

Cadmium - Titanium 합금도금 공정개발 (Cadmium - Titanium alloy plating)

이 중 호, 박 용 성
삼우금속공업주식회사

요 약

전기도금 공정에서 발생하는 수소취성은 다량의 수소가 용액에 흡수 되어 취화되는 현상을 나타내는 것으로 인장강도 200KSI 이상이 요구되는 항공기용 또는 로켓트 추진기관용 초고강도강에서 크게 문제가 되고있다.

본 내용은 전기 카드뮴도금 작업시에 발생하는 수소취성에 대하여 간략하게 기술하고, 이 수소취성을 제거하는 방법 및 수소취성을 적게 생성시키는 저취성도금인 Cd-Ti 합금도금의 공정개발 결과를 보고한다.

실험결과에 의하면 도금층의 Ti함량은 0.1-0.7%이며 Ti의 공석에 의하여 Cd도금에 비하여 저취성을 나타냈으며, Cd-Ti합금도금의 내식성은 상대평가인 염수분무시험 결과 Cd도금과 비교하여 소재표면의 부식을 일으키는 붉은녹 발생까지의 시간이 500시간으로 보다 높은 내식성을 나타내었다.

그리고 Cd-Ti합금의 공정표준 및 Ti농도의 관리방법등을 정리하여 보고한다.

1. 서 론

항공기 또는 로켓트 등의 추진기관에 많이 사용되고있는 고장력강 부품에는 방식목적으로 카드뮴도금이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 이 고장력강에 도금을 하면, 강중에 수소가 침입하여, 수소취성을 일으키기 쉽게 되는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. ¹⁾³⁾

이 때문에 수소취성에 의한 파괴의 위험이 있는 제품에서는 일반적으로 도금후에 baking처리를 하여 수소취성을 제거하고 있다. ⁴⁾

그러나 baking처리를 하여도 사용도중에 파괴가 일어나는 사례가 많이 발생한다. 그러므로 항공우주산업이 발달한 외국에서는 강을 항장력 수준별로 분류하여 220KSI (HRc46)이하의 강에 대해서는 카드뮴도금을 실시하고 220KSI 이상의 강에는 전기도금 과정에서 수소취성이 비교적 적은 Cd-Ti합금도금을 하고 있지만⁵⁾ 아직 국내에는 Cd-Ti 합금도금에 대한 소개자료도 거의 없는 실정이다.

이 Cd-Ti합금도금은 도금층에 Ti을 무게 비로 0.1-0.7%

함유시켜 Ti이 도금층에 전착될때 음극표면에서 발생하는 수산화물(OH⁻)이 수소분자(H₂)로 환원될 수 있도록 환원전위를 높혀주므로, 수소분자(H₂)로 환원될 수 있게하여 소재상에 수산화물의 침투를 방지하여 수소취성을 감소시키는 것이다.

따라서 본 실험에서는 시안염(Cyanide Salt Bath)을 사용하여 전기 카드뮴도금 보다도 수소취성이 적은 Cd-Ti합금도금 용액중의 Ti함량의 변화에 따른 Cd-Ti합금도금층의 Ti함량의 변화를 관찰하였고, Cd-Ti도금의 내식성, 수소취성, 밀착성 등을 시험하였고, 또 Cd-Ti합금도금 작업수행을 위한 최적공정을 설정하는데 그 목적을 두었다.

2. 시험방법

2.1 시편준비

Cd-Ti 합금도금 실험에 사용된 시편은 상용 저탄소강을 사용하였으며, 수소취성제거 시험을 위한 notch 시편은 SC M4와 S45C를 사용하였다. 저탄소강 시편은 100X50X2mm크기의 냉간압연강판을 사용하였고, notch시편은 fig.1과 같은 형태로 제작하였다.

