

황산크롬(Ⅲ) 착화합물 수용액으로부터의 크롬전착

고석수 · 송진태

한양대학교 공과대학 재료공학과

Electrodeposition of Chromium from Chromium(Ⅲ) Sulfate Complexes in Aqueous Solutions

Suck-Soo Koh and Jin-Tae Song

Dept. of Materials Engineering

Hanyang University

Seoul 133-791, Korea

ABSTRACT

Electrodeposition of chromium from low concentration chromium (III) sulfate complexes in aqueous solutions using sodium formate-glycine mixtures as a complexing agent was studied.

In the bath formation, it is found that the optimum aging temperature and time for equilibration of the electrolytes are necessary for 24 hrs at 45°C and the optimum electrical charge for low current electrolysis which might be produced Cr (II) ions in the electrolytes is necessary for minimum 2 Ah/l. The optimum concentration of standard electrolyte for main composition is 0.05M chromium (III) sulfate, 0.2M sodium formate-0.2M glycine, and 1 mM NaSCN as a catalyser, respectively. The standard electrolyte is shows good covering power, good throwing power, and 6% of current efficiency (Cr (III) basis). The appearance of electrodeposits shows att active bright chromium. The SEM morphology of the chromium coating is observed as smooth surfaces and dispersed micro pores. X-ray diffraction analysis shows a bcc structure which the preferred orientation of the chromium electrodeposits is strong in (200) plane.

1. 서 론

크롬전착피막은 매력적인 광택, 뛰어난 내식성 및 우수한 내마멸성을 갖고 있기 때문에 크롬전착법은 1920-1926년 Sargent¹⁾ 및 Fink²⁾에 의해서 실용화 된 이래 장식분야 및 공업분야에 널리 이용 되어 왔다. 크롬산을 주성분으로 하는 Sargent 욕에 의한 크롬전착법은 6가크롬의 독성에 기인되는

폐수처리문제, 작업위생상의 문제 등으로 인하여 심각한 사회문제화 되고 있으며 또한 욕의 전착 특성이 매우 나쁘고 아울러 생산성이 낮은 결점을 내포하고 있다.

한편 크롬(Ⅲ)염으로부터의 크롬전착법은 6가 크롬 전착법에 비하여 독성은 1/100 정도로 적고, 전착 특성이 뛰어나며 또한 생산성이 높은 장점을

갖고 있다. 3가크롬 전착법의 연구는 100여년전부터 시작되었으나 공업적 실용화에 성공한 3가크롬 전착법은 1975년 착화제로 formate를 사용한 Alecra 3 process^{3,4)} (Albright & Wilson Ltd.)가 발표되기 이전에는 없었다.

현재 장식크롬 도금분야에 보급되고 있다고 알려진 3가크롬 전착법은 Alecra 3 process 이외에 저농도 크롬(III)욕인 Envirochrome⁵⁾ (W. Canning Materials Ltd.)이 있다. 이 Envirochrome process는 1980년 Barclay 등(IBM United Kingdom Laboratory Ltd. & W. Canning materials Ltd.)에 의해 발표된⁶⁾ NaSCN을 착화제로 하고 격막으로 양극셀과 음극셀을 분리시킨 저농도 크롬(III)전착법을 기본으로 하여 NaSCN을 착화제 대신 촉매로 사용한 전착법이라고 한다⁷⁾

이 두 전착법은 우리나라에서도 보급에 노력하고 있으나 현재까지 채택된 예는 없었다.

한편 Barclay 등에 의하면 고농도 크롬(III)염 욕에 의한 크롬전착법에 있어서는 전류효율은 높으나 전착크롬의 색조가 어둡고, 저농도 크롬(III)염 욕에서는 전류효율은 낮게 되지만 미려한 광택크롬이 전착되었다고 한다.⁶⁾ 또한 NaSCN을 착화제로 한 Cr(III) - NCS 착화합물 수용액으로부터의 전착크롬의 색조는 회색을 띠고 있다고 하며, 그 요인은 S(유황)가 공석되어 있기 때문으로 알려져 있다.⁷⁾

3가크롬 전착법의 실용화를 위한 연구는 주로 고농도 크롬(III)염 (0.4 ~ 0.5M Cr) 욕이 대상이 되어 있으며, 현재 저농도 크롬(III)염 (0.01 ~ 0.2 M)에 의한 연구 보고는 별로 없다.

따라서 본 연구에서는 저농도 황산크롬(III) 수용액으로부터 미려한 광택크롬을 전착시키는 데 있어 중요한 요소인 착화제로 sodium formate와 glycine을 혼합 사용한 전착욕의 전착거동을 검토하기 위하여 욕의 안정화 및 크롬의 전착거동에 미치

는 욕조제법, 촉매제 및 전착조건 등의 영향을 조사하고, 표준전착욕의 전착특성 및 전착크롬피막의 물성을 검토코자 한다.

2. 실험방법

2-1 전착욕의 성분 조성

실험에 사용한 전착욕의 성분 조성은 다음과 같다.

