

3가크롬 도금에서 착화제 및 유기첨가제의 영향 연구 Investigation on the Effect of Complexing Agents and Organic Additives in Trivalent Chromium Electroplating

김동수*, 이주열, 김만, 권식철
한국기계연구원 부설 재료연구소, 표면기술연구부

초 록 : 3가크롬 도금액은 크롬원 (황화물계 또는 염화물계), 착화제, 완충제, 전도보조제, 산화방지제, 유기첨가제 등으로 구성되어 있으며, 특히 착화제와 유기첨가제가 용액의 안정성 및 균일전착성에 미치는 영향이 크다고 보고되고 있다. 본 연구에서는 카르복시기의 작용기를 갖는 유기산을 착화제로 사용하고, 다양한 유/무기 첨가제의 조합 및 첨가량을 조절하여 크롬의 전착특성을 고찰하였다.

1. 서 론

6가 크롬(Cr^{6+})은 암발생 물질로 분류되어 RoHS 규정에 의거 사용이 금지되면서 이의 대체기술로서 이온질화(ion-nitriding), 용사도금(plasma spraying), 이온도금(ion plating) 등의 사용이 대두되어 왔으나, 기존 6가크롬 전기 도금법에 비해 5-10배의 고가라는 문제와 장대중후 제품에의 적용에 한계를 보이고 있다. 이러한 관점에서 기존도금에 비하여 성능면에서 뒤지지 않고 환경적으로나 경제적인 면에서도 대등이상의 새로운 비독성 전해액으로의 도금공정의 연구개발이 요구된다. 이러한 조건을 충분히 만족시키면서 유해한 6가크롬을 대체하기 위한 방법으로 3가 크롬을 사용한 도금법이 널리 각광받고 있다. 3가 크롬을 이용한 도금방법은 도금 시 작업 안전성이 높으며 Mist의 발생이 없고 또한 폐수처리가 용이한 장점을 지니고 있어 환경 친화적인 도금방법이라 할 수 있다. 하지만, 3가크롬도금은 복잡한 기계 부품이나 전자 제품에 전기 도금을 할 경우 국부적으로 전류 밀도 분포 차이가 매우 큰 취약점을 갖고 있어, 균일한 도금층을 얻기 위해서는 3가크롬 도금 액의 조성 및 도금공정 최적화 연구가 필요하다.

2. 본 론

2.1. 착화제에 따른 도금특성

실험에 사용한 도금액은 1M $Cr_2(SO_4)_3$, 1M KCl, 1M NH_4Cl , 1M H_3BO_3 , 5 g/L 무기 산화억제제, 및 2g/L 첨가제로 구성되었으며, 착화제로서 1M $HCOOH$ 와 1M $(COOH)_2$ 를 각각 사용하여 Hull Cell test로 비교하였다. 인가전류는 5A로 설정하고 도금액의 온도는 30°C, pH 2.5의 실험 조건에서 착화제의 변화에 따른 전착특성을 검토하였다. 실험에 사용된 양극 물질은 불용성 Ir/Ta이며, 음극으로 사용된 brass 시편은 알칼리 탈지 과정과 10% HCl용액 내에서의 산세 과정을 거친 후 전기 도금에 적용되었다. 일반적으로 3가크롬 이온은 수용액 중에서 CrO_4^{2-} 반응을 통하여 안정한 고분자를 형성하기 때문에 착화제를 사용하지 않을 경우 용액이 불안정하게 되는 경향이 있다.^{1,2)} 따라서, 착화제의 사용은 필수적인 요건이며, 착화제와 3가크롬이온 간의 안정한 결합을 형성시키기 위해 모든 용액은 24시간 동안 방치 후 실험을 진행하였다.

음극 시편 상의 도금 형상을 비교하기 위하여 시험편에 5A의 정전류를 10분 동안 인가하였다. Hull cell 음극 시편 상의 전류 밀도 분포는 $C. D. (Current density) = I(5.10^{-5} \cdot 2.4 \log L)$ 식에 의하여 계산되었고, Hull cell 시험 후 각 도금 시험편의 겉보기 도금 상태는 DIN 50957규격

에 따라 평가되었다.

Fig. 1은 formic acid와 oxalic acid를 사용하여 Hull cell시험을 수행한 후의 표면사진을 나타낸 것이다. Oxalic acid를 사용한 도금액에서 광택 구간은 넓어지고 무도금 구간은 좁아지는 경향을 나타내었으며, 광택 도금 구간은 80% 이상으로 최적의 도금 겉보기 상태를 나타내었다.

이는 같은 작용기를 가지고 있는 착화제일지라도 그 해리도와 분자구조 및 착화력에 따라서 도금특성이 달라지는 것을 암시하여 주는데, 착화력이 우수한 oxalic acid에서 더욱 광범위한 전류밀도 범위에서 도금이 가능하고, 반면 도금두께에 있어서는 해리도가 크고 분자량이 작은 formic acid에서 월등히 우수함을 알 수 있다.



(a) formic acid



(b) Oxalic acid

Fig. 1. Results of Hull cell test with a change of complexing agents: (a) formic acid, (b) oxalic acid

2.2. 첨가제에 따른 도금특성 비교

3가크롬 도금에는 여러 가지 첨가제들이 활용되는데, 그 중에서 유기계 첨가제가 균일전착성에 미치는 영향이 큰 것으로 보고되고 있다. 유기계 첨가제는 주로 계면활성을 높이는 작용을 하는 첨가제로서 다양한 형태의 화합물들이 존재하기 때문에 적절한 첨가제를 선정하기가 매우 어렵다. 본 연구에서는 -alcohol계열, -sulfonate계열, -ether계열의 첨가제를 각각 선정하여 비교, 검토하여 보았다.

