

## 펄스 파형전해에 의한 3가 크롬도금

추현식\*, 김영신, 이홍로

조선대학교 금속공학과\*, 충남대학교 금속공학과

H. S. Chu\*, Y. S. Kim and H. R. Lee

### Trivalent chromium plating by using pulse electrolysis

\*Dept. of Metallurgical Eng., Chosun University

Dept. of Metallurgical Eng., Chungnam National University, Daejeon 305-764

#### Abstract

Conventional hexavalent chromium electroplating baths deposit the metal at low cathode efficiency and have poor covering and throwing power. The processs also generate hazardous wastes. To overcome many of the disadvantages of hexavalent chromium plating, the use of trivalent chromium has been advocated. After Yoshida, who first studied trivalent chromium plating, using ammonium sulfate and urea, there are numerous reports describing the trivalent chromium electroplating process using complexing agents. This study investigated trivalent chromium plating electrolyte solutions containing formate as a complexing agent and ammonium chloride for conducting agent. The effects of composition and operating conditions on deposits and current efficiencies were investigated in trivalent chromium plating baths by analyzing the relationship between pulse conditions and surface morphology. The surface morphology of the deposits was observed by SEM. Pulse electrolysis has been effective on obtaining a smooth surface with high current efficiency comparing with D.C. electrolysis in trivalent chromium solution.

#### 1. 서 론

기존의 6가 크롬도금용액에서의 크롬도금은 음극전류효율이 낮고 피복력이 양호하지 못하고 균일 전착성도 낮은 결점을 갖고 있다. 더구나 공해와 환경문제가 중요시 되는 현시점에서 이런 문제들을 해결하기 위해 3가 크롬도금 용액에서의 크롬도금에 관심이 높아져가고 있다. 吉田<sup>1)</sup>이 황산암모늄

과 티오요소를 사용하여 가능성을 제시한 이후 주로 착화제의 영향에 대해 언급하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 Alecra 3욕을 기본으로 하여 보다 경제적인 개미산 나트륨과 염화 나트륨으로 대처하여 3가 크롬도금욕으로 사용하였으며 착화제인 formate와 전도성염인 ammonium chloride를 첨가하여 새로운 용액의 가능성을 조사하였다. 또한 지금까지의 연구들은 대부분 DC 전원을 사용한 것

들이었으나 본 연구에서는 석출물이 미세하게 되며 직류전해에 비하여 재확산에 의한 전극면에서의 용액조성이 bulk와 거의 비슷하게 되어 수소흡장량의 감소 및 균일한 도금층을 얻을 수 있는 펄스 파형전해를 이용하여 3가 크롬도금의 특성을 조사하였다. 따라서 본 연구에서는 정전위 펄스 전해법을 사용하여 Ton, Toff값과 일정 duty cycle에서의 frequency를 변화시켜 3가 크롬 도금욕으로부터 크롬 도금층을 형성시킨 후, 직류에 의해 얻어진 도금층과 미세조직의 변화, 전류효율, 열처리 전 후의 경도 및 부식특성 등에 대하여 비교 분석하였다.

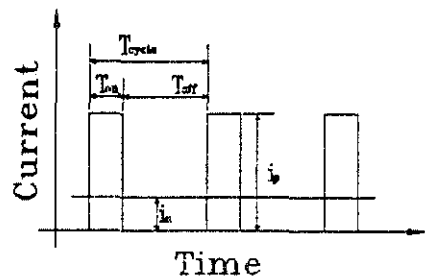
## 2. 실험 방법

본 실험에서 3가 크롬도금에 사용한 전해액의 조성은 Table 1에 나타내었다. Alecra 3속 중 개미산 칼륨과 염화 칼륨은 보다 경제적인 개미산 나트륨과 염화 나트륨으로 대체하여<sup>2)</sup> 3가 크롬도금욕을 건욕하였고, 착화제인 formate를 0.7~1.6M의 범위로 변화하였으며, 전도성염인 ammonium chloride를 0.5~1.5M로 변화시켜 각 전해 조건에 따른 전착 실험을 행하였다. 음극 시편은 두께가

Table 1. Bath composition and plating conditions.

