



고속도금된 3가 크롬도금의 전류효율 및 조직특성에 미치는 첨가제의 영향

예길촌*, 서경훈

영남대학교 재료금속공학부

The Effect of Additives on the Current Efficiency and the Microstructure of Trivalent Cr Electrodeposits Plated in Flow Cell System

Gil-Chon Ye*, Kyoung-Hoon Seo

College of Metallurgical Engineering and Material Science,
 Yeungnam Unvi. 214-1 Deadong, Kyoungsan, Gyungbuk 712-160, Korea

(Received 24 February 2004 ; accepted 10 April 2004)

Abstract

The current efficiency and the microstructure of the trivalent Cr deposits plated in flow cell system were investigated according to additives in sulfate bath and current density. The current efficiency of the deposits plated in the formic acid complexed bath was noticeably higher than that of the deposits from glycine complexed bath. The current efficiency of the deposits from the complexed baths with boric acid buffer increased linearly with current density in the range of 60-100 A/dm², while that of the deposits from the baths with both Al sulfate and mixed buffers increased parabolically with current density. The nodular crystallite size of the deposits increased with current density, and the deposits plated in low current density region had relatively smooth surface appearance with fine grains. The structure of the deposits from the complexed baths with boric acid buffer changed from amorphous structure to crystalline one with strong (110)peak with increasing current density. The deposits from the baths with both Al sulfate and mixed buffers had generally amorphous structure.

Keywords : Trivalent Cr electrodeposit, Current efficiency, Microstructure

1. 서 론

3가 크롬도금은 6가크롬의 대체도금으로써 장식 및 기능도금용으로 개발 응용되고 있으나 지속적 도금을 유지하고 전류효율의 향상을 위한 기초적 연구 필요성이 제기되고 있다. G. Hong¹⁾ 및 A. Watson²⁾ 등은 3가 크롬도금의 지속성 및 전착속도에 미치는 착화제등의 첨가제 영향을 연구하였으며 F. I. Danilov 등³⁾은 착화육을 사용한 3가 크롬 도금의 전착기구를 제안한 바 있다. Z. Tu⁴⁾ 등은 저속교반조건에서 3가 크롬도금의 전류효율 및 전착속도에 미치는 착화제등의 첨가제와 도금조건

의 영향을 조사하고 음극분극특성과의 연관성을 검토하였으며 G. C. Ye⁵⁾ 등은 카르복실산계의 착화제와 완충제를 첨가한 Cr(III)도금욕을 사용하여 저속교반 조건에서 크롬 도금의 전류효율, 전착속도 및 도금층 표면조직에 미치는 첨가제 및 전류밀도의 영향을 연구한 바 있다. 한편 M. E. Sharif 등⁶⁾은 글리신 착화육을 사용한 3가 크롬의 고속도금시 전착속도 및 도금층의 표면조직에 미치는 전해조건의 영향을 조사하였다. 그러나 Flow cell을 사용한 고속도금조건에서 3가 크롬 도금층의 조직과 전류효율에 미치는 첨가제 및 전착조건의 영향에 대한 연구는 아직도 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Ye⁵⁾ 등의 저속교반조건의 3가 크롬도금층의 조직특성의 연구에 이어 글리신 및 개미산 착화제를 사용

*Corresponding author. E-mail : gcyee@yu.ac.kr

한 크롬 도금욕을 사용하여 고속도금조건에서 착화제 및 완충제등의 첨가제와 전류밀도가 크롬 도금의 전류효율 및 도금층의 조직에 미치는 영향을 조사 연구함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

크롬도금욕의 조성 및 도금조건은 표 1과 같으며 글리신 및 개미산 착화제를 첨가한 황산욕을 사용하여 완충제 및 전류밀도의 변화에 따라 도금을 시행하였다. 이때 도금조는 6 l용량의 Flow cell system⁷⁾을 사용하였으며 유속 1.5 m/s 및 전류밀도를 60~120 A/dm²범위에서 변화시켜 도금층두께 3μm으로 도금하였다. 음극전류효율은 일정도금시간에 따른 도금층 무게를 측정하여 결정하였다. 크롬도금층의 결정조직은 X-선 회절장치(Regaku, Rint 2000, CuK_{α1})를 사용하여 조사하였고 이때 도금층은 Cu박판을 음극기지로 사용하였다. 표면조직은 SEM(Hitachi S-4100)을 사용하여 3000배의 배율로 관찰하였다.

