

고속 경질 크롬 도금 용액 개발에 관한 연구

秋現植, 李鴻魯*

忠南大學校 金屬工學科

A study for development of high speed hard chrome plating solution

H. S. Chu and H. R. Lee

Department of Metallurgical Engineering, ChungNam National University

Abstract

To enhancing efficiency of hard chrome plating solution more highly, cathode current efficiency were surveyed connected with hardness of deposits, surface morphology, TEM analysis and corrosion test of anode materials. Efficiency was increased up to 26% values by adding catalyst and two kind of additives. With given bath composition and 60°C, 60A/dm² electrolysis conditions bright and micro cracked deposits were well obtained, which showed HV 1000 values. From corrosion tests, anode materials such as Pb-Te (0.02%) and Pb-Ag(1%) showed most anti-corrosive results. Through SEM micrograph observations, effects of additives on levelling, brightness and micro crack properties of hard chrome deposits could be confirmed. Also, through TEM analysis the fact that deposits from crack free solution or high speed solution were more fine than from sargent solution could be confirmed.

1. 서 론

Fink에 의해 Sargent욕이 실용화 된 후 1950년대 Stareck¹⁾에 의해 혼합촉매욕이 실용화 되었으며 그 후 거의 이 두 가지 용액에 의해 경질크롬 도금이 실시되어 왔다. 1984년 Chessin²⁾에 의해 HEEP-25 상품명 의 도금용액이 개발되어 piston ring, roller, shock absorbar, 알루미늄 엔진 등에 적용되어 실용화 되고 있으며^{3, 4, 5)} 국내에도 Canning 용액과 더불어 근간 많이 보급되고 있으나 고속 경질 크롬 도금용 전해용액을 모두 수입에 의존하고 있어 값비싼 용액의 도입으로 원가

절감효과를 기대할 수 없고 용액에 문제점이 발생 시 많은 어려움을 겪고 있어, 이에 고속 경질 크롬 도금 용액의 개발이 시급히 요청되고 있다. 본 실험에서는 Sargent 용액에 비해 석출속도가 2배 정도인 2 μ m/min 이상의 석출속도와 비크스경도 Hv '900 이상의 값^{4, 6, 7)}을 갖는 크롬 도금층을 얻을 수 있으며 아울러 도금층 표면에 micro crack이 형성되어 내식성 향상과 함께 광택성이 양호한 도금층을 얻을 수 있는 고속 경질 크롬 도금욕을 개발하고자 하며 지금까지 얻은 실험 결과는 다음과 같았다.

2. 실험 방법

용액은 크롬산 250g/l, 황산 2.5g/l의 농도를 주 용액으로 사용하였으며 첨가제로는 가능한 크롬 도금이 되지않는 부분의 etching을 막을 수 있는 것과 양극 재료의 부식을 줄일 수 있는 것을 염두에 두고 catalyst의 첨가를 3g/l이하로 하였으며 물성을 개선하기 위한 butynediol 및 실폰아미드 계열의 첨가제를 사용하였다. 그 배합 비율 및 합성 성분은 Table 1.과 같은 용액으로 실험하였다. 전해조의 가열 및 교반은 자석식 교반기 (IKA co)를 이용하였으며 온도 조절은 mag-con-thermoregulator(MCP10형)를 사용하였다. 미소 경도 시험과 SEM 및 TEM을 이용하여 크롬 전착층의 표면 및 내부를 관찰하였고 얻어진 전해 용액의 성분에 가장 우수한 내식성을 나타내는 양극 재질을 찾아내기 위해 중량법 및 Tafel법 등을 이용하여 내식성을 조사하였다.

Table 1. Bath composition designed for development of the high speed hard chromium deposits.

