

〈研究論文〉

## 크롬 전착층의 표면광택에 미치는 펄스도금의 영향

한성호\* 권식철\*\* 여운관\*\*\*

The Effects of Pulse Current on the Surface  
Appearance of Chromium Plating

S. H. Han\* S. C. Kwon\*\* and W. K. Yeo\*\*\*

## Abstract

The surface appearance of chromium electrodeposit was studied by employing a pulse current plating in self-regulating high speed (SRHS) bath containing 20 g/l,  $K_2SiF_6$  7.5 g/l  $SrSO_4$  and 250 g/l  $CrO_3$ .

As the pulse frequency increased, the surface appearance changed suddenly from bright appearance in a direct current plating condition to gray one in the range of pulse frequency less than about 20KHz. However the bright appearance is recovered as the pulse frequency exceeded 20KHz. This phenomena seemed to be related with the preferred orientation of electrodeposits, considering the relationship between the preferred orientation of electrodeposits and surface appearance in a SRHS bath.

Direct current plating was also applied to both Sargent and SRHS bath and investigation on surface appearance was extended to the high current density of 400 A/dm<sup>2</sup>. In a Sargent bath, the increase in bath temperature was necessary for bright appearance as the current density was increased within 150 A/dm<sup>2</sup>, but bright region was shown in the constant temperature of 70-75°C above the current density of 150 A/dm<sup>2</sup>.

On the other hand, two regions of surface brightness was found in a SRHS bath. One is region in the low temperature less than 25°C and the other in the moderate temperature range from 55°C to 65°C.

## 서 론

크롬산 용액으로 부터 전착된 크롬전착층은 내식성 및 표면광택의 우수한 성질을 가지므로 장식용 도금으로 이용될 뿐만 아니라, 전착층의 높은 경도

특성을 이용한 내마모성이 요구되는 산업부품에 널리 응용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 특히 공업적인 용도를 위하여 전착층의 두께는 장식용의 0.5 μm 정도 보다 훨씬 두꺼운 수백 μm까지 필요로 하고있다.

크롬도금욕은 1920년 G. J. Sargent<sup>3)</sup>에 의하여 무수크롬산에 황산을 첨가하여 제조되므로써 최초로 개발되었고, 그후 현재까지 공업적으로 널리 이용되고 있다. 그러나 sargent 크롬도금욕은 다른 금속 도금욕의 전류효율이 95% 이상인데 비하여 20%도 미치지 못하는 낮은 전류효율을 갖으므로 두꺼운 전착층이 요구되는 공업용 경질 크롬도금시엔 장시간의 작업시간이 요구되는 단점이 있

\* 한국기계연구소 표면처리연구실 연구원

\*\* 한국기계연구소 표면처리연구실 실장

(Surface Treating Department in Korea Institute of Machinery and Metals at Changwon, Kyungnam, Korea)

\*\*\* 홍익공업전문대학 금속과 교수 (Dept. of Metallurgy, Hongik Technical College)

다.) 따라서 이러한 낮은 전류효율을 개선시키기 위하여 새로운 크롬도금욕으로 1930대 초에 O.B. ornhauser에 의한 Tetachromate 욕<sup>5)</sup>과 1950년 J.E. Stareck 등에 의한 SRHS 욕<sup>6)</sup> (self-regulating High Speed)이 각각 개발되어 전류효율을 20% 이상 증가시켰으나, 타 금속 도금욕에 비하면 여전히 낮은 효율을 나타내었다.

한편 최근 전착층의 물성 및 전류효율 향상을 위하여 일반적인 직류전원 이외의 전원 파형을 사용하는 주기법 (cyclic plating)이 개발되고 있어 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>7~9)</sup> 주기법에는 파형에 따라 PR법 (Periodically Reversed Plating), PC법 (Pulse Current Plating)과 AC법 (Asymmetric Alternating Current Plating)으로 나누어지며, 이 중 PC법에 의한 연구가 활발하게 이루어져 평활도, 기공성등의 양호한 효과가 보고되고 있다.<sup>10,11)</sup>

