

<응용논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2015.39.12.1297>

ISSN 1226-4873(Print)
2288-5226(Online)

전해액의 Fe 농도에 의한 크롬도금 탈락 연구

박진생*

* 국방기술품질원

Study On Effect of Fe Density on Electrolyte Exfoliation of Chromium Plating Layer

Jin-Saeng Park*

* Defence Agency for Technology and Quality

(Received June 11, 2015 ; Revised October 6, 2015 ; Accepted October 7, 2015)

Key Words: Electrolytic Abrasion(전해연마), Chromium Plating of A Long-Axis Tube(장축튜브 크롬도금), Adhesion Test(밀착성시험), SEM(주사전자현미경)

초록: 장축의 내부 크롬도금은 크롬산 용액에 황산을 촉매로 경질의 후막 도금층을 형성시키는 기술로서 산업용뿐만 아니라 군사적 목적으로도 널리 사용되고 있다. 대구경의 포신내부에 경질크롬도금을 처리하면 강성과 내마모성을 증대시켜 고압의 폭발력에 견딜 수 있다. 탄자의 높은 운동에너지와 탄 폭발로 생긴 고압력에 의해 포신 내부의 크롬도금층이 탈락되는 문제가 있어 도금 공정 전반에 걸친 검토가 이루어졌다. 크롬도금은 탈지, 수세, 전해연마, 에칭, 도금, 수세 및 수소취성제거 등 여러 공정으로 이루어진다. 크롬도금 탈락은 도금의 밀착성과 연관이 있으며, 그 중에 전해연마액의 Fe 농도가 도금 밀착성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 도금부위의 요철상태를 SEM으로 조사하여 도금탈락을 방지할 수 있는 최적의 Fe 농도를 설정하고, 밀착성 시험 등으로 그 효과를 입증하였다.

Abstract: The internal chromium plating of a long-axis tube is widely used in military and industrial application, with the thick hard plating formed using a mixed solution of Chromium acid and catalytic H₂SO₄. A large-caliber gun can endure a high explosive force as a result of the increased stiffness and wear resistance provided by this internal hard chromium surface. The internal chromium layer of a tube is prone to exfoliation caused by the high kinetic energy of the projectile and high pressure of the explosion. Therefore, we reviewed the plating process. Chromium plating comprises many steps, including the removal of Grease, water cleaning, electrolytic abrasion, etching, plating, water cleaning, and hydrogen brittleness removal. The exfoliated chromium plating layer is affected by the adhesion property of the plating. In particular, the Fe concentration of the electrolyte affects the adhesion property. The optimum Fe concentration for effectively suppressing the exfoliation of the plating layer was established by using a scanning electron microscope to determine the surface roughness, and the effectiveness was proved in an adhesion test, etc.

1. 서 론

대구경 포열에 대한 내부 크롬도금 기술은 미국, 이태리, 독일 등 선진국에서는 이미 개발되어 사용되어 왔으나, 국내에서는 민군 용역과제 120mm 전차포에 최초로 적용되어 국내에서도

기존의 강선포에서 내부 크롬도금이 된 활강포 제조기술을 확보하게 되었다.

그러나 초기에 적용된 크롬도금은 최초 사격시험 시 도금탈락으로 인해 규격불일치 사항이 발생하였고, 양산되어 배치된 장비에서도 도금탈락 현상이 발생되어 개선을 추진하게 되었다.

도금 총 면적은 1,243,000mm² 이며 20발 사격 후 탈락면적은 6,300mm² , 깊이 0.1mm로 총 면

† Corresponding Author, parkdu4@dtaq.re.kr

© 2015 The Korean Society of Mechanical Engineers

적의 0.5%수준이고, 마모깊이 또한 0.1mm 정도로 포신 폐기기준인 5mm에는 미치지 않아 당장 사격기능에 문제가 생기지는 않는다. 탈락현상은 Fig. 1과 같다.

