

Cr-C 합금 도금층 제조 및 특성 연구

김동수·김 만·박상언·남기석·장도연·권식철·신동수*

한국기계연구원 표면기술연구부
*창원대학교 화학과

The study on Cr-C alloy electroplating and its characteristics

D. Kim, M. Kim, S. U. Park, K. S. Nam, D. Y. Chang, S. C. Kwon, D. S. Shin*

Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, Korea, 641-010

*Department of Chemistry, Changwon National University, Korea, 641-773

Abstract

The addition of organic compound containing $-COOH$, $-CONH_2$, $-CHO$ group such as formic acid, formamide, formaldehyde or diethyleneamine to a chromium electroplating bath results in a chromium deposit in which carbon is incorporated. Such deposits have fewer defects than chromium layers produced by a conventional method. It was found that the as-deposited layers were amorphous and auger electron spectroscopy (AES) showed that carbon is distributed uniformly in the deposit. During heat treatment, Cr-C deposits began to crystallize at $400^\circ C$, and at $800^\circ C$ they were crystallized into chromium carbides and oxides. The effects of current density, amount of additives, applied current waveform on Cr-C alloy electroplating were examined.

1. 서 론

일반적으로 크롬도금은 장식도금 뿐만 아니라 경도, 내마모성이 우수하여 자동차나 다른 산업의 기계, 부품 제조에 널리 이용된다. 지금까지 개발된 크롬 도금욕은 대부분이 크롬산 용액에 황산을 촉매로 첨가한 Sargent¹⁾와 Fink²⁾ 등의 6가 크롬 도금액으로, 이러한 6가 크롬 도금욕에서 형성된 크롬도금은 도금표면에 핀 홀이나 크랙 등의 결함이 발생하며, 이들 결함에 의해 피복력과 균일 전착성이 떨어진다³⁾. 또한 외부로부터 유입된 불순

물의 영향을 받아 도금욕의 노화현상이 쉽게 일어난다. 그리고, 고온에서 내부 잔류응력의 이완으로 인해 도금층의 경도가 낮아져 내마모성이 떨어지는 단점이 있다. 이를 개선하기 위하여 많은 연구가 수행되었지만, 상용화된 괄목할 만한 성과는 아직 보고되지 못하고 있는 실정이다. 그러나, Eguchi⁴⁾, Yoshida⁵⁾, Hoshino⁶⁻⁸⁾ 등은 크롬 도금층에 탄소(C)를 함유한 Cr-C 합금 도금층을 형성하는 연구를 수행한 결과, 형성된 Cr-C 합금도금층은 비정질상으로서 광택을 띠며 고온에서 결정화가 발생되어 경도가 증가하는 결과를 보고하였

다. 특히, Hoshino 등은 6가 크롬도금액에 유기화합물을 첨가하여 실험한 결과 도금층의 특성이 크게 향상되었고, 이것은 첨가된 유기화합물이 도금층에 혼입되어 특성을 향상시키는 역할을 했기 때문이라고 설명하였다.

본 연구에서는 Cr 도금층의 물성을 향상시키기 위하여 -CHO, -COOH, -CONH₂ 등의 작용기를 포함한 formic acid, oxalic acid, formamide, formaldehyde, diethylenetriamine 등의 유기화합물을 도금액에 첨가시켜 Cr-C 합금도금을 수행하였으며, 이에 대한 기초 조건은 일반적인 Sargent 액을 이용하여 얻었다. 첨가한 유기화합물 중에서 formamide에 대하여 전류밀도, 온도, 첨가량의 공정변수를 변화시켜 가면서 전류효율, 탄소 함량 및 분포, 표면형상, 열처리효과 등을 조사하여 Cr-C 합금도금액의 기초특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

Cr-C 합금도금액은 첨가된 유기화합물이 화학적 반응을 통하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 역할을 하므로, 액제조시에 반응이 평형에 도달할 때까지 일정 시간 방치하는 것이 중요하다. 도금액 제조 조건은 크롬산 150 g/l에 황산 1.5 g/l를 첨가한 후, 유기화합물을 첨가하여 30 분이 상 방치시킨 후에 10 A/dm²로 1시간정도 역전해 반응을 시켰고, 양극으로는 Pb판을 사용하였다. 본 실험에 사용한 Cr-C 합금도금액 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Bath composition

chemical	condition
CrO ₃	150g/l
H ₂ SO ₄	1.5g/l
HCOOH	10~30ml/l
HCONH ₂	10~20ml/l
HCHO	5~20ml/l
HOCCOOH	10~30ml/l
(C ₂ H ₅) ₂ NH	10~20ml/l

시험편은 steel plate를 도금면적(2×8 cm) 외의 부분은 masking하여 준비하고, 전처리로서 철강용 탈지제를 사용하여 탈지하고 수세한 후 도금을 행하였다.