Table 1. Bath Composition

Composition	Standard bath	Remarks*
Cr ₂ (SO ₄)·18H ₂ O	0.05 M	
H ₃ BO ₃	1 M	
K ₂ SO ₄	0.7 M	
Na ₂ SO ₄	0.5 M	
HCOONa	0.2 M	0.05 - 0.2 M
NH ₂ CH ₂ COOH	0.2 M	0.05 - 0.2 M
NaSCN	0.001 M	0.00025~0.0015M
H ₂ SO ₄	8 ~ 9 ml	
Wetting agent	1 ml	Triton X 100
pH	3.4	

* used for experiment

2-2 전착욕의 조제

Table.1에 표시한 전착욕을 조제하는데 사용한 화학약품은 1급 내지 특급 시약이며 물은 증류수를 사용하였다.

황산크롬(III)은 농축액을 별도로 조제하고 가열 처리를 행하여 사용하였으며 전착욕은 500ml씩 조제하여 현셀시험 및 전착시험에 공여하였다.

전착욕의 조제, 숙성처리 및 약전해 공정은 다음과 같은 순서와 방법으로 행하였다.

(가) 황산크롬(III) 농축액을 조제하기 위하여 자색 결정상인 Cr₂(SO₄)₃·18H₂O을 80°C의 증류수

에 완전히 녹인 농축액을 100 ~ 110 °C에서 1시간 정도 끓이고 여과처리한 후 보존병에 보관하였다.

(나) 기본 성분염의 용해 및 pH를 조정하였다.

(다) pH 조정이 끝난 전착욕의 Cr(Ⅲ) 착이온의 평형을 촉진시키기 위하여 전착작업 온도인 45 ± 1°C의 항온조에 24시간 유지시켜 숙성처리를 행하였다.

(라) 숙성처리를 행한 전착욕에 촉매기능을 갖고 있는 NaSCN 농축액을 소량 첨가하였고 수소기포의 발생을 억제시키기 위하여 극소량의 습윤제를 첨가하였다.

(마) 전해조는 양이온 교환막으로 음극실과 양극실을 구분하고 음극실에는 전착욕을 양극실에는 10% H₂SO₄를 사용하였고, 양극은 납판을 사용하고 음극은 황동판을 양극과 1:1 크기로 설치하여 3Ah/ℓ의 전기량을 통전하여 약전해를 행하였다.

2-3 흡수 스펙트럼의 측정

Cr(Ⅲ) 착체의 형태변화 및 Cr(Ⅲ) 착이온의 평형상태를 조사하기 위하여 Bausch & Lomb사의 표준 cell을 사용하여 각종 용액의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 측정할 용액의 상태는 다음과 같다.

(가) 황산크롬(Ⅲ) 농축액의 가열처리 및 숙성처리 조건에 따른 스펙트럼 곡선을 340 ~ 600 nm의 표준 bulb를 사용하여 흡광도를 측정하여 이를 plot하였다. 시료는 다음과 같은 가열처리 및 숙성처리 한 것을 사용하였다.

- (1) 농축한 후 상온에 24시간 방치
- (2) 농축한 후 상온에 24시간 방치한 것을 1시간 끓임
- (3) 농축한 후 1시간 끓임

(나) 전착욕의 숙성처리 시간에 따른 흡수 스펙트럼의 변화를 조사하였다. 시료는 45 ± 1°C의 항온조에 넣어 두고 숙성처리 시간에 대하여 조사하였다.

(다) 착화제의 첨가량에 따른 전착욕의 흡수 스펙트럼의 변화를 조사하였다. 시료는 sodium form-

ate-glycine의 첨가량을 변화시킨 전착욕을 조제하였으며 그 농도는 다음과 같다.

- (1) 0.05M sodium formate - 0.05 M glycine
- (2) 0.1M sodium formate - 0.1M glycine
- (3) 0.2M sodium formate - 0.2M glycine

2-4 혈셀시험

(가) 혈셀의 구조: 본 실험에 사용한 혈셀은 양이온 교환막을 설치하여 음극실과 양극실을 구분한 특수한 혈셀을 제작하여 시험에 사용하였으며⁸⁾ 그 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

(나) 혈셀시험에 있어 양극은 Pb-5% Sn 표준판을 사용하고, 양극실액은 10% H₂SO₄ 용액을 사용하였다. 혈셀 panel은 미국 KOCOUR 사제 표준 황동판을 사용하고, 알칼리 전해탈지액중에서 음극

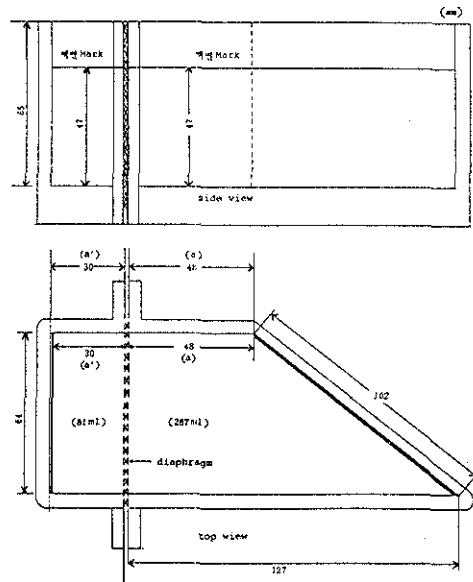


Fig. 1 Schematic diagram of Hull Cell with diaphragm.

탈지 및 양극탈지를 행하고 10% H_2SO_4 에 침지하여 중화시키고, 총 전류 3A, 2min의 조건하에 소정온도 $\pm 1.0^\circ C$ 를 유지시키면서 열셀 시험을 행하였다.