그러나 전착층의 물성향상과 관련하여 상용가치와 직접적인 관계가 있는 표면광택에 대하여는 거의 연구가 되어 있지 않다.<sup>12)</sup>

따라서 본 연구에서는 공업적인 용도가 많지만, 전류효율이 낮아 생산성이 적은 크롬도금욕에 직류파형이외의 펄스파형을 사용하는 PC법에 의한 전착층 표면광택을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용한 도금욕은 Sargent 욕과 SRHS 욕으로, 그 화학조성은 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of Plating Baths

Bath	(g/l)			
	CrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	SrSO <sub>4</sub>
Sargent	150	1.5	-	-
SRHS	250	-	20	7.5

음극판은 탄소함량이 0.07 wt. pct.인 시판용 저탄소 압연강판으로 두께 2mm, 폭 10mm, 길이 70mm크기로 절단하여 연마 및 탈지처리를 거쳐 전착유효면적이 10mm × 30mm되게 하였다. 또한 양극판은 시판용 납판을 사용하였으며, 음극과의 면적비는 1:1로 하였다.

전해전원은 펄스 (square pulse) 파형과 직류 (D.C) 파형을 각각 별개로 발생 또는 혼합시킬 수 있는 특수 전원 장치를 제작하여 사용하였으며, Fig.1은 본 전원장치의 기본 개략도를 나타낸 것

으로 그 성능은 Table.2와 같다.

Table 2. Capacity of Programmable Power Supply

Character	Direct Current (A)	Pulse Current (A)	Pulse Frequency (Hz)
Capacity	40	20	~100M

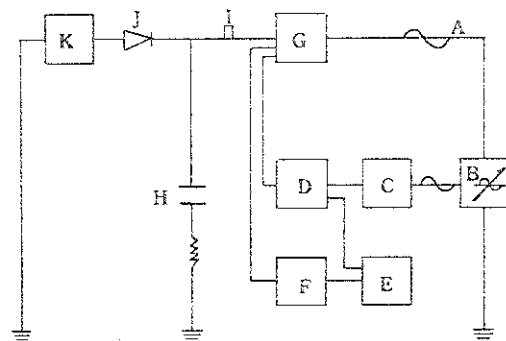


Fig 1. A Schematic diagram of programmable power supply system.

- A: 60 cycle power supply line  
 B: Auto transformer  
 C: Oscilloscope  
 D: Power amplifier  
 E: Pulse generator  
 F: Pulse amplifier  
 G: Gate system  
 H: Plating bath  
 I: Isolation diode  
 J: Blocking diode  
 K: d-c rectifier

전해온도는 15~80°C로 하였으며, 도금욕 온도 조절을 위하여 항온도에서 유지된 도금욕을 순화펌프를 사용하여 1ℓ/min의 유속으로 순환시키므로써 도금시 발생하는 온도 상승을 억제하여 도금온도내에서 ±1°C의 일정온도를 유지시켰다.

도금표면층의 표면광택은 일반적인 육안판택법을 사용하였으며, 광택 (bright), 유백색 (milky)와 회색 (gray)으로 나타내었다. 한편 도금표면층의 광택과 관련하여 도금층의 우선 배향을 조사하기 위하여 X-ray 회절기 (Diano XRD-8000)를 사용하였으며, 이때 Cu target, Ni filter를 사용하여 35KV tube전압, 25mA tube전류로 X선의 침투깊이가 표면 크롬도금층의 2.3μm 이하가 되도록 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1 전류밀도 및 온도의 영향

크롬도금에 있어 도금속도는 일반적으로 다른 도

금과 마찬가지로 전류밀도가 증가함에 따라 증가하고 전류효율도 전류밀도에 따라 증가한다. 따라서 도금의 고속화의 한방법은 전류밀도를 증가시키는 방법을 생각할 수 있겠다. Fig.2와 Fig.3은 Sargent 욕과 SRHS 욕을 사용하여 직류에 의한 도금후 표면에 나타난 도금층의 표면광택을 전류 밀도와 온도의 조건으로 각각 표시한 것이다.

