

Crack free 경질 크롬 도금욕 개발에 관한 연구

秋 現 植, 李 鴻 魯

충남대학교 금속공학과

A study on the developement of solution for the Crack Free Hard Chromium Deposits

H. S. Chu, H. R. Lee

Department of Metallurgical Engineering, ChungNam National University

Abstract

To investigate how to produce the crack free hard chromium deposits, bath compositions, additives, electrolysis conditions and other electroplating parameters, such as cathodic current efficiency, surface hardness, crack density and corrosion rate of deposits were examined carefully. The crack free chrome deposits were well obtained using both wetting agents and two kind of additives. At 60 A/dm², 60°C electrolysis condition, crack free bright hard chromium deposits were well obtained to a thickness 300μm in Additive-I and Additive-II added solution.

1. 서 론

장식용 무균열(crack free) 경질 크롬 도금은 M&T Chemicals사에 의해서 시도된 후 주로 도금층의 두께가 10μm 이하의 얇은 장식용 도금에 서만 사용되어 왔다^{1, 2)}. 최근 높은 내마모성 및 내식성 이외에 로울러 등에 요구되는 엄격한 표면 조건에 부합하는 기능용 경질 크롬 도금층을 300μm 두께 이상까지 형성시켜도 표면의 무균열(crack free) 상태와 동시에 높은 경도 값을 유지할 수 있는 경질 크롬 도금의 수요가 점점증하고 있으나^{3~6)} 현재는 완제품의 수입으로 대체하고 있으며 가격과 제품 조달에 걸리는 시간적인 면에서 무균열 경질 크롬 도금 용액의 국산화 필요성이 절실한 상태이다. 그러나 300μm 크롬 도금 두께까지 무균열 상태를 유지하면서 동시에 높은 경도값을 갖게 하는 것은 서로 상반되는 특

성을 공유시키는 점에서 어려움이 있으며 더구나 현재까지도 그에 관한 구체적인 연구 결과가 보고되고 있지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 300μm 두께까지 양호한 무균열 상태를 얻을 수 있고, 동시에 경도 Hv 750 이상의 값을 갖는 경질 크롬 도금층을 얻을 수 있는 도금용액의 자체 개발에 그 목적이 있으며 이에 따라 각 전해 조건에서 균열 유무, 발생 밀도 및 경도와 내식성에 미치는 첨가제들의 영향과 전해 조건과의 상관 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 시료제작

용액은 크롬산 250g/L, 황산 2.5g/L의 농도를 주용액으로 사용하였으며 첨가제로 광택 및 평활

성 등을 좋게 하기 위하여 Thiourea 및 나프탈렌디설펜산 계열을 사용하였다. 그 배합 비율 및 합성 성분은 Table 1과 같은 용액 성분으로 실험하였다. 용액의 표면장력이 높으면 전극 표면에 부착된 수소 기포가 이탈되지 못한 상태에서 전착이 계속되어 전착층 표면에 핏트(pit)가 발생되거나 내부응력이 높아져 균열의 원인이 되므로 용액의 표면장력을 낮추기 위해 wetting agent를 첨가하였다. 첨가량은 모두 0.7g/L로 일정하게 하였다. 음극판으로는 두께 1mm의 스테인레스판을 지름 18.5mm의 원판형으로 절단하여 전해연마 한 후 알카리 탈지액으로 탈지시킨 다음 물로 세척하여 도금을 실시하였다. 양극판으로는 주석이 6% 함유된 납판을 사용하였다.

Table 1. Bath composition A designed for development of the crack free hard chromium deposits.