2-5 전류효율적 측정

전류 효율의 측정은 EG & G. Princeton Applied Research Co. Model 179인 직시전량계를 사용하였으며 전해 셀은 양이온 교환막을 설치하여 음극실과 양극실을 구분하고 양극실액은 10% H_2SO_4 용액을 사용하였고 양극은 납판을 사용하였다. 음극 시험편은 절연 테이프로 마스킹한 표면적 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 인 동판을 사용하였다. 이 시험편을 탈지 건조한 후 천칭으로 무게를 정확히 칭량한 후 전착욕의 온도, pH 및 전류밀도를 각각 변화시킨 조건하에서 전류효율을 조사하기 위하여 10분간 전착을 행하고 수세 및 알콜로 세척 건조시켜 무게를 칭량하여 전착전의 무게와의 차이를 전착된 무게로 하고 전류효율을 산출하였다.

2-6 X선 회절시험

전착크롬의 결정구조는 일본 Rigaku 사제 X-ray diffractometer를 사용하여 조사하였고 target는 코발트(Co), filter는 철(Fe)을 사용하고, $40 \sim 93^\circ$ 까지 회절시켰다. 시료는 양이온 교환막을 설치한 전해 셀을 사용하여 황동판 소지상에 30분간 전착시켜 전착두께가 약 $3\ \mu\text{m}$ 되는 것을 사용하였다.

2-7 주사 전자현미경에 의한 조직 관찰

전착피막의 morphology를 조사하기 위하여 일본 JEOL 사제 주사 전자현미경(Model JEOL 35, 25 KV)을 사용하여 열셀시험에서 얻어진 전착 피막의 표면형태를 관찰하였고 이 시료와

비교하기 위하여 0.7M glycine을 단독 첨가한 3가크롬 전착욕, Alecra 3 욕 및 6가크롬 표준욕에서 전착된 도금표면의 표면형태도 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 흡수 스펙트럼 곡선과 크롬(III) 착체의 상태 변화

0.05 M 황산크롬(III)의 농축액을 실온에 24시간 방치시킨 것과, 이 액을 1시간 끓인 것과, 또한 농축액을 조제한 후 즉시 1시간 끓인 액에 대하여 흡수 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. Fig.2에서 알수있는 바와 같이 농축액을 실온에서 24시간 방치시킨 용액은 파장 450 nm에서 제 1 흡수 band가 나타났으나 이 용액을 1시간 끓인 용액과 농축액을 만든 즉시 1시간 끓

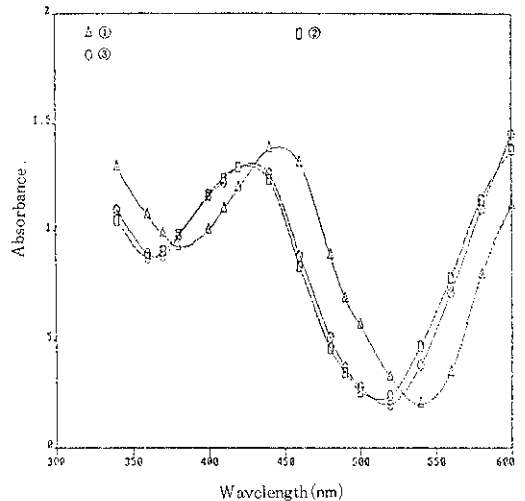


Fig. 2 Visible absorption spectral for 0.05 M chromium (III) sulfate in aqueous solutions. (at $25^\circ C$)

- (1) aging at room temp. for 24hrs after dissolving
- (2) boiling for 1hr of sample
- (3) boiling for 1hr after dissolving

인 용액은 파장이 단파장 쪽으로 이동하여 각각 425 nm 및 430 nm에서 제 1 흡수 band가 나타났다. 이와 같은 흡수 band의 차이는 녹색의 황산크롬(III) 용액을 상온에 방치한 normal green 상태의 착이온과 이 용액을 끓임으로서 형성되는 modified green 상태의 착이온은 다르기 때문이라 생각되었다. 전착액의 조제시 녹색의 황산크롬(III) 농축액을 1 시간 정도 끓여서 첨가한 전착액은 비교적 빨리 안정하였다.

다음에 0.2 M sodium formate - 0.2 M glycine을 착화제로 첨가한 전착액의 45°C에서의 숙성처리 시간에 따른 흡수 스펙트럼을 측정하였으며 그 결과를 Fig.3에 표시하였다. 전착액을 조성하여 숙성처리를 행하지 않은 용액은 Fig.3의 흡수곡선 1과 같이 파장 425 nm에 제 1 흡수 band가 나타나지만 숙성처리를 행하면 흡수 스펙트럼은 단파장 쪽으로 이동하여 12시간 숙성한 것은 420 nm에서 제 1 흡수 band가 나타나고, 24시간 숙성

한 전착액은 407 nm에서 제 1 흡수 band가 나타났으며 48시간 및 96시간 숙성한 전착액의 흡수 band는 407 nm에 수렴되고 있다. hexa아쿠오크롬(III) 이온 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 의 제 1 흡수 band는 407 nm에서 나타나며, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 착이온이 대부분 용존되어 있는 Cr(III)염 수용액은 violet색을 띠고 있다고 알려져 있다.^{9,10)} 본 실험에서 전착액을 조성한 상태에서는 green색을 띠고 있으나 45°C에서 숙성처리를 행함에 따라 색이 변하였고 12시간 숙성한 액은 blue색을 띠고 있었고, 24시간 이상 숙성한 전착액은 모두 violet색을 띠고 있었다. 따라서 전착액중의 Cr(III) 착화합물은 숙성처리 시간이 경과함에 따라 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 착이온으로 대부분 변화되고 용액은 violet색을 띠게 된다는 것을 알았다.