Table 1. Bath composition and electrolysis condition

Bath composition		Electrolysis condition	
Component	Composition (M/L)		
Formic acid	1.2	pH	1.5±0.1
Glycine			
Cr(powder)	1.0	Temperature	50±2°C
H ₂ SO ₄	1.5	Cathode	Copper
Na ₂ SO ₄	1.0	Anode	IrO ₂ coated Ti
KBr	0.1	Electrode area	7.5×15 cm ²
PEG(USS-P)	3 cc/L	Electrode distance	2 cm
Boric acid	0.4	Current density	60~120 A/dm ²
Aluminum sulfate	0.2	Flow rate	1.5 m/s
Aluminum sulfate + Boric acid	0.2+0.4		

3. 결과 및 고찰

3.1 음극전류효율

그림 1은 고 전류밀도의 도금조건에서 도금욕의 착화제 및 완충제의 종류에 따른 음극전류효율의 변화를 나타내었다. 개미산(Formic acid)착화욕에 붕산 완충제를 첨가한 경우 전류효율은 전류밀도가 60 A/dm²에서 100 A/dm²으로 증가함에 따라서 20~

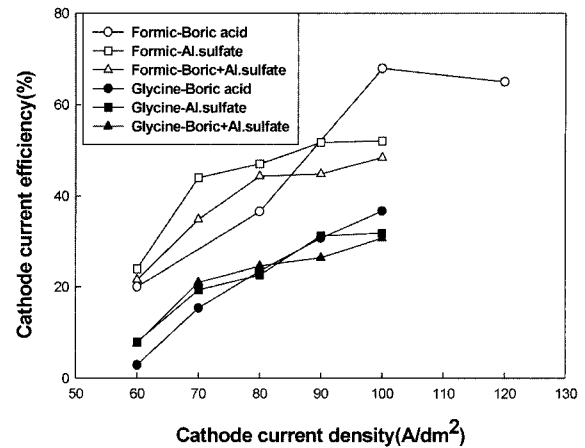


Fig. 1. Cathode current efficiency vs. current density for Formic acid and Glycine bath.

65%범위에서 거의 직선적으로 증가하였으며 100~120 A/dm²의 전류밀도 범위에서는 일정한 효율을 나타내었다. 한편 개미산 착화욕에 Al염 및 혼합완충제(Al염+붕산)를 첨가한 경우는 전류밀도가 60 A/dm²에서 80 A/dm²으로 증가함에 따라서 전류효율은 뚜렷이 증가하였으나 80~100 A/dm²범위에서는 전류효율은 완만히 증가하거나 거의 일정한 경향인바 각각 21.6~52% 및 21~48.4% 범위의 전류효율 값을 나타내었다. 따라서 완충제로써 Al염을 첨가한 도금욕의 전류효율은 60~80 A/dm²의 저 전류밀도 영역에서 붕산 또는 혼합완충제 첨가의 경우에 비하여 향상된 경향을 나타낸 반면에 100 A/dm²의 고 전류밀도 조건에서는 붕산을 첨가한 경우 전류효율이 가장 높은 값을 나타내었다. 한편 글리신(Glycine)착화제를 사용한 크롬 도금욕에 붕산을 첨가한 경우 전류효율은 전류밀도가 60 A/dm²에서 100 A/dm²으로 증가함에 따라서 2.9~36.6%범위에서 거의 직선적으로 증가하였다. 반면에 Al염 및 혼합완충제를 첨가한 조건에서는 전류밀도가 60~70 A/dm²범위에서 증가함에 따라서 전류효율이 각각 8.0~19.3 및 7.6~21%범위에서 뚜렷이 증가하였으나 70~100 A/dm²범위에서는 그 효율이 각각 19.3~31.8% 및 21~30.7%범위에서 비교적 완만히 증가하였다. 따라서 전류밀도의 증가 및 완충제에 따른 전류효율의 변화경향은 개미산 착화욕의 경우와 유사하였으나 글리신 착화욕의 전류효율은 개미산 착화욕의 경우에 비하여 현저히 감소한 결과를 나타낼 수 있었다. 또한 본 결과와 같이 Flow cell을 사용한 고속도금의 전류효율은 개미산 및 글리신 착화욕을 사용한 저속교반조건의 효율이 각각 6~27% 및 1.0~16%범위인 결과⁵⁾에 비교하여 현저히 증가한 결과를 나타내었다. 이상의 전류효율의 변화결