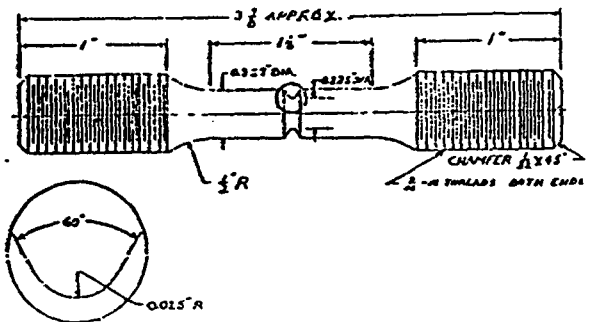


Fig.1 Notched Hydrogen-Embrittlement Specimen

시험편은 fig.2와 같은 공정도에 의거하여 Cd-Ti합금도금을 실시하였다.

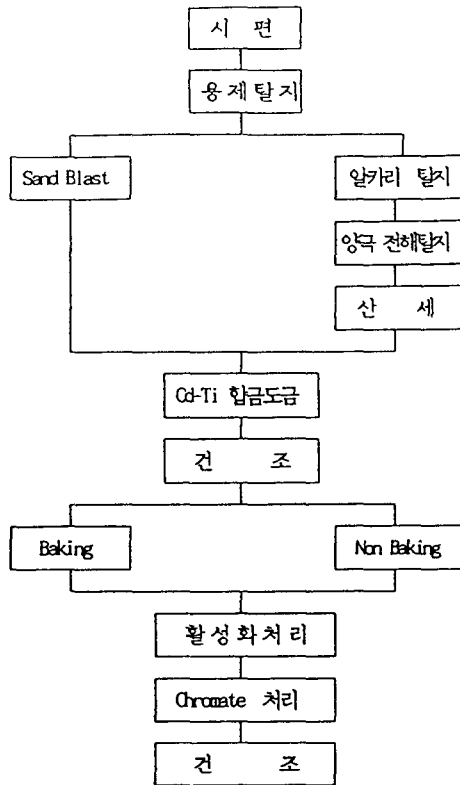


Fig.2 Schematic Diagram of Cd-Ti Alloy Plating

2.2 소지의 전처리

전처리 조건에서 수소취성이 적게 생길 수 있는 조건으로 전처리에서 생길 수 있는 수소취성을 억제하면서 평활한 도금을 얻을 수 있도록 하는데 그 목적을 두어, fig.2에서 보듯이 탈지는 화학적 전처리 공정과 물리적인 전처리공정으로 구분하여 시험하였으며, 그 상세한 처리과정은 다음과 같다.

- ① 용제탈지 : 시편의 표면에 부착된 기름 및 오염물질을 제거하기 위하여 유기용제인 삼염화 에틸렌 원액을 사용하여 상온에서 3분간 침지시켜 탈지하였다.
- ② 알카리탈지 : 수산화나트륨 5WT%, 탄산나트륨 3WT%, 규산나트륨 1WT%, 3인산나트륨 3WT%, 계면활성제 0.2WT% 용액에 70℃에서 3분간 침지
- ③ 양극전해탈지 : 수산화나트륨 7.5WT%, 탄산나트륨 1.5WT%, 3인산나트륨 1WT% 용액에서 55℃로 8A/dm²의 전류 밀도로 50초간 양극전해
- ④ 산세척 : 10%염산용액에 30초간 침지
- ⑤ SAND BLAST : 80mesh의 알루미늄(금강사)로 전 표면을 8kg/mm²의 압력으로 분무

* 이상의 전처리 과정중 ②번 단계 이후부터 각 단계마다 지하수로 2회 세척,

2.3 도금욕의 조성

본 실험에서 사용된 도금욕을 fig.3에 나타내었다. 모든 약품은 현장적용이 가능하도록 공업용을 사용하였다. 도금용액의 제조는 증류수용 도금조에 2/3용량을 채우고 NaCN정량을 넣어 녹인 다음 CdO를 첨가하여 녹인후 증류수를 규정수준까지 채워서 교반하여 도금액을 제조하였다. 이 제조된 도금액에 금속불순물을 제거하기 위하여 활성탄(Active Carbon)처리와 약전해를 실시한 후 K₂TiO₃ 3.6g/l와 NaOH 3g/l로 paste를 만들어 도금액에 대한 paste의 량을 여러가지 농도로 첨가하였다.

