



## 경질용 3가 크롬전착에 미치는 전해조건의 영향

김대영<sup>a</sup>, 박상언<sup>a</sup>, 김만<sup>a\*</sup>, 권식철<sup>a</sup>, 최주원<sup>b</sup>, 최 용<sup>b</sup>

<sup>a</sup>한국기계연구원 표면연구부, <sup>b</sup>선문대학교 재료화학부

## Effect of Electrolysis Conditions on Hard Chromium Deposition from Trivalent Chromium Bath

D.Y. Kim<sup>a</sup>, S.U. Park<sup>a</sup>, M. Kim<sup>a\*</sup>, S.C. Kwon<sup>a</sup>, J.W. Choi<sup>b</sup>, Y. Choi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials & Chemical Engineering, Sunmoon University, 100

<sup>b</sup>Kalsan-Ri, Tangjeung-Myun, Asan, Chungnam, 336-840, Korea

(Received 21 February 2003 ; accepted 4 April 2003)

### Abstract

The effect of the temperature, current density and deposit time on hard chromium deposition in trivalent chromium bath was investigated. Cathode current efficiency increased with increasing current density. Increasing bath temperature from 20°C to 50°C, chromium deposits were produced in higher current density and the maximum current efficiency was increased. At the plating conditions of 40°C, 30A/dm<sup>2</sup>, the deposition thickness increased in proportion to increasing electrolysis time. The rate is 90μm/hrs. for 2 hours. Microhardness of chromium deposits increased with increasing bath temperature and decreasing current density, and it was constant with electrolysis time. All of bath conditions, microstructure of chromium deposits has nodular structure with some cracking pattern and nodule size increased with increasing deposit thickness.

*Keywords* : Trivalent chromium, Current efficiency, Deposit thickness, Hardness, Surface morphology

### 1. 서 론

6가 크롬도금은 외관이 미려할 뿐 아니라 내식성, 내마모성 등의 기계적 성질이 우수하여 장식용뿐만 아니라 공업용 목적으로도 폭넓게 이용되어져 왔다. 하지만 6가 크롬도금이 미치는 각종 유해성으로 인해<sup>1)</sup> 최근 유럽과 선진국에서는 대기 및 폐수에 대한 규제가 강화되고 있는 실정이고 이에 따라 6가 크롬의 대체도금기술로서 3가 크롬도금, Ni계 합금도금, Sn계 합금도금 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 중 3가 크롬도금은 6가 크롬도금과 비슷한 특성을 가지고 있을 뿐 아니라 친환경적인 작업환경으로 인하여 강력한 6가 크롬의 대체도금중 하나로 꼽히고 있

다. 한편 3가 크롬이온 욕에서의 크롬전착은 3가 크롬이온의 화학적, 전기화학적 특성에 기인해 두꺼운 도금층 형성이 어렵다고 알려져 있으며, 이로 인해 장식용 목적의 크롬도금(수 μm이내)은 20세기 중반 이후 많은 연구가 진행되어 현재 성공적으로 6가 크롬도금을 대체해 나가고 있으나, 경질용으로는 아직 상용화되어 있지 않고 관련 문헌도 많이 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 황산 크롬욕을 이용하여 3가 크롬도금의 전류효율 및 도금층 특성에 영향을 미치는 전해조건(온도, 전류밀도, 전착시간) 등을 조사하여 경질 크롬도금층의 형성에 대한 가능성을 확인하고 3가 크롬 욕에서 Cr전착의 적정 조건을 찾아보고자 하였다.