착화제로 oxalic acid를 사용할 경우에 OH그룹을 갖는 고분자 첨가제가 넓은 전류밀도 범위에서 도금이 가능하였으며, 도금 겉보기 상태, 즉 광택도 면에 있어서도 가장 우수한 결과를 보여주었다. Fig. 2에 Hull Cell 실험을 통해 얻어진 시험편들의 표면상태를 나타내었다.

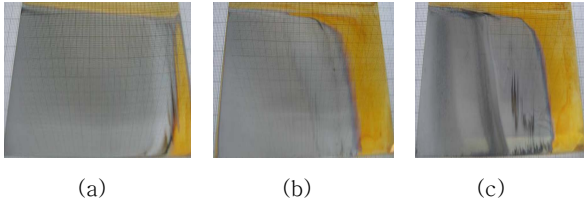


Fig. 2. Results of Hull cell test with a change of organic additives: (a) -alcohol계열, (b) -sulfonate계열, (c) -ether계열

2.3. 전류밀도에 따른 도금두께 산정

전류 밀도 분포에 따른 도금두께는 Hull Cell 용 Fe 시편에 5A에서 10분 동안 전착한 후, 전류밀도를 표시하고 XRF를 이용하여 측정하였다 (Fig. 3). 고전류 밀도 구간에서는 Oxalic acid를 사용한 도금욕이 Oxalic acid를 사용한 경우보다 도금두께가 높은 값을 나타내었으나, 저전류 밀도 구간에서 Formic acid의 경우는 전류밀도 5.0A/dm²이하에서는 도금이 되지 않은 반면 Oxalic acid는 1.0A/dm²까지 도금층이 형성되었음을 알 수 있었다.

상용품과 비교하여 전류밀도에 대한 covering power는 우수하지만, 두께편차가 매우 커서 이에 대한 보완이 필요하다.

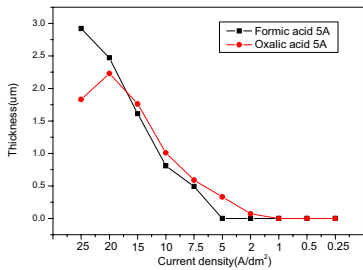


Fig. 3. Thickness of Cr deposit with current density

2.4. 미세조직 관찰

도금욕을 1M Cr₂(SO₄)₃, 1M (COOH)₂, 1M KCl, 1M NH₄Cl, 1M H₃BO₃, 5 g/L 무기 산화억제제 및 2g/L 첨가제로 최적화하여 전류밀도 20A/dm², 온도 30°C, pH 2.5의 공정조건에서 1시간 단위로 도금을 계속 수행하면서 도금층 표면 형상을 SEM을 이용하여 조사하였다 (Fig. 4). 도금층의 nodule은 도금시간보다 도금두께에 따라서 비례하여 커지는 경향을 나타내었고, 크랙은 지속적으로 존재하는 전형적인 크롬도금층의 형상을 나타내었다. 그리고, 일정시간동안 사용한 후에는 용액의 화학적인 평형상태가 변하여 도금이 전혀 되지 않는 임계점에 도달하였다. 이 결과를 토대로 도금이 진행됨에 따라 부족한 조성성분의 결정, 보급 및 용액의 수명을 예측할 수 있고, 액관리를 위한 표준화 작업을 진행할 수 있으리라 판단된다.

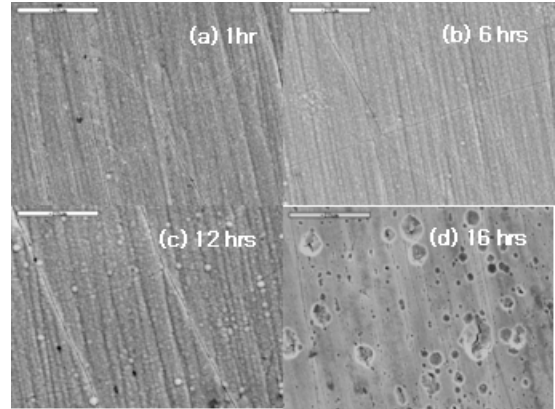


Fig. 4. Surface morphology of Cr deposit by trivalent chromium electroplating

3. 결 론

1. Hull cell test 결과, 3가크롬 전기도금에서 크롬의 착화제로서 Oxalic acid를 사용한 경우에 광택 도금 구간이 80% 이상으로 최적의 도금 결보기 상태를 나타내었다.

2. Oxalic acid를 사용한 도금욕에서 계면활성을 높이는 유기첨가제로는 -OH의 관능기를 갖는 화합물이 넓은 전류밀도 범위에서 도금층이 형성되는 특성을 나타내었다.

3. 도금두께는 고전류밀도 부위에서 Formic acid를 사용한 경우에서 높게 나타났으나, Oxalic acid 도금욕에서는 1.0A/dm²까지 도금층이 형성되었음을 알 수 있었다.

4. 본 연구를 통해 자체적으로 합성한 3가크롬 도금욕을 활용하여 얻은 도금층은 전형적인 크롬도금층의 특징을 나타내었으며, 최적화된 도금공정에서 연속도금을 수행한 결과를 바탕으로 도금액의 관리기준을 정할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사 의 글

본 연구는 국제 IMS프로그램 연구개발사업의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. V. Mandich, "Chemistry & Theory of chromium Deposition : part 1 Chemistry", Plating & Surface Finishing, May, 1997
2. V. Mandich, "Chemistry & Theory of chromium Deposition : part 2 Theory of deposition", Plating & Surface Finishing, June, 1997
3. J.J.Rha, "Enhancement Tribological Properties of Trivalent Chromium Electrodeposits With MoS₂ Burnishing", IUMRS, September, 2006