Chemical	Concentration, g/L
CrO ₃	250g/l
H ₂ SO ₄	2.5g/l
Na ₂ SiF ₆	3.0g/l
HOCH ₂ C : CCH ₂ OH (Additive- I)	0.3g/l
C ₁₀ H ₅ (SO ₃ Na) ₃ (Additive- II)	5.0g/l

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 고속 경질 크롬 도금 용액

예비실험 결과 가장 양호한 결과가 얻어진 전해 온도 60°C 에서 음극전류밀도와 용액의 종류에 따른 전류효율의 변화를 Fig.1에 나타냈다. 전류밀도의 증가에 따라 Sargent용액은 60A/dm² 이상에서 효율이 감소하는 경향을 나타낸 데 비해 개발된 조성의 용액은 80A/dm²의 고전류밀도까지 전류효율이 증가하였으며 60A/dm²의 전류밀도에서 약 26%의 전류효율을 나타냈다. 그러나 70A/dm² 이상의 고전류밀도로 작업이 진행될 경우에는 일부 Edge Fail 현상이 나타났다.

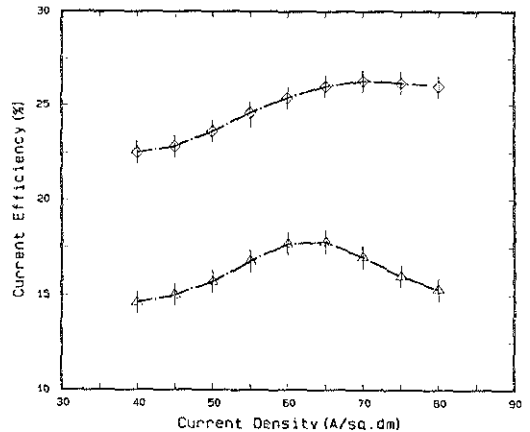


Fig. 1 Current efficiency as a function of current density

◇ : In developed high speed chrome plating solution at 60°C

△ : In conventional sargent solution at 60°C

3. 2. 경도 측정

Fig. 2에서 전류밀도의 증가에 따라 개발된 용액에서 얻은 크롬 전착층의 경도는 계속 증가하며 Sargent용액에 비해 훨씬 큰 경도값을 나타냄을 알 수 있었다. 그 이유로는 일반 Sargent용액에 비해 석출속도의 증가에 따라 조직이 미세화 함에 따라 경도값이 커진 것으로 판단되었다. 고속 크

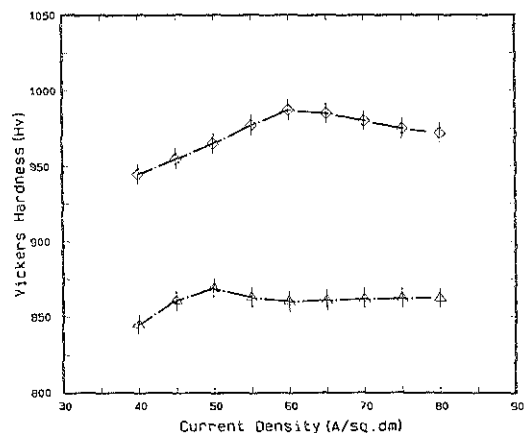


Fig. 2 Hardness of deposit as a function of current density in crack free solution.

◇ : In developed high speed chrome plating solution at 60°C

△ : Only conventional sargent solution at 60°C

롬 석출을 위해 catalyst 이외에 크롬 석출과전압을 낮추기 위해 첨가한 Additive-I에 의해 경도 크기가 증가하였으며 다시 micro crack을 위해 첨가한 Additive-II에 의해 석출형태가 매우 미세화 되는 것을 알 수 있었다. 주어진 조성에서 60A/dm², 60°C의 전해조건으로 Hv1000 부근의 micro crack이 잘 형성된 전착층을 얻을 수 있었다. Fig. 3은 본 조성에서 전해조건에 따라 석출된 표면의 광택성을 조사한 것으로 20°C부근의 저온에서 80A/dm²의 고전류밀도로 도금시 burning 현상을 나타냈으며 60°C부근의 전해온도에서 가장 넓은 범위에 걸쳐 광택성이 양호하였다. 한계 이상의 고전류밀도로 작업할 때 milky type의 도금층이 일어졌으며 동일 전해온도에서는 Additive-I의 양을 증가시키에 따라 광택성은 현저히 좋아짐을 알 수 있었다. Fig. 4와 Fig. 5는 각기 Canning 사용액과 개발된 조성의 용액으로 부터 경질 크롬 도금층을 20분간 도금시킨 후 각 전류밀도 별로 전류효율 및 도금층의 경도 값을 측정 한 결과를 나타내고 있다. 각 전류밀도 별 개발액과 Canning사 육의 전류효율은 거의 같은 경향을 나타냈고 경도 값도 같은 범위에 있음을 알 수 있었다