공정변수의 최적화를 위하여 batch type에서 인자를 변화시켜가면서 전류효율 및 표면형상, XRD 패턴을 조사한 후, 시료의 표면을 따라 액이 순환되도록 자체제작한 flow type의 도금조 Fig. 1에서 실험을 수행한 결과, batch type 보다 전류효율이 더 증가되었으며, 시편의 edge부분에서의 불균일한 도금현상도 해소되었다.⁹⁾

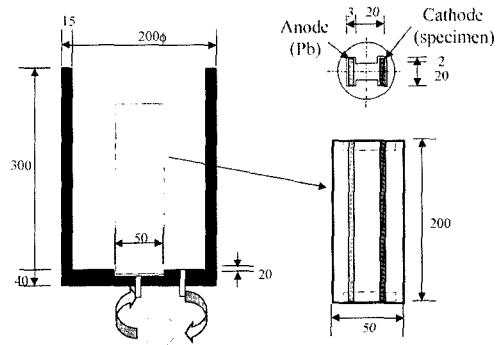


Fig. 1. Schematic diagram of flow type plating apparatus ((a) plain view, (b) plating cell)

도금 후 얻어진 Cr-C 합금도금층의 결정구조는 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku Co. Ltd., Japan)를 사용하였으며, 도금층내 탄소의 분포는 AES를 이용하여 표면의 depth profile (Physical Electronics, USA)과 단면의 line profile (VG scientific LTD., UK)을 통해 확인하였다. 표면형상은 SEM (Jeol Co., Japan)으로 관찰하여 일반 경질크롬 도금층과 비교하고, 200~800℃까지 진공 열처리하여 온도에 따른 결정화도와 크롬카바이드의 형성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 유기첨가제의 영향

저농도 Sargent욕에 작용기가 다른 유기화합물

을 첨가한 단순욕을 제조한 후 50 A/dm^2 , 50°C 에서 30분간 도금하여 표면형상 및 XRD pattern을 확인하였다. Fig. 2는 경질 크롬도금층과 유기산을 첨가한 비정질 Cr-C 합금도금층의 XRD 측정결과로, 대부분의 유기첨가제에서 Cr-C 합금도금층이 비정질 형태의 회절패턴을 나타내었다. 회절 패턴과 피크폭으로 비교하여 볼 때, formic acid와 formamide에서 전형적인 비정질상이 존재함을 확인할 수 있었으며, 단순욕 조건에서 oxalic acid나 무전해도금시 탄소의 혼입을 위해 사용되는 diethylenetriamine의 경우에는 비정질상을 볼 수 없었다. Formic acid와 formamide를 첨가하였을 때, Cr-C층을 형성하는 것은 두 유기물질의 dielectric constant와 dipole moment가 다른 화합물에 비해 크기때문에 음극으로 끌리기 쉬우므로, 도금시 크롬과 함께 탄소가 석출되기 용이할 것으로 사료된다.¹⁰⁾ 특히 dipole moment가 크면 분자 내에서 (+)와 (-)로 하전되고, electrophilicity가

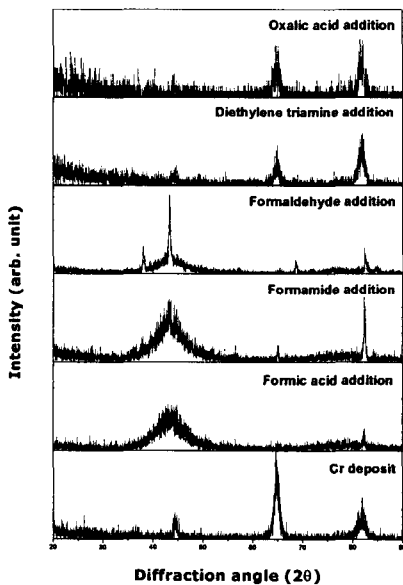


Fig. 2. XRD patterns of layers with different organic additives

큰 양전하를 갖는 부분이 음극으로 이동하여 공유 결합이 끊어지면서 탄소가 도금층에 혼입이 될 것으로 사료된다.

