

## 3價 크롬도금에 관한 연구

양 학 희\*, 김 재 원\*\*

### A Study of Trivalent Chromium Plating

Hak Hui Yang\*, Jae Won Kim\*

#### ABSTRACT

The method of trivalent chromium plating has been studied. The relations between the mixing ratio of chromic chloride and DMF, and the corrosion resistance and throwing power of plated chromium have been investigated. As a result, the best result has been obtained, when the mole ratio of chromic chloride and DMF are 0.8 and 5.4M respectively, and it has been learned that the amounts of DMF added have particularly the delicate effects in chromium plating procedures.

The results of measuring of pH and reduction potentials of chromium plating bath with addition of DMF showed that the functions of DMF have both the buffer actions for the solution and the complex formation of trivalent chromium.

#### 1. 서 론

현재 시행되고 있는 6價크롬용액에 의한 도금방식은 크롬도금액의 mist 및 도금 후의 세척

수에 의한 6價크롬의 심각한 독성으로 인하여 점차 3價크롬 방법으로 대체되어야 할 필요성이 강조되고 있다. 비우기 電流效率, 被覆力, 均一電着性 등이 다금속도금의 경우에 비해 불량하므로, 6價크롬보다 독성이 약 100배 적은 새로

\* 인하공업전문대학 조교수(금속공학과)

\*\* 인하대학교 공과대학 교수(금속공학과)

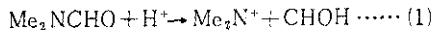
은 3價 크롬용액에 관한 연구가 많이 진척되어 최근에는 공업적으로 실용 가능한 방법들이 보고<sup>1,2</sup>되었다.

1854년 Bunsen에 의해 크롬도금이 시작되어 1900년 Kasper의 隔膜鍍金槽의 사용<sup>3</sup>, 1923년 Sargent에 의해 무수크롬산을 주성분으로 한 도금욕이 개발되었다.

1950년 吉田<sup>4</sup>에 의해서 3價 황산크롬을 주성분으로 하고, 황산암모늄 및 요소를 첨가한 도금법을 시도하였다.

1961년 Deyrup욕이 연구되었고, 최근에 이르러 Ward<sup>5,6</sup> 등에 의해서 염화크롬을 주성분으로 하고 Dimethylformamide (DMF)를 첨가한 욕이 개발되어 공업적인 실용화의 가능성을 보고하였다.

Ward는 3價 크롬도금의 경우 산성 영역에서 일정한 PH값을 유지하는 것이 중요하고, DMF가 완충작용을 한다고 생각했다. 40% DMF용액일 때 (1)식과 같은 반응에 의해서 DMF가 수소발생을 억제하는 역할을 하기 때문에 도금 상태를 양호하게 한다고 하였다.



1975년, 영국의 Albright & Wilson<sup>7</sup>에 의해서 염화크롬을 주성분으로 하고 계미산을 鍍液劑로 사용한 크롬도금법을 개발하였으나, 3μm

이상의 두꺼운 도금이 불가능하며 또한 硬質鍍金이 어려운 결점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 DMF 용을 기본 實驗浴으로 하여 CrCl<sub>3</sub>와 DMF의 혼합비를 변화시킨 상태에서 크롬도금하여 耐蝕性 및 均一電着性등을 검토하여 최적 도금조건과 DMF 첨가의 역할을 究明코져 하였다.

## 2. 실험 방법

도금욕의 조성과 조건은 Table 1 및 2와 같이 하였다.

素地金屬은 鋼材를 택하였고, 前處理는 watts 용을 기본으로 하여 반광택제를 10cc/l 첨가한 니켈도금욕에서 5A/dm<sup>2</sup>의 Dk로 30분간 반광택 니켈도금을 한 다음 光澤劑를 15cc/l 첨가한 욕에서 광택니켈도금을 5A/dm<sup>2</sup>의 Dk로 10분간 하였다.

도금장치는 石棉隔膜電解槽를 사용 하였으며 陽極은 人造 黑鉛板을 사용하였다. 도금조건은 恒溫槽 내에서 공기교만을 하였다.