Chemical	Concentration, g/L
CrO ₃	250 g/L
H ₂ SO ₄	2.5 g/L
(NH ₂) ₂ CS(Additive- I)	0.2 g/L
C ₁₀ H ₅ (SO ₃ Na) ₃ (Additive- II)	6.0 g/L
Wetting agents	0.7 g/L

2. 2. 특성조사

전착층의 균열의 형태는 광학 현미경을 사용하여 관찰하였으며 미소경도 측정기를 사용하여 하중 300g, 200배의 배율로 5개 부위를 측정하여 평균값으로 경도 값을 구하였다. 전착층 표면 Morphology는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였으며 전착층의 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절기를 사용하였다. 내식성을 조사하기 위해 염수분무시험과 Tafel 분극곡선으로부터 부식속도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 전류효율

60°C의 전해온도에서 기존의 Sargent 용액에 wetting agent만을 첨가한 용액과 개발된 무균

열 경질 크롬도금 용액의 음극전류밀도와 전류효율 사이의 관계를 비교하기 위해 Fig. 1에 나타내었다. 기존의 Sargent 용액에 wetting agent만의 첨가에 따라 무균열에는 유리하게 나타났으나 음극전류효율은 다소 감소하는 것으로 나타났고 이에 다시 Additive- I, II를 첨가할수록 음극전류효율은 증가하여 60A/dm²의 전류밀도인 경우 17% 정도의 크기를 나타냈다. 이와같은 현상은 wetting agent의 첨가에 따라 용액의 표면장력이 작아져 수소 기체화가 쉬워지고 이 수소기체의 이탈이 용이하게 되므로 음극전류효율이 감소하는 것으로 판단되며 여기에 다시 additive로서 나프탈렌디설펜산과 Thiourea 등을 첨가한 경우 크롬환원 반응의 과전압 감소를 수소 과전압 감소에 비해 상대적으로 크게 하기 때문에 음극 전류효율이 다시 향상되는 것으로 판단되었다.

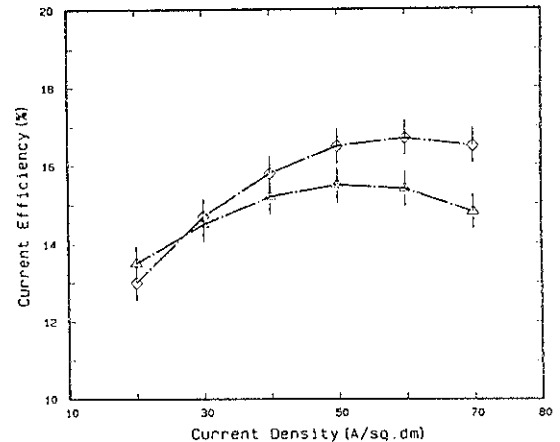


Fig. 1 Current efficiency as a function of current density of the crack free chromium deposits on cathode substrate :

△ : In wetting agent only added Sargent solution at 60°C

◇ : In developed bath for crack free chrome plating at 60°C

3. 2. 크롬 전착층의 경도

경도는 실제 경질 크롬도금에서 가장 중요한 물성 중의 하나이며, 도금에 의해 형성된 크롬전착층은 구조에 의해 형성된 크롬층보다 훨씬 큰 경도 값을 나타낸다. 크롬전착층이 이처럼 큰 경도 값을 나타내는 원인을 규명하기 위하여 오랜

동안 연구가 진행되어 왔으나 아직까지도 명확한 이론은 정립되어 있지 않다. 다만, 현재까지 인정되고 있는 것으로는 전착크롬의 결정입자크기, 내부응력, 흡장수소량, 광택과 우선방위 및 Oxide Inclusion들의 석출 경화와 유사한 원리에 의한 경도 증가 등으로 인해 크롬전착층의 경도가 증가된다고 하는 이론 정도이다⁷⁾. 본 실험에서 크롬도금층의 경도 측정결과는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 전류밀도의 증가에 따라 크롬 전착층의 경도가 증가하였으며 전해온도 60°C를 정점으로 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 나타냈으며 60A/dm²의 전류밀도에서 roller의 경우 요구되는 비커스 경도 Hv 750을 상회하는 Hv 800부근의 경도 값을 얻었다. 전해온도가 60°C부근과 전류밀도 60A/dm²의 전해조건일 때 가장 양호한 광택과 무균열 상태의 크롬 전착층이 나타났으며, 일반적으로 광택이 좋은 경우가 그렇지 않은 경우보다 경도값이 높게 나타났다. Sargent욕에 wetting agent만을 첨가한 용액에서 얻은 크롬전착층은 Sargent 용액에서 얻은 전착층에 비해 다소 경도가 낮았으며 여기에 Additive- I, II를 첨가한 경우 경도의 크기는 다시 Sargent 용액에서 얻은 전착층의 경도 값에 가까운 정도까지 증가하는 것을 알 수 있었