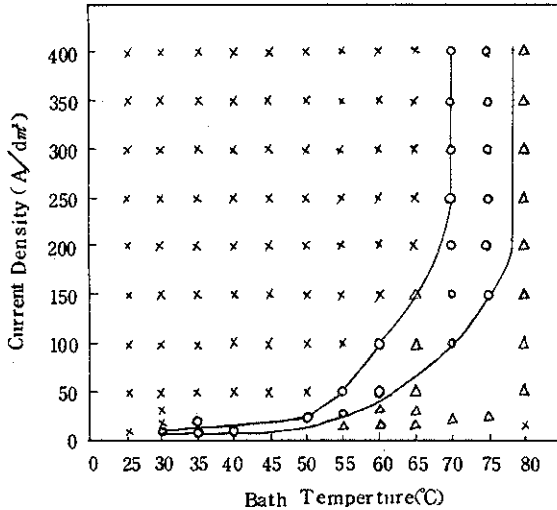


Fig.2 Conditions for bright deposition in Sargent bath

○ ○ : Bright                    × : Dark gray  
 △ △ : Gray                    \* : No deposit

Sargent 욕에 있어서 대부분의 연구범위인 70 A/dm<sup>2</sup> 이하의 전류밀도에선 전류밀도가 증가함에 따라 광택범위의 온도도 증가하는 경향을 보이고 있으며<sup>13)</sup> 본 연구에선 이와 같은 경향은 175 A/dm<sup>2</sup> 까지 확장됨을 알 수 있었다. 한편 175 A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서는 광택범위의 온도가 전류밀도에 관계없이 70~75°C의 온도범위에 존재하는 새로운 사실을 발견하였다.

한편 SRHS 욕에 대하여는 Sargent 욕에서 나타난 경향과는 달리 광택범위는 두영역에 존재하였으며, 전류밀도보다는 도금욕 온도에 관계되는 사실이 나타난다. 첫번째 영역은 25°C 이하의 도금액 온도범위에서 125 A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에 광택범위가 존재하였고, 두번째 영역은 55~65°C의 온도범위에 존재하였다.

표면광택에 미치는 도금작업 변수들의 영향에 대

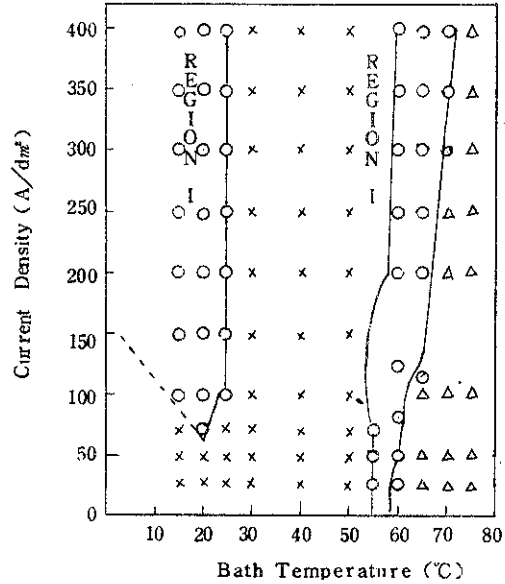


Fig.3 Conditions for bright deposition in SRHS bath

(○ : Bright × : Dark gray △ : Gray)

하여는 오래전부터 주로 니켈도금을 중심으로 연구되어 왔으나, 현재까지 확실한 설명이 이루어진 않았으며 두가지의 이론으로 설명코져 하고 있다. 그 첫번째는 도금층의 결정립 (grain size)이 광파장 보다도 작으면 광택이 나타난다는 결정립 이론<sup>14,15)</sup>이며, 두번째는 도금층의 결정립이 높은 우선배향을 갖아야 한다는 우선배향이론<sup>16~18)</sup>이다. 또한 몇몇 연구자들<sup>19~21)</sup>에 의하면 광택면이 위의 특성들을 갖고 있지만, 반드시 어느한 특성에 의하여 결정되지 않는다고 발표하고 있다. 이와같이 표면광택은 공업적인 용도보다는 장식용도에서 더 중요시 고려되는 물성이지만, 이 물성을 측정하는 일반적인 방법이 없는 것이 이 분야의 연구에 큰난점으로 사료되며 따라서 위에 언급한 여러 연구자들의 상반된 의견은 시료표면광택측정에서 오는 차이도 많이 관여된 것으로 생각된다.

