

베릴륨동의 세정법 Cleaning Beryllium Copper

TECHNICAL SERVICE DEPT.
BRUSH WELLMAN INC.

1. 개 요

베릴륨동의 도금, 납땜등을 위하여는 표면을 깨끗이 할 필요가 있으며 이것이 베릴륨동의 세정작업이다. 베릴륨동의 세정은 1단계 : 기름기등 표면오염물의 제거, 2단계 : 산화피막(BeO)의 제거로 나뉘어 시행된다.

1단계 작업은 일반 동계합금에서와 마찬가지로 알카리 세척제로 제거하면 되기 때문에, 여기서는 주로 2단계 작업에 대하여 설명한다.

2. 산화피막의 생성

베릴륨동을 열처리하면 표면에 산화막이 생긴다. 이 산화막은 산화베릴륨(BeO)과 기타 동산화물로 조성된다. 이 산화막의 성분구성 및 두께는 열처리 온도와 노내 분위기 가스에 따라 달라진다. 베릴륨은 산소와 친화력이 강한 반면, 산화베릴륨은 수소에 의하여 환원이 되지 않으므로 열처리 분위기를 가스를 어떤것을 쓰더라도 산화베릴륨이 막이 전혀 안생기게 할 수는 없다. 산화물이 얼마나 많고 어떤 종류이며, 그 세정이 얼마나 쉬운가는 열처리 조건과 공정에 따라 달라진다. 오일 및 오염물질이 없는 깨끗한 표면을 열처리함으로써 열처리 후 세정 작업을 간단히 할 수 있으며 어떤 경우에도 표준 열처리 작업으로 실행하여야 한다.

산화막의 조성과 두께는, 또한, 베릴륨 함량에도 관계되는데 대표적으로 Alloy 25(C17200)를 보면 열처리시 생성되는 BeO막의 두께는 정상 질소분위에 있어(수소의 유무 관계없음) 온도의 영향을 받는다. 371℃ 이상에서는 최외각층에 주로 BeO로 조성된 막이 생기고, 이보다 낮은 온도에서는 (315℃ 또는 260℃ 등) 바깥층에 BeO와 동산화물의 합성물로 된 스케일이 생성된다. 이 스케일 중 BeO 함량은 315℃에서 30%, 260℃에서 20% 정도이다. BeO는 산(酸)에 잘 녹지 않으므로, 이러한 실험치를 알아두면 베릴륨동의 세정에 편리하다. 온도가 내려가면, 산화물의 두께가 얇아질 뿐만 아니라, 산세(酸洗 Pickling)시에 잘 녹는다.

한국총대리점

(주) 도 일 코 리 아

BRUSHWELLMAN
ENGINEERED MATERIALS

산화막의 두께와 조성은 열처리 시간과 불활성가스 분위기에도 영향을 받는다.

대표적인 열처리조건(315℃에서 2시간, 불활성 가스 분위기) 하에서 생성되는 막의 두께는 Alloy 25(C17200)의 경우 약 300Å(옹스트룡)이다. 용체화소둔 조건(787℃)에서는 1000~1200Å(옹스트룡)까지 된다.

3. 산화피막의 제거

산화피막은 스탬핑, 도금, 납땜, 경납땜(Brazing) 및 용접 작업전에 제거하여야 한다. 스탬핑(Stamping) 작업에 있어서도 미리 이 산화 피막을 제거함으로써, 스탬핑 다이의 수명을 증대시킬 수 있다. 제거하기 가장 어려운 것은 용체화 소둔시에 생성되는 것과 같이 대부분 BeO로 조성된 두꺼운 산화막이다. 그러나, 대개의 용체화소둔 작업은 필요한 설비와 기술을 갖춘 베릴륨동 생산 전문 업체에서 수행되어, 산화물이 없는 상태의 판재로 부품업체에 공급되므로 일반 고객이 용체화 소둔 작업을 할 일은 거의 없다. 여하튼, 이러한 막을 제거하려면 산에 녹을 수 있도록 뜨거운 가성(苛性 Caustic)용액으로 사전 처리를 하여야 한다.