\* Corresponding author. E-mail : mkim@kmail.kimn.re.kr

## 2. 실험방법

### 2.1 전해액 조성 및 전해조건

전기 도금조는 자동온도조절장치 및 cathode holder가 별도로 부착된 1L 용량의 pyrex 비이커를 사용하였으며 구체적인 개략도는 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용한 음극으로는 2×8cm<sup>2</sup> 크기의 저탄소강을 사용하였으며 양극은 음극의 2배 크기의 고밀도 graphite를 사용하였다. 실험에 사용된 음극은 알카리 탈지후, 10% HCl용액에 산세하고 전기도금을 실시하였다. 실험에 사용한 도금액의 구체적인 조성 및 전해조건은 표 1에 나타내었다. 일반적으로 3가 크롬이온은 수용액 중에서 olation 반응<sup>2, 3)</sup>을 통해 안정한 고분자를 형성하기 때문에 착화제를 사용하지 않는 경우 용액이 불안정하게 되는 경향이 있다. 따라서 용액안정성을 향상시키기 위해 착화제를 사용하였으며, 착화제와 크롬의 안정한 결합을 형성시키기 위해 크롬염과 착화제를 녹여 일정시간동안 방치한 후, 전도보조제, 완충제, 산화방지제, 첨가제를 녹여 실험을 진행하였다.

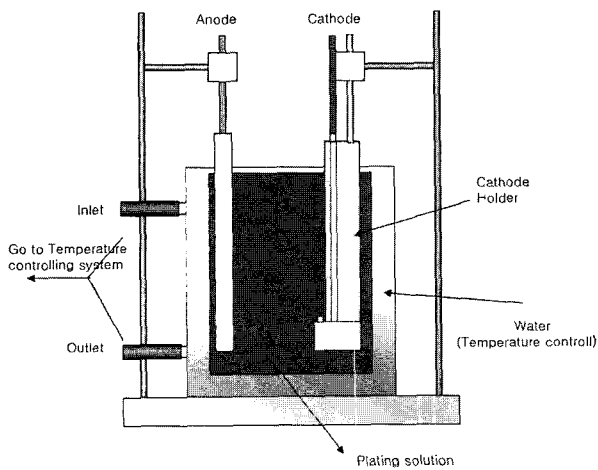


Fig. 1. Schematic diagram of plating cell.

### 2.2 분석방법

도금층의 전류효율은 30분 동안 전착한 도금층에 대해 도금전, 후의 중량차를 측정하여 계산하였다. 얻어진 도금층의 미세조직은 주사전자현미경 (Jeol Co., JEM 5200)을 사용하여 3000배의 배율로 관찰하였으며, 도금층의 단면은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 경도측정은 약 50 $\mu$ m의

Table 1. Bath composition and plating conditions

Bath Composition	Content (M)	Electrolysis Condition	
		Temperature	Variable
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O	140g/L	Current Density	Variable
HCOOK	1.0	pH	2.0
KCl	1.0	Anode	Graphite
NH <sub>4</sub> Cl	1.0		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.65	Cathode	Low carbon Steel
NH <sub>4</sub> Br	10g/L		
Additive	a few	Agitation	Air bubble

일정한 두께로 도금한 시편에 대해 미소경도기 (MXT 70, Matsuzawa, Japan)를 사용하여 100g의 하중을 가하여 측정하였으며 7회 측정하여 그 평균치로 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 음극전류효율

3가 크롬전착의 석출효율에 미치는 온도 및 전류밀도의 영향을 관찰하기 위해 온도를 20~50 $^{\circ}$ C, 전류밀도를 10~50A/dm<sup>2</sup>의 범위로 변화시켜 도금을 실시한 후 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 동일 온도조건의 경우, 전반적으로 일정 전류밀도까지는 전류밀도의 증가에 따라 전류효율이 상승하였으나 그 이상이 되면 일정해지는 경향을 나타내었다. 도금액의 온도가 20 $^{\circ}$ C에서 전류밀도가 10~20A/dm<sup>2</sup>의 범위로 변화함에 따라 전류효율은 19.4~28.8%로 증가하였으며, 50 $^{\circ}$ C에서는 전류밀도가 30~50A/dm<sup>2</sup>로 변화하였을 때 전류효율

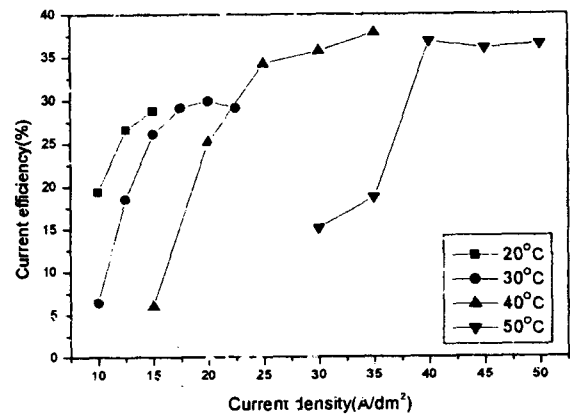


Fig. 2. Effect of bath temperature and current density on current efficiency. (Electrolysis time : 30min).