Fig.4의 흡수 스펙트럼 곡선은 착화제 농도에 따른 흡수 스펙트럼을 측정한 것이다.

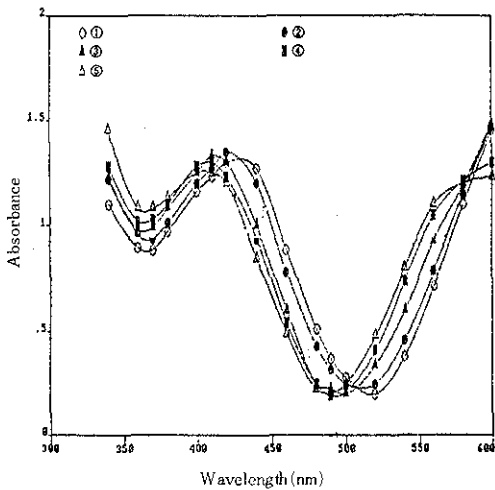


Fig. 3 Visible absorption spectra of Cr(III)-complex containing 0.2M sodium formate-0.2M glycine complexants. (pH 3.4, at 25°C)

(1) t = 0 hr (2) t = 12 hr (3) t = 24 hr
(4) t = 48 hr (5) t = 96 hr

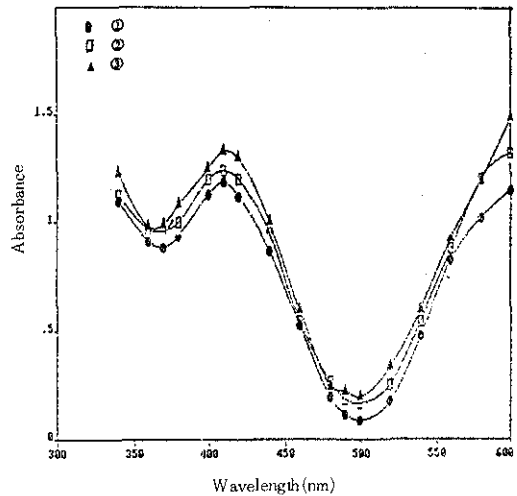


Fig. 4 Visible absorption spectra for Cr(III)-complexes solutions aged for 24 hrs at 45°C (pH 3.4, at 25°C)

(1) 0.05M sodium formate-0.05M glycine
(2) 0.1M sodium formate-0.1M glycine
(3) 0.2M sodium formate-0.2M glycine

착화제의 농도에 관계없이 흡수 band 가 파장 407 nm에 위치하고 있다. 이와같이 착화제 농도가 변화하여도 흡수 band의 위치에 큰 변화가 없는것은 柴田 등¹¹⁾은 동일 금속의 착염에 배위하고 있는 원자 또는 원자단이 다른 경우 중심금속에 직접 결합하고 있는 비금속원자가 같을 때에는 같은 흡수를 하게 된다고 말하고 있다.

3 - 2 외관 및 광택범위

전착욕의 전착거동에 미치는 속성처리 조건, NaSCN의 첨가량 및 약전해에 소요된 전기량 등의 영향을 hull cell pattern으로 조사하였다.

Fig.5는 0.2 M sodium formate - 0.2 M glycine 첨가욕의 45°C에서의 속성시간에 따른 hull cell pattern의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 속성처리를 행하지 않은 욕에서는 광택크롬이 석출되지 않았으나, 속성처리를 12시간 이상 행한 전착욕에서는 반광택크롬이 석출되고 24시간 이상 속성한 전착욕에서는 반광택크롬의 석출범위가 넓어지고 있다. 이와 같은 변화는 Cr(III) 착체의 상태변

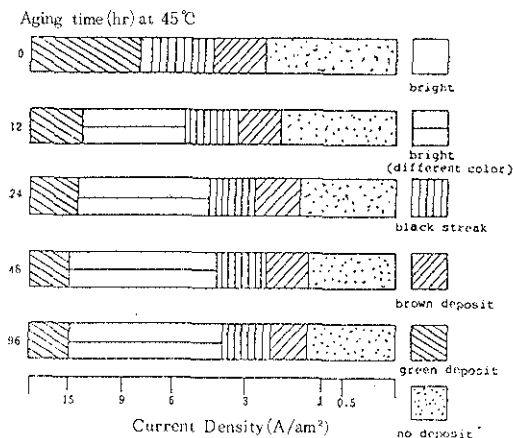


Fig. 5 Effects of aging for standard bath containing 0.2M sodium formate-0.2M glycine complexant on the hull cell panel test. (3amp 2min, pH3.4, 47 °C)

화 및 평형상태가 이루어 지는데 기인된다고 생각된다.