일반적인 도금두께는 50 마이크론 이상이나, 탄사격 시 발생하는 매우 큰 마찰력과 추진제에 의해 고압이 발생하는 대구경 포신에는 두께가 127 마이크론 이상으로 국내에서는 처음으로 적용되는 도금기술이다. 도금방법은 도금 용액 속에 존재하는 크롬이온(+전지)을 직류전기를 통해 전해처리하여 음극인 포신에 붙이는 원리를 이용한다. 이때 양극(anode)은 순도 99.96%의 순수 구리에 납 도금하여 제작하고 포신내부에서 틈새가 일정하도록 유지할 때 도금 두께에 대한 편차를 줄일 수 있다. 용액은 온도 50±1℃로 자동 조절하도록 하여 크롬도금 품질을 안정화시키고 전원을 약 6,000~10,000A로 공급하되 전류의 흔들림이 없도록 리플을 최소화하여 고품질의 전기가 공급되도록 정류기를 특별히 개발하여 적용하여야 한다. 포신 상부와 하부에 포신과 동일 재질과 동일 내경치수를 갖는 시편을 설치하여 작업 후 시편을 절취하여 밀착성검사, 경도검사, 다공성검사, 크랙검사 등을 실시한다.

크롬도금 전, 도금 후 공정은 여러 공정으로 이루어져 있으며, 공정순서는 유기용제 탈지, 전해 알카리 탈지, 수세, 치구조립, 전해탈지, 수세,

전해연마, 수세, 에칭, 크롬도금, 수세, 수소취성 제거 순이다. 이중에 전해연마는 크롬도금탈락과 연관성이 많은 크롬도금의 밀착성 향상에 가장 중요한 공정으로 전기에 의해 포강내부를 편측으로 40~60마이크론을 연마한다. 이 때 전해연마액은 최초 건욕액에서 도금공정을 진행하면서 Fe농도가 증가되는 문제가 있으며, 크롬도금 사용횟수가 증가되면 전해연마액을 교체해주어야 한다. 에칭공정은 크롬도금 전에 최종 전처리 공정으로 표면의 이물질 및 도금 공정상 발생하는 유해성분을 제거하는 공정이다. 크롬도금의 두께는 도금시간과 관계가 있으며, 크롬도금 후에는 218℃에서 5시간정도 수소취성 제거 공정을 실시한다.

크롬도금에 대한 품질확인시험은 시편에 의해 밀착성시험, 경도시험, 크랙수 검사, 경계선 검사, 다공성 시험을 실시하며, 최종적으로 실제 3~4발 또는 7발 사격시험을 통해 구간별 박리량을 계산하여 도금탈락여부를 확인하고 탈락량이 기준을 초과하면 재도금 후 재시험을 실시한다. 도금설비는 Fig. 2와 같다.

2. 도금공정 분석

도금공정 전반에 걸쳐 어떠한 요인이 도금 탈락에 영향을 미치는 지를 조사하게 되었다.

자료의 객관성을 확보하기 위해 공정마다 비디

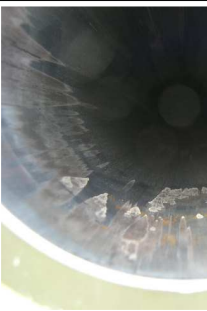

포신번호	A	B
방향(포구 기준)	4시~7시	4시~7시
위치(포구로부터)	포구 끝 ~ 120mm	포구 끝 ~ 210mm
도금탈락 면적(mm ²)	1,500 mm ²	6,300 mm ²
도금탈락 사진		

