨) 열처리하여 취성을 제거하여야 한다.

표 4에 DIN 50961과 ISO 2081의 수소취성 제거의 조건을 대표적으로 선정하여 설명하였고 그의 각 규격의 특성을 주기에 비교 참고토록 하였다.

수소 취성의 제거는 취성의 정도, 제품의 단면크기 도금의 종류와 두께, 품질의 요구 수준 등에 따라 각기 다르다.

표 4 도금후 수소취성 제거방법

인장강도 (N/mm ²)	부품의 최대 단면(mm)	처리 조건(190~210°C에서의 최소 시간)
1000~1150	12이하	2시간 이상
	12~25	4 "
	25이상	8 "
1150~1400	12이하	4시간 이상
	12~25	12 "
	25~40	24시간 이상(도금후 16시간 이내에)
	40이상	실험에 의하여 처리 시간을 결정한다.

주 기 :

1) B.S 1706 Spec. : 재질의 U.T.S가 65~90 ton/in²(약 100~140kg/mm²)인 스프링을 제외한 아연도금 제품은 130~200°C내에서 다음 공식에 의한 처리시간 동안 베이킹(Baking) 처리하여야 한다.

공식 : 시간(min) = 1.7(270 - 열처리온도(°C))

90ton/in² 이상인 부품은 190~200°C에서 4시간 이상 표면 경화(Surface hardened) 부품은 190~140°C에서 2시간 이상, 고온시 영향이 있는 스프링은 비등수(Boiling water)에서 2시간 이상 베이킹 처리하여야 한다.

2) QQ-Z-325 : 철소지 경도가 HRc 40 이상인 경우 도금 전과 후에 191±14°C에서 3시간 이상, 크로메이트 처리전 도금후 4시간 이내에 열처리하여 수소취성을 제거하여야 한다.

3) B.S 3382 : 인장 강도가 65~90ton/in²의 볼트와 너트는 130~210°C에서 6시간 이상 도

금후 열처리하여야 하고 90T/in² 이상은 적용하지 아니하고 특별한 주의가 요구된다.

4) ASTM B242 : 일반적으로 150~260°C에서 1~5시간 처리하고 고탄소강 재질은 205°C 이하의 온도에서 처리한다.

그리고 스프링 등의 취성 제거 온도가 경화열처리 부품에 영향시에는 190°C이하의 저온에서 상대적인 장시간의 열처리를 하여 꺼꾸로 제품의 기계적 특성의 영향을 주의하여야 한다.

수소 취성 처리전에 제품의 변형 가공등은 안되고 Canning handbook에서는 130°C에서 2~6시간 베이킹 처리하도록 하고 있다.

3-4. (재)활성화 처리(Activation)

수취성 열처리는 도금후, 크로메이트 처리전의 공정으로 열처리에 의한 산화피막과 광택의 소실 등으로 재활성화 처리를 하여 크로메이트 처리를 하여야 한다.

무광의 외관 요인과 재활성화 처리 방안은 다음과 같다.

1) 도금의 원인 : 도금액 중 청화소다와 가성소다분의 부족이나 광택제가 적을시나, 유기불순물이나 무기 불순물에 의한 오염이나 도금공정후 수세의 불충분시에 무광의 외관이 되기 쉽다. 또한 고온의 장시간 열처리에서도 원인이 될 수 있다.

2) (재)활성화 공정 : 열처리후 취금으로 인한 오염방지를 위하여 가능한 속히 회석산에 침적하여 크로메이트 처리를 위한 재활성화 처리를 하여야 한다.

통상 비열처리 부품은 크로메이트전 회석 질산에 의한 침적법으로 처리하고 그외의 재활성화를 위한 규격의 조건은 다음과 같다.

① QQ-Z-325-크로메이트제에 황산이 들어가 있으면(%(vol) 황산(비중 1.83)액, 염산이 있을시는 1%(Vol) 염산(비중 1.16)액을 활성화 처리액으로 사용하고 짧은 시간 처리한다.

예 : 락크셀비—약 5초, 바렐셀비 약 15초

② B.S 3382—다음의 공정으로 재활성화 처리한다. 필요시 (용제)탈지→제 3 인산소다액 침적(45g/l 100°C 5~15초 침적)→수세→질산이나 황산액(1ml/l)에서 10초이내 침지후 직접

크로메이트 처리한다.

4. 결 언

실제 도금상의 수소취성 제거 처리가 많이 무시되고 있는 것이 우리 나라의 실정으로 점차 그 중요성이 인지되어 일부 발주업체 제품의 도금 규정에 규격화로 그 활용이 확대되어가고 있다.

최근 일본의 공업용 금, 은 도금 규격(JIS)에도 수소 취성 제거의 항이 새로 삽입되었다. 이에, 아연 도금 생산 업체에서는 도금공정중 수소취성 발생 요인의 저감책과 수소취성 제거 처리의 공정을 병행하여 생산관리할 적절한 도금공정의 설정을 하여야 할 것이다.

5. 관련규격서와 참고문헌

- 1) SAWADA 외 : 實務 表面 技術 Vol. 33, 151(1986 No 4)
- 2) T. Doi: 實務 表面 技術 Vol. 33, 304(1986, No 8)
- 3) 金屬 表面 檢査 핸드ブック 313(1973)
- 4) 技術 ニューズ : 日本表面化學(株)
- 5) ASTM B633-85 : Electrodeposited Coatings of Zinc on Iron and Steel.
- 6) ASTM B242-54(Reapproved 1985) : Preparation of high-carbon steel for electroplating.
- 7) QQ-Z-325C : Zinc coating Electrodeposited.
- 8) B.S 1706, 1960 : Electroplated coatings of Cadmium and Zinc on iron and steel.
- 9) B.S. 3382, 1961 : Electroplated Coatings on threaded Components.
- 10) DIN 50961, 1976 : Coatings of Zinc on ferrous materials.
- 11) NFA 91-102 : Electroplated Coatings of Zinc or Cadmium on iron and steel.
- 12) ISO 2081-1973(E) : Metallic Coatings-Electroplated coatings of zinc on iron or steel.
- 13) ASTM B 454 : Mechanically deposited Coatings of Zinc on ferrous materials.
- 14) MIL-C-81562A : Coating-Cadmium, tin-Cadmium and zinc. (mechanically deposited)
- 15) Lawrence J. Durney : Elect. Eng. HDBK(4th ED. 1982)
- 16) Metals HDBK, ASM 9th ED. Vol. 5(1982)
- 17) The Canning HDBK, 23rd ED.(1982)