Fig.6은 Cr에 대한 NaSCN의 몰비에 따른 hull cell pattern의 변화를 보여주고 있다. NaSCN을 첨가하지 않은 전착욕에서는 속성처리를 행하였을 때 나타난 pattern과 같고 NaSCN을 첨가함에 광택범위가 넓어지고 있음을 알 수 있으나 NaSCN/Cr 몰비가 0.02일 때 외관이 좋아지고 광택범위가 가장 넓다. 이 이상의 농도에서는 광택범위가 오히려 좁게 됨을 알 수 있다.

NaSCN 첨가효과는 NCS^- 음이온의 전자의 심한 편기현상 때문에 $Cr(III) - NCS \cdots \cdots M (M : \text{금속})$ 와 같은 multi-ligand-bridge를 형성하여 전자전 이반응을 촉진하기 때문이라 생각된다.¹²⁾

Fig.7은 약전해의 효과를 나타낸 것이다. 속성처리를 하고 NaSCN을 최적량 첨가한 전착욕을 약전해를 행하지 않은 욕에서는 광택크롬의 전착범위는 좁고, 2Ah/ℓ 이상의 전기량을 통전하여 약전해를 실시한 욕은 외관이 좋고 광택범위가 넓다. 따라서 양호한 광택크롬의 전착피막을 얻기 위해서는 최소한

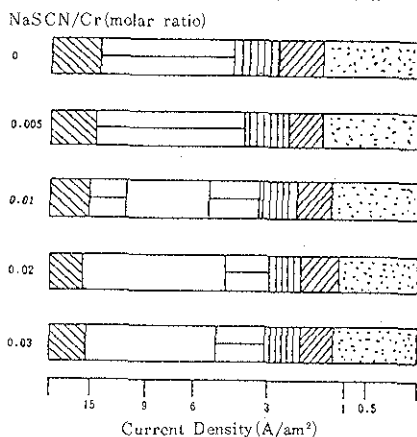


Fig. 6 Effects of NaSCN concentration for standard bath containing 0.2M sodium formate-0.2M glycine complexant on the hull cell panel test. (3amp 2min, pH3.4, 47 °C)

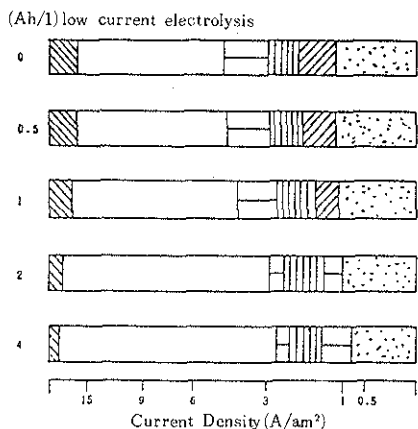


Fig. 7 Effects of low current electrolysis for standard bath containing 0.2M sodium formate-0.2M glycine complexant on the hull panel test. (3amp 2min, pH 3.4, 47 °C)

2Ah/ℓ 이상의 전기량을 통전하여 약전해를 실시할 필요가 있다. 약전해의 효과는 전착욕중의 Cr(Ⅲ) 착이온이 Cr(0)으로 환원 석출하는데 필요한 전류밀도보다 작은 전류밀도로 전해함에 따라 Cr(Ⅲ)→Cr(Ⅱ)→Cr(0)와 같은 단계적 환원반응¹³⁾에 입각하여 고출해 볼때 Cr(Ⅲ)이온은 Cr(Ⅱ)이온으로 환원되고 욕중에 축적되어 전착시 Cr(Ⅲ)의 환원반응을 안정하게 하는데 도움이 된다고 생각되었다.

Fig.8은 0.2M sodium formate - 0.2M glycine을 첨가한 표준전착욕의 pH값에 따르는 전착거동의 변화를 보여 주고 있다. 외관이 좋고 광택범위가 가장 넓은 전착욕은 pH 3.4일 때임을 알 수 있고, pH 3.4를 기준으로 하여 낮은 욕에서나 높은 욕의 경우 모두 광택범위가 좁게 됨을 알 수가 있다.

3-3 전류효율, 전착속도 및 균일전착성

착화제로 0.2M sodium formate - 0.2M glycine을 첨가한 표준전착욕의 온도, pH 및 전류밀도에 따르는 전류효율을 Fig.9, Fig.10 및

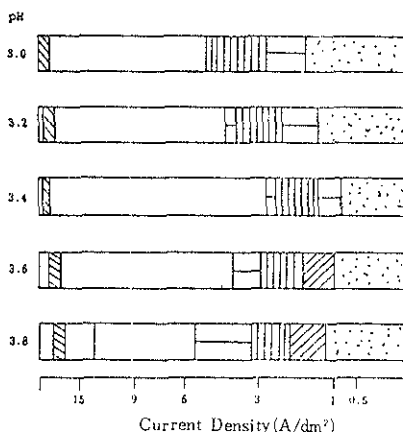


Fig. 8 Effects of pH for standard bath containing 0.2M sodium formate-0.2M glycine complexant on the hull cell panel test. (3amp 2min, pH 3.4, 47 °C)

Fig. 11의 곡선 (a)에 나타내었다. 그리고 두께는 1분간의 전착두께로 나타내었다.

전착욕의 전착온도에 따르는 전류효율의 변화는 Fig.9에서 전착온도가 상승함에 따라 감소되고 있다.