Fig. 1 Falling off of chromium plating Layer

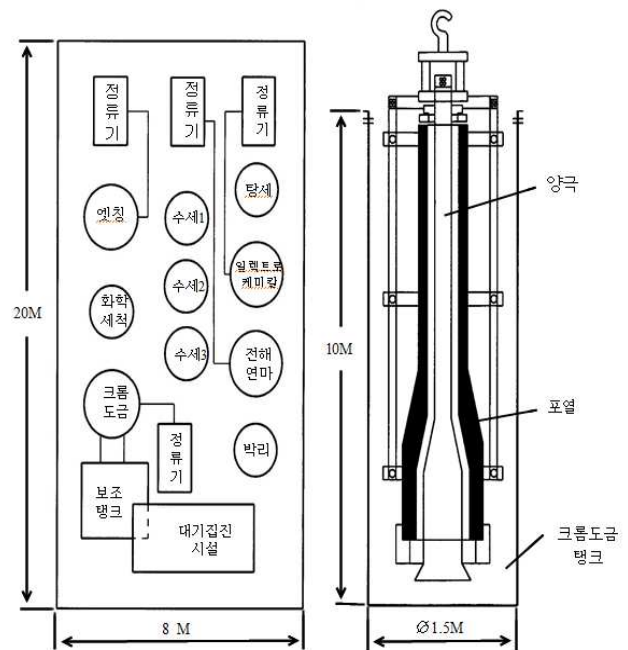


Fig. 2 Equipment of chromium plating

Table 1 Validation of process video and work recording sheet

공정 내용	탈락량 많은 포열	탈락량 적은 포열
알칼리탈지 (20~30분)	25분	25분
마스킹 및 치구조립	적합	적합
침적탈지 (20~30분)	25분	25분
전해탈지 (1050±20A/2분)	1050A/2분	1050A/2분
수세 1	적합	적합
수세 2 (전해연마조)	적합	적합
대기(3분)	적합	적합
전해연마1차 (-3100±20A)	-3100A/33분	-3107A/33분
화학연마 5에서 30분으로 변경)	15분	30분
전해연마2차 (-3100±20A)	-3100A/28분	-3100A/25분
수세 1	적합	적합
마스킹 제거	적합	적합
수세 2	적합	적합
에칭 (4000±20A/30~35초)	4000A/30초	4014A/30초
스트라이크도금 (6000±20A/30~60초)	6000A/30초	기록 없음
도금(4000±20A)	4000A/14시간	4000A/14시간
수소취성제거 온도/시간	218℃/5시간	218℃/5시간

오로 촬영하여 작업기록서와 대조하였으며, 탈락량이 많은 포열과 탈락이 적은 포열과 비교한 결과 특이사항이 발견되지 않았다. Table1은 공정 비디오 및 작업기록서 확인내용이다.

다만, 화학연마 시간 변경과 스트라이크도금 추가는 적용 후 도금 밀착성이 나빠 종전의 방법으로 환원하였고, 도금 탈락현상은 공정변경과 관계없이 간헐적으로 발생하여 탈락 원인을 재검토하게 되었다.

도금 탈락에 전처리 공정이 영향이 없는 지를 확인하기 위하여, 전처리 후 물 퍼짐시험(Water Break Test) 방법을 추가하고, 전해탈지 및 전해연마 수세 후 액 흐름 상태를 리트머스 종이를 사용하여 10회 확인한 결과 탈지액은 푸른색, 전해연마액은 붉은색, 수세는 색상 변화가 없어 전처리 공정에서의 수세상태는 양호하다는 결과를 얻었다.

Fig. 3과 Fig. 4는 전해탈지와 전해연마 처리공정과 리트머스 시험결과를 나타낸다.