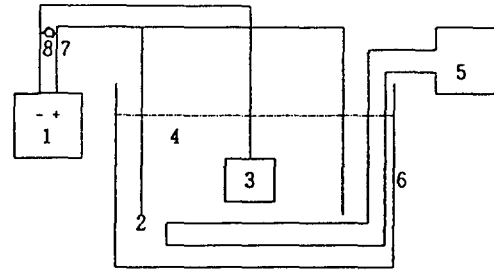


Fig.3 Schematic experimental setup for Cd-Ti Alloy Electroplating

2.4 도금조건

본 실험에서는 전처리 과정을 거친 시편을 rack에 고정시키고, 도금액의 여과 및 순환을 위하여 여과기를 작동시키고 power supply의 전원공급을 일정한 파형으로 일정 시간 작동시켰다.

도금작업이 끝난후에는 충분히 수세하고 건조시켰으며 수소취성을 제거하기 위한 baking처리의 효과를 파악하기 위하여 baking처리하지 않은 시편과 191±14℃에서 3시간 baking처리한 시편으로 구분하여 처리하였으며, 이후 내식성 향상을 목적으로한 chromate처리를 실시하였다.

또한 Cd-Ti합금도금의 최적조건을 찾기 위하여 첨가제 량을 변화시켰으며, 전류밀도의변화, 전처리 공정에 변화를 주어 각 조건에서의 피막두께, 수소취화율등의 특성을 조사 하였다.

2.5 내식성 시험

Cd-Ti합금도금의 내식성시험은 원풍과학사의 염수분무 시험기를 사용하여 35±1℃의 염수분무기에서 KS D-9502 (염수분무시험)에 따라서 염수분무시험을 하여 그 평균값을 취하였다.

2.6 수소 취화율

Cd-Ti합금도금의 수소취화율을 측정하기 위하여 UTM장비를 사용하여 낮치준 시편의 최대낮치 인장강도의 75%에 해당하는 인장하중을 걸었다.

2.7 도금층의 Ti 함량 측정

수소취화율에 영향을 미치는 Ti의 함량을 분석하기 위하여 합금도금층의 Ti를 ICP를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Cd-Ti합금도금의 가장 큰 효과는 고장력강에서 수소취성의 저하이다. 전기도금 공정에서 수소취성이 발생될수 있는 공정은 산처리와 전기도금 공정이다.

산처리의 수소취성은 전기화학적 원인에서 오는 부러지는 현상으로 일반적으로 도금예비공정인 산처리에서 산과 철이 화합하여 발생하는 수소 또는 전기도금시에 항상 수반되는 H⁺ 방전하여 생성되는 수소원자가 강중에 흡착되어 강의 경계면과 공공(atomic vacancy)에서 소재를 취약하게 만든다. 도금시 음극에서의 전기화학반응을 고찰하면 양극에서 발생한 전자 전부를 금속의 석출반응에 사용하지 않고 일부는 수소가이온을 방전시켜 수소분자로 방전시킨다. 이렇게 되어 음극전류효율이 떨어지게 된다.

수소취성파괴에 대한 메카니즘에는 정설이 없으며 수소가스압설과 격자취화설이 있다.

수소가스압설은 수소원자가 금속표면에 흡착하여 원자상으로 금속내부의 공공등에 침입하여 동적하중을 받을시에 수소분자로 재결합하여 발생된 수소압에 의해 파단된다는 설이며, 격자취화설은 수소가이온이 금속격자내부에 침입하여 금속재료를 취화시켜 파단된다는 설로 일반적인 금속의 격자간격이 2-3Å 정도로 수소가이온(0.74Å)이 금속내의 원자격자안에 침입하여 금속원자 결합을 저하시켜 파단을 시키는 것이다. 결국 수소취성에 의한 파단은 수년 동안의 반복하중을 받는 피로파괴와는 개념이 다르며 연성의 상실(loss of ductility)로 정의할 수 있다.