은 15.1~36.5%로 증가하였다. 도금욕의 온도가 20°C에서 50°C로 증가함에 따라 크롬의 석출은 보다 높은 전류밀도에서 양호한 전류효율을 가지는 것을 알 수 있으며, 최대 전류효율은 온도가 증가함에 따라 29%에서 37%로 상승함을 알 수 있다. 도금욕의 온도가 상승함에 따라 최대전류효율이 상승하는 것은 온도가 증가함에 따라 활성 크롬 ion의 확산이 용이해졌기 때문으로 생각된다.

여러 문헌<sup>3, 4)</sup>에서 3가 크롬이온의 전기화학적, 화학적 특성에 기인하여 두꺼운 도금층의 형성이 어렵다고 알려져 있다. 이는 경질용 목적으로의 3가 크롬도금이 상용화 되지 못하고 있는 큰 원인 중 하나로 인식되고 있다. 따라서 본 연구에서 사용되는 욕에 대해서 전해시간에 따른 전류효율 및 도금층 두께의 변화를 조사하였다. 40°C의 온도에서 30A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도로 도금시간에 따른 효율 및 도금두께의 변화를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보는 바와 같이 2시간까지는 도금시간에 비례해서 비슷한 석출속도 및 전류효율(98μm/hr, 35%)로 도금층 두께가 증가하였으나, 2시간 이상 전착시는 도금효율 및 속도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 일정 시간이 경과한 후 전류효율이 급격하게 감소하는 것은 도금시간의 증가에 따른 음극면의 활성 크롬농도의 고갈로 생각된다. 이러한 결과는 Zhenmi Tu등<sup>4)</sup>이 formate를 착화제로 사용한 3가 크롬도금욕의 경우의 유사한 결과이다. Zhenmi Tu등의 보고에 따르면 도금시간이 증가함에 따라 도금속도는 점진적으로 감소하였는데 이는 전해시간의 증가에 따라 계면 pH가 급격하게 증가하였으며 음극면의

pH의 변화가 도금두께의 증가를 억제시키는 주된 원인으로 해석하였다. 본 연구에서 크롬의 석출효율은 최대 37%정도로 필연적으로 다량의 수소발생반응을 수반하게 되고 따라서 음극면의 pH는 전해시간이 경과함에 따라 점진적으로 상승할 것이다. 따라서 이러한 pH의 상승은 결과적으로 크롬전착을 억제하게 되고 이는 전해시간에 따라 전류효율이 감소하는 효과를 나타낸다고 생각된다. 본 연구에서는 전해조건에 따라 최대 150μm이상의 경질 크롬도금층의 형성이 가능함을 확인할 수 있었다.

3.2 전착층의 경도

도금층의 경도에 미치는 온도와 전류밀도의 영향을 관찰하기 위해 각 온도에서 전류밀도를 변화시키면서 도금층을 형성하고 도금층의 단면의 경도를 측정하여 결과를 그림 4에 나타내었다. 본 실험에서 얻을 수 있는 최대경도는 50°C, 35A/dm<sup>2</sup>의 조건에서 814 Hv이었다. 30°C와 50°C의 온도 조건에서 전류밀도가 15~25A/dm<sup>2</sup>와 35~45A/dm<sup>2</sup>로 각각 증가함에 따라 경도는 706~563 Hv와 814~699 Hv로 감소하는 경향을 나타내었다. 동일한 전류밀도조건에서는 온도가 증가함에 따라 경도는 상승하였으며, 대체적으로 온도가 증가할수록, 전류밀도가 감소할수록 도금층의 미세경도는 증가하였다. El. Sharif등<sup>5)</sup>은 glycine를 착화제로 사용한 염화크롬욕에서 얻어진 도금층의 경도는 온도상승 및 전류밀도의 감소에 따라 증가한다고 보고하였고 이는 본 실험결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