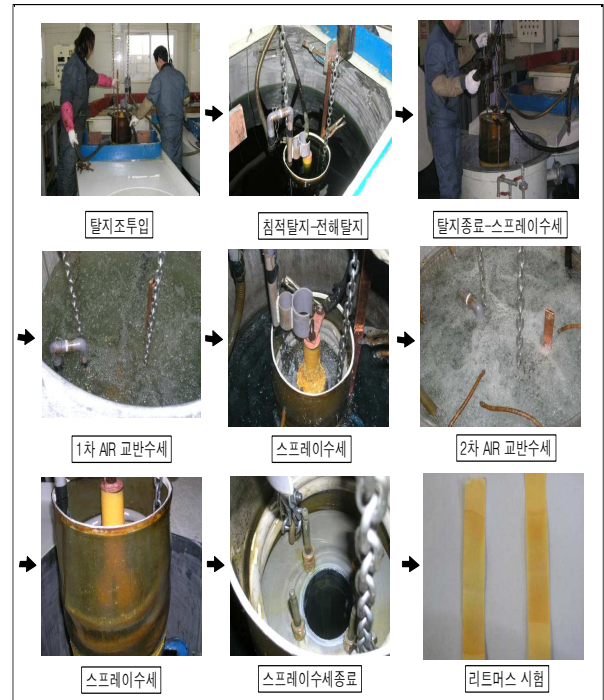


Fig. 3 Process of electrolytic removing grease

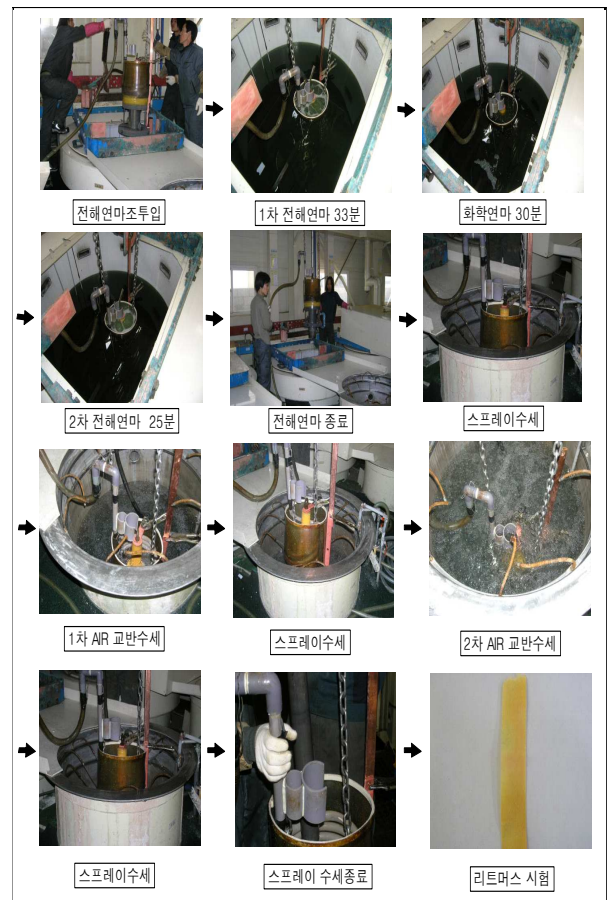


Fig. 4 Process of electrolytic abrasion

3. 전해연마액의 도금탈락 영향 분석

도금공정 전반에 걸쳐 어떠한 요인이 도금 탈락에 영향을 미치는지를 조사한 결과 특이점을 찾지 못하여 전해연마액이 도금탈락과 상관관계가 있는지를 분석하였다.

우선 전해연마량, 전해연마액의 Fe농도와 사격 시험결과를 비교한 결과, 전해연마량은 보증사격 후 크롬도금 탈락량과 무관하게 나타났고 전해연마액의 Fe농도의 경우 전해연마액 교체에 따라 교체 초기에 대략 4로트 분량에 대해서 도금탈락 현상이 많은 것으로 나타났다. 이는 초기 건욕액의 Fe농도가 낮으므로 전류 도금성이 떨어지고, 도금 밀착성에도 영향을 미치는 것으로 판단되어 전해연마액의 Fe농도와 도금탈락 상관관계를 조사하게 되었다.

