

### 3가크롬도금층의 전착 특성 연구 Investigation on the Electrodeposition of Trivalent Chromium Layers

이주열<sup>1\*</sup>, 이종재<sup>2</sup>, 김만<sup>1</sup>, 권식철<sup>1</sup>  
(1) 한국기계연구원, 표면기술연구센터  
(2) 선문대학교, 전자재료공학과

**초 록 :** 3가크롬도금 공정 최적화를 위하여 다양한 전기화학적 기법-즉, Hull cell test, 동전위 분극 실험, 정전류 분극 실험-과 표면 형상 분석이 수행되었다. 3가크롬도금은 용액 pH가 증가함에 따라 조악한 표면 형상을 가졌고, 도금액 온도 증가 시 표면 상 nodule 밀도가 낮아졌다. 본 실험 환경에서 3가크롬도금 공정 최적 조건은 pH 2.5-3.0, 온도30-40°C, 인가전류밀도 10-20A/dm<sup>2</sup>이었다.

#### 1. 서 론

6가크롬도금은 경도, 내식성, 내마모성, 윤활성 및 미관이 우수하여 각종 가전, 가구 및 액세서리 등의 장식용 도금뿐만 아니라 자동차, 항공기, 금형 등의 공업용도금과 TFS(Tin free steel)용 연속 도금 분야에도 적용되어 온 기술로써, 산업 전반에 걸쳐 활용도가 매우 높다. 하지만 6가크롬도금은 제조 공정 중에 유해 가스 방출로 인한 인체 유해성이 보고됨에 따라 국제적인 규제가 강화되고 있다. 6가크롬 대체 방안 중 가장 실현성이 높은 대안 기술로써 환경 친화적 3가크롬도금 공정에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 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 3가크롬도금 공정 최적화 연구가 필요하다.

#### 2. 본 론

##### 2.1 Hull cell 시험

실험에 사용한 도금액은 200 g/L Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 20 g/L HCOOH, 50 g/L KCl, 30 g/L NH<sub>4</sub>Cl, 30g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 5 g/L 무기 산화억제제, 및 2g/L 첨가제로 구성되었으며, 인가 전류는 5A로 설정하였다. 도금액의 온도 및 pH는 실험 조건에 따라 조정되었다. 실험에 사용된 양극 물질은 graphite이며, 음극으로 사용된 brass 시편은 알칼리 탈지 과정과 10% HCl용액 내에서의 산세 과정을 거친 후 전기 도금에 적용되었다. 일반적으로 3가크롬이온은 수용액 중에서 olation 반응을 통하여 안정한 고분자를 형성하기 때문에 착화제를 사용하지 않을 경우 용액이 불안정하게 되는 경향이 있다.<sup>1,2)</sup> 따라서, 용액 안정성을 향상시키기 위해 착화제를 사용하였고, 착화제와 3가크롬이온 간의 안정한 결합을 형성시키기 위해 모든 용액은 24시간 동안 방치 후 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 R. O. Hull이 고안한 Hull cell 시험법을 이용하여 공정변수의 변화에 따른 3가크롬도금 특성을 살펴 보았다. 도금조는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 267ml Hull cell조를 이용하였으며, 양극으로는 탄소 전극을, 음극으로는 황동 전극을 사용하였다. 음극 시편 상의 도금 형상을

비교하기 위하여 시험편에 5A의 정전류를 10분 동안 인가 하였다. Hull cell 음극 시편 상의 전류 밀도 분포는 C. D.(Current density) = I(5.10-5.24 logL) 식에 의하여 계산되었고, Hull cell 시험 후 각 도금 시험편의 겉보기 도금 상태는 DIN 50957규격에 따라 평가되었다.

Fig. 1은 3가크롬도금 공정의 최적화를 위하여 도금액 온도와 pH 변화에 따른 Hull cell시험을 수행한 결과를 보인 것이다. 3가크롬도금 용액의 pH가 1.5일 때는 광택 부위가 거의 나타나지 않지만, pH가 증가함에 따라 광택 구간은 넓어지고 무도금 구간은 좁아지는 경향을 나타내었다. 용액의 온도가 30°C에서 60°C로 상승함에 따라 광택 도금 구간은 좁아진 반면, 무도금 구간은 확대되는 알 수 있다. 도금 용액의 pH가 3.0이고 온도가 40°C일 때, 광택 도금 구간은 80% 이상으로 최적의 도금 겉보기 상태를 나타내었다.