Constituents (g / ℓ)	
CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	107
HCOONa	48~109
NH <sub>4</sub> Br	10
NaCl	58
NH <sub>4</sub> Cl	27~81
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	41
1. 3. 6	1
S. L. S	6
Plating Conditions	
Bath Temperature : 25 °C	
Current density : 10A/dm <sup>2</sup>	
pH : 2.2(adjusted)	
Stirring : 100rpm	

0.6mm, 직경이 21mm의 원형으로 가공된 SUS 304 기판을 사용하였으며 경면 연마한 후 알칼리 탈지액으로 탈지하여 시편을 준비하고, 양극은 불용성인 흑연판을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 펄스 전원은 HOKUTO DENKO사의 HCP-301H power supply를 이용하였고 square 파형을 관찰하기 위해 오실 로스코프를 사용하였다. Fig. 1에서와 같은 파형을 사용해 On-time(ton), Off-time(toff)를 각각 0.03~ 1.5m sec, frequency를 500~8333.3Hz의 범위로 변화시키므로서 펄스 전류 밀도(ip)를 10 A/dm<sup>2</sup>에서 40 A/dm<sup>2</sup>까지 변화시켜 가면서 3가 크롬욕으로부터 크롬 도금층을 얻었다. 3가 크롬 도금 용액에서 직류 전원에 의해 얻어진 크롬 도금 시편들과 파형전류 전해에 의해 3가 크롬 도금 용액에서 얻어진 시편들을 각각 비교 분석하기 위해 얻어진 시편들의 중량 변화로부터 각 조건에 따른 음극전 류효율을 측정하였고, Shimadzu HMV-2000의 micro vickers 경도계를 사용하여 경도의 변화를 측정하였다. 도금된 표면은 광학현미경 및 SEM을 이용하여 관찰하였고, 부식특성은 Gamry사의 CMS 100을 이용한 Tafel 측정으로 부터 Icorr 및 Ecorr 값을 얻어 부식특성을 고찰하였다. 크롬전착층의 결정구조를 조사하기 위하여 600°C의 Ar 분위기에서 1시간 동안 열처리를 한 후 XRD 분석을 하여 결정구조의 변화를 조사하였다.



$$\text{Duty cycle}(\%) = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \times 100$$

$$i_a = i_p \times \text{Duty cycle}$$

Fig. 1 Schematic representation showing periodic current component

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 크롬석출 전류효율

착화제의 변화에 따른 음극 전류효율을 관찰하기 위해 기본용액에 본 실험에서 사용한 착화제인 sodium formate를 0.7~1.6M의 범위로 변화시켰을 때의 음극전류효율을 Fig. 2에 나타내었다. 그림의 결과로부터 formate의 농도가 점차 증가함에 따라 전류효율이 증가하여 1.3M 일 때의 전류효율이 약 33%의 높은 전류효율을 나타내었다. 이는 상당히 전류효율이 높은 것으로 차 후 실용화의 가능성을 제시해주고 있다. 1.3M 이상의 농도에서는 전류효율이 급격히 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 과도한 첨가에 의해 착이온의 생성이 지나치게 증가하여 크롬이온의 석출을 방해한 결과로 판단된다. Fig. 9에서도 저농도의 착화제 첨가에서는 상당히 개선된 표면과 상대적으로 많은 수소의 발생에 따른 pit가 관찰되었으며 착화제의 첨가가 증가함에 따라 직류전원에서 석출된 형태로 되돌아가 1.6M에서는 급격한 전류효율의 감소를 나타냈다. NH<sub>4</sub>Cl의 농도를 변화시켰을 때 전류효율은 Fig. 3에서와 같이 0.8M 이상의 첨가에 따라 전류효율이 감소함을 알 수 있었다. 이는 Cl<sup>-</sup> 이온의 영향으로 처음에는 전도성에 기여하다가 한계이상에서는 석

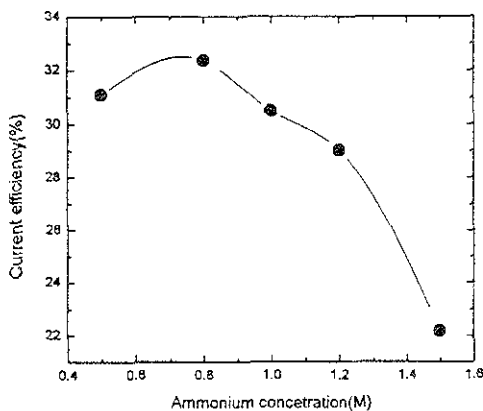


Fig. 2 Effects of ammonium concentration on current efficiency.