전해연마 기준사용액과 새로 적용된 건욕액의 전해연마량, 안정화시간, 요철의 크기, 표면상태에 대한 시험을 실시하게 되었다. 시험은 재질 3종(스테인리스 강, 4130 강, 포열 시편)별로 각 2개씩 시험을 실시했다.

시험번호는 스테인리스 강 시편(2-1, 2-2), 4130 강 시편(2-3, 2-4), 포열 시편(3-1, 3-2)으로 하고, 시험조건으로 건욕액은 황산, 인산비를 1:1로 시험한 결과 Table 2와 같다.

Table 2 Test result of electrolytic abrasion

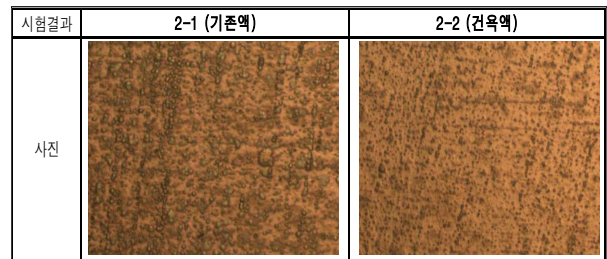
방법	용액	시험번호	치수 결과(mm)			전류 안정화 시간	
			전	후	차이	1차 연마	2차 연마
			전해연마 (33분) 화학연마 (30분) 전해연마 (25분)	기준액	2-1	1.029	0.987
1.029	0.988	0.041					
2-3	1.032	0.991			0.041	5초	5초
	1.032	0.992			0.040		
건욕액	2-2	1.029		0.990	0.039	4분	4분
		1.029		0.991	0.038		
	2-4	1.033	0.996	0.037	4분	4분	
		1.033	0.995	0.038			

시험결과 기준액과 건욕액의 전해연마량을 비교한 결과, 기준액의 연마량이 더 많은 것으로 나타나며, 전류 안정화시간은 기준액에서는 크게 차이가 없이 전류 투입 시 바로 안정화 되지만, 건욕액에서는 전해질(금속이온)이 부족하여 전류가 상승하는데 시간이 소요되었다. 시편표면 상태를 비교해보면 기준액이 신규 건욕액에 비해 좀 더 거칠며, 엠보싱이 크게 나오는 것을 알 수 있는데, 이것이 도금 밀착성 향상에 영향을 끼친다고 판단되며 표면상태에 대한 광학현미경(200배) 사진은 아래 Fig. 5와 같다.

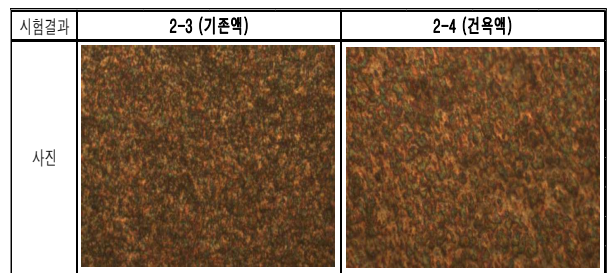
다음으로는 4130 강 시편에 대해 전해연마액의 조성을 달리하여 액 농도별 전해연마량, 요철의 크기, 안정화 시간을 비교한 결과 전해연마량과 전류 안정화시간은 Table 3과 같다.

요철의 크기는 각각 시편의 경계를 1,000배 비

- 스테인리스 강 (시험 NO : 2-1, 2-2)



- 4130 강 (시험 NO : 2-3, 2-4)



- 포열 (시험 NO : 3-1, 3-2)