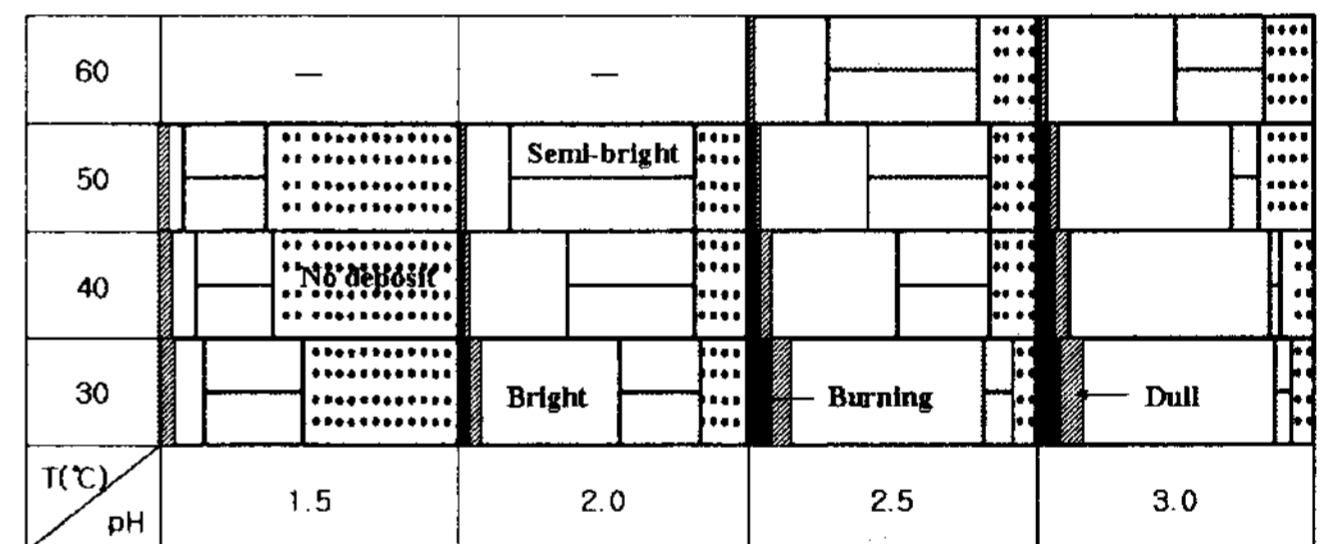


Fig. 1. Result of Hull cell tests with a change of pH and temperature of bulk solution

##### 2.2 미세 조직

도금 용액의 pH와 온도가 도금층의 미세 구조에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Hull cell시편의 전류 밀도 22.5A/dm<sup>2</sup> 영역의 표면 형상을 SEM을 이용하여 얻었다. (Fig. 2) 도금 용액의 pH가 1.5에서 3.0으로 증가함에 따라 3가크롬도금층의 표면 조직은 조악해지고, nodule의 크기는 증가하였다. 그리고, 용액의 온도가 30°C에서 60°C로 증가함에 따라 nodule의 밀도가 감소하였고 표면 조직이 부드러워짐을 알 수 있다. 3가크롬도금층에서 nodule 일정 이상 존재하면 내마모성이 크게 향상되는 결과가 보고되어 있다.<sup>3)</sup> Hull cell 겉보기 형상과 미세 조직을 관찰한 결과 3가크롬도금 최적 조건은 pH 2.5~3.0, 온도30°C~40°C인 것으로 판단된다.