### 3-2 펄스의 영향

펄스 주파수와 표면광택과의 관계를 조사하기 위하여 SRHS 욕의 직류파형에 의한 도금에서 제 2 광택영역에 속하는 온도 20°C, 전류밀도 70 A/dm<sup>2</sup>의 작업조건에서 주파수에 따른 표면광택의 변화를 조사하였다. 이때 펄스 전류밀도는 평균전류밀도가 70 A/dm<sup>2</sup>에 해당하는 140 A/dm<sup>2</sup>를 사용하

었다.

Fig. 4는 펄스주파수에 따른 표면광택을 나타낸 것으로, 주파수가 10Hz 이상에선 무광택으로 되었다가 주파수가 25 KHz 이상으로 증가됨에 따라 다시 광택이 나타남을 알 수 있었다.

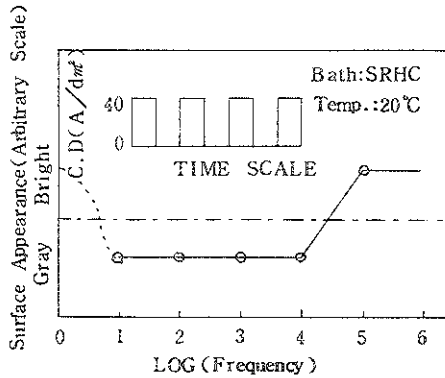


Fig. 4. Variations of surface appearance as a function of pulse frequency in a SRHS bath at 20°C

이와 같은 전원파형에 따른 효과에 대하여 SRHS 용의 경우 연구가 거의 안되어 있지만, Sargent 등에 대하여는 몇몇 연구자들에 의하여 관찰되었다. J.O. Saddington 등<sup>22)</sup>은 도금에 있어서 전원중단은 표면광택을 감소시키는 효과를 발표하였으며, 이때 최초의 중단효과가 가장 큰 효과를 미친다고 S. Igawa 등<sup>23)</sup>은 보고하였다. 한편 M. Inagaki 와 S. Ueda<sup>24)</sup>는 직류전원 중에 포함된 리플(ripple) 주파수에 따라 표면광택이 변화됨을 발표하였으며, 이것은 주파수변화에 따라 도금된 크롬층 조직의 변화에 기인한 것으로 알려졌다.

표면광택을 도금층의 구조와 관련하여 조사하기 위하여 도금층의 우선배향을 x-ray 회절법으로 조사한 결과 Fig. 5와 같이 도금층의 회절강도가 주파수에 따라 변화하는 것을 알았다.

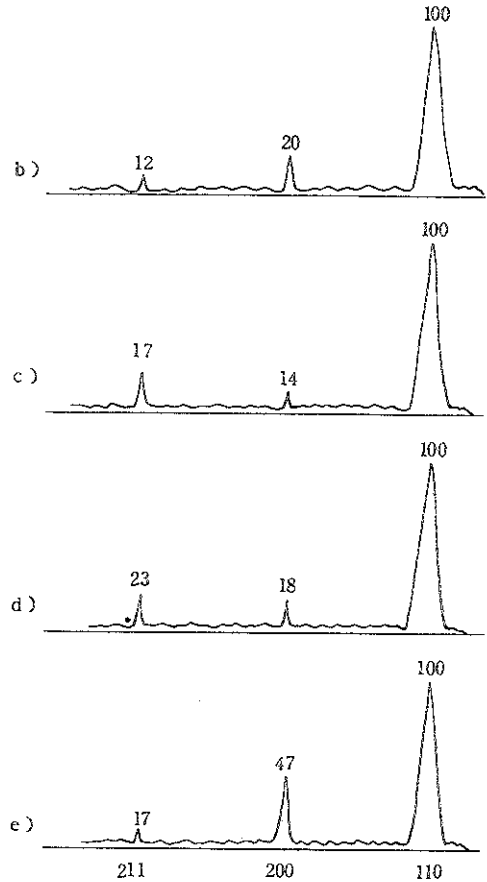
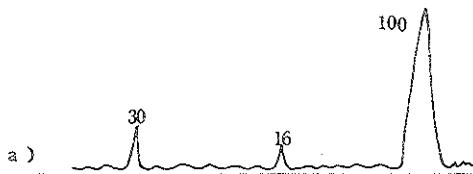


Fig. 5 x-ray diffraction pattern of deposits plated with various pulse frequency.

a) powder pattern as a standard  
b) 10Hz c) 100Hz d) 1KHz e) 100KHz

우선배향 지수는 회절강도로 부터 inverse pole figure 법<sup>25)</sup>에 의하여 구한 값을 Table 3에 나타내었다. 한편 각 회절면의 우선 배향지수를 펄스 주파수에 따라 표시하면 Fig. 6과 같이 (110)면과 (200)면은 상호 반대의 경향을 나타냈으며 (211)면은 주파수에 관계없이 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다.

