

〈技術解説〉

金屬의 電着 및 關聯된 工程에서의 水素脆性에 대한 考察

張 賢 球 譯*

Hydrogen Embrittlement during Electrodeposition of Metals and Related Processes—A Review**

N. V. Parthasaradhy***

초 록

전기도금과 같은 수용액으로 부터의 금속의 전착은 산용액중에서의 수소이온 방전이나 알칼리용액중에서의 물분자의 방전을 자주 수반하게된다. 이와같이 발생한 원자상태의 수소는 일부분 기판(substrate)의 내부로 확산할 수 있으며 철/강기판에 흡수되면 강의 기계적 성질에 해로운 영향을 미쳐 수소취성을 일으키게 된다. 강들은, 특히 그중에서도 고강도강(high strength steel)은 수소취성을 당하기 쉽다. 고강도강이 여러 산업분야에, 특히 항공기 제조에, 점차 많이 사용됨에 따라 금속의 전기도금을 통한 수소취성 연구에 관심이 한층 새로워졌다.

이 고찰에서는 구리, 니켈, 주석, 아연, 카드뮴 및 크롬과 같은 금속의 도금전 및 전기도금작업을 통한 수소취성에 관한 보고들을 종합하였다. 끝으로 도금된 고강도강의 취성제거를 위한 베이킹(baking) 시 탈기(degassing)의 효과 및 수소취성의 기구(mechanism)에 대하여 간단히 거론하였다.

ABSTRACT

Electrodeposition of metals from aqueous solutions (eg, electroplating) is frequently accompanied by the discharge of hydrogen ions (in acidic solutions) or water molecules (in alkaline electrolytes). The atomic hydrogen produced thus may partly diffuse into the interior of the substrate and when this is absorbed by iron/steel substrate, it has detrimental effects on the mechanical properties of the steel, leading to hydrogen embrittlement. Steels, particularly the high strength steels, are prone to hydrogen embrittlement. In view of the increasing applications of high strength steels in various industries, particularly in the aircraft manufacture, there has been renewed interest in the studies on hydrogen embrittlement during electroplating of metals. In this review, the author summarizes the reports on hydrogen embrittlement during preplating operations and electroplating of metals like copper, nickel, tin, zinc, cadmium and chromium. Finally, the effect of degassing by baking to de-embrittle the plated high tensile steels and mechanism of hydrogen embrittlement are briefly indicated.

* 成均館大學校 理工大學 助教授

** Plating (J. Amer. Electroplater's Soc.) 61 57(1974)

*** Central Electrochemical Research Institute-Madras Unit, Madras 20, India

1. 수소의 동시전착

예를들어 전기도금과 같은 수용액으로 부터의 금속의 전착은 산용액중에서의 수소이온 방전이나 알칼리

전해전에서의 물분자의 동시방전을 수반하게 된다. 이와같이 형성된 원자상태의 수소는

- (i) 수소분자를 형성하고
- (ii) 일부는 기관금속내부로 확산하여 들어가기도 한다.

(i)과같은 양상의 수소동시전작량은 금속전착의 한계 전류밀도와 수소과전압에 의존함은 물론 전류효율에도 의존한다.

그리고 수소과전압은 음극기관(강, 구리등)의 성질, 전류밀도, 온도, 전해질의 성질 및 조성에 의존한다. 여러가지 실제 응용에 있어서 수소전착이 과전압을 필요로 한다는 사실은 산성아연(acid zinc baths)속으로부터 아연의 전착¹⁾ 및 연속전지의 작동등에 도움이 되는 사항이다.

또한 수소과전압의 존재에 의하여 금속을 전착으로 기관상에 만족할 만하게 피복시킬려면 몇 가지 특수처리를 필요로 하기도 한다. 예를들면 산성아연속으로부터 구리나 니켈상에 아연을 전기로 금속기 위하여는 맨 먼저 수소과전압이 높은 아연이나 수은의 스트라이크(strike)처리가 음극상에 행하여지고 그 다음에 아연을 전착시키게된다.

수소의 동시방전은 음극박막(cathode film)상의 pH 변화의 결과로서 일어나며, 금속 전착의 기구를 바꾸어 줄 수도 있다²⁾. 마찬가지로 이것은 전착된 금속의 기계적 성질에도 영향³⁾을 미칠 수 있다. 또한 수소의 동시전착은 전착층의 孔蝕(pitting)과 흠(streakiness)에 대한 원인이 되기도 한다.

2. 철/강에 의한 수소흡수와 수소취성

(ii)와 같은 양상으로 철/강에 수소가 흡수되었을 때 산화된 수소는 기계적 특성에 해로운 영향⁴⁾을 미쳐 전성(ductility)을 감소시키므로 철이나 강은 최대인장강도(UTS-ultimate tensile strength)이하의 하중에서 소성가공에 의하여가 아니라 취성파손(brittle)에 의하여 못쓰게 되는 수소취성을 당하게 된다.

이 현상은 또한 지연된 손상(delayed failure)이라고도 하는데 그 이유는 수소와 가해준 응력의 결합작용(combined action)이 손상을 일으키기 전에 어느만큼의 시간의 지연이 필요하기 때문이다.