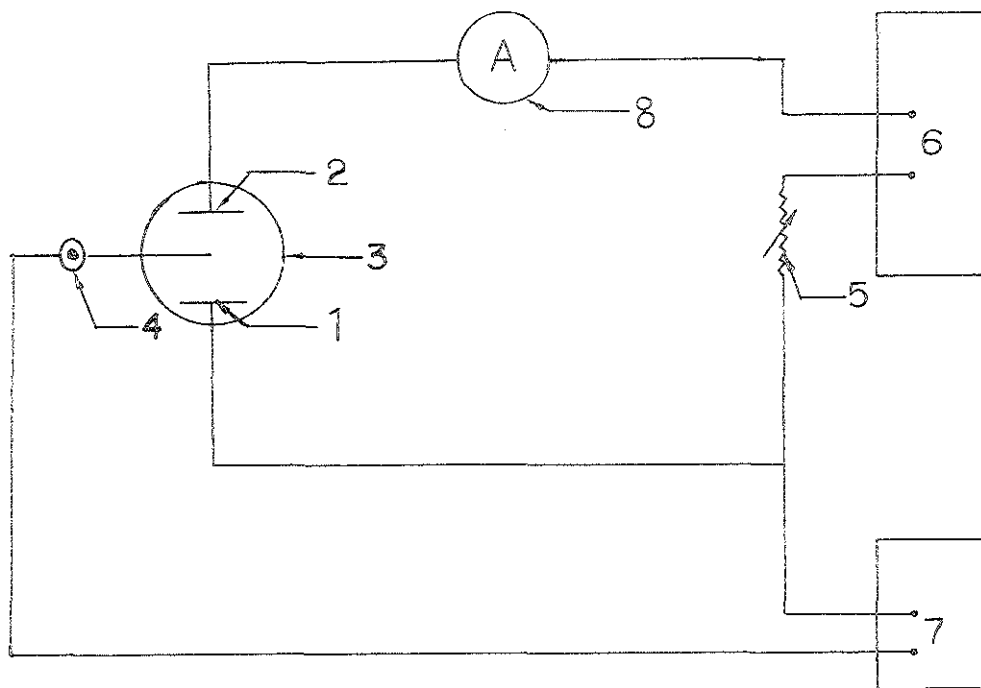
도금욕의 두께 측정은 電解式을 사용하였고, 도금층의 耐蝕性 측정은 각 電流密度에서 3분간 전착시킨 도금층을 Corrodokote Test<sup>8</sup>로 하였다. 각 도금욕중의 還元電位 측정은 Fig. 1과 같은 장치를 사용하였다.

Table 1. Bath compositions for trivalent chromium plating and plating conditions.

Bath Compositions and plating Conditions	Sample solution														
	A		B		C		D		E		F				
D M F (M)	2.7		4.1		5.4		6.8		8.2		9.6				
CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (M)					0.8										
NH <sub>4</sub> cl (M)					0.5										
Nacl (M)					0.6										
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (M)					0.03										
pH	1.1		1.2		1.4		1.6		1.8		2.0				
Dk (A/dm <sup>2</sup> )	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Temp. (°C)	25														

Table 2. Bath Compositions and plating conditions

sample Bath Composition and conditions	solution																	
	G	H	I	J	K	L	M	N	O									
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	0.7			0.8			0.9											
DMF / Cr mol ratio	5.7	6.7	7.7	5.7	6.7	7.7	5.7	6.7	7.7									
$\text{NH}_4\text{Cl}$ (M)	0.5																	
$\text{NaCl}$ (M)	0.6																	
$\text{H}_3\text{BO}_3$ (M)	0.03																	
pH	1.2	1.3	1.5	1.2	1.4	1.6	1.3	1.5	1.7									
Dk ( $\text{A}/\text{dm}^2$ )	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	25																	



1. Cathode 2. Anode 3. Cell 4. Calomel electrode 5. Rheostat  
6. DC Power supply 7. Potentiometer 8. Ammeter

FIG.1 Schematic diagram of galvanostatic measuring apparatus.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 鍍金被膜의 外觀

Ward에 의하면 DMF가 도금욕중에서 완충제 작용을 한다는 보고에 따라 본 실험에서는 도금 전후의 용액의 PH값을 측정하여 그 결과를 Table. 3에 나타내었다. DMF의 농도가 낮은 쪽에서 약간의 PH값의 차이를 보인 것을 제외하면 Ward의 보고와 같이 DMF의 첨가가 도금 전후에 緩衝作用을 함을 알수 있었다. 각 도금 용액에서 크롬도금을 하여 그 외관을 관찰한 결과를 역시 Table. 3에 나타내었다.