각 회절면의 우선배향지수와 펄스주파수의 관계로부터 회절면 (200)와 (110)의 우선배향지수의 비율 펄스주파수에 따라 다시 표시한 결과 Fig. 7에 나타낸바와 같이 펄스주파수에 따라 감소하다가 주파수가 증가하면 다시 증가하는 경향이 나타

Table 3. Texture Coefficients of Deposits in Chromium Electro-Plating.

frequency (Hz)	hkl	$I_0(hkl)$	$I(hkl)$	$I(hkl)/I_0(hkl)$	T.C	$T.C(200)/T.C(110)$
10	110	100	100	1.00	0.99	
	200	16	26	1.63	1.61	1.63
	211	30	12	0.40	0.41	
50	110	100	100	1.00	1.42	
	200	16	13	0.81	1.15	0.81
	211	30	9	0.3	0.43	
100	110	100	100	1.00	1.22	
	200	16	14	0.88	1.07	0.88
	211	30	17	0.57	1.70	
500	110	100	100	1.00	1.08	
	200	16	21	1.31	1.41	1.31
	211	30	14	0.47	0.51	
1,000	110	100	100	1.00	1.03	
	200	16	18	1.13	1.18	1.14
	211	30	23	0.77	0.79	
100,000	110	100	100	1.00	0.67	
	200	16	47	2.94	1.96	2.93
	211	30	17	0.57	0.38	
D C	110	100	100	1.00	0.83	
	200	16	32	2.00	1.66	2.00
	211	30	19	0.63	0.52	

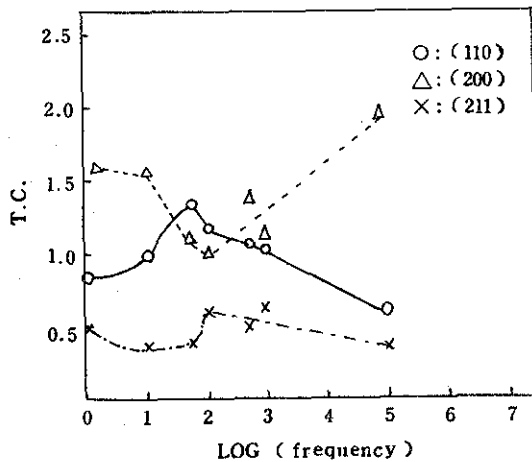


Fig.6 Variations of texture coefficients as a function of pulse frequency.

에 따른 변화와 매우 유사한 경향으로 크롬도금층의 표면광택이 회전면의 우선배향지수의 비와 상호관계가 있음을 보여주고 있다.

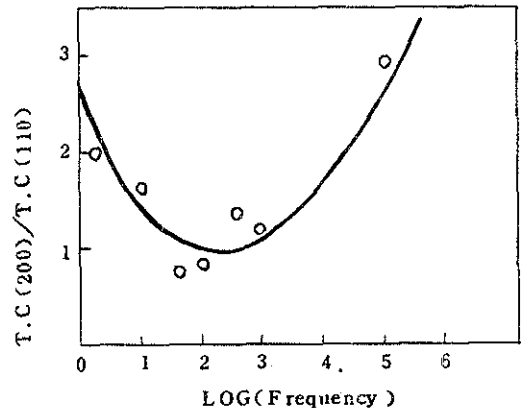


Fig.7 Variations of Texture Coefficient ratio with Pulse frequencies.