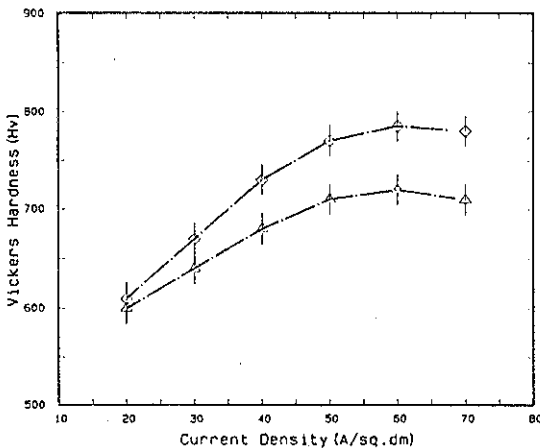


Fig. 2 Hardness of deposit as a function of current density in bath A
 △ : In wetting agent only added Sargent solution at 60°C
 ◇ : In additive- I, II also added developed crack free solution at 60°C

다. 이는 일반 Sargent욕에 비해 무균열 상태의 크롬 전착층을 얻기 위해 wetting agent의 사용으로 수소들의 이탈이 활발해져 크롬 전착층의 내부조직이 연화 됨에 따라 경도값이 다소 낮아졌으나, 여기에 Additive- I, II의 첨가에 따라 크롬의 석출속도가 빨라져 조직이 미세화하면서 경도 크기가 증가한 것으로 판단되며 이는 오히려 한계 이상의 첨가에 따라 크롬 전착층 표면에 균열이 발생되는 사실로도 확인할 수 있었다.

3. 3. 크롬전착층의 내식성

크롬표면과 단면을 광학현미경과 전자현미경으로 관찰한 결과 균열들은 macrocrack과 microcrack으로 분류되어 그물망상을 하고 있었으며 전착과정중에 일부는 다시 덮여 나가는 것을 알 수 있었다. 10000 μm^2 의 면적에 대해 균열의 발생 수를 전류밀도의 변화에 대해 조사한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 60A/dm²의 전류밀도를 기준으로 가장 적은 수의 균열이 발생함을 알 수 있었고 Sargent용액의 경우 균열 발생수가 가장

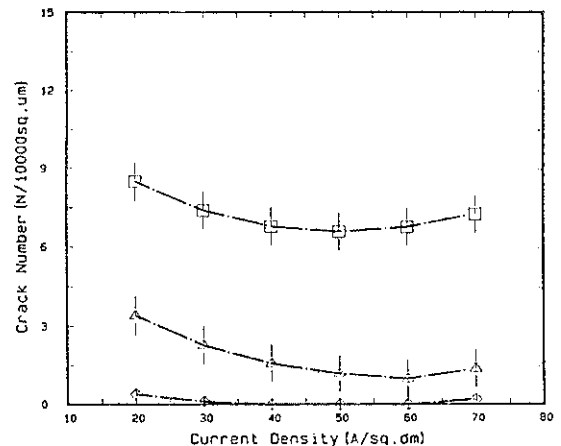


Fig. 3 Crack numbers per 10000 μm^2 as a function of current density for the hard chromium layer deposited in three type solution :
 □ : In conventional Sargent solution at 60°C
 △ : In wetting agent and additive- I added Sargent solution at 60°C
 ◇ : In developed crack free solution at 60°C