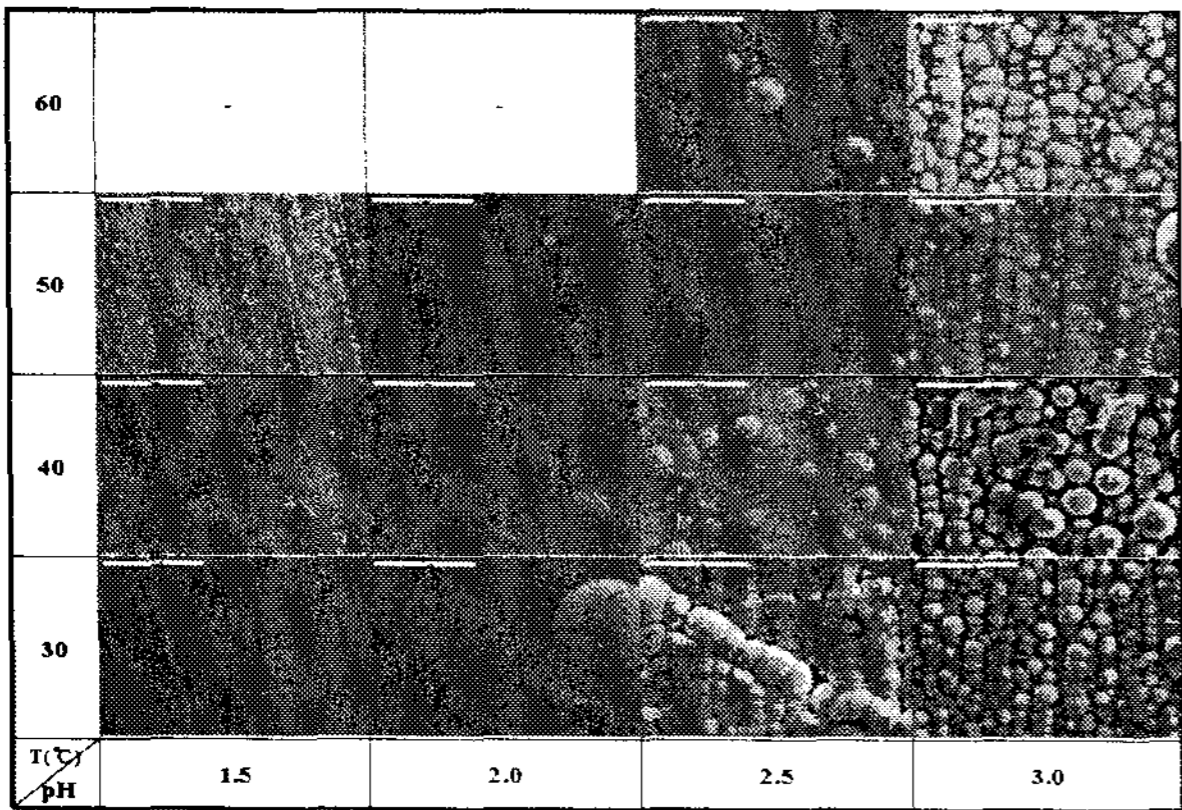


Fig. 2. Surface morphologies with a change of pH and temperature of bulk solution (magnification: x 5,000)

### 2.3 3가크롬도금 동전위 분극 특성

3가크롬도금 시 동전위 분극 곡선과 인가 전류 밀도별 전류 효율은 전류 밀도 분포 모델링 프로그램의 dataset으로 입력된다. Fig. 3과 Fig. 4는 3가크롬도금 용액에서의 동전위 분극 실험 결과와 인가 전류 밀도 변화에 따른 전류 효율을 측정된 결과이다. 3가크롬이온의 전착이 인가 전류 밀도  $1A/dm^2$ 에서 개시되고,  $30 A/dm^2$  이상에서는 물질 전달에 의해 3가크롬 이온의 환원 반응이 제한되고 있음을 볼 수 있다. (Fig. 3)

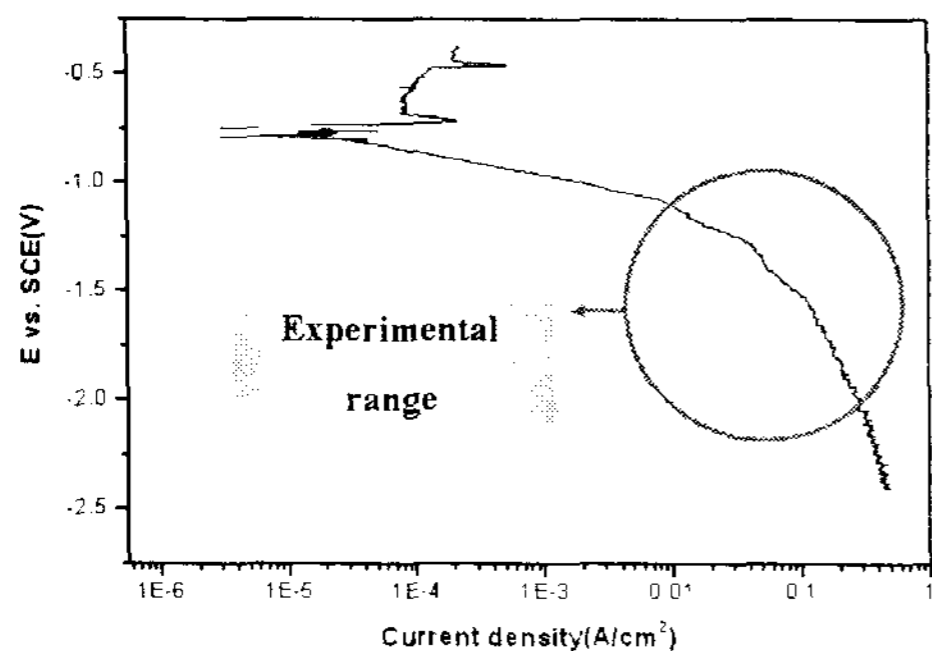


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curve of trivalent chromium ions