수소취성에 관한 연구에 있어서 수소의 투과(permeation)라는 용어를 확산이라는 말 대신에 사용한다. 투과는 수소의 진입(entry), 통과(passage) 및 출구(exit)를 포함하지만 반면에 확산은 수소의 통과만을 의미한다.

투과연구는 금속표면처리작업에 있어서 한층 적합한데 그 이유는 진입과정이 기관의 수소취성 특징을 결정해 주는 인자이기 때문이다.

강들, 특히 인장강도 154~217kg/mm²(220,000~310,000 psi)을 갖는 고강도 강은, 수소취성을 받기 쉽다. 각종보고들이 철 이외에도 니켈, 팔라듐 백금⁵⁾ 납⁶⁾등이 수소를 흡수하여 취화된다고 이야기하고 있다.

사실 금속의 전착 뿐만아니라 다른 화학적 전기화학 적 처리들 예를 들어 산세(pickling)⁷⁾¹¹⁾ 인산염처리(phosphating¹²⁾ 음극세정(cathodic cleaning)¹³⁾ 및 음극방식(cathodic protection)¹⁴⁾등이 강의 수소취성을 일으킨다. 또 피복된 강이 사용중 부식될 때 수소는 강에 들어가서 취성¹⁵⁾을 일으킬 수 있다.

여러 산업분야에 특히 항공기제조분야에 고강도 강의 응용에 관심이 커가는 요즘의 시점에서 강의 수소흡수 및 수소취성에 관한 연구에 관심이 새로와졌다.

3. 수소취성의 측정

오즘 사용하는 방법들은 다음 세가지 유형으로 나눌 수 있다.

(1) 수소함량의 산정(estiimation)에 기초를 둔 방법들

여기에서는 수소가 강중에 확산하여 들어간 양을 결정하는 것이다. Smialowsky⁴⁾는 서로 다른 방법들로세분하였는데 이들 중에서 중요한 것들은 진공추출법; 진공용융법; 주석용융법과 운반가스법(carrier-gas method)이다. 처음의 방법은 가장오래 되고 가장 간단한 것이다. 세째번 방법이 강중의 수소함량을 자세히 측정하는데 가장 좋은 방법으로 생각된다. 운반가스법은 간단하여 주기적인 분석(routine analysis)에 적합하다.

(2) 기계적 시험에 기초를 둔 방법들

이 방법들에서는 수소발생환경에 놓은 강에 있어서한 가지 또는 이상의 특성이 감소하는 것을 측정하여취성을 결정한다. 정하중시험(static load test) 인장전성 시험(tensile ductilty test) 및 굽곡시험(bend test)으로 Snavely¹⁶⁾는 이방법들을 나누었다.

첫번째 방법은 재현성이 좋은 결과를 보이며 수소취성에 (특히 notched specimen을 사용하였을 때) 지극히 민감하다. 그러나 이방법은 시간을 많이 소비하며 비싸게 장비가 드는 방법이다.

두번째는 비교적 심한 취성의 경우에만 유용하다. 굴곡시험은 심하게 취화된 시편에 적합하고 인장시험법보다 덜 민감한 것 같다.

(3) 수소투과속도에 기초를 둔 방법들

이 범주에 드는 방법들은 전극전위측정¹⁷⁾이나 압력 측정¹⁸⁾ 또는 수소의 환원작용¹⁹⁾이나 수소투과량(current)²⁰⁾²¹⁾ 등에 의존한다. 맨나중의 방법이 간단하고 분명하여 수소가 금속, 합금 반투막(membrane)을 통하여 투과하는 속도를 즉각적으로 정확히 측정할 수 있게 한다.

4. 금속전착 및 관련공정을 통한 수소흡수

음극장입(cathodic charging), 도금전 처리 및 도금작업을 통하여 철강에 수소가 흡수되어 기판에 취성을 유도하고 그에 따라 강의 기계적 특성에 해로운 영향을 가져온다는 보고가 여러번 있었다. 이들을 종합하면 아래와 같다.

(1) 음극장입과 도금전 작업

Figelman Shreider²²⁾는 알카리 및 산용액에서의 음극장입과 도금전 작업이 열처리된 스프링강의 전성에 미치는 영향을 연구하였다.

그들이 사용한 시험법은 평판한 시편을 굴곡시켜 손상이 일어나는 각도를 측정하는 것이었다.

황산용액(0.1, 1 및 10%) 중 온도 20°, 50° 및 80°C에서 전류밀도 0.2~20A/dm² 범위에서 걸친 음극분극(cathodic polarization)에 있어서 취성은 처음 몇초 동안에 중요한 의미를 지니며 그 크기는 온도가 높을수록 크게 나타났다.

20°C에서 취성은 전해시간이 길어짐에 따라 감소하였다. 전류밀도의 증가는 6초까지의 짧은 노출시간에서는 취성을 증가시켰다.

위와같은 작업조건에서 0.1 및 10%의 가성소다용액에서의 음극방식연구의 결과 다음과 같은 결론이 유도되었다.

(i) 가성소다용액은 산용액에 비하여 비교적 더 작은 취성을 일으킨다. 희박한 알카리용액에서 그리고 낮은 전류밀도에서는 취성은 온도 증가와 더불어 감소한다.