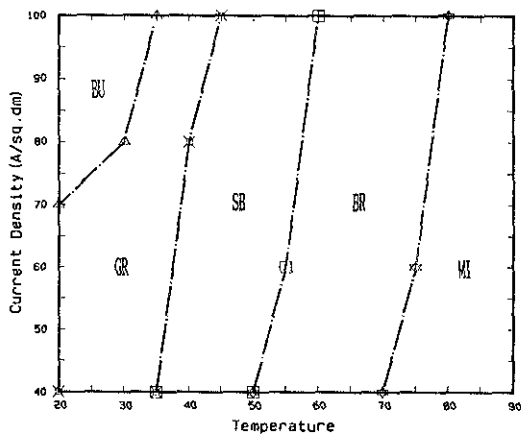


Fig. 3 Surface colors at given current density and bath temperature condition in developed crack free solution.
Bu : Burning, Br : Bright, Gr : Grey, Mi : Milky, SB : Semi Bright

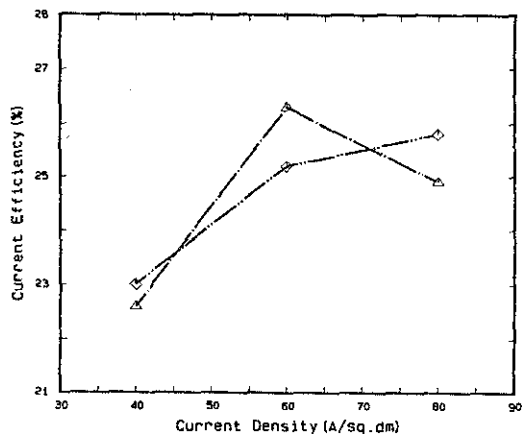


Fig. 4 Comparison of current efficiency as a function of current density between Canning solution and developed solution.
△ : In Canning solution for high speed chrome plating
◇ : In developed solution for high speed chrome plating

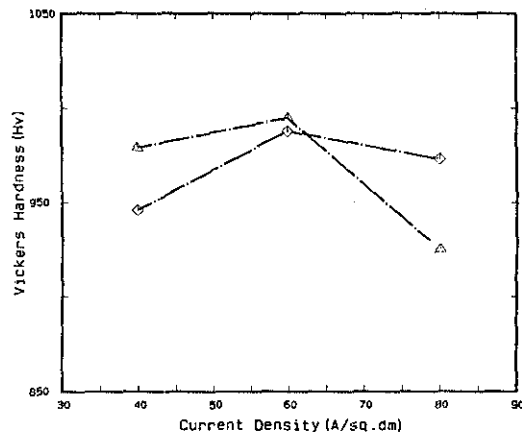


Fig. 5 Comparison of Vickers hardness as a function of current density between Canning solution and developed solution.
△ : In Canning solution for high speed chrome plating
◇ : In developed solution for high speed chrome plating

3. 3. 고내식성 양극재질 개발

경질 크롬 도금용 양극 재질의 내식성 정도를 알아보기 위해 양극 재질의 선택에 따른 Tafel 분극곡선과 중량법에 의해 각기 내식성의 크기를 구

하였다. Fig.6은 여러 양극 재질에 관한 황산 용액중에서 $5A/dm^2$ 의 정전류로 합금 재질의 양극 전위를 측정된 결과를 나타내고 있으며 Pb-Ag계 알의 합금 양극 재질의 경우 가장 낮은 크기를 나타냈다. Fig.7은 중량법에 의한 양극 재질의 내식성 조사 결과, 663시간이 경과한 후에 중량 변화량을 나타낸 것이다. 이를 통해 Pb-Te(0.02%)이나 Pb-Ag(1%) 계통의 재질이 양극 재질로서 우