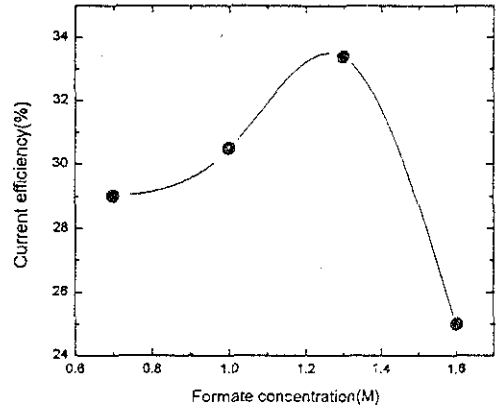


Fig. 3 Effects of formate concentration on current efficiency.

출과전압의 상승으로 석출입자가 미세해지면서 전류효율도 감소하는 것으로 판단되었다. 정전위 펄스 전해법에서 duty cycle을 25, 50, 75%로, frequency를 500, 1000, 2500, 8333Hz로 파형인자를 변화시켰을 때 그에 따른 음극 전류 효율의 측정 결과는 Fig. 4와 같이 frequency가 증가함에 따라 음극 전류효율은 다소 증가함을 나타내었으며 duty cycle이 50% 이하로 감소함에 따라서 음극 전류 효율은 증가하는 경향을 보였고 duty cycle

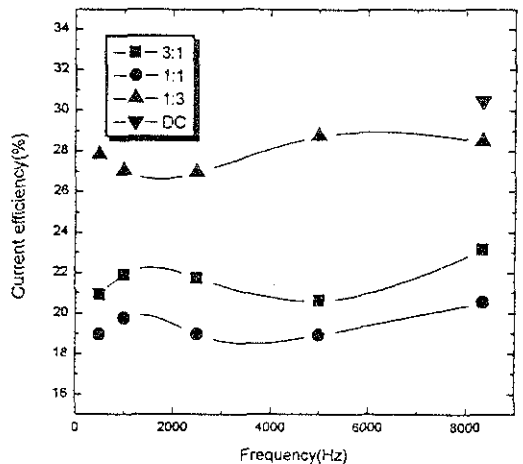


Fig. 4 Effects of frequency of various duty cycle on current efficiency.

이 25%로 감소할 때 전류효율이 DC전해에 의해 얻어진 값에 가깝도록 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 펄스전해의 전류효율은 DC 전해에 비해 낮고 duty cycle이 50%에서 가장 낮은 전류효율 값을 나타냈다. 이와 같은 결과는 Kobayashi<sup>3)</sup> 등의 펄스전해 결과와 잘 일치하였다.

### 3. 2. 파형인자에 따른 경도 및 부식특성

본 실험에서 전해 조건에 따른 크롬 전착층의 경도를 측정된 결과는 Fig. 5와 같이 파형전해시 얻어진 전착층의 경도가 D.C.전해에 비해 크게 나타났다. 이는 파형전해의 경우 석출속도의 증가에 따른 전착층의 조직이 보다 치밀해짐으로 경도가 증가한 것으로 판단된다. 대체적으로 frequency 보다는 duty cycle의 값이 경도에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. 파형전해 후 얻은 크롬도금층의 경도값은 660~750Hv의 크기를 나타냈으나 600℃ Ar분위기에서 1시간동안 열처리를 하였을 경우, Fig. 6에 나타낸 것과 같이 경도는 930~1200Hv정도의 크게 증가한 경도값을 나타냈다. Duty cycle의 변화 보다는 frequency의 변

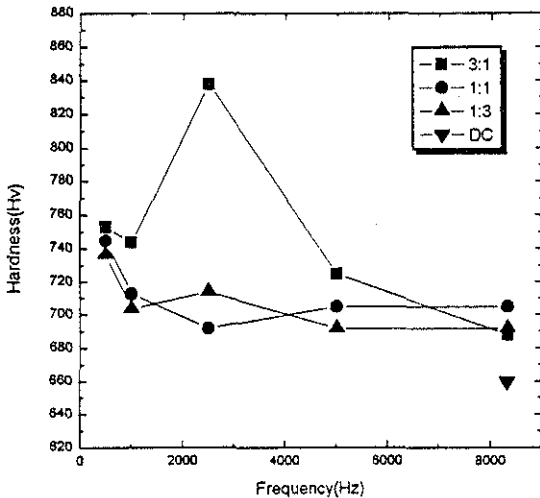


Fig. 5 Effects of frequency of various duty cycle on vickers hardness.