일반 고객의 경우에는, 스탬핑 작업을 하고 난후에 열처리를 하는 것이 보통이다. 따라서 이들 열처리된 부품들은 다음 공정에 투입되기 전에 세정작업을 거치지 않으면 안된다. 이들의 세정 용액으로 여러가지의 산용액들이 있으나 그중 가장 좋은것으로 알려진 것은 황산/과산화수소 용액(20% H₂SO₄, 3% H₂O₂: 52℃) 과 인산/질산/초산 용액(PNA : 38% H₃PO₄, 2% HNO₃, 60% 초산 : 71℃)이다. 질산만으로도 BeO를 제거 할 수 있으나 이때에는 50~60%의 NaOH용액(129℃)으로 미리 사전 처리를 한 뒤이어야 한다.

베릴륨동의 산세를 위한 이들 각종 산용액은 각각 특성이 있다. 이에 대하여 다음 각절에서 설명하고자 하는바, 그 전에 납(Pb)성분을 갖는 동합금(예를 들면 Alloy M25, C17300 같은 것)에 대하여 한가지 주의 를 두고자 한다. 즉, 납성분이 있을때에는 황산계보다는 질산이나 PNA를 써야 한다는 점이다. 이는 황산 납의 불용성 때문이다. 납이 있는 것은 도금전 세정액으로서 불소붕산(Fluoboric Acid, 10~25% : 상온)이 쓰이기도 하는데 이를 쓸때에는 알칼리성 세정액으로 후처리를 하여야 한다.

일반 동계합금의 도금시 금속접착을 좋게 하기 위한 추가적인 방법으로 시안동(Cyanide Copper) 스트라이크(Strike)처리를 하는것이 있다. 이것은 납성분을 갖는 합금에는 필수적이다. 시안 스트라이크(Cyanide Strike)는 하나의 세정 겸 활성화법이라 할 수 있다. 그런데 베릴륨동의 경우에는 시안용액에 너무 많이 노출될 경우 시안화합물에 의해 표면이 손상되어 금속접착이 어려워질 수 있다. 따라서 베릴륨동의 경우에는 도금전 준비로서의 시안용액 처리 또는 시안 스트라이크는 생략하는 것이 좋겠다.

4. 황산/과산화수소 용액

이 용액은 취급하기가 용이하고 폐액처리가 쉬운 이점이 있다. 이것은 베릴륨동에 대한 산세 작용이 온화 하여 유독성 가스의 발생이 없다. (단, 배기에는 약간의 황산 증기가 포함될 수 있음). 이 세정 용액은 일명 "Bright Dip"이라고도 불리며, 세정후 밝으면서 반사광이 없는 표면을 만들어 준다(Bright and Matt). 세척시에는 찬물로 헹궈야 한다. 반응속도는 과산화수소용액의 양과 온도에 따라 달라진다. 황산의 양은 용 적비율로 10~20%이며 반응속도에 크게 영향을 주지 않는다. 용해되어 나온 구리성분은 용액을 15℃ 정도

로 냉각시켜서 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 결정이 생성되도록 하여 제거한다. 산용액은 계속 사용 가능하다. 단, 산용액에 황산동이 너무 많이 용해되어 있으면 세정작업에 지장을 주므로 세정액내의 구리 이온농도를 관리할 필요가 있다. 과산화수소는 잘 안정되어 있도록 하여야 한다. 과산화수소의 불안정은 용액의 산화능력을 저하시키기 때문이다.

용액안정제를 같이 섞어서 만든 황산/과산화수소 용액 제조회사로서 다음 두 회사가 있다: Ohio주 Youngstown 시 소재 Elecro Chemicals사(Dart Industries사의 자회사) 및 New York주 Homer시 소재 R.H. Miller사(Pennwalt Corp사의 자회사).