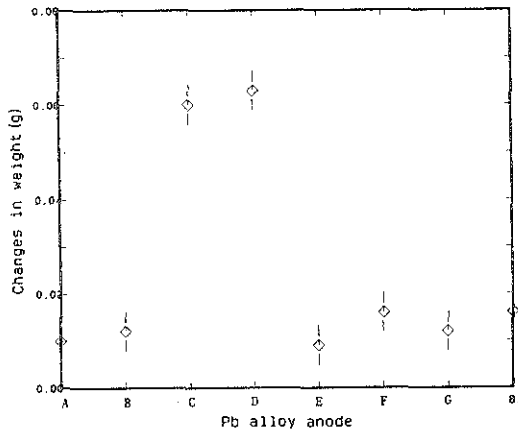


Fig. 6 Potential of various Pb anode alloys.
A : Pb-Te (0.2wt%), B : Pb-Te (0.04wt%),
C : Pb-Sn (6.0wt%), D : Pb-Sb (8wt%),
E : Pb-Ag (1wt%), F : Pb-Ag (2wt%),
H : Pb-Ag (4wt%)

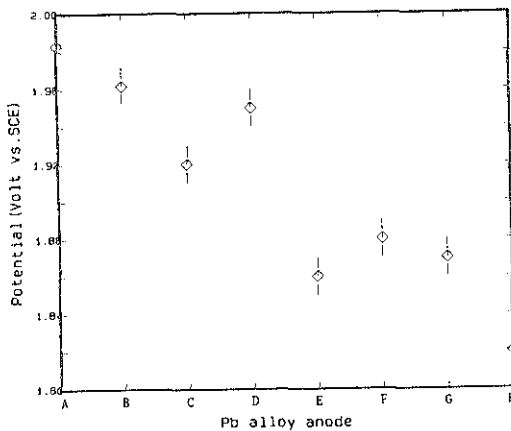


Fig. 7 Weight increase of various Pb anode alloys after 663hr dipping in developed high speed plating solution.
A : Pb-Te (0.2wt%), B : Pb-Te (0.04wt%),
C : Pb-Sn (6.0wt%), D : Pb-Sb (8wt%),
E : Pb-Ag (1wt%), F : Pb-Ag (2wt%),
G : Pb-Ag (2wt%), H : Pb-Ag (4wt%)

수함을 알 수 있었다. Tafel 법에 의한 측정 결과 Pb-Ag(1%)의 경우 기존의 Pb-Sn(6%)의 양극 재질에 비해 내식 정도가 약 3배로 증가함을 알 수 있었다.