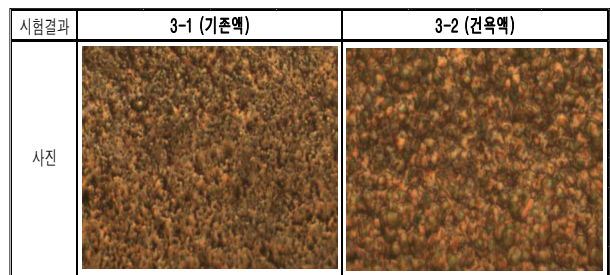


Fig. 5 Photograph of 200 magnification microscope

Table 3 Test result of electrolytic abrasion volume and stabilization time

방법	용액	시편 번호	전해연마량(mm)			전류 안정 시간
			전	후	차이	
전해 연마 (33분) 화학 연마 (30분) 전해 연마 (25분)	기존액 100	1	1.032	0.990	0.042	5초
	기존액 80 : 건욕액 20	2	1.030	0.990	0.040	55초
	기존액 60 : 건욕액 40	3	1.033	0.993	0.040	1분 35초
	기존액 50 : 건욕액 50	4	1.031	0.990	0.041	2분
	기존액 40 : 건욕액 60	5	1.033	0.995	0.038	2분 15초
	기존액 20 : 건욕액 80	6	1.032	0.993	0.039	3분 5초
	건욕액 100	7	1.032	0.995	0.037	3분 55초

율로 주사현미경(SEM) 촬영하여 Fig. 6와 같이 비교한 결과, 시편1의 경우 최소요철부위에서는 시편길이 173.87 μm 대비 요철부위길이가 182.27 μm 으로 길이비가 1.05이고, 최대요철부위에서는 요철부위길이가 195.86 μm 으로 길이비가 1.13이므로 평균길이비가 1.09로 다른 시편에 비해 제일 길다.

시험결과 초기 건욕액에 비해 현 기존액의 전해 연마량, 요철의 길이, 안정화 시간이 더 좋은 것으로 나타나며 희석량이 60% 이상일 때 기존액과 유사하게 나타났다. 따라서 전해연마에 의해 기존액에 생성된 부산물 성분 함량이 많을수록 전류 전도성이 우수하며 요철의 길이가 증가되는 것으로 나타났다.

이러한 결과로 건욕액에 비해 기존 전해연마액의 어떤 성분이 전도성과 요철의 길이에 가장 크게 관련되는 지를 조사하게 되었다.

전해연마 기본개념은 양극과 음극을 설치하고 황산전해액 내에서 전류를 가하면 양극에서 미량의 산소가 발생하며 금속의 용해가 이루어지고 음극에서는 용해작용 없이 다량의 수소가스가 발생하게 된다. 즉 실제 제품인 포열이 양극이 되고, 납이 음극이 된다. 전해되는 도금조에 전류를 통하게 되면 양극에서 용해한 금속이온은 양극 부근에 모여 일정한 양의 금속이온이 축적되면