$CrCl_3$  0.8M에 대해서 DMF농도가 5.4M과 6.8M에서 양호한 光澤鍍金이 일어나는 것을 관찰할 수 있었으며 또한 농도에는 관계없이 電流密度가  $10 A/dm^2$ 인 경우가 비교적 양호한 결과가 나타남을 알 수 있었다. Table. 4는 Table. 2에 나타낸 도금조건으로 크롬도금을 하였을 때 Table. 2에 표시된 도금욕 조성비, 도금층의 무게와 표면상태를 나타낸 것이다.  $CrCl_3$ 의 농도 0.8M과 DMF/ $Cr$  mol ratio가 6.7인 경우에 電流密度에 관계없이 양호한 도금 결과가 얻어졌다.

Table 3. Relation between pH and plated Surface

Sample Solution	pH		Dk ( $A/dm^2$ )	plated thickness ( $\mu m$ )	Surface
	before plating	after plating			
A	1.1	0.9	5	0.23	cloud
			10	0.34	pits, streak
			15	0.25	pits, black, streak
B	1.2	1.1	5	0.28	black, streak
			10	0.41	streak
			15	0.32	pits, streak
C	1.4	1.4	5	0.57	bright
			10	0.61	bright
			15	0.61	bright
D	1.6	1.6	5	0.28	streak
			10	0.48	bright
			15	0.44	bright, pits
E	1.8	1.8	5	0.32	black, streak
			10	0.44	partial black
			15	0.41	partial black
F	2.0	2.0	5	0.25	streak
			10	0.36	streak
			15	0.32	pits, partial black

#### 3-2. 耐蝕性

Fig. 2와 Fig. 3은 Table. 1 및 Table. 2에 나타낸 각 浴 조건에서 크롬도금하여 Corrodokote 시험한 결과를 나타낸 것이다.

이 결과에서 보면  $CrCl_3$  0.8M에서 DMF 5.4 M의 농도로 첨가한 경우가 가장 우수한 耐蝕性

을 나타내었다. 이 결과는 Bride\*의 보고와 같  
 일치하고, DMF 5.4M을 첨가 했을 때 3價 크  
 롬의 電着數限을 훨씬경으로 보면 Micro crack  
 조식이 형성된 것을 확인할 수 있었으며 6價 크  
 롬 도금한 경우에는 달리 양호한 耐蝕性을 나타  
 낸다고 생각된다.

Table 4. Experimental results of Cr-plating

Sample Solution	Dk (A/dm <sup>2</sup> )	plated thickness ( $\mu$ m)	surface
G	5	0.37	partial black
	10	0.47	pits
	15	0.31	pits
H	5	0.53	streak
	10	0.58	bright, pits
	15	0.48	pits
I	5	0.40	cloud, streak
	10	0.47	cloud, streak
	15	0.34	pits, black, streak
J	5	0.50	pits
	10	0.54	bright
	15	0.47	pits
K	5	0.57	bright
	10	0.61	bright
	15	0.61	bright
L	5	0.52	semibright
	10	0.56	bright
	15	0.57	semibright, pits
M	5	0.30	pits, streak
	10	0.47	pits, streak
	15	0.41	pits
N	5	0.42	semibright
	10	0.55	semibright
	15	0.53	black, streak
O	5	0.38	pits, streak
	10	0.48	partial black
	15	0.45	partial black

Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이  $\text{CrCl}_3$ 의 농도가 0.8M일 때 대체로 양호한 耐蝕性을 얻고 있으나 DMF와 크롬의 mol 비가 6.7인 경우가 가장 양호한 결과를 나타내므로 앞으로 이의 Fig. 2의 경우와 잘 일치된다.