과는 다음과 같이 검토하였다. 착화제가 사용되지 않은 단순크롬 도금액의 경우 크롬 도금은 안정된 크롬수산화물($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$)의 형성 및 히드록소 다리화 반응(Olation)에 의한 고분자화된 중합체(Olated compound)를 형성함으로써 전착이 이루어지지 못한다²⁾. 따라서 착화제등의 배위자(ligand)를 도금액에 참가함으로써 전기적 활성이 높은 3가 크롬착염을 형성시킴으로써 크롬 도금이 이루어 질 수 있으며^{2,8)} F. I. Danilov 등³⁾은 3가 크롬착염으로부터 크롬 전착이 이루어지는 기구를 최근 제안한 바 있

다. 또한 크롬 도금이 진행됨에 따라서 음극계면의 pH값이 증가함으로써 크롬수산화물이 석출되거나^{1,9)} 석출전위의 증가에 따라서 소 중합체인 크롬착화물이 형성됨으로써¹⁰⁾ 크롬의 정상적 전착이 제한된다. 따라서 양호하고 지속적인 도금을 수행하기 위하여 다양한 착화제 및 완충제의 선택에 의하여 용액의 pH 안정화 및 크롬수산화물 형성을 억제시키는 효과를 연구한 바 있다¹⁴⁾. 따라서 본 실험의 두 종류의 착화욕 경우 60 A/dm²의 저 전류밀도 조건에서는 일정두께(3 μm)의 도금층을 전착하기 위한 도금