3. 4. 크롬전착층의 표면 및 단면 관찰

Fig. 8은 크롬 전착층의 단면을 광학현미경으로 관찰한 것으로 개발된 용액의 시편은 Sargent 용액에서 얻은 시편에 비해 같은 시간, 약

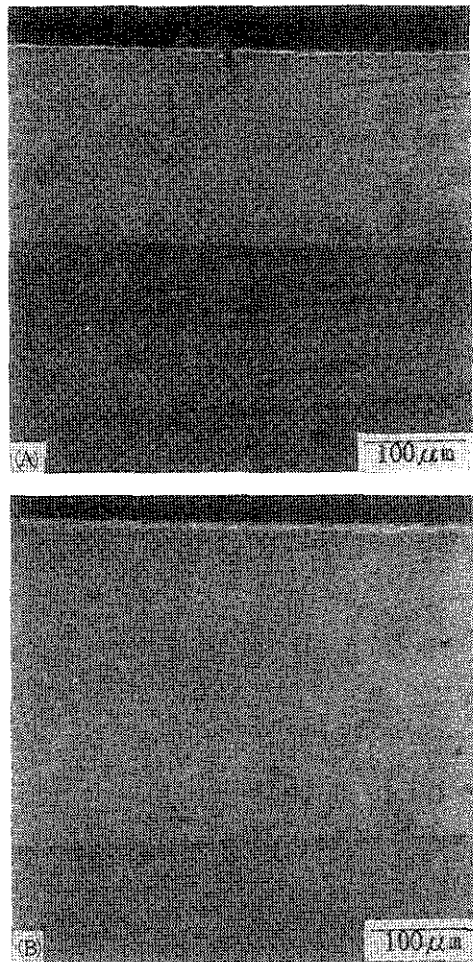


Fig. 8 Cross sectional microstructures of deposits. ($\times 100$)
(A) : Deposit from Sargent solution at $60A/cm^2$, $60^\circ C$ showing macro cracked structure
(B) : Deposit from high speed chrome plating solution at $60A/dm^2$, $60^\circ C$ showing thickly deposited layer during same time as (A)

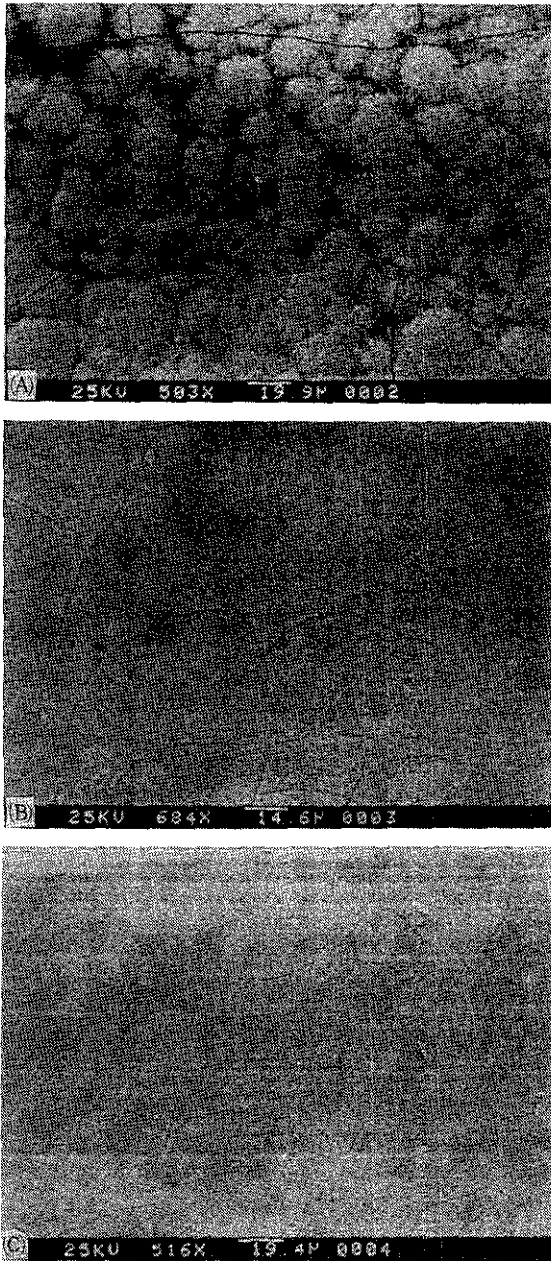


Fig. 9 Scanning electron micrograph of chrome deposits.

- (A) : Deposit at 60A/dm², 60°C in sargent solution showing deep macro crack
- (B) : Deposit at 60A/dm², 60°C in additive-I added sargent solution showing micro cracked bright surface
- (C) : Deposit at 60A/dm², 60°C in developed solution showing more finely micro cracked bright surface