3.1 수소취성제거 처리

Cd도금은 수소취성을 일으키기 쉬운도금으로 알려져 있다. 이것은 Cd의 수소과전압이 0.99V로 높기 때문이며 도금할때 생기는 수소원자가 수소분자로 변하지 않고 원자상태 그대로 도금층 및 소지금속에 흡장되기 때문이다.

이 흡장된 수소원자는 열운동에 의해 위치결정이 이루어지는 것으로 추정된다. 따라서 농도 차이가 있을때는 확산되어 균일화되려는 경향을 가지고 있으므로, 이런 작용에 의하여 수소의 흡장이나 가열에 의하여 수소를 강의 부로 추출할 수 있게 된다.

산처리나 전기도금 과정에서 금속내부에 침입한 수소는 곧 주위로 확산을 일으키며, 이것은 수소취성의 진전을

의미하는 것으로, 시간이 지남에 따라 금속내부로 확산된 수소는 내부응력이 집중된 곳이나, 낮치부분에 집중하게 된다. 이러한 강은 부러지기 쉬우며, 수소를 다량 함유한 상태에서 사용하는 것은 재료의 인성저하 때문에 파괴되기 쉽다.

산세에 의해 흡장된 수소는 비교적 단시간에 수소가 방출되어 인성회복이 빠르지만, 전기도금된 강은 장시간 방치해 두어도 수소의 방출이 적고 취성이 신속하게 회복되지 않는다.

즉 전기도금한 강은 실온에 방치해 두면 수개월이 경과하여도 취성은 회복되지 않고, 반대로 진행되어 가는 변화를 나타낸다. 이것은 전기도금층이 다량의 수소를 함유하고 있고, 그 수소가 실온에서는 거의 확산 방출되지 않기 때문이다.

따라서 수소취성제거는 도금직후에 가능한 빠른시간(도금후 4시간 이내)에 도금제품을 가열하여 수소를 추출하여 인성을 회복시키는 방법으로, 수소취성제거의 가열조건은 피도금물의 물성과 도금피막성질에 의해 결정되어야 한다. 또한 수소취성제거의 가열도 일종의 열처리이기 때문에 로내의 급격한 온도상승은 제품의 온도상승과 차이가 커지게 되어 악영향을 미칠수도 있다.

수소취성제거의 가열도 일종의 열처리이기 때문에 로내의 급격한 온도상승은 피하고, 강 종류에 따라서는 온도의 제한이 필요하다. 일반적으로 저온도에서 장시간 가열하는 것이 좋은 결과를 나타낸다.

수소취성제거 가열 방법은 소재의 경도에 영향이 없는 경우에는 191±14℃에서 3시간 또는 23시간이 많고, 침탄 부품에서는 탈탄 방지를 위하여 163±14℃에서 지정시간 시행하는 것이 많다.

Cd-Ti합금도금은 Ti이 효과적으로 수소원자를 수소분자로 변화시키는 활동을 가진 것으로 수소취성이 일어나지 않는다.

3.2 Baking처리의 효과

강도레벨을 240-260KSI, 200-220KSI의 2종류의 시험편에 Cd도금과 Cd-Ti합금도금을 8±2μm의 두께로 도금한 후 195±5℃의 온도에서 baking시간을 변화시켜 취화율을 측정한 결과를 fig.4에 나타냈었다.

Cd-Ti합금도금은 Boeing규격 BAC 5804에 의하면 baking시간은 12시간으로 규정되어 있으며, baking시간 0-12시간의 전영역에서 취화율은 0%로서, 수소취성이 없는 것을 확인하였다.

Cd도금은 강도레벨 240-260KSI의 시편은, 23시간의 baking에서도 수소취성이 완전히 제거되지 않았다.