특히, formamide는 탄소를 포함하는 유기물질 중에서 dielectric constant ($\epsilon=109$)와 dipole moment ($\mu=3.73\text{D}$)가 매우 큰 극성용매로서 탄소의 혼입이 더 유리할 것으로 사료된다. 표면형상에 있어서 유기첨가제를 사용한 경우, 경질크롬 도금층과 비교하여 광택을 띠는 것을 알 수 있었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 비정질상이 지배적인 양상을 띠는 두 유기첨가제 (formic acid, formamide)의 경우, 표면에 크랙도 존재하지 않으며, 조도가 상당히 향상된 표면을 나타내었다. 표면조도의 향상은 탄소의 혼입으로 인한 levelling 효과로 보여지며, 본 연구에서는 formamide를 첨가제로 하여 공정변수 변화 및 열처리 효과를 살펴보고 있다.

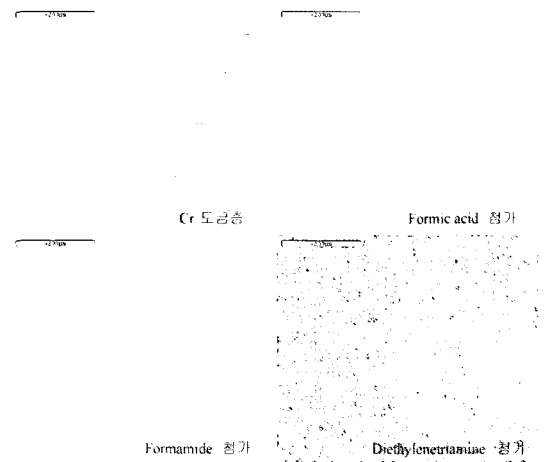


Fig. 3. Surface morphology of Cr and Cr-C deposits

3. 2. Cr-C 합금도금층의 제조

3. 2. 1. 전류밀도의 영향

경질 크롬도금 조건과 비교하기 위하여 전류밀도를 25 A/dm^2 에서 100 A/dm^2 로 변화시키면서 formamide를 첨가한 도금욕에서 전류효율 및 도금층의 XRD패턴을 조사하였다. Fig. 4에서 보는

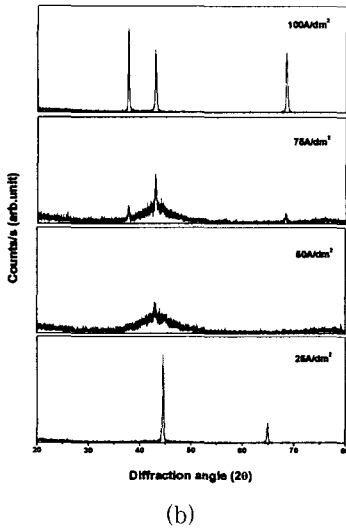
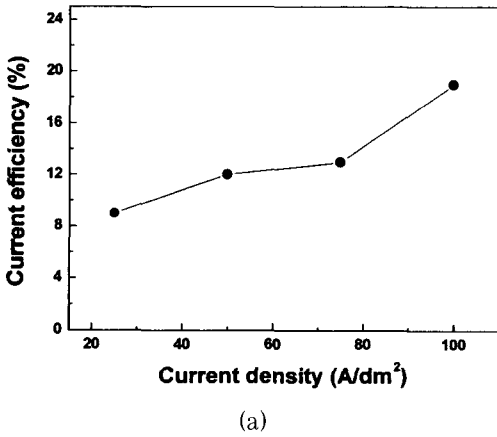


Fig. 4. Current efficiency (a) and XRD patterns (b) with varying current densities

바와 같이 전류밀도 25 A/dm²와 100 A/dm²에서는 Cr 도금층과 같은 결정상태의 회절패턴을 나타내었고, 전류효율에 있어서는 전류밀도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내며, 비정질상의 Cr-C 층을 이루는 50 A/dm²과 75 A/dm²의 영역에서는 거의 비슷한 값을 나타내고 있어 적정 전류밀도를 50 A/dm²로 선정하였다.