### 2.4 전류효율

전류 밀도 분포에 따른 전류 효율은  $30 \times 30mm$  황동 시편에 10분 동안 전착한 후, 도금 전·무게 차이를 측정하여 계산되었다. 저전류 밀도 구간에서는 인가 전류 밀도가 증가함에 따라 전류 효율도 증가하는 경향을 보이나,  $15 A/dm^2$  이상에서는 인가 전류밀도 증가에 따라 오히려 감소하였다. 이는 고전류 밀도에서는 경쟁 반응인 수소 발생 반응이 과도하게 발생하여 3가크롬이온의 전착을 방해하는 것으로 이해된다. 한편, 인가 전류가  $10 \sim 15 A/dm^2$ 일 때는 40% 이상의 전류 효율을 나타내었다. (Fig. 4)

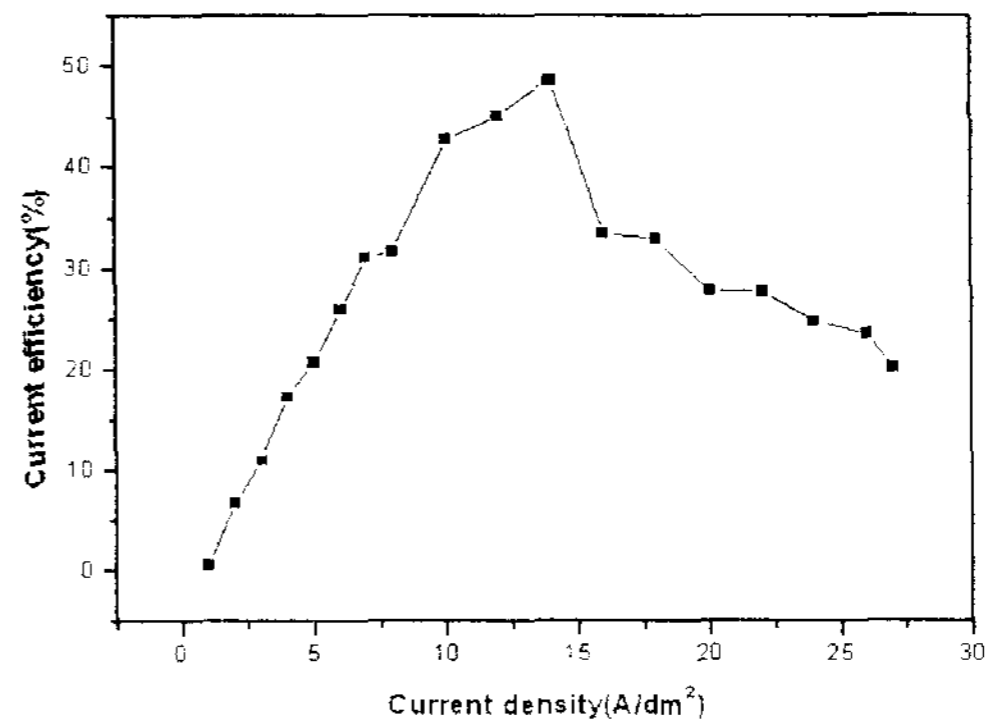


Fig. 4. Current efficiency with a change of current densities in a trivalent chromium plating bath

### 3. 결 론

1. Hull cell test 결과, 3가크롬도금 용액의 pH가 3.0이고, 온도가  $40^\circ C$ 일 때 광택 도금 구간이 80% 이상으로 최적의 도금 결보기 상태를 나타내었다.
2. Hull cell 결보기 형상과 도금층의 미세조직을 관찰한 결과, 3가크롬도금의 최적 구간은 pH 2.5~3.0, 용액 온도  $30^\circ C \sim 40^\circ C$ 이었다.
3. 3가크롬도금의 개시는 인가전류밀도  $1A/dm^2$ 에서 이루어지고, 한계전류밀도는  $30A/dm^2$  영역에서 형성되었다.
4. 3가크롬도금의 경우 인가 전류 밀도가  $10 \sim 15 A/dm^2$ 일 때 40% 이상의 전류 효율을 나타내었다.

### 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 Finising, May, 1997
2. V. Mandich, "Chemistry & Theory of chromium Deposition : part 2 Theory of deposition", Plating & Surface Finising, June, 1997
3. J.J.Rha, "Enhancement Tribological Properties of Trivalent Chromium Electrodeposits With  $MoS_2$  Burnishing", IUMRS, September, 2006