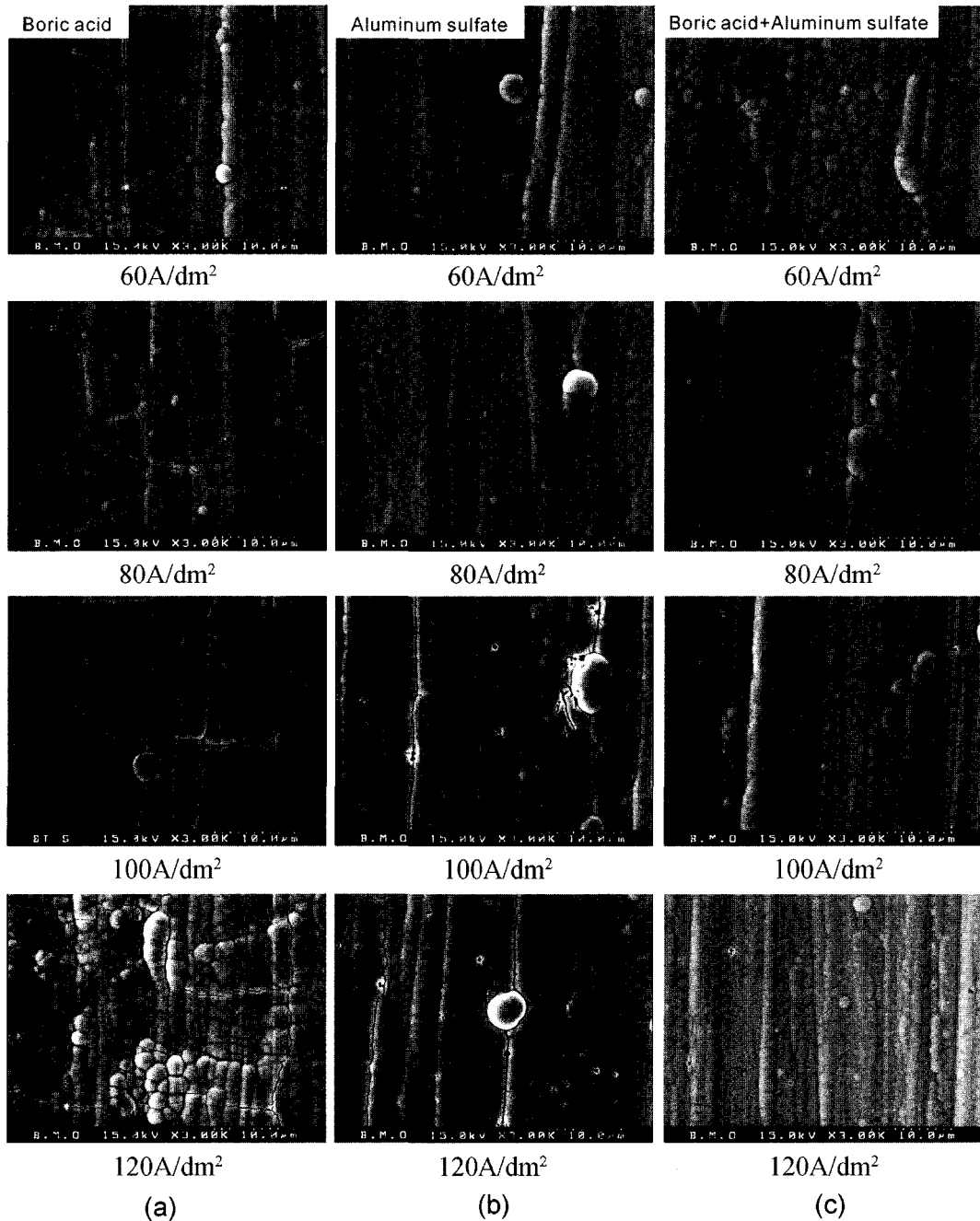


Fig. 2. SEM micrographs of Cr deposits from Formic acid bath (a) Boric acid (b) Aluminum sulfate (c) Boric acid-Aluminum sulfate.

시간이 증가하여 음극계면의 수소가스의 발생량이 증가한 반면에 낮은 석출전위의 조건에서 전기적활성이 있는 크롬착화물의 전착속도가 감소함으로써 전류효율이 가장 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다. 또한 저 전류밀도 영역에서 전류밀도가 증가함에 따라서 도금시간이 감소하며 석출전위가 증가함으로써 수소발생속도에 비하여 크롬 전착속도가 보다 증가함으로써 전류효율은 증가한 것으로 판단된다. 그러나 전류밀도가 고 전류밀도 영역으로 증가함에 따라서 한계전류밀도의 영역으로 접근함으로써 크롬 전착속도가 완만히 증가하고 따라서 전류효율은 완만히 증가한 것으로 생각된다. F. I. Danilov 등³⁾은 3가 크롬이온의 환원속도가 전류밀도 또는 석출전위가 평형전위에 가까운 낮은 조건에서는 크롬 전착속도가 매우 낮고 반면에 석출전위가 증가함에 따라서 전착속도가 증가하다가 일정 석출전위에 이르면 한계전류밀도를 나타냄을 조사한 바 있다.

한편 글리신 착화육의 전류효율이 개미산 착화육의 경우에 비하여 현저히 감소한 결과는 석출전위가 개미산육의 경우보다 증가하고⁵⁾ 또한 완충능력이 보다 저하되어 음극계면의 pH값이 보다 증가함으로써 음극계면의 크롬수산화물 농도가 증가하고 따라서 음극에서의 크롬 수산화물의 흡착 및 계면의 활성 크롬착화물의 농도가 감소함으로써 전착속도가 현저히 저하된 때문이라 판단된다. 또한 Al염 및 혼합완충제를 첨가한 도금욕의 전류효율이 고 전류밀도 영역에서 완만히 증가한 반면에 붕산 완충제의 경우 직선적으로 증가한 결과는 붕산 첨가육의 경우 완충능력이 보다 안정되어 음극계면의 크롬 수산화물의 형성이 억제되고 또한 고 전류밀도 영역에서 석출전위가 증가함으로써 크롬 전착속도가 증가한 때문이라 판단된다. F. I. Danilov 등³⁾은 석출전위 또는 음극분극이 증가하고 수소 이온의 환원이 촉진됨에 따라서 음극계면의 pH값이 증가함으로써 음극계면에 크롬 수산화물의 형성이 증가하고 따라서 크롬 전착반응이 억제됨을 발표한 바 있다.

3.2 도금층의 조직

개미산 착화제를 사용한 도금욕의 크롬도금층의 표면조직은 그림 2와 같이 완충제 및 전류밀도에 따라서 변화되었다. 붕산 완충제를 첨가한 크롬도금층은 그림 2(a)와 같이 전류밀도가 60~120 A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 구형결정의 크기가 증가하고 균열형성이 증가하였다. 따라서 60~80 A/dm²의 낮은 전류밀도 조건에서는 고 전류밀도(100~