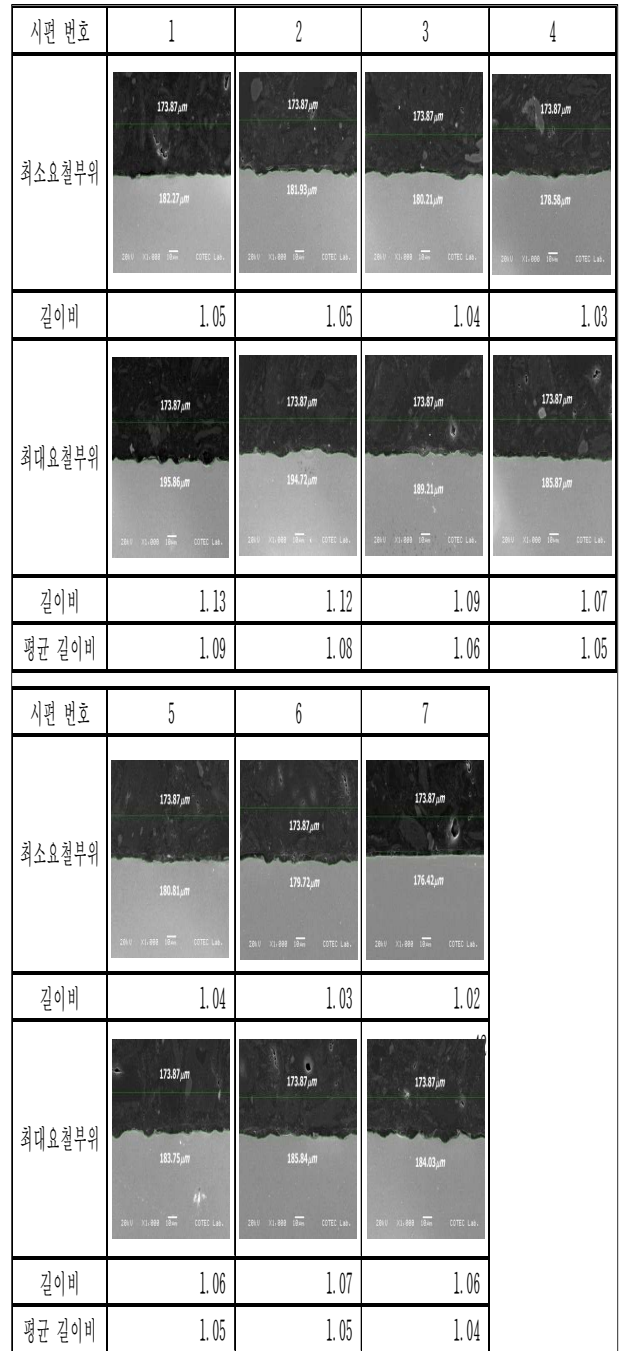


Fig. 6 Photograph of electrolytic abrasion by SEM

양극층을 형성하고 양극층의 금속이온 농도의 대소에 따라 저전류 부분은 고전류 부분에 비해 이온의 이동이나 확산이 적어 금속이온의 농도가 커지며 농도에 비례하여 농도분극이 생기게 된다. 이러한 농도분극으로 이온 농도가 적은 돌출부에 전류가 집중되고, 가공중에 발생하는 점성, 비중, 절연성이 높은 산화막이 제품 표면의 미세한 홈을 덮어 그 부분의 용해를 방해하고 전류밀

도가 집중되는 돌출부의 선택적 용해에 의해 연마가 이루어진다.

또한 산화층 내의 금속이온이 주위의 전해액중의 이온농도보다 낮아 농도차에 의한 삼투현상으로 금속이온이 전해액으로 이동하게 되며 산화층 내에서도 전해액과 접하는 바깥층의 이온이동이 활발하게 일어나 양극인 포열의 돌출부위를 덮고 있는 절연성 산화막 두께를 줄여 돌출부위를 전해액 중에 서서히 드러나게 함으로써 그 부분의 선택적 용해를 촉진시킨다. 즉 전해액의 이온농도와 산화층 내 이온농도의 차이가 클수록 금속이온의 이동이 활발하게 되므로 전해연마가 이루어지는 화학적 메카니즘에서는 Table 3와 같이 전해액의 금속이온 농도와 금속용해 속도가 비례하여 기존액일수록 전해연마량이 많다는 것을 알 수 있으며, 마찬가지로 전류 안정화 시간이 줄어들어 금속이온 농도와 전도성 역시 비례하는 것을 알 수 있다.


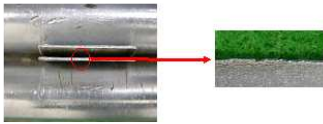
포열의 비중은 7.894이고 그 중에 Fe 비중이 7.477로 포열을 구성하는 성분 중에 대부분이 Fe가 차지하고 있으므로 기존 전해연마액에 생성된 성분 중에 Fe농도가 증가할수록 전도성과 금속용해가 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 공정개선과 작업표준화를 위해 전해연마액의 최소 Fe농도를 설정하는 것이 필요하며, 포열 36개 정도를 생산한 전해연마액에서 도금탈락량이 최소화된다는 것을 시험 및 사격시험결과를 통해 알 수가 있었다.