미국 연방규격 QQ-P-416에서는Cd도금의 적용범위를 240 KSI까지로 하고 있으나, 강도레벨 200-220KSI 정도의 강에

서도 최저 12시간의 baking이 필요한 것을 알았다.

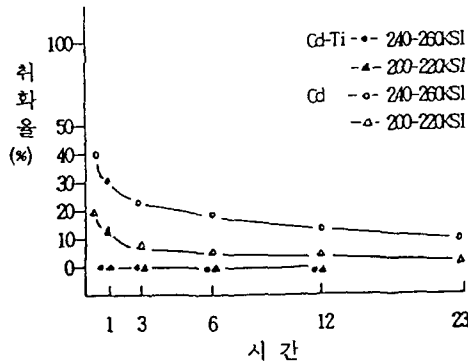


Fig.4 Relationship with baking time and brittle rate

3.3 Cd-Ti합금도금의 전류밀도 변화에 대한 취성파괴율
Table 1은 Cd-Ti합금도금의 전류밀도에 대한 수소취성 파괴시간을 나타낸 것으로 최적조건에서 전류밀도를 변화 시킴에 의해서 Cd-Ti도금된 시편의 수소취성 경향이 증가 하였다.

음극전류밀도를 $2A/dm^2$ 에서 $0.5A/dm^2$ 로 감소시켰을때 5개의 시편중에 3개의 시편이 수소취성시험 시작후 6시간 이내에 파괴되었다.

음극전류밀도를 $7A/dm^2$ 로 증가시켰을때, 5개의 시편중 2개의 시편이 22분 이내에 파괴되었다. 이것은 2개의 시편이 심하게 취성된 것을 나타낸다. 최적전류밀도 $2A/dm^2$ 에서 5개의 시편중 4개의 시편이 200시간 이상 지속되었다.

높은 전류밀도에서 파괴가 가속된 것은 도금공정중에 수소의 공석량이 증가함으로 인하여 도금효율이 감소되는 것으로 추측된다.

이 결과는 시안육에서 전류밀도가 증가함에 따라 수소침투율이 증가하는 것과 일치한다.

낮은 전류밀도에서 파괴가 일어난 것은 Ti의 공석이 불충분하여, 수소흡장이 감소되지 않은 것으로 추측된다.

또한, 취성거동에 대한 스트라이크의 영향을 조사하기 위하여 스트라이크 전류를 제외하고, $2A/dm^2$ 에서 도금한 결과 취성파괴는 없었다.

그러나 스트라이크 전류를 제외한 것은 도금의 밀착성에 나쁜 영향을 끼쳤다.

Table 1 Cd-Ti합금도금의 전류밀도 변화에 대한 취성파괴율

전류밀도(ASD)	수소취성 파괴 시간(분)				
	1520	*	*	*	*
2 ASD	1520	*	*	*	*
0.5 ASD	80	234	332	*	*
2 ASD	*	*	*	*	*
7 ASD	12	24	*	*	*

ASD : A/dm^2

(1) 도금전에 정상전류밀도의 2배로 10초간 strike처리
(2) 정상조건

* : 200시간후에 파괴 없음.

3.4 내식성

Table 2는 $100 \times 50 \times 2mm$ 의 냉간압연 강판에 Cd도금과 Cd-Ti합금도금을 하고, chromate처리를 하여 24시간 실온에서 방치한후, 결과를 나타낸 것으로, Cd-Ti합금도금의 내식성이 Cd도금된 시편보다 월등히 뛰어난 결과를 나타내었다.

Cd도금된 시편은 330시간의 염수분무시험에서 소재층의 부식을 일으켰으나 Cd-Ti합금도금한 시편은 1000시간의 염수분무시험에서도 적색 부식생성물을 볼 수 없었다.

이것은 Ti이 공석됨으로 인하여 부식전위가 귀하게 되고 또한 microporus에¹⁰⁾ 의하여 부식전류를 분산시키므로 내식성이 향상되어 Cd도금과 같은 국부부식은 나타나지 않은 것으로 추측된다.