(ii) 50~80°C 온도 범위에서는 전류밀도의 증가 및 용액농도증가는 취성의 정도를 크게 만들어 준다.

(iii) 청화물의 첨가는 수소취성을 증가시켰다.

(iv) 알카리성 청화물 용액에서는 취성의 정도는 온도 증가와 더불어 감소하였고 온도 20~80°C 범위

에서는 전류밀도와 더불어 증가하였다.

(v) 알카리 용액에 넣는 대부분의 첨가제는 산용액에서와는 대조적으로 강의취성을 어느정도 크게 만들어 주었다.

70°C에서 음극으로 알카리 전해세정(alkali electrocleaning)시에는 급냉 및 소둔된 강 모두 취화되었고 급냉된 시편의 경우는 더욱 심하게 취화되었다.

음극전해세정 다음에 양극세정을 행할때에는 강의탄성은 회복되었다. 실온에서의 양극세정은 효과가 없었다. 알카리 세정액의 온도가 높을수록 취성은 더 신속하게 제거되었다.

5% 염산중에서의 산세는 처음 몇초동안에 강을 현저하게 취화시켰다. 취화를 낮출수 있는 산세법은 Cotton²³⁾에 의하여 아래와 같이 추천되었으리 음극처리로 생성된 수소에 관련되는 몇가지 변수에 대한 여러 연구결과가 아래에 총괄되었다.

(a) 전해연마된 시편은 기계연마된 시편에 비하여 2배나 많은 수소를 흡수하였으며 또한 粗研磨된 시편보다 9배나 많이 흡수하였다²³⁾.

(b) 수소투과는 알카리용액에 비하여 산이나 중성용액에서 높았다.

(c) P, As, Sb, S, Se, Te, Hg, Pb 및 Sn과 같은 원소들 해독제(poison)로 작용하여 투과율을 높인다.

(d) 알카리용액중에 청화물이나 요드화물같은 음이온은 강을 통한 수소투과율을 크게 한다.

(e) NO₃⁻, O₂, H₂O₂ 등과 같은 음극반응물질은 수소흡수율을 높인다.

(2) 동전착

Figelman과 Shreider²²⁾는 청화육에서 입힌 동하지(undercoat)상에 20°C, 20A/dm²로 전통적인 산성동도금욕으로부터 입힌 동도금은 1μm 두께의 전착층일지라도 소둔 및 급냉강에 모두 취성을 나타내었다. 동을 더욱더 육성시키면 취성은 더욱 서서히 증가하였다 동도금중 온도와 전류밀도의 상승은 취성을 높였다. 산성동도금욕에서의 취성의 성질은 청화육에서 입힌동하지의 두께에 상당한 의존도를 가졌다.

Zapffe와 Haslem²⁴⁾은 연강(mild steel)상에 여러가지 금속들을 전착시킨 그들의 작업에 기초를 두고 산성동도금욕으로 부터의 도금은 연강을 약간 취화시킨다고 보고 하였다.

고강도 강의 취성에 관하여 Wood²⁵⁾는 수소동위원소를 가지고 행한 연구에서 취성은 청화동도금욕에서 최대이고 크롬도금욕에서는 적으며 청화카롬용액에서 최소임을 지적하였다.

또한 청화동전해질에서는 취성은 전류밀도 증가와 더불어 카드뮴욕에서 보다 훨씬 빨리 증가하였고 유리청화이후 함량의 증가는 강에 의한 수소흡수를 크게 하였다.

고강도 강을 취성없이 도금하는 방법에 대하여 Rogers²⁹⁾는 다음과 같이 말하였다. 증기탈지, 초음파 25K C/sec 하에 20% 염산용액에서 산세, 10% 황산동용액에서 immersion copper flash 를 형성시키고, 12% 질산과 34% 빙초산혼합용액에서 박리(striping)하여 동석출물을 제거한 다음 가성소다와 더불어 전체 동규정도에 대해 전체 청산규정도의 비가 2.9대 2.6이 되는 안정된 청산욕에서 동도금을 행한다.

(3) 니켈전착

Figelman 과 Shreider¹³⁾는 두가지 형의 전해질로부터 니켈전착을 실험하였다. 그 하나는 일반목적용 위한 것으로 20°C 및 40°C에서 0.5 및 3.0A/dm² pH4.8 ~5.8로 작업하였고 다른 하나는 두꺼운 전착을 얻기 위하여 40°C 및 80°C 2와 5A/dm² pH 1.5~2.0에서 작업하였다. 양쪽욕에서 모두 취성은 동전착의 경우보다 적게 일어났다.

Zapffe 와 Haslem²⁶⁾도 연도금과 비슷하게 니켈도금에서는 취성이 낮게 발생한다고 보고 하였다.

Probert 와 Rollison²⁹⁾는 40~50°C 2.2~4.3A/dm²에서 조업되는 수경된* Watts 욕 (pH5.8~6.1)에서의 니켈도금은 굴곡시험에 따르면 3μm 까지 니켈도금하기 전에 청화욕으로부터 3 및 10μm 두께의 동전착층을 입히면 강의 취성은 증가하였다. 그러나 15μm의 니켈전착시에는 동하지의 존재에 의하여 영향을 받지 않았다³⁰⁾.