120 A/dm²)의 조건에 비하여 결정입계가 미약한 미세결정의 평활한 조직을 나타내었다. 또한 구형결정립들은 음극소지의 미세 긁힘(scratch)의 방향으로 배열된 특징을 나타내었다. 전류밀도의 증가에 따라서 구형 결정의 크기가 증가한 결과는 석출전위의 증가에 따라서 핵 생성속도가 증가하고 전류효율의 향상에 의하여 미세 결정립의 성장이 촉진됨으로써 미세결정의 균체조직인 구형조직의 크기가 증가한 것으로 생각된다. 또한 전류밀도의 증가에 따라서 균열형성이 뚜렷하게 증가한 결과는 높은 핵형성 및 결정성장속도의 증가에 상응하여 결정입계면에 흡착된 수소가스의 농도가 증가한 때문이라 판단된다. 이상의 결과와 같이 개미산 착화육에 붕산 완충제를 첨가한 크롬도금층의 경우 구형결정의 입계가 미약하여 매우 평활한 표면조직을 나타낸 저 전류밀도(60~80 A/dm²)조건은 그림 3(a)와 같이 무정형조직(amorphous structure)을 형성한 반면에 구형결정의 크기가 증가한 고 전류밀도 영역(100~120 A/dm²)에서는 전류밀도의 증가에 따라서 도금층은 (110)격자면의 X-선 강도가 뚜렷하게 증가하여 (110)우선방위를 갖는 결정조직을 나타내었다. 이 결과는 저 전류밀도 영역에서 고 전류밀도 영역으로 전류밀도가 증가함에 따라서 전류효율이 20~36.5%에서 65~68%로 현저히 증가한 결과에 상응하였는바 저 효율을 나타낸 전류밀도 조건에서는 다량의 수소발생 및 크롬수산화물의 흡착등에 의해 결정성장이 억제됨으로써 무정형조직을 형성한 반면에 전류효율이 증가한 고 전류밀도의 조건에서는 정상적 결정성장이 이루어진 것으로 판단된다. 한편 개미산 착화육에 Al염의 완충제를 첨가한 도금층도 그림 2(b)와 같이 전류밀도의 증가에 따라서 구형결정의 크기가 증가하였고 60~80 A/dm²의 낮은 전류밀도 영역에서는 구형결정입계의 형성이 미약한 평활한 조직을 형성한 반면에 고 전류밀도 영역(90~100 A/dm²)에서는 균열 및 미세기공이 형성된 다소 불량한 조직을 나타내었다. 또한 전류효율이 낮은 전류밀도의 조건(60~80 A/dm²)에서는 도금층은 그림 3(b)와 같이 무정형조직을 형성하였고 효율이 보다 증가한 100 A/dm²의 조건에서는 (110)격자면의 X-선 회절피크가 다소 나타나 도금층은 무정형조직에 결정조직이 다소 혼성된 결과임을 알 수 있었다.

반면에 개미산 착화육에 완충제를 혼합첨가한 도금층은 전류밀도의 증가에 따라서 구형결정의 크기는 감소한 경향을 나타내었고 균열이 없는 평활한 표면조직을 나타내었다. 이때 도금층은 그림 3(c)와 같이 무정형조직을 나타낸바 이 결과는 전류효율이