났다. 이것은 Fig.4에서 표면광택의 펄스주파수

따라서 크롬도금에 있어서 표면광택은 어느 한 결정면의 우선배향에 의하여 결정된다기 보다는(200)와 (110)면의 우선배향지수의 비에 의하여 결정되는 것으로 고려된다. 한편 도금층의 표면광택은 도금층의 조직외에도 표면의 조도(roughness)와 같은 물리적인 요소도 복합된 물성이므로 더 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

## 결 론

크롬도금에 사용되는 Sargent욕과 SRHS욕에 대한 표면광택을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Sargent욕에 있어서 직류전원에 의한 도금 표면광택은 전류밀도에 따라서 욕의 온도층가가 필요하였으며,  $150A/dm^2$  이상의 전류밀도 범위에선  $70\sim 75^\circ C$ 의 일정 온도에서 나타났다.
- 2) SRHS욕에 있어서 직류전원에 의한 도금 표면광택은 저온부와 고온부 두 영역에서 나타났으며, 저온 영역은  $25^\circ C$ 이하에서  $70A/dm^2$  이상의 전류밀도 범위에서 존재하였고 고온 영역은  $55\sim 60^\circ C$ 의 온도 범위에서 존재하였다.
- 3) SRHS욕에서 컵스전원의 주파수 변화에 따른 도금표면 광택은 25KHz 이하의 주파수 영역에선 표면광택이 나타나지 않았으며, 이 이상에선 직류전원과 마찬가지로 광택이 다시 나타났다. 이 현상은 도금층의 우선배향지수의 비인  $T.C(200)/T.C(110)$ 의 컵스 주파수에 따른 변화와 유사한 관계로 도금표면 광택이  $T.C(200)/T.C(110)$ 와 상호 관계가 있는 것으로 생각이 되었다.

## 参 考 文 献

- 1) A. S. M. : Metal Handbook 8th edition, 2, 446 (1969)
- 2) Arthur Logozzo : Metal Finishing Guidebook Directory 246 (1969)
- 3) G. J. Sargent : Trans. Am. Electrochem. Soc., 37, 479 (1920)
- 4) D. R. Gabe : Principles of Metal Surface Treatment and Protection., 2n. edition, Pergamon Press, 37 (1978)

- 5) D. Bornhanser : German Patent 608757 (17.1.35)
- 6) J. E. Stareck, F. Passal and H. Mahlstedt : Proc. Am. Electroplaters, Soc., 37, 31 (1950)
- 7) C. C. Wan, H. Y. Cheh and H. B. Linford : Plating, 61 (6), 559 (1974)
- 8) T. P. Sung, C. C. Wan and Y. M. Shy : Metal Finishing, 66 (5), 33 (1979)
- 9) G. Perger and P. M. Robinson : ibid, 66 (12), 17 (1979)
- 10) A. J. Avila and M. J. Brown : plating, 57, 1105 (1970)
- 11) S. S. Kruglikov, N. T. Kudryavtsev, R. P. Sobolev and A. Ya. Antonov : plating, 53, 78 (1966)
- 12) A. Knoedler : Galvanotechnik, 61 (4), 290 (1970)
- 13) F. A. Lowenheim : Modern Electroplating, John, Wiley & Sons Inc, 88 (1963)
- 14) D. J. Macnaughton and A. W. Hotherhall : Trans. Faraday Soc., 31, 1168 (1935)
- 15) A. W. Hotherhall and G. E. Gardam : J. Electroplaters' Tech. Soc., 15, 127 (1939)
- 16) L. S. Palatnik : Trans. Faraday Soc., 32, 939 (1936)
- 17) W. A. Wood : ibid, 31, 1248 (1935)
- 18) W. Blum, A. O. Beckman and W. R. Meyer : Trans. Electrochem. Soc., 80, 249 (1941)
- 19) G. L. Clark and S. H. Simousen : J. Electrochem. Soc., 98, 110 (1951)
- 20) W. Smith, J. H. Keeler and H. J. Read : Plating, 36, 355 (1949)
- 21) T. P. Hoar : Trans. Inst. Met. Finishing, 29, 302 (1953)
- 22) J. C. Saddington and G. R. Hoey, Plating, 61 (10), 923 (1974)
- 23) S. Igawa and Y. Uchikoshiki : J. Met. surf. Fin. of Jap., 24 (10), 546 (1973)
- 24) M. Inagati and S. Ueda : ibid, 27 (5), 241 (1976)
- 25) G. B. Harris : Phil. Mag., 43, 112 (1952)