(4) 주석전착

Figelman 과 Shreider¹³⁾는 20°C, 0.5 및 1.5A/dm²로 황산욕에서 작업하여 얻은 급냉된 강상의 주석 석출물은 높은 전류밀도에서 취성을 야기시켰다고 보고 하였다. Zapffe 와 Haslem²⁶⁾ 및 Probert 와 Rollinson²⁹⁾은 알카리용액으로부터의 주석도금이 취화를 가장 많이 시키는 것을 관측하였다. 산성 주석욕을 덜 취화시키며 산성동 및 아연욕에서와 유사하였다.

*NiSO₄·6H₂O 170 ; NiCl₂·6H₂O 15.5 ; Na₂SO₄ 38.5 및 H₃BO₃ 14g/l

(5) 아연전착

Figelman 과 Shreider¹³⁾ 그리고 Zapffe 와 Haslem²⁶⁾은 청화전해질로부터의 아연도금이 산성 아연용액으로

부티의 석출보다 강에 상당히 큰 취성을 일으켰음을 결론지었다. 앞의 저자¹³⁾들은 또 양쪽의 도금욕에서 사용된 강의 종류에 상관없이 급냉이전 소둔강이전 모두 전류밀도 증가와 더불어 감소함을 알아내었다.

아연도금을 통한 수소의 동시 전착은 Venkatesan³¹⁾ 등에 의하여 고찰되었다. zincate, pyrophosphate, cyanide acid sulfate 및 붕불화 전해질에서 전해투과(electro permeation) 측정에 기초를 두고 그들은 다음과 같은 결론을 얻었다.

(i) 최대의 수소취성은 청화욕에서 일어나고 다음 순서가 pyrophosphate 와 zincate bath이며, acid sulfate 와 붕불화욕은 비교적 작은 취성을 주었고 붕불화욕이 가장 작았다.

(ii) 청화욕으로 부터 얻은 아연 석출물의 장벽효과(barrier effect)는 높았으며 반면 붕불화욕으로 부터의 석출물에 대하여는 낮았다.

(iii) 강의 가장 작은 취성은 붕불화욕으로 부터를 flash 를, 그다음 cyanide flash 를 주고나서 끝으로 산성아연욕에서 필요한 두께로 도금함으로써 가능하였다.

여러가지 아연전해질에 첨가한 cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB)가 강을 통과하는 수소투과에 미치는 영향이 Venkatesan 과 Rengarajan³²⁾에 의하여 보고 되었다. CTAB 첨가는 알카리욕에서의 수소흡수에 여러가지 영향을 가져왔다.

예를 들어 피로인산욕에서는 실제로 아무 영향도 없는데 반하여 zincate bath 내에서 영향은 뚜렷하였다. 그 첨가는 청화욕에서 수소 in take 를 약간 감소시킨 반면 sulfate 와 붕불화욕과 같은 산성욕에서는 약간 해로운 영향을 주거나 아무 영향이 없었다.

청화아연욕으로부터 1062고강도 강상에 아연전착시 수소취성은 (전류효율이 최대인) 1.9A/dm²의 전류밀도에서 3분간 도금하고 hydroxide/cyanide 의 규정농도비 1.2/1.0인 안정한 아연욕에서 탄산염, 니켈, 철 및 유사한 금속들의 불순물이 없도록 유지하며 4.1 A/dm²로 도금하여 상당히 낮추어짐이 보고³³⁾ 되었다.

아연도금시 초음파 사용은 이로인 효과를 갖는다고 보고³⁴⁾ 되었다.

(6) 카드뮴전착

항공기 산업에서 고강도강 부품을 보호 피복시키기 위하여 항공기 산업에서 많이 사용되는 카드뮴도금은 여러 저자들에게 의하여 연구되었다.

Sachs 와 Melbourne¹¹⁾은 청화욕으로부터의 카드뮴도금은 상당한 수소취성을 일으킨다고 보고하였다. 또

free cyanide 함량이 많은 도금욕은 낮은 경우보다 현저하게 더 취화시켰다.

마찬가지로 진류밀도의 증가는 Figelman 등¹³⁾이 관측한 바와 같이 취성을 높이는 결과를 가져왔다.

황산카드뮴³⁵⁾과 아미노산(glycine 과 α -amino-butryate), triethanolamine, methanol 및 pyridine 같은 유기화합물들³⁶⁾은 청화용액보다 덜 취화시켰다.

Beck 와 Jankowsky³⁷⁾는 초고강도강 AISI4340 상에 전착피복시 굴곡전성(bend ductility), 인장전성(tensile ductility) 및 static notch tensile strength를 측정하여 수소취성을 평가하였다.

그들의 관측결과는 다음과 같다.

(i) pH 3.0~3.5의 붕불화카드뮴욕에서 야기된 취성은 Denvanathan 등³⁸⁾이 전해투과연구에서 상기시켰던 것 처럼 정화카드뮴욕에 비하여 무시할 정도였으며

(ii) 청화카드뮴욕에서는 도금시간이 짧은 동안에는 취성은 급격히 증가하였으나 붕불화욕에서는 도금시간과 더불어 서서히 그리고 거의 직선적으로 증가하였다.