전착욕의 pH 상승에 따르는 전류효율의 변화는 Fig.10에서 pH 3.4일 때 가장 높고 이보다 pH가 낮은 경우나 높은 경우 모두 감소하고 있다.

전류밀도의 증가에 따르는 전류효율의 변화는

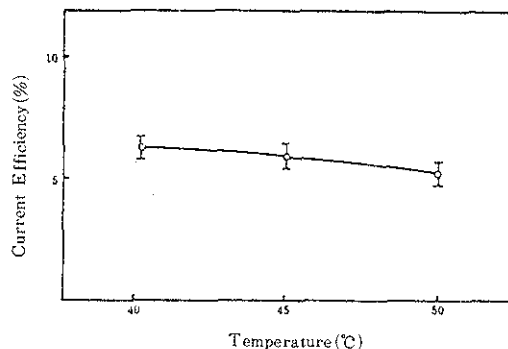


Fig. 9 Effects of temperature on the current efficiency of standard bath containing 0.2M sodium formate 0.2M-glycine complexant. (bath conditions: pH 3.4, current density 7A/ dm²)

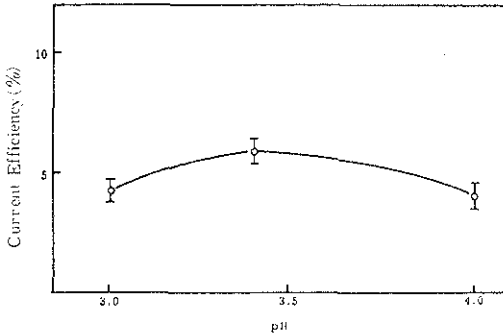


Fig. 10 Effects of pH on the current efficiency of standard bath containing 0.2M sodium formate -0.2M glycine, (bath condition : temp 47°C current density 7A/dm²)

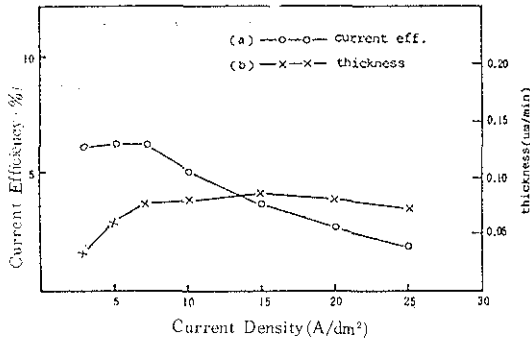


Fig. 11 Effects of current density on the current efficiency and the deposit rate of standard bath containing 0.2M sodium formate-0.2M glycine. (bath condition : pH 3.4, temp. 47°C)

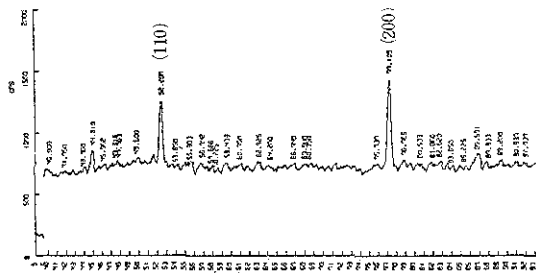


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of electrodeposited chromium from standard bath containing 0.2M sodium formate-0.2M glycine as a complexant.

Fig. 11의 곡선(a)에서 7A/dm²까지는 큰 변화는 없지만 7A/dm² 이상에서는 크게 감소하고 있다.

전류밀도의 증가에 따르는 전착속도의 변화는 Fig 11의 곡선(b)에서 7A/dm²까지는 크게 증가되지만 그 이상에서는 약간 증가되고 15 A/dm² 이상에서는 약간 감소되고 있으며, 7A/dm²~25 A/dm² 범위에서는 전류밀도 증가에 따르는 전착두께의 변화가 별로 없다. 이와같은 특성은 전착속의 균일전착성으로 평가할 경우 비교적 뛰어난 균일전착성을 가진 전착속이라 생각된다.

전착속도는 7A/dm²의 경우 0.075 µ/min 정도로 나타나고 있다.

이상의 결과와 Fig.8의 현상 pattern을 종합하여 전착속의 최적 전착조건을 검토한 결과는 다음과 같다. pH 3.4, 온도 47°C, 전류밀도 7A/dm²에서 전류효율은 약 6% 정도이다.

3 - 4 전착크롬의 X선 결정구조

0.2M sodium formate - 0.2M glycine을 착화제로 한 0.05M 황산크롬(III) 용액 소량의 NaSCN을 첨가한 표준전착용으로부터 전착된 전착크롬의 X선회절 pattern을 Fig.12에 나타내었다. 이 회절 pattern에서 2θ (θ : 회절각) 52.29° 및 77.109°에서 나타나 있는 2개의 peak의 면간거리(d spacing)는 ASTM 카아드(6-0694 참조)에 표시된 바와 같이 d=2.0390 및 d=1.4419에 해당되며 이는 각각 (110) 및 (200)면에 해당된다.

1955년 Swanson 등¹²⁾이 발표한 크롬의 결정구조는 (110)면이 (200)면 보다 더 우선 방위배열을 갖는 체심입방정(bcc) 구조이며, 본 연구에서 얻어진 전착크롬은 오히려 (200)면이 (110)면 보다 더 강하게 배향된 구조를 나타내었다.