크게 나타났고 wetting agent와 Additive- I 만을 첨가한 가운데 폭선의 경우 균열 발생수가 훨씬 감소하였으며 여기에 다시 Additive- II를 더 첨가한 맨 아래의 폭선의 경우 거의 균열이 발생하지 않음을 알 수 있었다. 이는 wetting agent가 수소 기체의 이탈을 용이하게 하여 전착층 내부로의 흡착 및 확산을 막아 줌으로서 크롬전착층의 내부응력을 줄여 균열 발생을 막을 수 있음을 확인할 수 있었다. 무균열 크롬전착층의 내식정도를 알아보기 위해 5% NaCl 용액을 이용한 염수분무실험을 통해서 무균열 크롬전착층과 기존의 Sargent 용액에서 얻은 각 시편별로 24시간씩 3회 반복해서 부식시켜 부식정도를 ASTM 기준인 Rating Number(RN)로 나타낸 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 무균열 크롬 전착층이 기존의 Sargent 용액에서 얻은 크롬 전착층에 비해 내식성이 크게 향상되어 3회 반복 실험 후에도 Rating Number 9.9를 나타냈다.

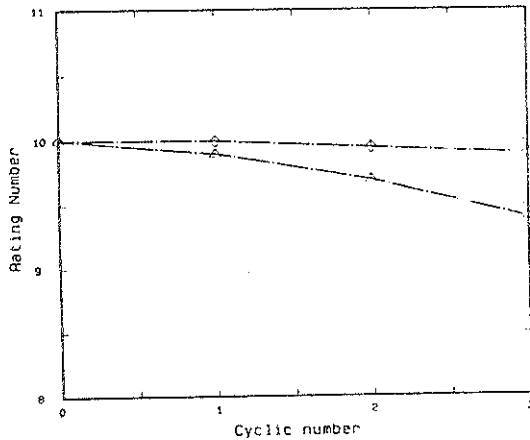


Fig. 4 Cyclic salt spray test results of crack free chromium deposit obtained at 60 °C, 60A/dm² plating condition :
 ◇ : Crack free deposit from developed solution
 △ : Cracked deposit from Sargent solution

3. 4. 크롬 전착층의 표면 및 단면 관찰

Fig. 5는 무균열 크롬 전착층이 얻어지는 Table 1. 조성의 용액에서 전해조건의 변화에 따라 얻어지는 크롬전착층의 표면상태를 관찰한 결

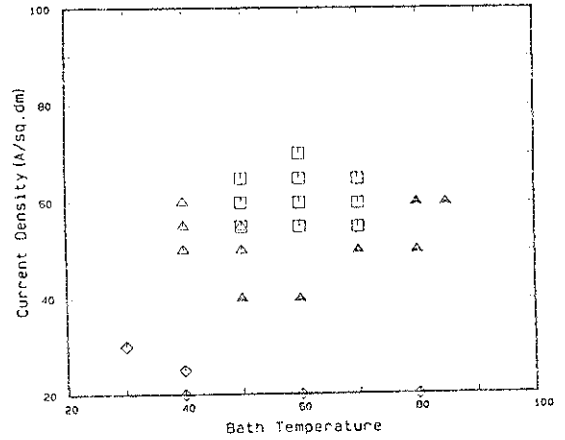


Fig. 5. Surface colors in developed crack free solution according to current density and bath temperature.
 □ : Bright, △ : Grey, ▲ : Semi bright, ◇ : no deposit

과를 나타낸 것이다. 60°C를 전후한 전해온도와 60A/dm²의 음극전류밀도 부근에서 가장 광택성이 우수한 전착층을 얻을 수 있었다. 특히 Additive- I 의 5g/L 까지의 첨가에 따라 광택성이 크게 향상되었으며 wetting agent의 첨가에 따라 광택성은 감소하고 평활성이 좋아짐을 알 수 있었다. 또한 너무 전해온도가 낮아 40°C 이하의 온도에서 낮은 전류밀도로 전착 시는 전착층이 형성되지 않았다. 동일한 전류밀도에서 전해온도에 따라 전착층의 석출 형태가 크게 달라지는 것으로 부터 전해온도는 상당히 중요한 요인임을 알 수 있었다. Fig. 6은 본 실험에서 찾아진