(iii) static notch tensile test는 굴곡범이나 인장전성법보다 더 민감하게 나타났다.

Figelman 과 Shreider¹³⁾는 청화카드뮴전착을 통한 강의 취성은 아연도금에서 처럼 얇은 층이 입혀졌을 때 급히 증가하였음을 보고하였다. 그러나 전착층이 더 두꺼워짐에 따라 취성의 상승은 늦추어졌다.

Troiano³⁹⁾는 189kg/mm²(270,000psi)강도의 강에 있어서 1/3의 낮은 notched tensile strength 하중하에서 손상에 지연을 초래한다고 보고하였다.

그는 전성시험으로부터 대부분의 취성이 전착의 처음 단계를 통하여 발생한다고 결론지었다.

카드뮴도금을 통한 수소취성을 감소시키기 위한 노력이 여러번 진행되었다. Johnson 등⁴⁰⁾은 카드뮴전착층을 얇게 도금하고 베이킹(baking)시킨 다음에 필요한 전착층두께를 육성시키는 방법을 제안하였다. 높은 효율의 청화카드뮴욕에서 수소취성을 감소시키기 위하여 nitrate를 첨가하여 사용하는 방법을 Hamiton 과 Levine⁴¹⁾이 보고하였다.

Dingley 등⁴²⁾은 청화물과 Hydroxide가 같은 mole 함유된 안정한 높은 효율의 카드뮴욕을 개발하였다.

청화욕에 pertitanate의 첨가는 강에 의한 수소 intake를 감소시킨다고 보고 되었다^{43,44)}.

Cotton²²⁾은 static notched tensile test를 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 사항을 관찰하였다.

(i) 높은 효율의 카드뮴욕을 사용하여 진류밀도를 4.3A/dm² 이상으로 작업하고 23 시간동안 190°C에서 베

이킹(baking)시켰을 때 낮은 취자를 보였다.

(ii) 도금후 증크롬산소다/황산용액중에서의 부동태화는 196kg/mm²(280,000psi) 수준까지 열처리된 저탄소합금강 기판에 취자를 높여주지 않았다.

(iii) 광택제의 존재시에는 수소취성을 증가시키는 경향이 있었다.

Lauchner 와 Herfert⁴⁵⁾는 저효율 청화욕에서 광택제를 사용하지 않고 도금한 다음 190°C에서 구으면 취성을 방지할 수 있다고 시사하였다.

Bednar 등^{42,46)}은 카드뮴도금에 의한 취성을 감소시키기 위하여 특수한 세정사이클을 사용하며 적절한 광택제를 넣은 안정욕에서 도금을 행하였다.

산세와 카드뮴 도금시에 초음파교반을 사용⁴⁷⁾하면 수소취성은 경화 및 템퍼링시킨 0.65, 0.70 및 0.94% 탄소강 제품에서 감소됨이 발견되었다.

Beck 와 Jankowsky³⁷⁾는 취성을 낮추는 수단으로서 청화욕에서 카드뮴 도금을 하기전에 하지(undercoat)를 사용하는데 착안하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(i) 피로인산동과 왓트니켈의 하지는 강의 취성을 현저하게 감소시켰다. 이 덧것은 전착두께가 두꺼울수록 증가하는 결과를 가져왔다.

(ii) 셀파민산 니켈전착(pH3~5 인 욕에서)은 왓트니켈욕보다 하지로서 덜 효과 적이었다.

마찬가지로 양극 대 음극 비 6:1로 하고 전극간거리를 작게 했을 때 청화욕에서 장점이 있음을 발견⁴⁸⁾하였다. 어떤 경우에는 카드뮴(및 아연)의 진공석출^{49,50)}이 수소취성을 제거하는데 도움이 되는 것 같다. 이때에는 기판에 석출물의 충분한 부착력을 보장하게끔 특별한 배려를 해야하고 경비도 많이 든다.

(7) 크롬전착

Figelman 과 Shreider¹³⁾는 전착조건 15~70A/dm², 40~70°C에서 관례적인 10%전해액을 사용하였을 때 강의 수소취성이 5 μ m 두께까지에는 급격히 증가하고 이 이상에서는 취성이 훨씬 느린 속도로 증가함을 관찰하였다.

크롬이 gray 와 bright 의 중간상태로 석출되었을 때 수소취성은 가장 작았다. 50A/dm²에서는 45°C에서 취성이 최소이었고 35°와 65°C에서 최대이었다.

크롬도금된 강을 양극처리를 통하여 크롬제거처리를 하면 취성은 낮추어졌고 그 정도는 전착조건과 기판의 상태에 의하여 결정되었다.

크롬도금을 통한 진류장해(Current interruption)는 급냉강의 취성에 별로 영향을 주지 않았다. 그러나 소둔강에서는 24시간 연장된 진류장해는 취성을 증가시

했다.