Table 2 Corrosion resistance result of Cd and Cd-Ti coating layer

도금종류	시험시간	시험시간 (Hours)				
		96	168	336	500	1000
Cd 도금	As-Plated	◎	△	X(250hrs)		
	Chromate처리	◎	◎	X(330hrs)		
Cd - Ti 합금도금	As-Plated	◎	△	△	△	△
	Chromate처리	◎	◎	◎	◎	△

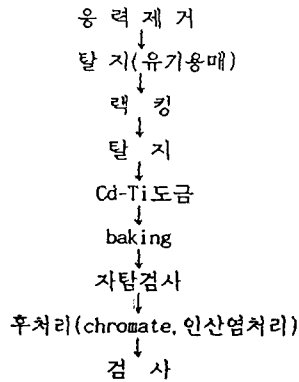
◎ 부식 생성물 없음

△ 백색부식 생성물 발생

X 적색부식 생성물 발생

3.5 Cd-Ti합금도금의 최적공정

3.5.1 Flow chart



3.5.2 응력 제거

응력제거는 부품에 따라 설계자나 조립자가 응력제거에 대한 기술정보를 정확하게 주어야 하며 일반적 사항은 다음과 같다.

- 180KSI 이상 열처리된 철강부품(38, 8HRc)
- 160KSI 이상 열처리된 THREAD부품(34, 4HRc)

3.5.3 마스크 및 유기용제탈지

Maskant 및 유기용제는 탈지공정중에 도금액 조성에 변화를 주지 않아야 하며 도금 공정중에 수소취성에 영향을 미치지 않은 maskant면 가능하다.

3.5.4 탈지 및 수세

- 탈지후 소재표면은 37℃이내의 수세수에 침적 또는 spray한 후 소재 표면은 water-break-free-surface를 유지하여야 한다.
- 수세수는 용존 고형물이 1000ppm이하의 냉수를 사용하고 수세 시간 2-6분간이다.
- 탕세는 공정에 따라 추가 및 삭감될 수 있다.

3.5.5 Cd-Ti도금

3.5.2의 도금액 조성을 이용하여 2.4와 같은 방법으로 도금을 실시하는데 다음과 같은 주의사항에 유의하면서 작업을 실시한다.

- 도금액에 사용되는 수용액은 고유전기 저항이 50, 000Ωcm 이하이어야 하며 용존고형물이 10ppm이하를 사용하여야 한다.
- 도금액에는 어떠한 유.무기물의 혼입을 방지하여야 한다.
- 도금액의 Ti농도는 H₂O₂로 조절한다.
H₂O₂의 하루 첨가량은 탱크액용량의 2%를 초과하여서는 안된다.
- Ti첨가는 여과시스템을 이용할 수 있으며 여과시스템은 최소 1시간당 도금액을 2번 순환시킬 수 있어야 한다. 이 여과장치는 1시간당 4회 순환을 넘어서는 안된다.

Filter의 면적은 용액 1 liter당 15cm²이상이어야 한다.

- 양극은 고체카드뮴, 카드뮴 볼, 티타늄을 사용할 수 있다.
- 보조양극은 고체카드뮴이나 300계 SUS를 사용할 수 있다.
- 도금액온도의 차이는 최대. 최소 차이가 6℃를 넘어서는 안된다.

3.5.6 Baking

수소취성제거는 도면에 별도 규정이 없으면 도금후 4시간 이내에 규정된 온도에서 baking을 실시

- Carburized steel과 SUS 440을 제외한 모든부품은 190±14℃ 에서 최소 12시간 baking을 실시
- Carburized steel과 SUS 440 CRES는 135±14℃에서 최소 5-8시간 baking 실시
- Baking시간은 최저온도에서 부터 시작하여 누적되는 시간이다.

3.5.7 Rework

Baking후 Cd-Ti도금이 불량으로 판정이 나면 박리부터 새로이 시작하는데 baking을 완료한 부품은 8시간 이내에 완료시켜야 하며, 박리후baking을 요구하면 3시간 이내에 baking을 실시.