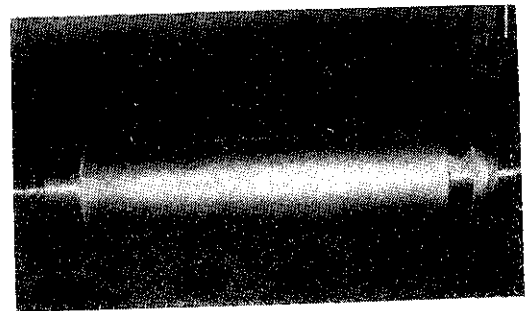


Fig. 6 Crack free chromium deposited roller with the developed solution.
 (D : 300m/m L : 2000m/m T : 300μm deposited)

전해용액의 조성에 의해 300 μm 두께까지 무균열 크롬도금이 성공적으로 전착된 실제 사용되는 roller를 보여주고 있다. Fig.7은 크롬 전착층의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과로서 (A)는 첨가제 없이 무수 크롬산으로만 된 Sargent용액에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 전해 온도에서 얻은 결과로 표면에 많은 균열이 형성된 것을 나타내며 (B)는 위와 같은 기본용액에 wetting agent를 첨가한 상태에서 얻은 시편으로 이 경우에는 균열이 발생하지 않았으나 경도 측정 결과, 기준치 보다 낮게 나타났다. (C)의 경우가 무균열 상태에서 가장 우수한 경도 값을 나타냈다. Fig.8은 크롬전착층의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 것으로 Sargent용액에서 얻은 전착층의 단면 사진인 (a)의 경우에는 macro crack이 존재하여 발달한 것을 나타내며, 무균열 경질 크롬 용액으로 부터 얻은 전착층의 단면 사진(b)에서는 전착층의 표면과 마찬가지로 단면 조직에서도 균열이 없이 미세하게 형성된 조직을 보여 주고있다. Fig.9은 크롬 전착층의 표면을 45 $^{\circ}$ 의 각도로 경사시켜 SEM으로 관찰한 것이다. 이들을 살펴보면 같은 전류밀도에서 전해하여도 전해용액의 온도에 따라 석출 형태가 크게 달라짐을 잘 알 수 있었다. (A)와 (B)의 사진에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 전해온도가 전착층의 광택에 좋다는 것도 확인할 수 있었다. Fig.10은 역시 SEM으로 표면을 관찰한 결과로서 (A)는 반광택 상태의 표면 석출 형태이고 (B)는 광택성이 양호한 무균열 상태의 표면 석출 형태이고 (C)와 (D)에서는 전해온도가 너무 높아 오히려 표면의 석출 형태가 거칠어져 광택성이 나빠지는 것을 알 수 있었다.

3. 5. 크롬 전착층의 결정구조

크롬 전착층의 X-선 회절 시험 결과를 Fig.11에 나타내었다. 보통의 경우 크롬 전착층의 X-선 회절 시험 결과 상온에서 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리한 경우 크롬층의 회절선만 나타나고 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Cr_2O_3 와 혼재해 있는 것으로 나타나며 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 전부 Cr_2O_3 회절선만 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서 얻어진 크롬 전착층의 경우 무균열 상태로 얻어졌을 때는 무려 300 μm 두께까지 전착시켰음에도 불구하고 얻어진 시편 그대로의 X-선 회절 시험에서는 아무