일반적으로 크롬의 결정구조는 X선관찰에서 체심

입방정 (bcc) 임을 확인하고 있으나,^{15, 16)} $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 용액으로부터 전착된 전착크롬의 X선결정 구조는 bcc 이외에 조밀육방정 (hcp) 및 α -Mn 형을 갖는다고 알려져 있고^{17, 18)} hcp 및 α -Mn 형은 준안정 상태로서 실온에 방치해 두면 결국은 모두 bcc로 변이한다고 보고하고 있다. 본표준전착액에서 전착된 전착크롬은 (200)면이 (110)면 보다 더 강하게 배향된 bcc 구조를 갖은 금속크롬이라고 판단되었다.

3-5 전착피막의 주사전자현미경 조직

Photo.1은 0.2M sodium formate-0.2M glycine 을 착화제로 한 0.05 M 황산크롬(Ⅲ) 용액에 소량의 NaSCN을 첨가한 전착액에서 전착된 크롬피막을 SEM으로 관찰한 morphology 이다. 크롬피막의 표면은 비교적 평활하고 미세한 기공 (micro pore)이 분산되어 있으며 백색의 미세한 입자 (granular)가 분산 석출되어 있다.

Photo.2는 착화제로 0.7M glycine 을 단독 첨가한 전착액에서 전착된 크롬피막의 SEM morphology 이다. 표면은 매우 거칠고 pore가 길게 확장되어 있으며, 백색의 미세한 입자가 분산 석출되어 있다.

본 연구에서 얻은 전착피막과 기존의 Alecra 3 용 및 6가크롬액으로부터 전착된 크롬피막을 비교하기 위하여 SEM으로 관찰하였다.

Photo.3은 Alecra 3 용의 크롬피막의 SEM morphology 이다. 표면은 비교적 거칠게 나타나 있다. 반면 6가크롬액으로부터 얻어진 피막은 Photo. 4에서 볼 수 있는 바와같이 표면이 매우 평활함을 알 수 있다.

이들 morphology를 종합 검토해 보면 본 연구에서 최적조건으로 얻어진 상기 0.2M sodium formate-0.2M glycine 을 착화제로 한 0.05

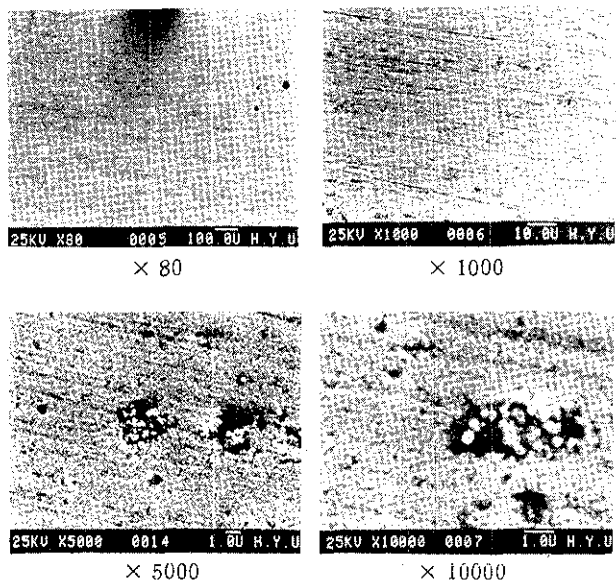


Photo. 1 SEM morphology of electrodeposited chromium surface from 0.05 M Cr (Ⅲ) standard bath using 0.2M sodium formate-0.2M glycine. (pH 3.4, temp 47 °C, 7A/dm² 2min)

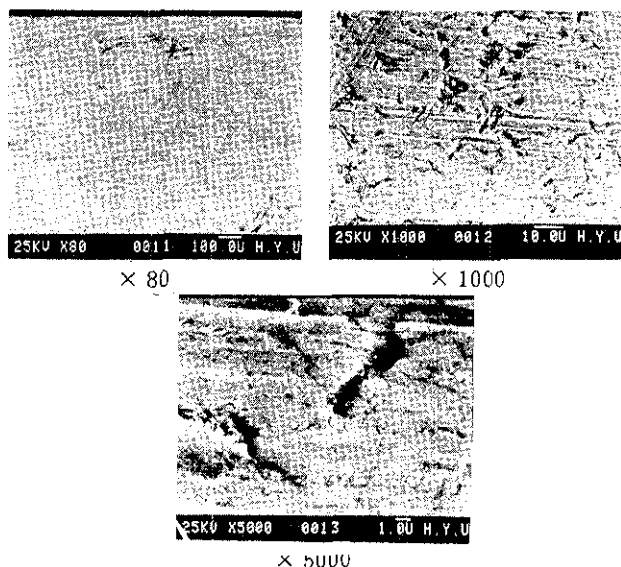


Photo. 2 SEM morphology of electrodeposited chromium surface from 0.05 M chromium sulfate (Ⅲ) bath using 0.7M glycine complexant.