따라서 3價크롬도금에 있어서  $\text{CrCl}_3$ 의 농도보다는 DMF의 첨가량이 크롬도금층의 耐蝕性에 크게 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

### 3-3. 均 電着性

도금층의 均 電着性은 전극배치에 큰 영향을 받는다. 그러나 본 실험에서는 陽極과 素地金屬을 평행으로 배치하고 각 도금용액에서 크롬을 電着시킨 후 도금층의 두께는 두께측정기를 사용해서 일정한 간격으로 하여 측정하고, 측정된 두께를 평균하였다. 도금층 두께와 電流密度를 그림으로 나타내었을 때 수평에 가까운

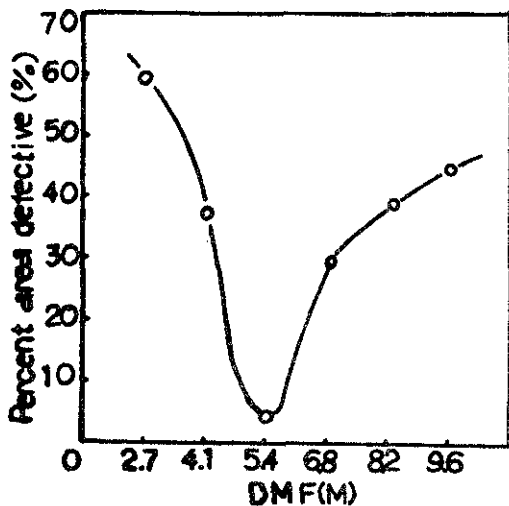


Fig. 2 Relation between corrosion rate and amount of DMF

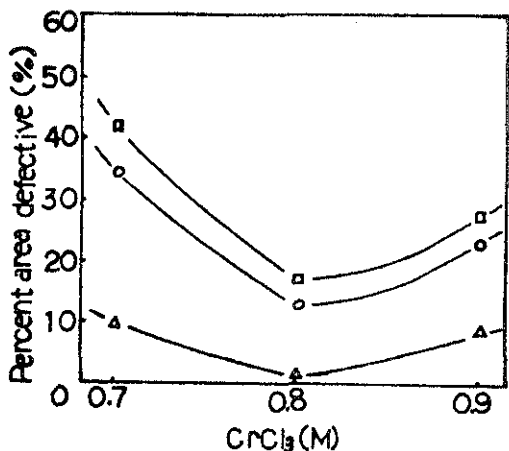


Fig. 3 Relation of corrosion rate and mol ratio of DMF to Cr.  
 □ DMF/Cr mol ratio; 5.7  
 △ " " " ; 6.7  
 ○ " " " ; 7.7

수록 均一電着性이 양호함을 알 수 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 Table. 1 및 2에 표시한 도금용액과 도금조건 하에서 크롬을 電着시켜서 각 電流密度에 따른 두께를 측정하여 나타낸 것이다.

CrCl<sub>3</sub> 0.8M의 경우, DMF 5.4M에서 비교적 수평에 가까운 쪽이 均一電着性이 양호하였고, Fig. 5에서 DMF와 CrCl<sub>3</sub>의 mol비가 6.7일 때

가장 우수한 均一電着性을 나타내고 있다.

이상의 결과로부터 일반적으로 均一電着性에 미치는 因子는 3價크롬도금의 경우 주성분인 CrCl<sub>3</sub>와 DMF의 혼합비라고 생각할 수 있다.

평활하고 치밀한 도금을 얻기 위해서는 도금욕 중에 錯化劑가 첨가되어야 한다는 것은 알려진 사실이다. 따라서 3價크롬과 DMF를 사용한 본 연구에서는 도금층의 組織과 耐蝕性으로 보아 DMF가 錯化劑의 역할을 한다는 것을 추정할 수 있다.

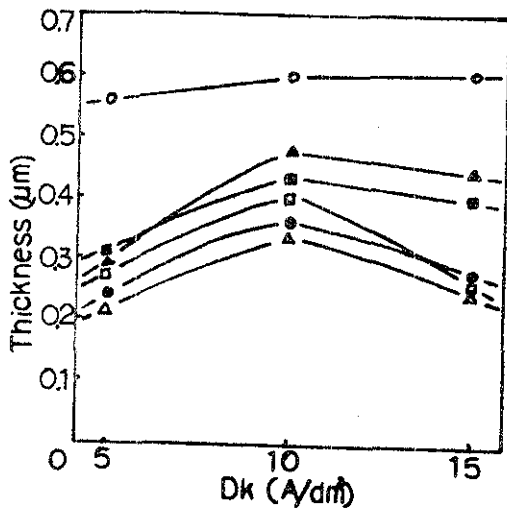


Fig. 4 Relation between thickness and cathodic current density, in various molratio of Cr and DMF  
 △ DMF ; 2.7 (M)  
 □ " ; 4.1 (M)  
 ○ " ; 5.4 (M)  
 ▲ " ; 6.8 (M)  
 ■ " ; 8.2 (M)  
 ● " ; 9.6 (M)

3-4. 分極에 미치는 DMF의 영향

Fig. 6은 DMF의 첨가량이 分極의 크기에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 CrCl<sub>3</sub> 0.8M을 일정하게 두고 DMF의 첨가량만을 변화시킨 결과이다. DMF의 첨가량이 증가할 수록 電位를 나타내는 것은 Table. 5와 같이 Cr<sup>3+</sup>이 DMF에 의해서 錯이온을 형성하기 때문이며 따라서 電着層의 치밀한 광택도금층을 얻을 수 있다고 생각된다.