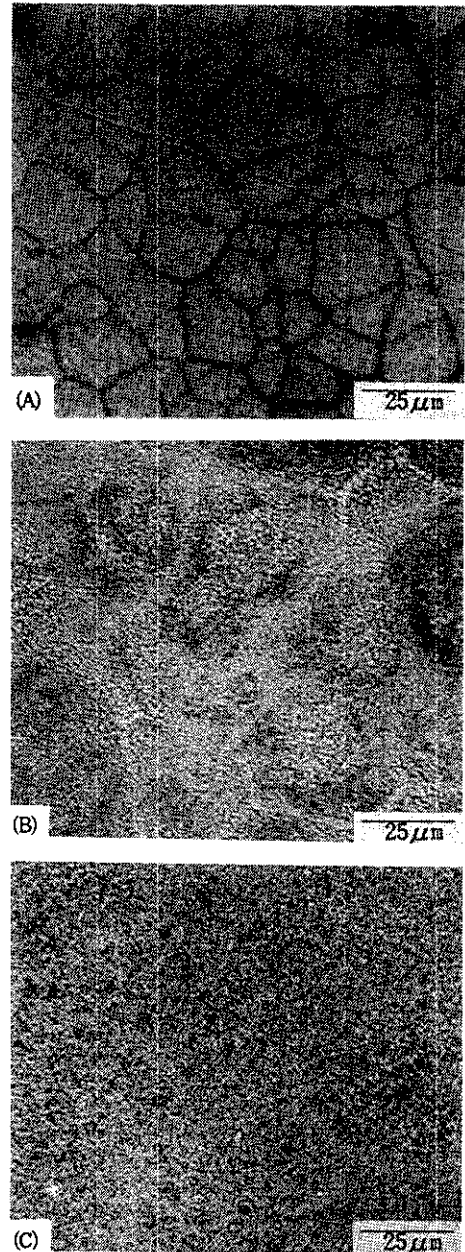
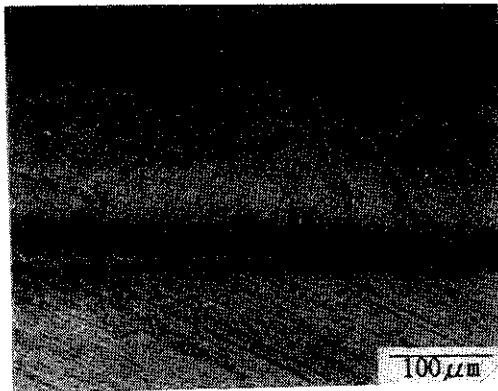
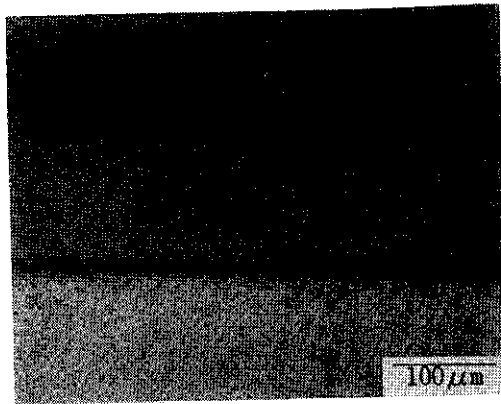


Fig. 7 Surface microstructure of chrome deposits. ($\times 400$)

- (A) Deposit from Sargent solution at 60A/dm², 60 $^{\circ}\text{C}$ condition
- (B) Deposit from only wetting agent added Sargent solution at 60A/dm², 60 $^{\circ}\text{C}$ condition
- (C) Deposit from developed crack free solution at 60A/dm², 60 $^{\circ}\text{C}$ condition



(A)



(B)

Fig. 8 Cross sectional microstructures of deposits. ($\times 100$)

- (A) Deposit from Sargent solution at $60A/dm^2$, $60^\circ C$ condition showing macro cracked structure
 (B) Deposit from crack free solution at $60A/dm^2$, $60^\circ C$ condition showing crack freely formed structure

린 Peak를 얻지 못하였으며 크롬전착 시편을 $400^\circ C$ 로 열처리한 경우에는 단지 크롬 결정 구조만을 얻었으며, $800^\circ C$ 의 열처리 경우에는 Cr_5O_{12} 의 크롬 산화물과 Cr_2O_3 의 크롬 산화물이 얻어짐을 확인할 수 있었다. 이로써 무균열 크롬도금을 얻기 위해 첨가한 첨가제의 영향으로 크롬 전착층이 비정질에 가까울 정도로 미세화한 것으로 판단되며 열처리에 의해 비로소 결정이 성장되어 X-선 회절 시험 결과를 얻을 수 있었던 것으로 판단되었다.