이를 근거로 차기 건욕액으로 교체 시에는 건욕액과 기존 전해연마액을 혼합하여 사용하고, 혼합할 때 전해연마액의 최소 연마물은 1,400 mg/L이고, 전해연마액의 Fe농도는 최소 1,300 mg/L이상으로 표준화하였다.

이러한 결론이 타당한 지에 대한 1차적인 비교 시험으로 Table 4와 같이 밀착성 시험방법을 종전의 1mm 굽힘시험에서 3mm 굽힘시험으로 변경하여 밀착성 개선효과를 확인하였으나, 시편 두께의 변경만으로는 밀착성에 대한 검출력을 향상시킬 수가 없어 굽힘시험 후 시편을 파단하는 악조건 시험으로 경계면의 도금 탈락상태 확인 및 밀착성에 대한 검증을 하였다.

공장내 시험이후 최소 Fe농도를 만족하는 전해연마액으로 생산된 포열 1개 당 4발의 실 사격시험으로 도금탈락량을 조사한 결과, 최소 Fe농도

Table 4 Comparison between bending test and bending & fracture test specimen

구분	시험 장면	개선 효과
개선전 (굽힘 시험)		파단 시험 추가하여 도금 경계면의 도금 탈락 상태 확인으로 검출력 향상
개선후 (굽힘 후 파단 시험)		

표준화 이후에 생산된 후속 K1A1 전차포와 최근 개발된 K2 전차포의 도금 탈락량이 전량 규격치 내 기준을 만족하였다.

4. 결 론

전차포신을 강선포에서 활강포로 채택하면서 국내 최초로 포열내부에 크롬도금을 적용하였으며, 최초 민·군겸용 개발과제로 개발이 되었으나, 양산 초기 보증사격 후 포구 끝단부에 크롬도금 탈락으로 규격 불일치품이 다발하여 공정개선을 추진하게 되었다.

개선을 위해 어떤 공정이 도금 밀착성에 영향을 미치는 지를 살펴본 결과, 전해연마 공정의 연마 표면과 입자의 크기가 도금 밀착성에 연관이 있는 것으로 파악되었고, 전해연마액의 Fe농도가 높을수록 전해연마면의 표면상태가 거칠고 입자의 크기가 작게 형성되어 도금 표면 면적이 커져 도금 밀착성이 증대된다고 나타났다.

공정개선과 작업표준화를 위해 전해연마액의 최소 Fe농도를 설정한 결과, 차기 건욕액으로 교체 시에는 건욕액과 기존 전해연마액을 혼합하여 사용하고, 혼합할 때 전해연마액의 최소 연마물은 1,400 mg/L으로, 전해연마액의 Fe농도는 최소 1,300 mg/L이상으로 표준화하였다.

이번 연구를 통해 전해연마 시 신규 건욕액보다 연마물이 포함되어 Fe농도가 높은 기존 전해연마액이 전류 안정화시간이 5초 ~ 1분35초 정도로 짧았으며, 전해연마 표면의 평균 요철의 비가 1.09 ~ 1.06배로 신규 건욕액 보다 길어 도금 밀착성이 증가된다는 것을 굽힘 파단시험이나 실 사격시험으로

알 수가 있었으며 최소 Fe농도를 설정하여 작업 표준화 함으로써 이후 도금공정에서는 도금탈락으로 인한 결함을 예방할 수가 있었다.

참고문헌
(References)

- (1) Park, J. K., 2014, "Corrosion Protection and Surface Treatment," Sejin Publisher(Seoul, Korea), pp. 69~74.
- (2) A Society of Corrosion Protection, 2005, "A Handbook of Current Metal Corrosion Protection," A Study Company of Electric Generation(Seoul, Korea), pp. 424~446.
- (3) Lee, H. Y., 2013, "The Engineering of Metal Corrosion," Yeon Keung Culture Publisher(Seoul, Korea), pp. 38~57.