3. 2. 2 유기첨가제 첨가량의 변화

첨가제인 formamide를 10~40 ml/l로 변화시

켜가면서 50 A/dm²에서 30분간 도금하여 전류효율 및 도금층의 XRD 패턴을 조사하였다. 첨가제의 양을 증가시키에 따라서 비정질상에서 비정질과 결정질이 혼합된 구조로 변화됨을 알 수 있었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 전류효율은 첨가제 양의 증가와 더불어 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 40 ml/l에서는 5%정도를 나타내었다. 따라서, formamide는 10~20 ml/l를 첨가하는 것이 적합함을 알 수 있다.

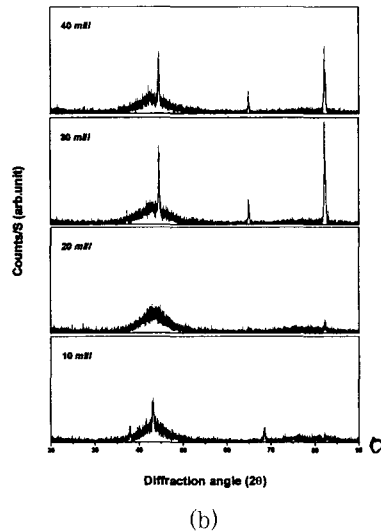
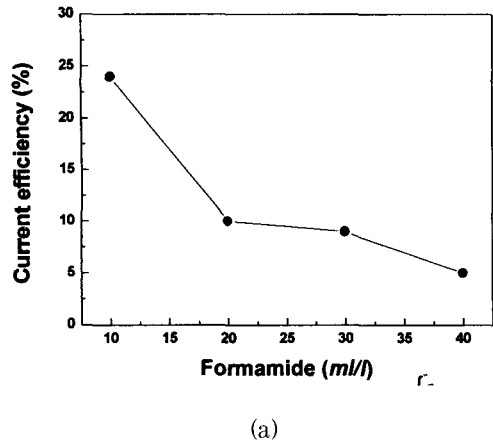
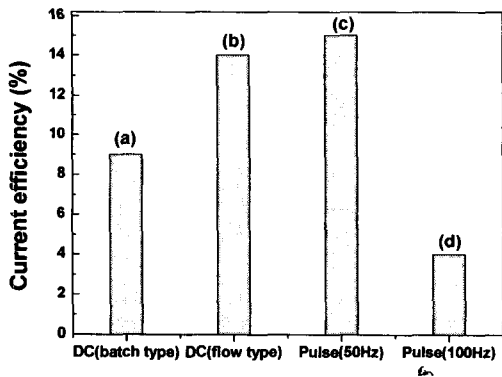


Fig. 5. Current efficiency (a) and XRD patterns (b) with varying concentrations of formamide

3. 2. 3 flow type과 pulse전원의 영향

Fig. 6에 기계적 교반을 이용하는 batch type, 액을 순환시키는 flow type, DC와 pulse 전원을 사용한 경우에 대하여 각각의 전류효율의 변화 및 표면형상을 나타내었다.

최적화된 도금조건에서 기계적 교반을 이용하는 batch type 보다 액을 순환시키는 flow type에서 전류효율이 더 높아졌으며, 도금층의 두께편차도 상당히 감소하였다.⁹⁾ 이는 flow type에서 발생가스의 제거효과가 크므로, 핵생성이 원활해져 전류효율이 증가된 것으로 사료된다. 발생가스의 저감과 동시에 전기이중층의 두께를 감소시킬 수 있는



(a)

(a)

(b)

(c)

(d)

(b)

Fig. 6. Current efficiency (a) and surface morphology (b) with flow type and applied current waveforms

방안의 하나로 펄스전원을 인가하여 시험을 수행한 결과, duty를 80%로 한 경우 50Hz에서 전류효율이 향상되었으나, 100Hz이상에서는 오히려 전류효율이 급격히 감소하고 도금층의 표면상태도 저하되는 것을 확인하였다. 100Hz이상의 펄스전원을 인가한 경우에는, 전압의 상승과 더불어 도금시편에 burning현상이 동반되어 전류효율이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

3. 2. 4 도금층내 탄소의 분포

저농도의 Sargent욕에 formamide를 20 ml/l 첨가한 Cr-C 합금도금욕을 제조하고, 변수실험에서 일어난 전류밀도 50 A/dm², 온도 50°C에서 도금한 시편의 AES 분석을 통하여 도금층내 탄소의 분포를 조사하였다. Survey spectrum에서 as-plated 상태의 시편에서는 경질 크롬도금시 표면에 S가 흡착되어 있는 것을 볼 수 있었고, oxygen peak가 뚜렷하게 나타나 표면이 Cr₂O₃로 형성되어 있는 반면 Cr-C 합금도금층에서는 Cr과 C peak만이 나타났다.