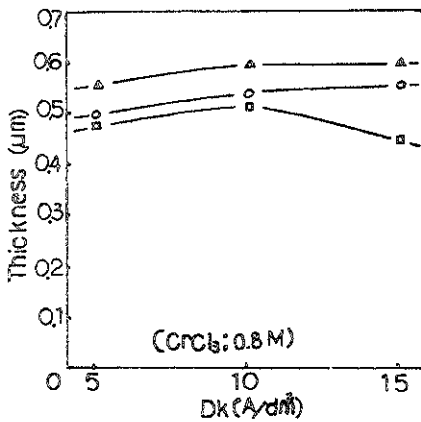


Fig.5 Relation between thickness and current density in various molratio of Cr and DMF

- DMF/Cr mol ratio ; 5.7
- △ " " ; 6.7
- " " ; 7.7

Table 5. Comparison of the reduction potential in the sample solution with other metal complexes .

Metal	Potential (V)	
	Sulfate	Cyanide Complex Sol.
Ag	+ 0.80	- 0.5
Cu	+ 0.34	- 1.0
Cd	- 0.40	- 0.9
Zn	- 0.76	- 1.2

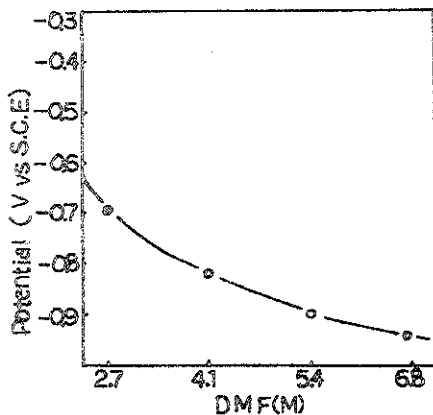


Fig.6 Reduction potentials due to DMF addition.

#### 4. 결 론

CrCl<sub>3</sub>를 주성분으로한 3價크롬에 있어서 DMF의 첨가가 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) DMF의 첨가는 도금용액의 도금전후에 있어서 대체적으로 緩衝劑役割을 한다.

(2) 치밀한 광택도금을 얻기 위한 도금 조건은 CrCl<sub>3</sub>, 0.8M, DMF 5.4M과 6.8M이었다.

(3) 6價크롬보다 耐蝕성이 우수한 被膜을 얻기 위해서는 DMF/CrCl<sub>3</sub> mol 비가 6.7이었다.

(4) 3價크롬 도금용액 중에서 DMF의 作用은 Cr<sup>3+</sup>와 錯이온을 형성하면서 Cr<sup>3+</sup> 이온의 농도를 작게하므로 電着 過電圧을 증가시켜 電着層의 성질을 향상시킨다고 추정된다.

#### 〈참고문헌〉

1. 岸松平, 金属材料, 16,(5) 6-14(1976)
2. 大高徹雄, 金属材料, 16,(5) 10-17(1976)
3. Crowther, J.C and S.Renton, Electroplating and Metal Finishing, 28(5), 6-14, (1975)
4. 吉田, 工業化学会誌, 53, 3, 47, 103, 234, 273, 319, 374, (1950)  
56, 67, 140, 220, (1953)  
58, 89, (1955)
5. Ward, J.J.B and I.R.A.Christie, Trans, Inst, Metal Finishing, 49(4) 148-152, (1971)
6. 加藤, 金属表面技術, 28, (2) 121-126(1977)
7. A.K.Graham, Electro plating Engineering Hand Book 3rd. ed, p.337, Van Nostrand Reinhol Co.ed, New York, U. S. A. (1971)
8. Bride, J.E, Plating, 59(11), 1027-1032 (1972)
9. 염희택, 金属表面處理, p. 42, 44~45, 61 (1977)