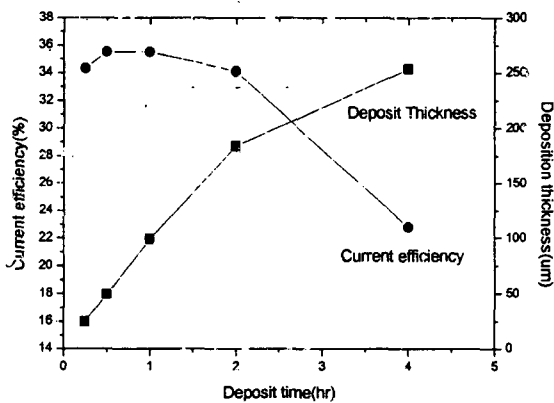


Fig. 3. Deposit time vs. plating thickness and current efficiency at 40°C, 30A/dm<sup>2</sup>.

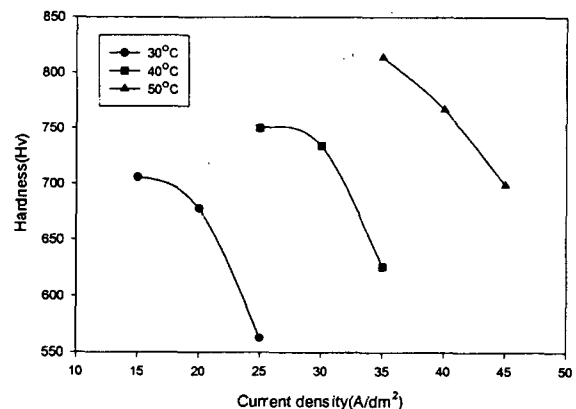


Fig. 4. Effect of bath temperature and current density on hardness (Deposit time : 30min).

40°C, 30A/dm<sup>2</sup>의 조건에서 얻어진 도금층의 두께의 변화에 따른 경도변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 보이는 바와 같이 40~250μm 두께 범위의 도금층에서 도금층 두께의 증가에 따른 경도변화는 Hv 740~760범위로 거의 일정하였다.

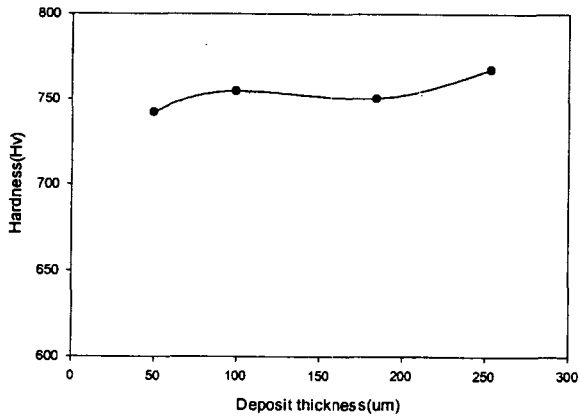


Fig. 5. Effect of the deposit thickness on hardness at 40°C, 30A/dm<sup>2</sup>.

3. 3 전착층의 표면조직

20°C의 조건에서 전류밀도의 변화에 따라 얻어진 도금층의 미세조직을 그림 6에 나타내었다. 전

류밀도가 증가함에 따라 형성되는 도금층의 조직은 미세입자로 이루어진 치밀한 구형조직→pit가 존재하는 다소거친 구형조직→분말상의 구형조직으로 변화하였으며 실험범위내의 모든 온도에서 전류밀도의 증가에 따른 조직변화는 동일한 경향을 나타내었다. 이에 상응하여 표면외관도 전류밀도의 증가에 따라 은백색→옅은회색→검은색으로 변화하였다.