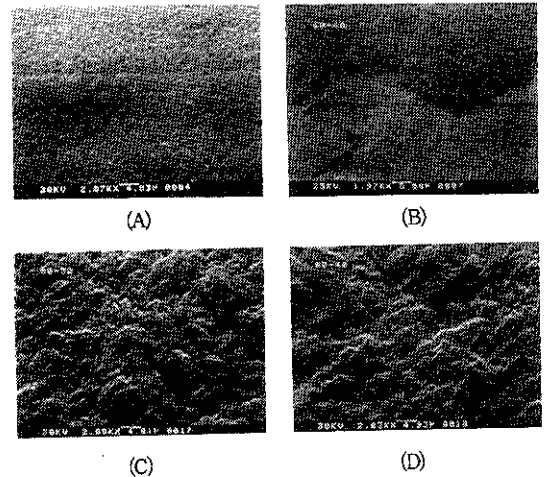


Fig. 9 Scanning electron micrograph of chrome deposits.

- (A) Deposit at $30A/dm^2$, $60^\circ C$ condition in wetting agent added Sargent solution
 (B) Deposit at $40A/dm^2$, $60^\circ C$ condition in wetting agent added Sargent solution
 (C) Deposit at $30A/dm^2$, $80^\circ C$ condition in wetting agent added Sargent solution
 (D) Deposit at $40A/dm^2$, $80^\circ C$ condition in wetting agent added Sargent solution

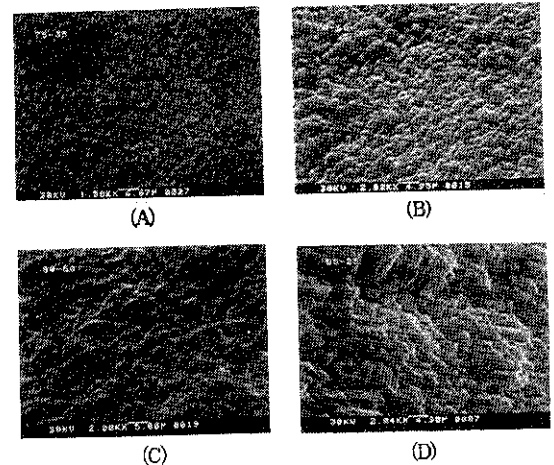


Fig. 10 Scanning electron micrograph of chromium deposits.

- (A) Deposited at $35A/dm^2$, $75^\circ C$ condition in developed crack free solution
 (B) Deposited at $60A/dm^2$, $60^\circ C$ condition in developed crack free solution
 (C) Deposited at $50A/dm^2$, $80^\circ C$ condition in developed crack free solution
 (D) Deposited at $25A/dm^2$, $85^\circ C$ condition in developed crack free solution

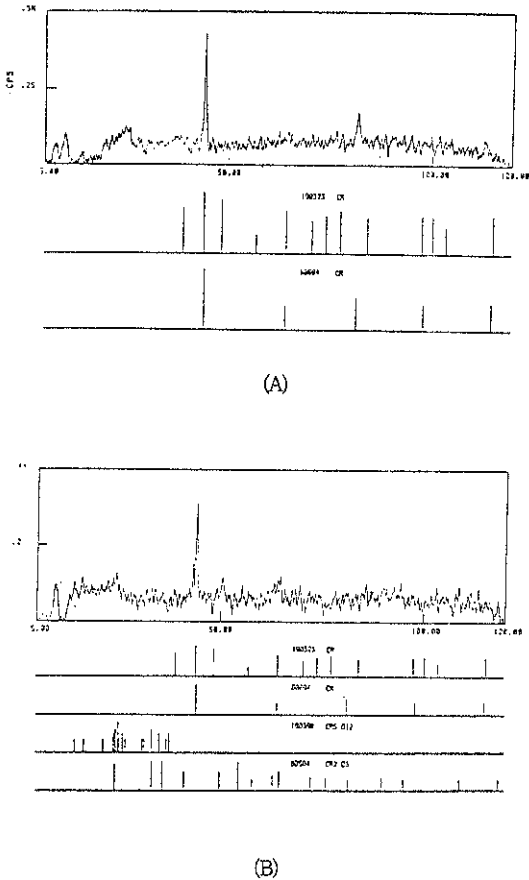


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of crack free chrome deposit.