3.5.8 자탐검사 : 도면의 규정의 요구에 따라 실시할 수 있음.

3.5.9 후 처리

Baking후 활성화 처리를 거쳐 chromate와 인산염보조처리를 실시할 수 있음.

4. 결론

본 실험은 항공기 및 추진기관 부품등에 많이 사용되는 고장력강에 방식용으로 사용되는 Cd도금의 수소취성 파괴로 인한 기능상의 저해 요인을 제거하기 위한, 또한 내식성이 강한 저 취성도금인 Cd-Ti합금도금에 대한 실험실적인 기초연구로 수행되었다.

Cd-Ti합금도금액중의 Ti함량은 50-100ppm이 함유되며, H₂O₂용액을 첨가하여 Ti농도를 관리하며, Cd-Ti합금도금액중의 Ti함량은 0.2-0.7%였다.

여러가지 조건에서 도금층의 물리 화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 내식성은 Ti의 공석으로 인하여 Cd도금보다 2배 이상 우수하다.
- Cd-Ti합금도금은 Cd도금보다 수소취성 응력이 적으므로 고장력강에 사용하는 것이 유리하다.
- 수소취성제거 처리는 도금후에 단시간에 가열처리하는 것이 보다 효과적이다.
- 수소취성제거 처리는 낮은 온도에서 장시간 하는 것이 효과적이다.

5. 고장력강의 도금을 위한 전처리는 화학적인 방법보다 물리적인 방법(sand blast)이 효과적이다.

참 고 문 헌

1. TADASHI DOI, IHOE SAITO, YOJI ISSHIKI, 1985, "Hydrogen Embrittlement in Zinc Plating Process and Effect of Baking", 東京都立工業技術 CENTER 研究報告, vol.14, pp.143-147.
2. AKIRA NISHIAKI, KOJI TAKADA, 1986, "Study on Hydrogen Embrittlement of Steel Plated with Cadmium in Different Processes", 實務表面技術, VOL. 33, No.9, pp.376-381.
3. ICHIROU KAWASHIMA, 1978, "鋼の水素脆性とその破壊の防止", 實務表面技術, No.288, pp.22-2.
4. BOEING DOCUMENT, BAC 5804
5. WANG SHENG-SHUI, CHAI JING-KUN, SHUI YUING-MO AND LIANG JIN-KUEI, 1981, "Cd-Ti Electrodeposit From a Nonyanide Bath", PLATING AND SURFACE FINISHING, VOL. 68, No.12, pp.62-64.
6. B. F. LYAKHOV, A. A. YAVICH, K. S. PEDAN and V. N. KUDRYAVTSEV, 1987, Increasing The Stability of Hydrogen Peroxide and Peroxide Compounds of Titanium in Alkali and Cyanide Electrolytes for Cadmium- and Zinc-Coating", PROT.MET, VOL. 23, No.2, pp.187-191.
7. B. F. LYAKHOV, K. S. PEDAN and V. N. KUDRYAVTSEV, 1984, Form, State, and Sorption Capacity of Titanium in Electrolytic Cadmium - Titanium Coatings", PROT. MET, VOL. 20, No. 4, pp.487-489.
8. DAN ALTURA and FLORIAN MANSFELD, 1975, Effect of Plating Current Density on Properties of Titanium-Cadmium Deposit", CORROSION(HOUSTON), VOL.31, No. 7, pp.234-236.
9. DEWEY M. ERLWEIN AND ROBERT E. SHORT, 1965, Cadmium-Titanium Plating: An Improved Process for Protecting High Strength Steel", METAL PROGRESS, VOL. 187, No. 2, pp.93-96.
10. D. H. KIM and D. G. CLARK, 1972, " Physical Structure of Electrodeposited Cadmium-Titanium Alloy", 59th Annual Technical Conference, American Electroplaters's Society, pp.943-947.