Zapffe 와 Haslem⁵¹⁾은 17%크롬—1%탄소 강선에 대하여 글루시형을 실시하였는데 동일조건외 온도와 전류밀도하에서 행한 크롬도금은 음극장입(cathodic charging)의 경우보다 훨씬 더 높은 취성을 주었다고 지적하였다. 또한, 카드뮴도금은 크롬도금보다 덜 심하였음을 관측을 통하여 지적하였는데, 그것은 카드뮴으로 도금된 시편은 100°C에서 0.5~2시간 baking 처리하여 본래의 특성으로 회복되었음에 반하여 크롬도금된 시편은 같은 효과를 얻기 위하여 400°C의 더 높은 온도에서 baking 처리할 필요가 있었다.

초고강도강상의 도금에 대하여 기계적 시험법 사용하여 Beck 와 ankowsky 는 다음과 같은 결론을 얻었다.

(i) 순수 크롬산중에서의 (실온이나 55°C) 음극장입은 관계적인 크롬욕에서의 도금보다 한층 취화시켰으며 취성은 짧은 음극장입 시간동안에 대단히 증가하였다.

(ii) Zapffe 와 Haslem⁵¹⁾이 관측한 바와 마찬가지로 청화카드뮴도금보다 크롬도금이 청강을 더욱 더 취화시켰다.

고강도강상에 입힌 경질크롬도금을 통한 취성의 정도는 표준욕이나 불화물함유욕에서 모두 유사하였고 청화동 및 카드뮴도금⁵²⁾의 경우에 비하여 심하였다.

Gimel'farb 등⁵³⁾은 진공추출법으로 강에 흡수된 수소를 경량하여 다음과 같이 결론지었다. 즉 Cr₂O₃ 250g/l, H₂SO₄ 3.5~4.0g/l 인 크롬욕에서 흡수된 수소는 전해액의 유속증가나 온도상승에 따라 감소하고, 전류밀도나 표면거칠기(surface roughness)의 증가와 더불어 증가하였다.

낮은 비율의 tetrachro mate 의 크롬욕은 높은 비율의 도금욕과 판대적인 크롬욕에 비하여 덜 취화시켰기 Saiddington 과 Hoey⁵⁴⁾에 의하여 알려졌다.

도금된 고강도강 부분에 정하중(Static loading)을 걸어 brittle failure 가 지연되는 연구에 기초를 두어 Cotton⁵⁵⁾은 다음과 같은 저취성(low-embrittling) 크롬도금공정을 추천하였다.

(i) 도금전에 다음용액으로 산제 처리할 것

황산	32% (체적비)
황산마그네슘	포화
온도	7°C
전류밀도	5.4A/dm ²

(ii) 저탄소합금강에 대하여는 196kg/mm²(280,000 psi)강도수준까지 열처리하여 판대적인 도금욕에서 57°C, 32.3A/dm²로 경질크롬도금한 다음 190°C에서 23

시간 동안 baking 처리할 것

(iii) 고규소 AISI 4340강에 대하여는 189~210kg/mm² (270,000~300,000psi) 범위로 열처리하고 경질크롬도금한 연후에 290°C에서 3시간 동안 baking 처리할 것.

주로 전착하지와 연관지어 크롬도금중 수소진입을 없애고자하는 몇가지 시도가있었다. 예를 들어 5 또는 10μm 두께의 동전착층은 경질크롬전착층 간이나 주철에 수소흡수를 방지한다고 보고되었다.

전체 청화물과 전체 등의 규정도 비가 2.6대 2.9인 안정한 청화동욕(알카리욕에서도 마찬가지)으로부터 고강도강상에 전착된 51μm의 구리하지는 판대적인 크롬도금욕에서의 수소취성을 방지⁵⁶⁾하여 주었다. 마찬가지로 피로인산동하지도 크롬도금에 의한 취성을 상당히 낮추어 주었다.

Figelman Shreider⁵⁷⁾의 관측에 의하면 얇은 전착층의 크롬도금을 입힐 때 구리와 니켈하지는 강의 취성을 약간 감소시켰다.

크롬전착이 두꺼울 때에는 구리하지는 해로웠다.

(8) 기 타

강에 의한 수소흡수를 최소로 하기 위하여 금속피복을 입히는 작업방안이 Dougherty 와 Matsuthina 등⁵⁸⁾에 의하여 보고되었다.

철을 통과하는 수소확산에 미치는 흐름과 진동의 효과가 Kuznetsov 와 Subbosine⁵⁹⁾에 의하여 보고되었다.

Probert 와 Rollingson⁶⁰⁾은 도금된 고강도강의 취성 제거를 baking 에 의하여 행하는 것은 시간소모에 값이 비싸게 들고 또 항상 성공적인 결과를 가져오는 것은 아니라고 보고하였다.

카드뮴 전착층이 미세한 결정립을 지닌 청화동 전착층보다 더 효과적인 barrier 를 구성하며, 따라서 취성 제거에도 그만큼 곤란하게 된다. 크롬의 barrier effect 는 구리나 카드뮴 전착에 비하여 더 작았다.

Baking 에 의하여 청화욕에서 입힌 6.4μm 은 전착층을 통하여 수소를 제거시키는 것은 구리, 카드뮴 및 크롬전착층에 비하여 상당히 곤란하였다.

니켈전착에서는 100°C 이상에서 1시간 동안 가열시에 흡수된 수소를 별로 제거시킬 수 없었다.