도금층의 두께를 20μm정도로 하여 단면을 관찰한 후, AES를 이용하여 line-scan을 통하여 탄소의 상대적인 분포를 Fig. 7에 나타내었다. 도금층의 단면에서는 경질 크롬도금시 계속적으로 문제가 되고 있는 크랙이 보이지 않았으며, 도금층에 탄소가 일정하게 혼입되어 있음을 알 수 있었다. 경질 크롬도금에 비하여 전류효율이 다소 낮은 반면, 표면 및 단면상에 크랙이 거의 존재하지 않았고 도금층내 탄소는 일정하게 분포함을 알 수 있었다.

3. 2. 5 열처리에 의한 Cr-C 합금도금층의 결정화

Formamide를 첨가한 도금욕에서 일어난 도금층을 진공 조건에서 200, 400, 600, 800°C에서 각각 열처리하여 도금층의 구조변화를 XRD를 이용하여 관찰하였다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 비정질상을 나타내

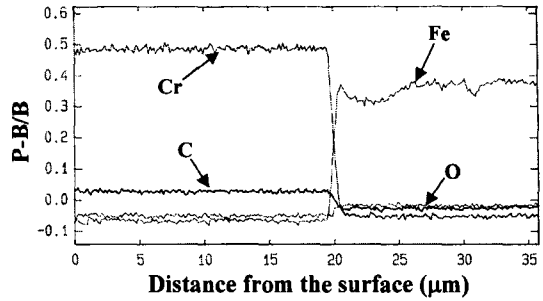
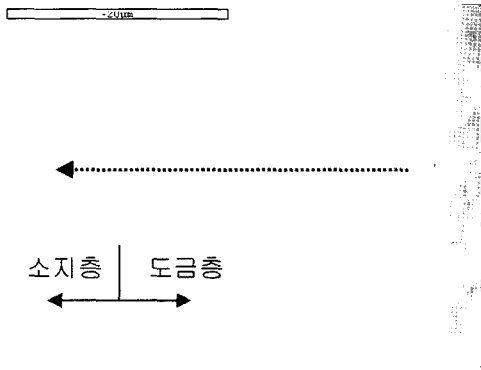


Fig. 7. AES line profile of cross-section of Cr-C deposit

턴 Cr-C 합금도금층은 열처리 온도가 증가함에 따라 200°C부터 크롬의 피크가 나타나기 시작하였다. 400°C에서는 비정질패턴이 거의 사라지고 크롬의 피크가 지배적인 모습을 나타내다가 600°C에서 크롬카바이드가 형성되기 시작하여, 800°C에서는 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ 등의 다양한 형태의 크롬카바이드가 생성되었다.

3. 2. 6 도금욕의 내구성평가

첨가된 formamide는 유기용매로서 실험결과에서 보는 바와 같이, 분해되어 음극에 탄소가 혼입

되고 부반응으로서 양극에서도 산소에 의한 산화가 일어날 가능성이 있으므로, 실험을 계속할 경우 도금용액내 남아있는 양을 짐작하기 어렵다. 따라서, 정량적이진 않지만 한 도금욕에서 실험을 연속적으로 진행하여, 시편표면을 XRD로 조사한 후 Cr-C의 비정질 패턴이 크롬의 결정질로 바뀌는 전하량을 구하여 대략적인 도금욕 수명을 예측할 수 있었다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 14400 coulomb (50