그림 7은 동일한 전류밀도에서 크롬도금층의 미세조직에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것이다. 20°C에서 얻어진 도금층의 조직은 구형의 거친 분말상 조직을 나타내는 반면 40°C에서의 조직은 매우 평활하고 미세한 구형조직으로 이루어져 있어, 온도가 증가함에 따라 얻어진 도금층은 보다 미세하고 평활한 조직을 이루는 것으로 확인되었다. 한편 모든 조건에서 도금조직은 다소의 표면 크랙을 형성하는 것이 관찰되었으나, 도금욕의 온도가 증가할수록 표면의 크랙밀도는 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 8은 전해시간의 증가에 따른 도금조직 및 단면의 변화를 관찰한 것이다. 전해시간이 증가함

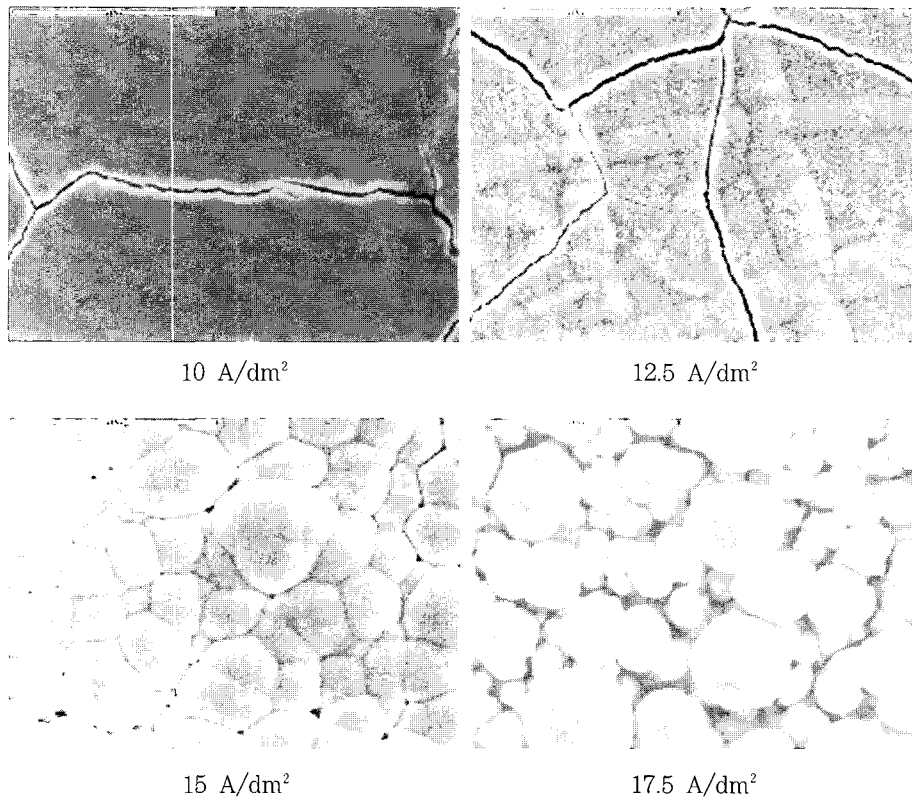


Fig. 6. Surface morphology of Chromium depositis with current density. (bath temperature : 20°C).