굉장히 높은 barrier effect 를 갖는 경우로서 주석전착층은 비록 2.5μm 두께라고 하더라도 baking 에 의하여 흡수된 수소를 제거하는 것은 아주 어렵다고 알려져 있다.

5. 수소취성의 기구(mechanism)

REFERENCES

철강에서 수소가 취성을 일으키는 거동을 설명하기 위하여 여러가지 이론들^{(23)~(24)}이 제시되었다. 취성연구 강의 취성파손 및 결정구조상으로 실험안료들과 잘 일치된다고 생각되는 개념들을 열거하면 다음과 같다.

(a) 수소의 거동과 강의 취성파손을 제어하는 기본 요인들 사이에는 비모호한 상호 역할이 존재한다.

(b) 취성은 확산의존성을 갖는다.

(c) 철강에서 수소전달은 침입형확산에 의한다. 그 때문에 기판에 의한 수소수입은 수용액에서의 전해층에 비교적 낮은 온도에서도 상당량 가능하다.

(d) 금속의 전착과 그에 관련된 전해공정을 통하여 기관금속 표면과 밀접된 위치에서 원자상태로 발생된 수소는 수소확산을 일으키는 중요한 추진력이 된다. 그러므로 기관의 격자(lattice)에는 상당량의 수소가 장입된다.

수소는 기관내의 각각 다른 위치에 자기 자리를 차지하여 고압을 유발하므로 주위 금속/합금이 그 탄성계를 넘게끔 응력을 받아 항복(yielding)이 일어나게 된다. 위 과정이 기관의 표면 가까이에서 일어난다면 그 결과는 다만 부풀음(blisters)을 형성하는 것으로 끝난다. 부풀음이 과열되면 수소가스가 방출하여 나오게 되고 균열이나 넓은 空洞(cavity)이 시작된다. 이와같은 균열의 형성은 강이 외부응력을 받고있을 때에 용이하게 된다. 그 결과로서 기관은 균열을 따라 파손을 받으며 그리하여 취화되는 것이다.

(e) 강중에 수소의 traps 로 작용하는 위치는 수소의 화학흡착이 가능한 내부계면, 전위(dislocations), voids 나 균열위치 그리고 침입형원자 site 들이다. 미시적인 규모에서는 균열과 void 들은 세축방향의 응력(triaxial stress)이 높은 지역에서 강의 취성파손과 연관된 기구에 의하여 형성되는 듯하다.

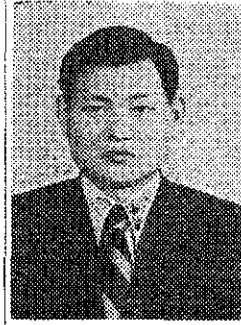
(f) 강에 의하여 흡수된 전체수소의 아주 작은 분율(fraction)만이 침입형고용체로 남으며 대부분은 traps 내에 자리를 잡는다.

1. S. Classtone, "The Fundamentals of Electrochemistry and Electrodeposition, American Electroplaters' Society, 1960; p. 63.
2. C. A. Snavely, *Trans. Electrochem. Soc.*, **92**, 537 (1947).
3. A. T. Vagramya and Yu. S. Petrova, "The Mechanical Properties of Electrolytic Deposits," Consultants Bureau, New York, (1962).
4. M. Smialowski, "Hydrogen in Steel," Pergamon Press, London, (1962).
5. E. Gileadi, M. A. Fullenwider and J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 926(1966).
6. I. Cadarsky, B. L. Muju and F. R. Smith, *Can. J. Chem.*, **48**, 1789 (1870).
7. T. P. Radhakrishnan and L. L. Shreir, *Electrochim. Acta.*, **11**, 1007(1966).
8. T. P. Radhakrishnan and L. L. Shrier, *ibid.*, **12**, 889 (1967).
9. M. L. Holzyworth, *Corrosion*, **25** (3), 107 (1969).
10. A. F. Evseev, *Soviet Electrochemistry*, **6**, 816, 819 (1970).
11. K. Sachs and S. H. Melbourne, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **36**, 142 (1958).
12. J. C. Sherlock and L. L. Shreir, *Cor. Sci.*, **10**, 561 (1970).
13. M. A. Figelman and A. V. Shreider, *J. Appl. Chem. (USSR)*, **31**, 1175 (1958).
14. P. E. Hudson, E. S. Snavely Jr., J. S. Payne, L. D. Fiel and N. Hackerman, *Corrosion*, **24**(7), 189(1968).
15. R. L. Samuel and N. A. Lockington, *Trans. Inst. Metal Finishing* **36**, 135 (1959).
16. C. A. Snavely in "Hydrogen Embrittlement in Metal Finishing," H. J. Read, ed., Reinhold Publ. Corp., New York, 1961.
17. G. C. Schmidt and W. Rathert, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 257 (1913).
18. C. A. Zapffe and C. L. Faust, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **28**, 1 (1940).
19. R. A. Lapietra and G. W. Castellan, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1276 (1964).

20. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc.*, **A270**, 90 (1962).
21. M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 619 (1964).
22. W. L. Cotton, *This Journal*, **47**, 169 (1960).
23. J. Duffot, *Rev. de Metallurgia*, **49**, 35(1952); *Chem. Abstr.*, **48**, 5061 f(1954).
24. V. V. Kuznets ov and V. A. Frolov, *J. Appl. Chem. (USSR)*, **35**, 558(1962).
25. A. V. Shreider and M. A. Figelman, *Chem. Abstr.*, **55**, 8243f (1961).
26. C. A. Zapffe and M. E. Haslem, *This Journal*, **37**, 366610 (1950).
27. G. B. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, **11**, 867, 877 (1963).
28. R. R. Rogers, *Metal Progr.*, **93** (6), 91(1968).
29. L. E. Probert and J. J. Rollinson, *Electroplating Metal Finishing*, **14**, 323, 356, 396(1961); **15**, 6, 228 (1962).
30. V. P. Alikin, L. N. Konovalova and L. V. Nikulina, *Uch. Zap. Perm. Gos. Univ.*, 1968, No. 178, 133; *Chem. Abstr.*, **73** (12), 61949 v(1970)
31. S. Venkatesan, R. Subramanian and M. A. V. Devanathan, *Metal Finishing*, **64** (5), 50 (1966).
32. S. Venkatesan and S. K. Rengarajan, *ibid.*, **69** (3), 52 (1971).
33. W. Dingley and J. Bednar, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **50** 71 (1963).
34. A. M. Cimberg and A. P. Goring. See L. Domnikov, *Metal Finishing*, **58** (6), 59 (1960).
36. I. I. Maroz. See L. Domnikov, *ibid.*, **59**, 52 (1961).
36. S. W. Strauss, P. N. Vlannes and B. F. Brown, *This Journal*, **46**, 467, 1046, 1153 (1959); **47**, 926, 1037 (1960).
37. W. Beck and E. J. Jankowsky, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **47**, 152 (1960).
38. M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski and W. Beck., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 886 (1963).
39. A. R. Troiano, *Corrosion*, **15**, 207t (1959).
40. H. H. Johnson, E. J. Schneider and A. R. Troiano, *Iron Age*, **182** (5), 47 (1958); *Chem. Abstr.* **52**, 19592a (1958).
41. W. F. Hamilton and M. Levine, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **47**, 160 (1960).
42. W. Dingley and J. Bednar, *ibid.*, **51**, 66 (1964).
43. Anon, *Prod. Finishing (Cincinnati)*, **27**, 142 (May 1963).
44. A. E. Yaniv, T. P. Radhakrishnan and L. L. Shreir, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **45**, 1 (1967).
45. E. A. Lauchner and R. E. Herfert, *Metal Progr.*, **90**, (3) 84 (1966).
46. J. Bednar, W. Dingley and R. R. Rogers, *Electrochem. Tech.*, **4**, 497 (1966).
47. J. W. Mee, *Trans. Inst. Metal. Finishing*, **40**, 242 (1963).
48. S. J. Lawrence, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **47**, 135 (1960).
49. *Iron Age*, **188** (19) 120 (1961).
50. B. J. Williams, *Electroplating Metal Finishing*, **13**, 247 (1960).
51. C. A. Zapffe and M. E. Haslem, *Trans. ASM*, **39**, 241 (1947).
52. Cimel'farb, L. I. Kadner, M. V. Mozharov, *Navodorozhivanie Metal. Borba Vodorođu. Khrupkosti*, 1963, 179, *Chem. Abstr.*, **71**, 44993w (1969).
53. J. C. Saiddington and G. R. Hoey, *This Journal*, **57**, 1112 (1970).
54. 'Notes from Abroad,' *Electroplating Metal Finishing*, **17**, 388 (1964).
55. C. Freeman, W. Dingley and R. R. Rogers, *This Journal*, **53**, 602 (1966); *Electrochem. Tech.* **6** (1-2), 64 (1968).
56. E. E. Dougherty, *This Journal*, **51**, 415 (1964).
57. I. Matsuthina and H. H. Uhlig, *Proc. 3rd Int. Conf. Metallic Corrosion*, Vol. 3, 1966, p. 40
58. V. V. Kuznetsov and N. I. Subbotina, *Soviet Electrochemistry*, **1**, 979(1965).

59. C. A. Zapffe and M. E. Haslem, *Trans. AIME*, **145**, 255(1945).
60. F. de Kazincy, *J. Iron Steel Inst.*, **177**, 85 (1954).
61. P. G. Bastein and P. Azou, *Compt. Rend.*, **23**, 69 (1951); *Chem. Abstr.*, **45**, 6138f (1951).
62. N. J. Petch and P. Stables, *Nature*, **169**, 842(1952).
63. N. J. Petch, *Phil. Mag. (Ser. 8)*, **1**, 331 (1956).
64. J. G. Morlet, H. H. Johnson and A. R. Troiano, *J. Iron Steel Inst.*, **189**, 37 (1958).

역자 소개



역자는 현재 성균관 대학교 금속공학과 조교수이다. 1964년 서울대학교 금속공학과를 졸업한 후 1968년 워 대학원 석사과정을 마치고 금속연료 종합연구소(1966~1967), 한국 과학기술연구소(1968~1970)를 거쳐 현직에 이르고 있다. 현재 본 공학회 편집위원이다.