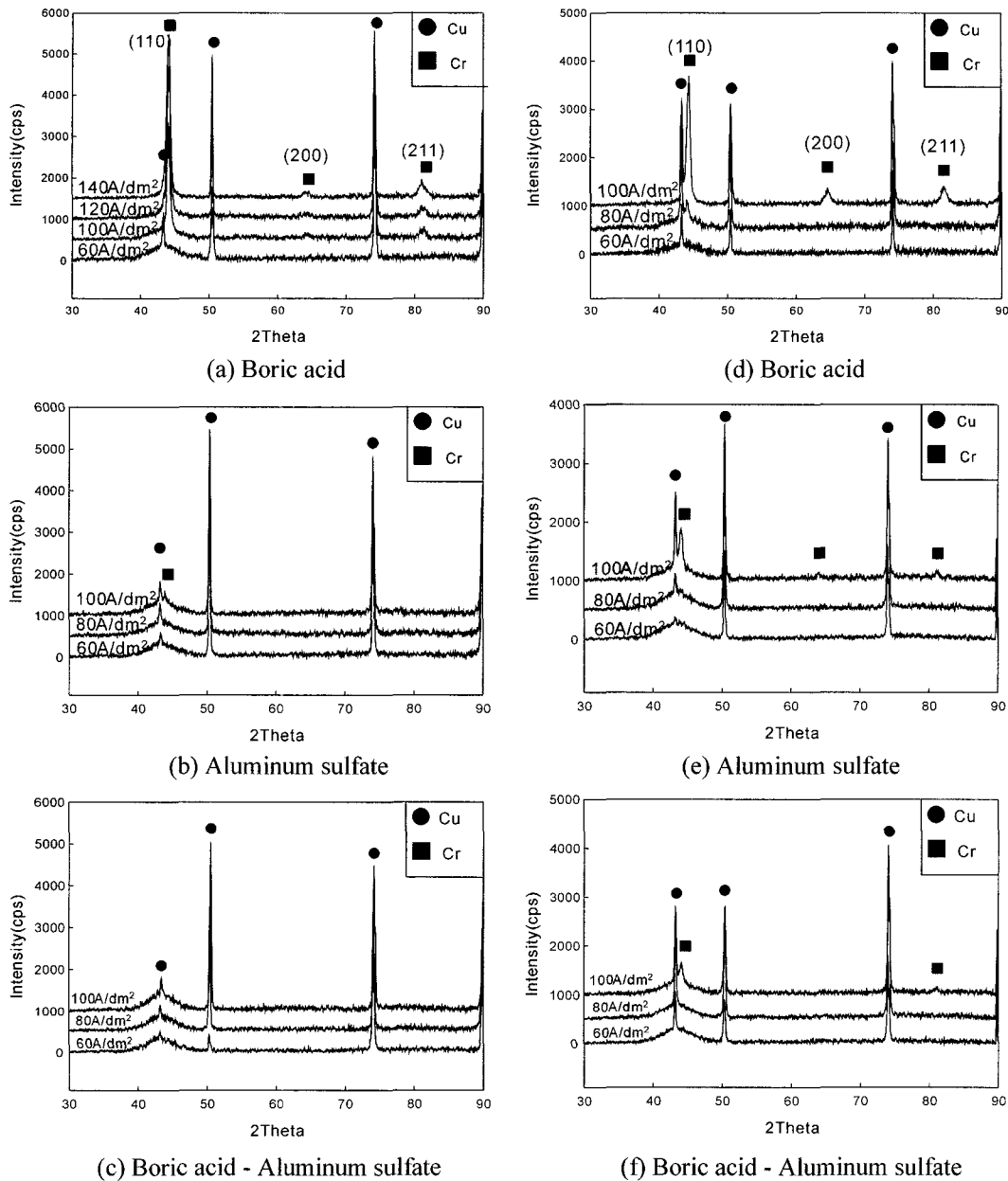


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Cr deposits according to current density and buffering agents (a)~(c): Formic acid bath, (d)~(f); Glycine bath.

24~44.3%범위로 낮은 값을 나타낸 결과에 상응하였다.

그림 4는 글리신 착화제를 사용한 도금층의 표면 조직을 나타내었다. 완충제로서 붕산을 첨가한 도금욕의 경우 도금층은 그림 4(a)와 같이 전류밀도가 60 A/dm²에서 80~100 A/dm²영역으로 증가함에 따라서 균열이 형성되고 구형결정의 크기는 증가한 결과를 나타내었으나 개미산의 착화제를 사용한 도금층의 경우에 비하여 구형결정의 계면이 약화된 평활한 표면조직을 나타내었다. 이때 도금층은 그림 3(d)의 결과와 같이 60 A/dm²의 저 전류밀도 조건에서는 무정형 조직을 나타낸 반면 전류밀도가

100 A/dm²으로 증가함에 따라서 도금층은 (110)우선방위를 갖는 결정조직으로 변화됨을 알 수 있었으며 이 결과는 전류효율이 3%에서 36.3%로 증가한 결과에 상응하였다. M. E. Sharif 등⁶⁾은 고속도금조건의 경우 크롬 도금층은 전류밀도가 40 A/dm²에서 110 A/dm²으로 증가함에 따라서 미세한 결정의 평활한 조직에서 조대한 구형조직으로 변화됨을 조사한 바 본 실험결과는 이와 유사한 경향임을 알 수 있었다.