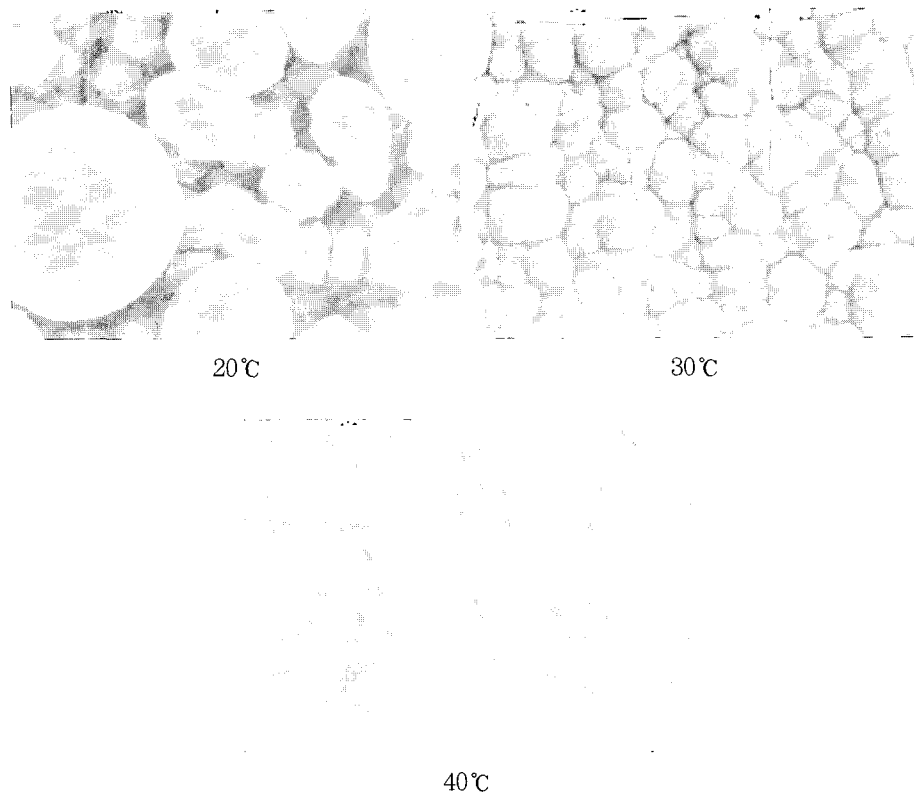


Fig. 7. Surface morphology of Chromium depositis with bath temperature (Current density : 20A/dm<sup>2</sup>).

에 따라 얻어진 도금층의 구형조직의 크기는 증가함을 알 수 있었으며 도금층의 단면조직을 관찰한 결과 모든 조건에서 두께에 관계없이 미세균열을 가지고 있음이 확인되었다. S. Dua등<sup>6)</sup>은 formic acid를 착화제로 이용한 3가 크롬욕에서 얻어진 도금층의 구형조직의 크기는 전해시간의 증가에 따라 증가한다고 보고하였고 이는 본 실험의 경우에서도 동일한 경향을 나타내었다.

#### 4. 결 론

황산크롬을 주성분으로 사용한 3가 크롬욕으로부터 온도 및 전류밀도의 변화에 따른 음극전류효율, 경도, 표면조직의 변화를 관찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 음극전류효율은 전류밀도가 증가함에 따라 증가하였으나 일정 전류밀도까지 상승하다 일정해지는 경향을 나타내었다. 온도의 증가에 따라서는 보다 고전류밀도에서 양호한 전류효율을 나타내었다. 최대전류효율은 온도의 증가에 따라 29~37

%로 증가한 결과를 나타내었다.

2) 도금층의 경도는 30°C의 온도에서 전류밀도가 각각 15~25A/dm<sup>2</sup>로 증가함에 따라 Hv 706~563으로 감소하였으며 온도가 50°C로 증가한 조건에서도 전류밀도가 35~45A/dm<sup>2</sup>의 범위로 증가함에 따라 Hv 814~699로 감소하여 전류밀도의 증가에 따라 경도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 동일전류밀도에서, 온도가 증가함에 따라 경도는 증가하였다.

3) 각각의 온도조건에서 전류밀도가 증가함에 따라 크롬전착층의 미세조직은 미세입자로 이루어진 평활한 구형조직→pit가 혼재한 다소 거친 구형조직→분말상조직으로 변화하였다. 동일 조건에서 도금두께가 증가함에 따라 구형조직의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며 모든 조건에서 단면조직은 미세 균열이 혼재함을 확인할 수 있었다.

4) 본 실험을 통해 최대 150μm이상의 경질 크롬도금층을 형성하는 것이 가능함이 확인되었다.