(A) After 400°C, 1 hr heat treatment
(B) After 800°C, 1 hr heat treatment

4. 결 론

무균열 상태의 크롬 전착층을 형성시키고 동시에 비커스 경도 HV 750 이상의 크기를 갖는 두께 300 μ m 정도의 경질 크롬 전착층을 얻기 위하여 각각의 실험 조건에서 얻어진 시편의 전류효율, 경도, 내식성 및 표면관찰과 X-선 회절 시험 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기존의 Sargent 용액에 wetting agent 만의 첨가에 따라 무균열에는 유리하게 나타났다으나 음극전류효율은 다소 감소하는 것으로 나타났고 이에 다시 Additive- I,

II를 첨가할수록 음극전류효율은 증가하여 60A/dm²의 전류밀도인 경우 17% 정도의 크기를 나타냈다.

2) 전해온도가 60°C 부근과 전류밀도 60A/dm²의 전해조건일 때 가장 양호한 광택과 무균열 상태의 크롬 전착층이 나타났으며, 일반적으로 광택이 좋은 경우가 다른 경우보다 경도값이 높게 나타났다. Sargent 용액에 wetting agent만을 첨가한 용액에서 얻은 크롬전착층은 Sargent 용액에서 얻은 전착층에 비해 다소 경도크기가 작아졌으며 여기에 Additive- I, II를 첨가한 경우 경도의 크기는 다시 Sargent 용액에서 얻은 전착층의 경도 값에 가까운 정도까지 증가하는 것을 알 수 있었다.

3) 60A/dm²의 전류밀도를 기준으로 가장 적은 수의 균열이 발생함을 알 수 있었고 Sargent 용액에 wetting agent와 Additive- I만을 첨가한 경우 균열 발생수가 훨씬 감소하였으며 여기에 다시 Additive- II를 더 첨가한 경우 거의 균열이 발생하지 않음을 알 수 있었다. 표면에 무균열 상태가 형성된 경우 내식성이 향상되어 염수분무 시험 결과 24시간 반복 3회 시험 결과 ASTM 기준 Rating Number(R.N) 9.9를 유지하였다.

4) 60°C를 전후한 전해온도와 60A/dm²의 음극전류밀도 부근에서 가장 광택성이 우수한 전착층을 얻을 수 있었다. wetting agent의 첨가에 따라 광택성은 감소하고 평활성이 좋아짐을 알 수 있었다. 전해온도는 표면 석출 형태에 상당히 중요한 요인임을 알 수 있었다. Sargent 용액에 wetting agent를 첨가한 경우에는 균열이 발생하지 않았으나 경도 값이 낮게 나타났다. 무균열 크롬 도금 용액으로 부터 얻은 전착층의 단면은 전착층의 표면과 마찬가지로 균열이 없이 미세하게 형성된 조직을 나타냈다.

5) 무균열 상태로 300 μ m 두께 까지 전착된 크롬 도금층의 X-ray 회절 실험 결과 아무

런 peak도 확인할 수 없었고 다만 크롬 도금 시편을 400°C와 800°C로 가열한 후의 경우에 크롬 및 Cr_3O_{12} 와 Cr_2O_3 회절 Peak를 얻을 수 있었다. 이로써 부균열 크롬 도금층을 얻기 위해 첨가한 첨가제의 영향으로 크롬 전착층이 비정질에 가까운 정도로 미세화한 것으로 판단되며 열처리에 의해 비로소 결정이 성장되어 X-선 회절 시험 결과를 얻을 수 있었던 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 상공부 공업기반기술개발 사업의 지원으로 수행 되었음을 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. F.A. Lowenheim: Electroplating, John Wiley & Sons(1978)
2. J. P. Hoare : J. Electrochem Soc., 126(1979) 190
3. 江口晴一郎: 金屬表面技術, 37, (1986)15
4. J. P. Hoare : Plating and Surface Finishing, September (1989) 47
5. D.Howe: Trans. IMF, 59(1981) 61
6. M.McCormick: Trans. IMF, 65(1987)24
7. 丸山 清: 機能めつき, 日刊工業社(1989)