한편 글리신 착화욕에 Al염 및 혼합완충제를 첨가한 경우 도금층의 표면조직은 그림 4(b,c)와 같이 전류밀도의 증가에 따라서 균열 형성은 붕산 첨가

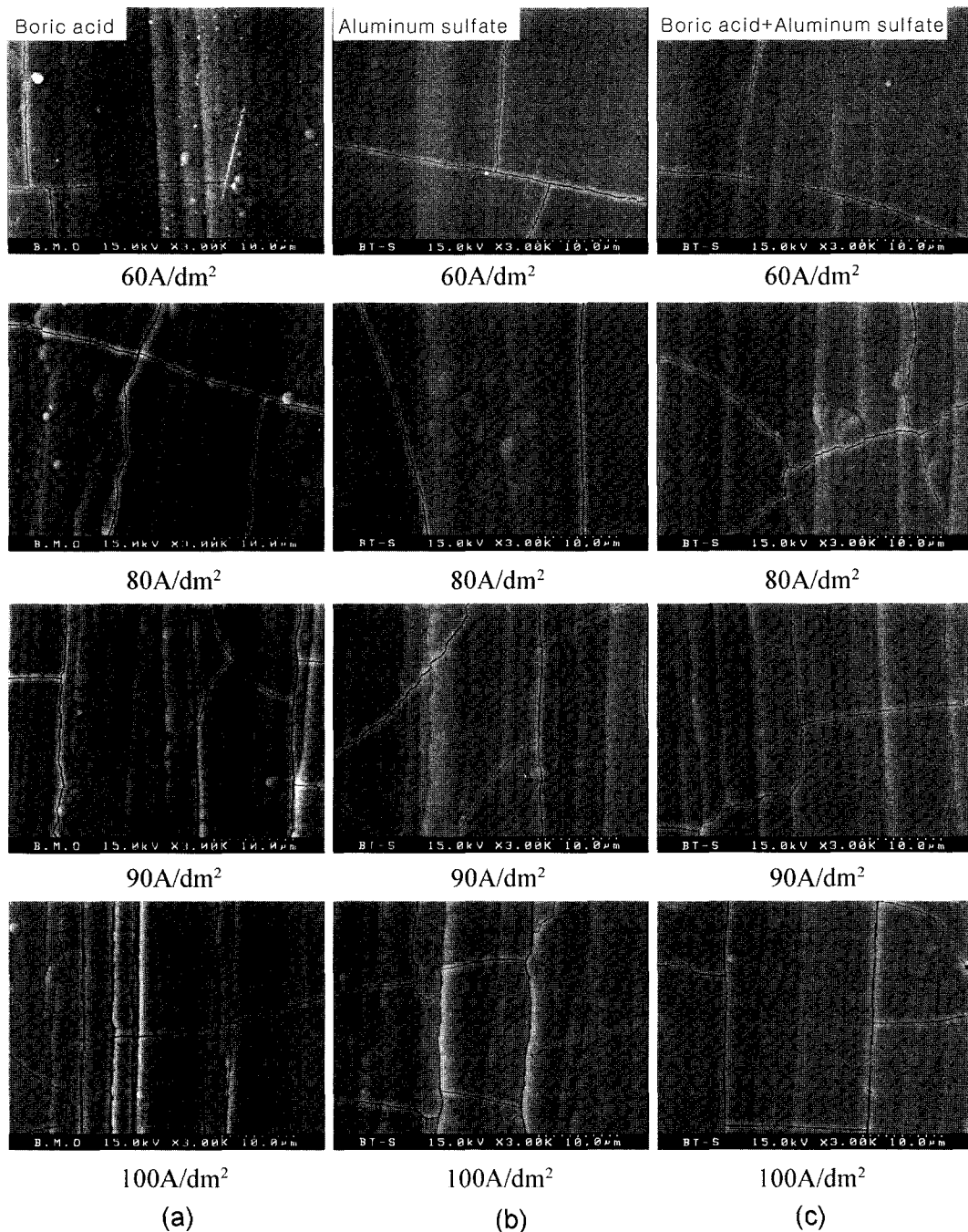


Fig. 4. SEM micrographs of Cr deposits from Glycine bath (a) Boric acid (b) Aluminum sulfate (c) Boric acid-Aluminum sulfate.