2배 정도의 두께로 전착된. 도금층을 나타내고 micro crack이 미세하게 분포된 것을 나타내며 Sargent용액의 경우 단면에 macro crack이 발달되어 소지금속 쪽으로 crack이 전파되어 연속적으로 발달한 것을 나타내고 있다. 크롬 전착층의 표면 SEM 관찰 결과, Sargent 용액에서 60°C, 60A/dm²의 전해조건으로 도금된 시편의 경우 표면에 상당한 돌기가 형성되며 macro crack이 발달한 것을 알 수 있었다. Sargent용액에 Additive-I 만을 첨가한 용액에서 같은 전해조건으로 전착시켜 얻은 사진(B)의 경우, Sargent용액에 비해 표면이 매우 평탄하고 미세한 조직과 Micro Crack을 나타냈다. 역시 같은 전류밀도와 전해온도에서 개발된 용액으로 도금된 전착층의 경우 사진(C)에서와 같이 가장 양호한 표면상태와 광택성 및 미세한 micro crack을 나타냈다. Fig. 10은 중진의 Sargent 크롬 도금욕에서 얻은 크롬도금 박막(A)과, 동일 전해온도 및 전류밀도에서 Crack Free 용액으로 제작된 크롬도금 박막(B) 및 개발된 고속 크롬 도금용액에서 얻은 박막(C)을 각기 TEM에 의해 조직의 내부를 관찰하고 그의 Diffraction Pattern을 살펴본 결과를 나타낸 것이다. 사진(a)는 다른 두 경우의 시편에 비해 매우 석출 입자가 조대한 양상을 나타냈고 이의 회절무늬에서도 동심원의 발달이 미미하게 나타났다. 이에 비해 Crack Free용액과 고속 크롬 도금용액에서 얻은 크롬 도금층의 경우 매우 미세한 석출입자 형태와 회절무늬의 뚜렷한 동심원의 발달로부터 결정들이 매우 미세하게 형성되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Micro Crack 상태의 크롬 전착층을 형성시키고 비커어스 경도 Hv 900이상의 크기를 갖으며 광택성이 양호하고 2μm/min 상당의 전착속도로 경질 크롬 전착층을 얻을 수 있는 도금 용액을 개발하기 위한 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전해온도 60°C에서 전류밀도의 증가에 따라 Sargent용액은 60A/dm²이상에서 효율이 감소하는 경향을 나타낸 데 비해 개발된 조성의 용액은 80A/dm²의 고전류밀도까지 전류효율이 증가하여 60A/dm²의 전류밀도에서 약 26%의 전류효율을