5. 질산용액

질산계는 다소 값이 싸고 반응속도의 범위가 아주 크고, 처리후 표면이 밝고 반짝인다(Not Matted) 이 용액의 단점은 유독성 가스가 나오고, 반응속도의 제어가 어렵고, 폐액처리가 어려운 점이다. 가스발생은 용액 개런당 1~2온스의 요소(Urea)를 첨가하여 조정할 수 있으나 관리가 복잡해진다. 반응속도는 산, 요소, 구리 이온의 농도와 온도에 따라 달라진다. 요소가 첨가되면, 발열반응이 심해져 온도 제어가 더 어려워진다. 또 요소를 너무 많이 넣으면, 가스의 방출이 더 활발해져서 거품까지 생기게하여 작업을 어렵게 만들수 있다. 요소는 용액내에서는 쉽게 분석이 안되나 이것은 용해 구리 1파운드에 대하여 0.5파운드까지 사용하면 문제가 없고 개런당 1온스 이하가 되면 갈색의 NO_2 가스가 나타난다. 요소를 쓰지 않으면서, 질산용액을 쓰는 공장도 많이 있는데, 이때에는 가스제거 장치를 잘 할 필요가 있다. 구리는 질산에 잘 녹으며 리터당 150g의 농도에서 산세가 잘된다. 행굴때는 찬물로 하여야 한다. 오염발생을 최소화 하기위하여는 차가운 희석산 용액으로 행군 후에 최종 행굴을 하는것이 좋다. 희석산으로는 1~3%의 HNO_3 가 쓰인다.

6. 인산/질산/초산(PNA)계 용액

PNA도 "Bright Dip"의 별명을 갖는 것으로 세정후 표면이 반짝거리고 앞에 언급된 에칭재보다 표면이 매끄럽다(Ra값이 작음). 더운물로 행구면 찬물로 행굴때보다 더 보기좋은 표면이 된다. 세가지 산의 농도는 여러가지로 할 수 있으나 질산을 적게 쓰면 반응의 제어가 보다 용이하다. 베릴륨동의 세정액으로서는 71°C에서 38% H_3PO_4 , 2% HNO_3 , 60%초산용액이 이상적이나, 인산염 이온이 쓰이므로 대량으로 쓸때에는 구리이온과 더불어 폐액처리가 문제될 수 있다.

어느 산세 작업 또는 세정처리에 있어서나 금속 표면이 사전에 깨끗하면 세정후 표면도 균일하게 된다. 즉, 산세전에 금속표면의 기름, 유지, 탄화물질, 기타 오염물은 모두 깨끗이 제거되어야 한다. 이것은 알칼리성 세척제를 사용함으로써 잘 제거할 수 있다. 즉, 서두에서 언급된 1단계 세정 작업을 의미한다.

만일 세정후 곧 도금을 하거나 납땜 작업을 할것이 아니면, 보관중에 변색되지 않도록 하여야 한다. 동합금에 벤조트리아졸(BTA)을 사용함으로써 이를 막을 수 있다. BTA막은 세척제로 쉽게 제거되며 148°C까지의 온도에서도 장기간 보호막의 역할을 한다. Brush Wellman사의 Strip, Wire, Rod제품은 이와 같이 BeO막을 제거한 후 BTA처리를 한 상태에서 공급되고 있다.

7. 결론

베릴륨동은 쉽게 도금, 납땀, 경납땀, 용접될 수 있는 재료이다. 다만 다른 동계 합금과 다른것은 열처리후에 생기는 산화막의 제거 작업이 필요한 점이다. 이것은 알카리 세척제로 음극에 걸거나 또는 적셔서(Cathodic or Soak) 기름기등 오염물을 세척한 후 앞에 설명된 바와 같이 산용액으로 산세처리함으로써 수행될 수 있다.

한국총대리점 (주)도일코리아

서울 강남구 논현동 127-1 국제빌딩 303호

전화: (02) 514-3501~3

팩스: (02) 514-3504

BRUSHWELLMAN

ENGINEERED MATERIALS