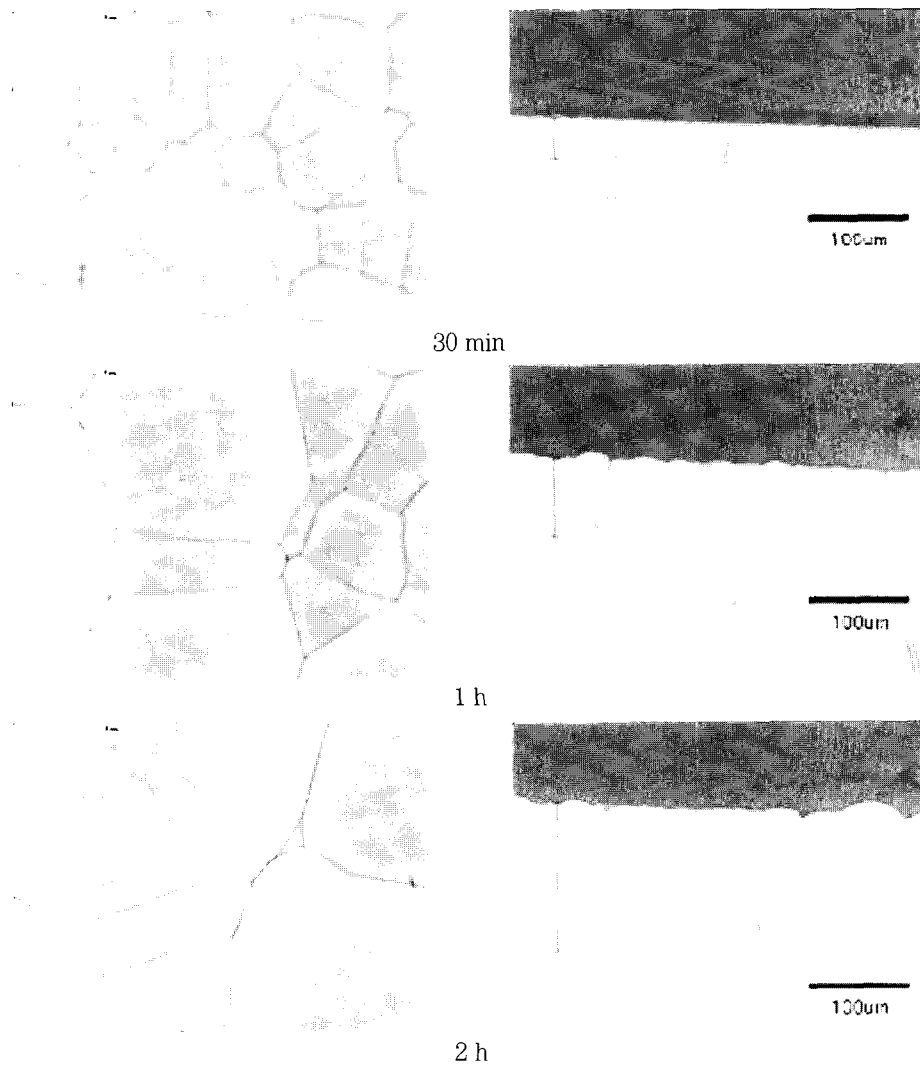


Fig. 8. Surface morphology and cross section image of Chromium deposits with electrolysis time. ( $40^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{A}/\text{dm}^2$ ).

### ACKNOWLEDGE

이 논문은 한국과학기술부의 국가지정연구실 (NRL) 사업의 기금으로 수행된 연구결과입니다.

### 참고문헌

1. Matsuura, 表面技術, 49 (1998) 215.
2. N.V. Mandich, Plating & Surface Finishing, 84 (1997) 108.
3. A. Watson et. al., IMF Annual Technical Conference, York, UK, (1990) 26.
4. Zhenmi Tu et. al., Plating and Surface Finishing, 80 (1993) 79.
5. M. El-Sharif et. al., Trans IMF, 73(1) (1995) 19.
6. S. Duan et. al., Plating & Surface Finishing 82 (1995) 84.