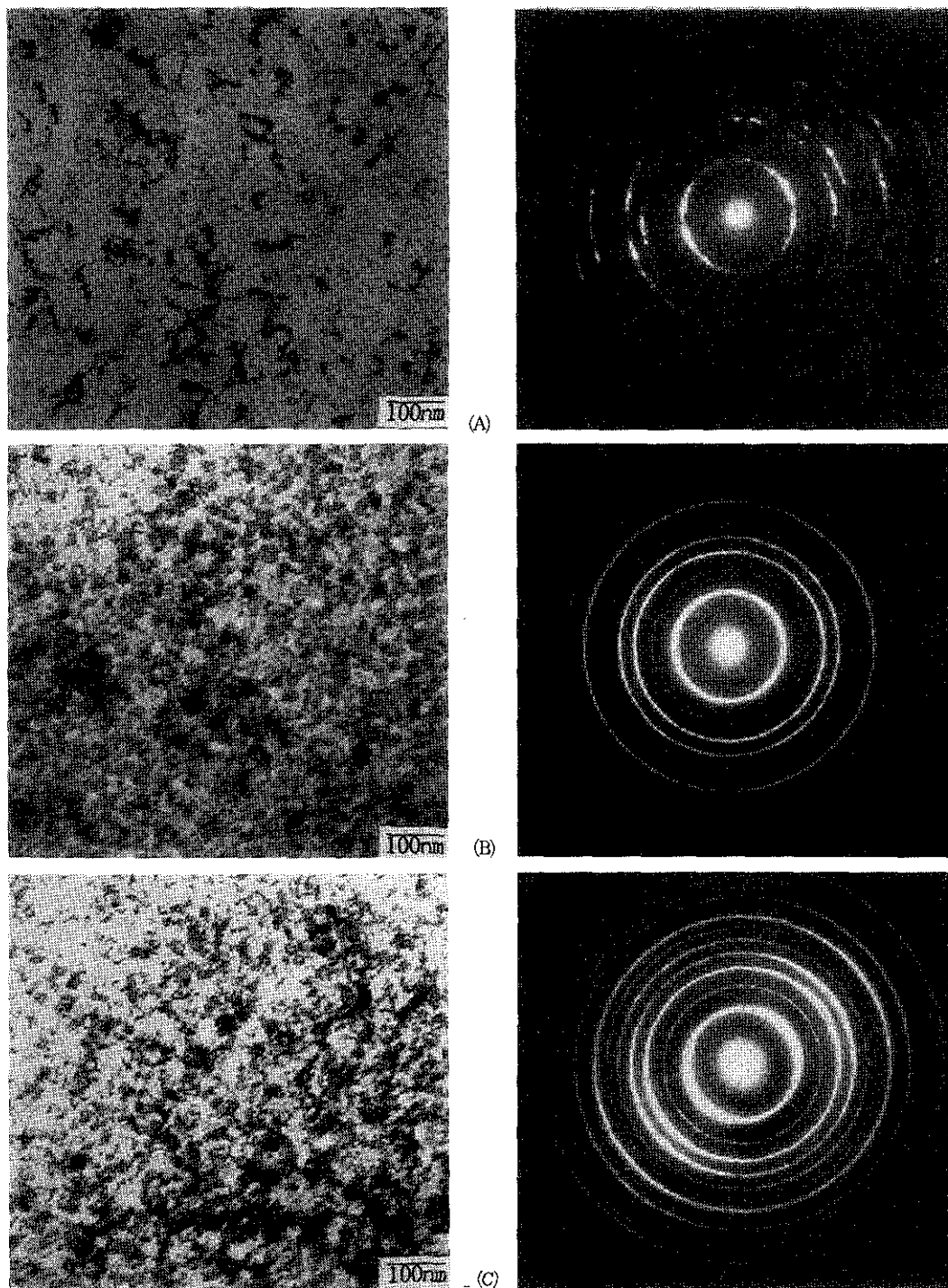


Fig. 10 TEM photograph and diffraction pattern of chrome deposits.

(A) : Deposit in sargent solution showing oriented coarse crystals

(B) : Deposit in crack free solution showing randomly oriented fine crystals

(C) : Deposit in developed high speed solution showing randomly oriented more fine crystals

나타냈다.

2) 고속 크롬 석출을 위해 catalyst 이외에 Additive-I의 첨가에 의해 경도 크기가 증가하였으며 다시 Additive-II의 첨가에 의해 석출 형태가 매우 미세화 되었다. Hv1000부근의 micro crack이 잘 형성된 전착층을 얻을 수 있었으며 개발용과 Canning사 용의 전류효율 및 경도값은 같은 범위의 크기를 나타냈다.

3) Pb-Te(0.02%) 이나 Pb-Ag (1%) 계통의 재질이 양극 재질로서 우수함을 알 수 있었다. Tafel법에 의한 측정 결과 Pb-Ag(1%)의 경우 기존의 Pb-Sn(6%)의 양극재질에 비해 내식 정도가 약 3배로 증가함을 알 수 있었다.

4) 동일 전해온도 및 전류밀도에서 Sargent용액과 Crack Free 용액 및 개발된 고속 크롬 도금 용액에서 얻은 도금층을 TEM에 의해 관찰한 결과 Sargent용액의 경우 석출 입자가 조대한 양상을 나타냈고 이의 회절무늬에서도 동심원의 발달이 미미하게 나타났으며 Crack Free 용액과 고속 크롬 도금 용액에서 얻은 크롬 도금층의 경우 미세한 석출형태의 결정들이 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 반도체계중앙연구소와 산학협동재단의 지원으로 수행 되었음을 깊이 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Stareck, et. al : Proc. Am. Electroplaters' Society, 37(1950)31
2. H. Chessin: Plating & Surface Finishing, 71 (1984)68
3. M. Perakh: U.S. Pat. 4,234,396(1980)
4. Koshimizu : Heep 硬質クロムめっき浴, 33, 7(1986)248
5. M. A. Laboda, J. P. Hoare : J. Electrochem. Soc., 127(1980)1709
6. W. H. Safranek : Plating & Surface Finishing, 69(1982)48
7. L. E. Vaaler, E. W. Brooman : Plating and Surface Finishing, August(1987)50