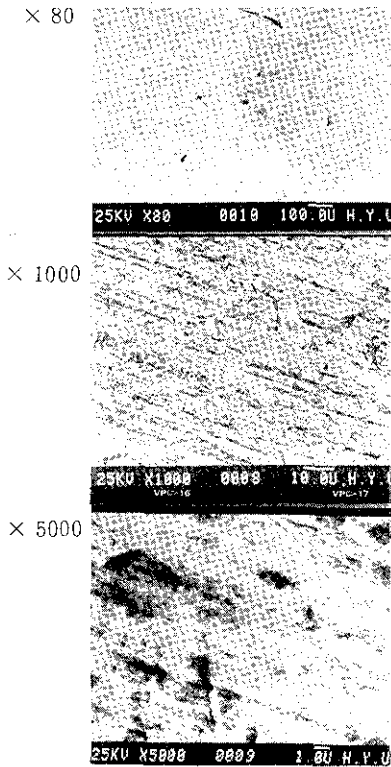


Photo. 3 SEM morphology of electrodeposited chromium surface from Alecra 3 bath

M 황산크롬(III) 표준전착욕으로 부터 전착된 크롬 피막은 상거 0.7 M glycine 난독 첨가욕보다 훨씬 우수한 표면 형태를 갖고 있으며 Alecra 3 욕의 표면 형태보다 뛰어난 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Sodium formate - glycine 을 착화제로 첨가한 0.05 M 황산크롬(III) 수용액 전착욕의 육조제법, 착화제, NaSCN 및 약전해의 영향을 검토하고 표준욕에서의 전착특성 및 전착크롬의 물성을 조사 검토한 결과는 다음과 같다.

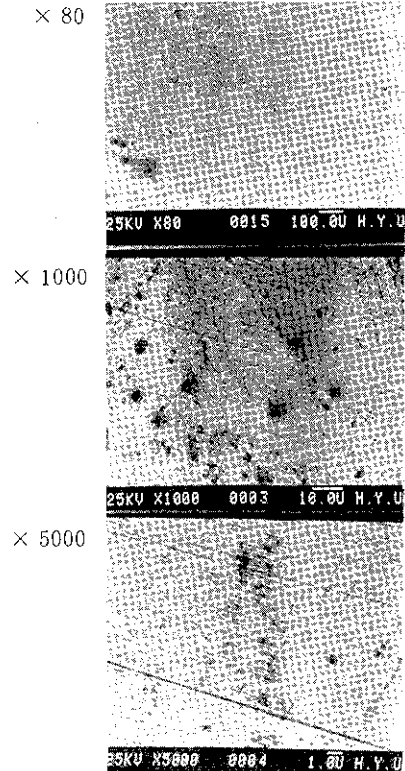


Photo. 4 SEM morphology of electrodeposited chromium surface from Sargent chromium bath.

1. 전착욕은 황산크롬(III)을 녹인 후 1시간 끓인 농축액을 사용하여 조제하였을 때 비교적 빨리 안정된 전착거동을 나타내었다.
2. 전착욕의 숙성처리(aging)는 45°C에서 최소한 24시간 필요함을 알았다.
3. NaSCN의 소량첨가는 크롬의 전착상태를 좋게 하며 최적첨가량은 NaSCN/Cr 몰비가 0.02임을 알았다.
4. 전착된 최소한 2Ah/ℓ이상의 전기량으로 약전해한 전착욕은 전착상태가 좋아짐을 알았다. 이것은 Cr(II)이온의 생성때문이라 생각되었다.
5. 착화제로 0.2M sodium formate - 0.2M

glycine을 첨가한 표준전착욕의 최적전착조건은 pH3.4 온도 47°C, 전류밀도 7A/dm² 이었고, 전류효율은 6% 정도였다. (Cr(VI)기준 12%)

6. 전착크롬의 외관은 푸른기를 띤 매력적인 광택을 나타내었다.
7. 전착크롬의 SEM morphology는 비교적 평활한면에 micro pore가 분산되어 있고 미세한 입자가 석출되어있었다.
8. 전착크롬의 X선결정구조는 (200)면이 강하게 배향된 bcc구조를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Sargent, G.J., Trans. Am Electrochem. Soc., **37**, 479 (1920).
2. Fink, G., U.S. Patent, 1,581,188(1926).
3. Crowther, J.C., & Renton, S., Electroplating and Metal Finishing, **23**, 5, 6 (1975).
4. Gyllenspetz, J., & Renton, S., U.S. Patent, 3,954,574(1976).
5. Deeman, N., U.K. Patent, 2,093,861 A (1982).
6. Barclay, D.J., et al., Proc. INTERFIN-ISH **80**, 79 (1980).
7. Such, T.E., et al., Trans. Inst. Metal Finishing, **61**, 3, 105 (1983).
8. 小西三郎外, 日本金屬表面技術, **34**, 5, 231 (1983).
9. Cotton, F.A., & Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, p.727(1980), John Wiley & Sons, New York.
10. 植村 琢, 無機化學全書, XV-2, p.100 (1959) 丸善, 東京
11. 柴田雄次外, 分光化學 前編, p.330 (1948), 裳華房, 東京
12. Barclay, D.J., et al., Inorganic Chemistry, **9**, 1024 (1970).
13. 津留壽昭外, 日本金屬表面技術, **34**, 10, 493 (1983).
14. Swanson, et al., NBS CIRCULAR, 539, Vol. V(1955).
15. Hull, A.W., Phys. Rev., **2**, 14, 540 (1919).
16. Phebus, W.C., et al., Phys. Rev., **2**, 107 (1925).
17. Bradley, A.J., et al., Nature, **117**, 122 (1926).
18. 佐々木, 外, 工化 **33**, 1340 (1930); Trans. Electrochem. Soc., **59**, 437 (1931).