의 경우와 유사한 경향이었으나 표면 평활도는 보다 향상된 결과를 나타내었다. 이때 도금층은 그림 3(e,f)와 같이 60~80 A/dm²의 저 전류밀도 영역에서 무정형 조직을 형성하였다. 반면에 전류밀도가 100 A/dm²으로 증가함에 따라서 전류효율은 32~36%범위로 증가한 바 이에 상응하여 (110)격자면의 회절피크가 다소 나타났으며 따라서 도금층은 무정형조직과 결정조직이 혼성된 것으로 판단된다. S. Duan¹¹⁾ 및 M. Takaya¹²⁾등은 6가 크롬 및 장식크롬 도금층

이 결정구조를 나타내는데 비하여 개미산 착화육의 3가 크롬도금층이 무정형조직을 나타냄을 조사하였다. 또한 J. Y. Hwang¹³⁾은 인산염 착화육을 사용한 3가 크롬도금층이 (110)피크를 나타낸 결정조직을 형성함을 조사한 바 도금욕 종류에 따라 크롬도금층은 상이한 조직결과를 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 도금욕의 완충제 및 전류밀도의 변화에 따라서 3가 크롬도금층은 무정형조직 또는 결정조직을 형성한 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 또한

도금욕의 착화제로써 글리신을 첨가한 도금욕의 도금층은 개미산 착화제의 경우에 비하여 전류효율은 현저히 감소하였으나 표면조직은 보다 평활한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결 론

고속도금된 3가 크롬도금층의 조직 및 전류효율에 미치는 첨가제 및 전류밀도의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 3가 크롬도금의 음극전류효율은 전류밀도(60~100 A/m²)의 증가에 따라서 증가하였으며 개미산 착화욕의 전류효율이 20~65%범위로서 글리신 착화욕의 경우(3~36%)에 비하여 현저히 증가하였다.

2) 완충제로써 붕산을 첨가한 도금욕의 전류효율은 전류밀도의 증가에 따라서 직선적으로 증가한 반면에 AI염 및 혼합완충제 첨가의 경우는 고 전류밀도 영역에서는 완만히 증가한 경향을 나타내며 따라서 붕산완충제 첨가의 경우 60~80 A/dm²의 저 전류밀도 영역에서는 전류효율이 후자의 경우에 비하여 낮은 반면 고 전류밀도(90~100 A/dm²)영역에서는 보다 증가한 결과를 나타내었다.

3) 개미산 및 글리신 착화욕의 경우 크롬도금층의 표면조직은 전류밀도가 낮은 조건에서는 미세결정의 평활한 조직을 형성하는 반면에 전류밀도가 증가함에 따라서 구형결정의 크기가 증가하고 균열형성이 보다 증가한 결과를 나타내었다.

4) 개미산 착화욕의 경우 붕산완충제를 첨가한 도금욕의 크롬도금층은 60 A/dm²의 저 전류밀도 조건에서 무정형 조직을 나타낸 반면에 전류밀도가 80 A/dm²이상으로 증가함에 따라서 (110)피크가 증가하여 결정조직을 나타내었다. 한편 AI염 및 혼합완충

제첨가의 경우는 대체로 무정형조직을 나타내었다. 글리신 착화욕의 도금층조직은 개미산 착화욕의 경우와 유사한 경향이었으나 AI염 및 혼합완충제를 첨가하였을 경우 100 A/dm²의 고전류밀도의 조건에서는 무정형조직에 결정조직이 다소 혼성된 결과를 나타내었다.

참고문헌

1. G. Hong, K. S. Siow, A. K. Hsieh, *Plat. and Surf. Finish*, 88 (3) (2001) 69.
2. A. Watson, A. M. H. Anderson, C. U. Chisholm, *Trans. Inst. Met. Finish*, 75 (5) (1997) 181.
3. F. I. Danilov, V. S. Protsenko, *Prot. of Metals*, 37 (8) (2001) 223.
4. Z. Tu, Z. Yang, W. L. Li, *Plat. and Surf. Finish*, 80 (11) (1993) 79.
5. G. C. Ye, G. H. Suh, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 37 (1) (2004).
6. M. E. Sharif, S. Ma, C. U. Chisholm, *Trans. Inst. Met. Finish*, 73 (1) (1995) 19.
7. G. C. Ye, D. Y. Kim, G. H. Suh, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 36 (2) (2003) 256.
8. N. V. Mandich, *Plat. and Surf. Finish*, 84 (6) (1997) 97.
9. A. M. Smith, A. Watson, D. H. Vaughan, *Trans. IMF*, 71 (3) (1993) 106.
10. C. Lei, J. Hanying, G. Zhuqing, *Trans. Nonferrow Met. Soc. China*, 9 (1999) 641.
11. S. Duan, H. Li, X. Zhang, J. Dash, *Plat. and Surf. Finish*, 82 (6) (1995) 84.
12. M. Takaya, M. Matsunaga, T. Otaka, *Ibid*, 74 (6) (1987) 90.
13. J. Y. Hwang, *Ibid*, 78 (5) (1991) 118.