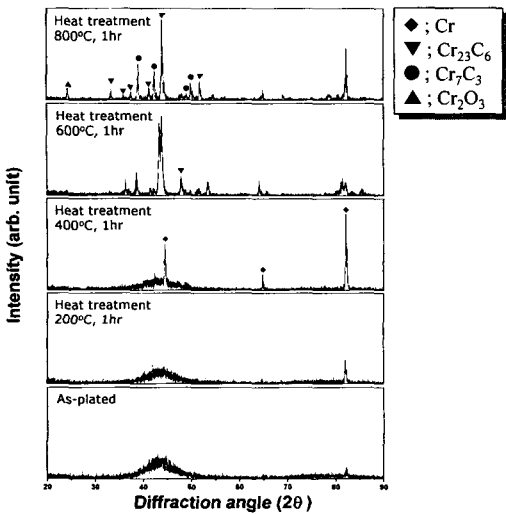


Fig. 8. Crystallization of a Cr-C deposit on heat treatments

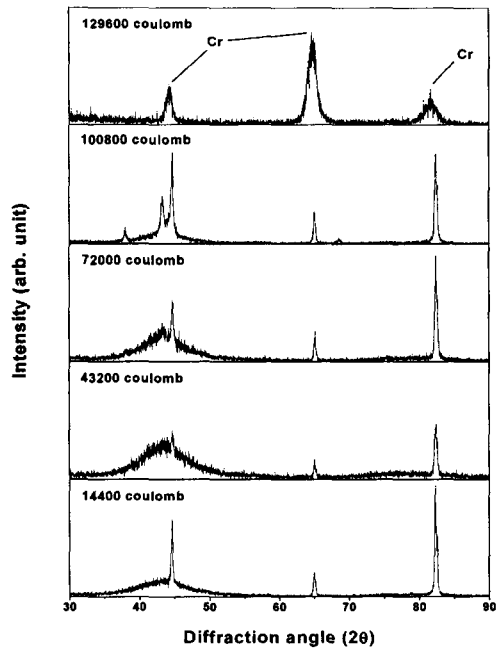


Fig. 9. Endurance of plating solution

A/dm²) 단위의 전하량으로 계속 실험을 진행하였을 때, 129600 coulomb에 이르면 Cr의 결정질 구조로 변화됨을 확인할 수 있었다. 다시 말하면 탄소의 공급원인 formamide가 분해되어 도금욕내에서 거의 소모되어 129600 coulomb이상이 되면, 크롬만이 도금되며 이후에는 formamide를 첨가하여 보충하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Sargent 크롬도금욕에 여러 가지 유기화합물 첨가에 따른 도금층에 미치는 영향을 고찰하여, Cr-C 합금도금욕의 제조 및 특성에 관하여 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) -COOH, -CHO, -CONH₂ 등의 작용기를 갖는 유기화합물의 첨가시 C가 석출되어 Cr-C 합금도금층을 형성하는 것을 알 수 있었다.

2) 형성된 도금층의 표면은 첨가제에 따라 다르고, XRD패턴에서 보는 바와 같이 전형적인 비정질상을 나타내거나, 결정질과 비정질의 혼성구조를 나타내기도 하였다. 특히 formic acid나 formamide와 같은 첨가제의 경우는, 다른 합금도금에서의 공석반응처럼 비정질상을 이루면서 광택면을 갖는 Cr-C 합금도금층이 형성되었다.

3) Cr-C 합금도금층은 전류밀도와 유기화합물의 첨가량에 크게 영향을 받았으며, 펄스파형을 인가해준 경우는 Duty 80%에서 100Hz이상이 되면 도금효율과 표면상태가 모두 저하되는 경향을

나타내었다. 따라서, 최적 도금조건은 저농도 Sargent욕에 formamide 20 ml/l, 전류밀도 50 A/dm²(DC), 온도 50°C였다.

4) 1 l의 도금욕을 기준으로 통전량 129600 coulomb이상이 되면 첨가제가 모두 분해되어 크롬만이 도금되었다.

References

1. G. J. Sargent, Trans. Am. Electrochem. Soc., 37, 479 (1920)
2. C. G. fink, U.S. Pat. 1, 581, 188 (1926)
3. J. H. Swisher, Surface Modification Technologies, 6, 1-17 (1993)
4. T. Morikawa, S. Eguchi, 金屬表面技術, 37, 7, 341-345 (1986)
5. S. Eguchi, T. Yoshida, 金屬表面技術, 33, 6, 272-277 (1982)
6. S. Hoshino et al., J. Electrochem. Soc., 133, 681-685 (1986)
7. S. Hoshino et al., J. Vac. Sci. Technol., 4, 26-30 (1986)
8. S. Hoshino et al., Applied Surface Science, 28, 224-234 (1987)
9. D. Kim et al., 2000년 한국표면공학회 춘계 학술대회 초록집, 61 (2000)
10. Qiang Fu, J. T. Jiu et al., Surface & Coatings Technology, 124, 196-200 (2000)