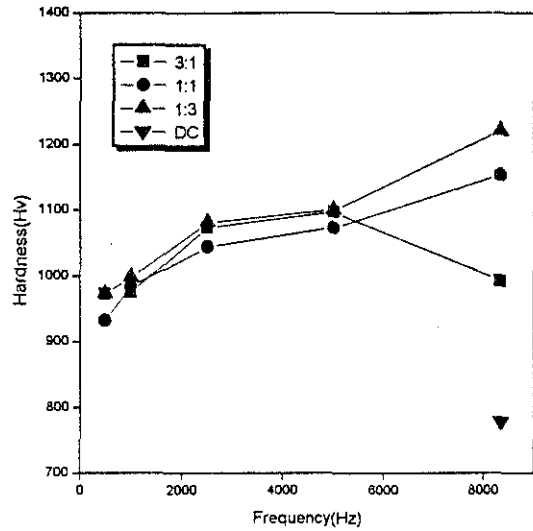


Fig. 6 Effects of frequency of various duty cycle on vickers hardness(after heat treatment)

화가 시편의 경도에 미치는 영향이 큼을 알 수 있었다. 파형전해 조건에 따라 얻어진 시편들의 부식특성을 조사한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Tafel측정법에 의해 얻어진  $i_{corr}$ 값은 파형전해에 의해 얻어진 시편들의 경우가 DC 전해에 의해 얻어진 시편들의 값에 비해 높은 값을 나타내었으며, fre-

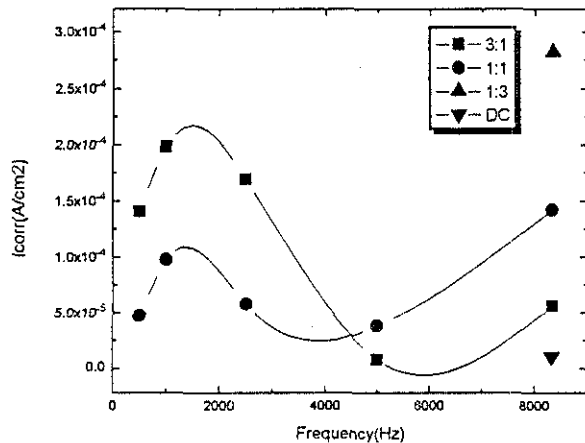


Fig. 7 Effects of frequency of various duty cycle on corrosion rate.

quency에 따라 Icorr값이 1000Hz까지 증가하다가 5000Hz로 갈수록 감소하였고 다시 그 이상의 frequency에서 다시 증가하는 sine 곡선의 경향을 나타내었다.

### 3.3 도금층의 표면 및 XRD 분석

펄스파형 도금층은 직류에 의한 도금층에 비해 결정립이 미세하게 되는데 펄스 도금에서는 ton/toff의 값에 따라 순간 최대 전류밀도가 커짐으로써 빠른 핵생성 속도에 의해 미세한 도금층을 얻을 수 있었다. Fig. 8에 평균 전류 밀도(ia)를 10A/dm<sup>2</sup>로 하여 파형전해 조건인 duty cycle과 frequency의 변화에 따라 얻어진 도금층의 표면 조직

을 나타내었다. Duty cycle이 작고 frequency가 증가함에 따라 석출표면이 평탄하고 미세해지는 경향을 나타내었다. 또한 duty cycle이 50% 부근에서(A) 가장 미세한 조직을 나타내었으며 duty cycle이 증가함에 따라 (B)와 (C)같이 표면 조직이 조대화되는 경향을 나타내어 결국 (D)의 D.C. 전해에 의한 도금층에 유사한 도금층을 얻는 것을 알 수 있었다. Fig. 9는 저농도의 착화제를 첨가한 (A)의 경우 상당히 개선된 표면과 상대적으로 많은 수소의 발생에 따른 pit가 관찰되었으며 착화제의 첨가가 증가한 (C)의 경우 직류전원에서 석출된 형태와 유사하게 되는 것을 알 수 있었다. NH<sub>4</sub>Cl의 첨가에 의해 석출 형상은 D.C. 전해의 경

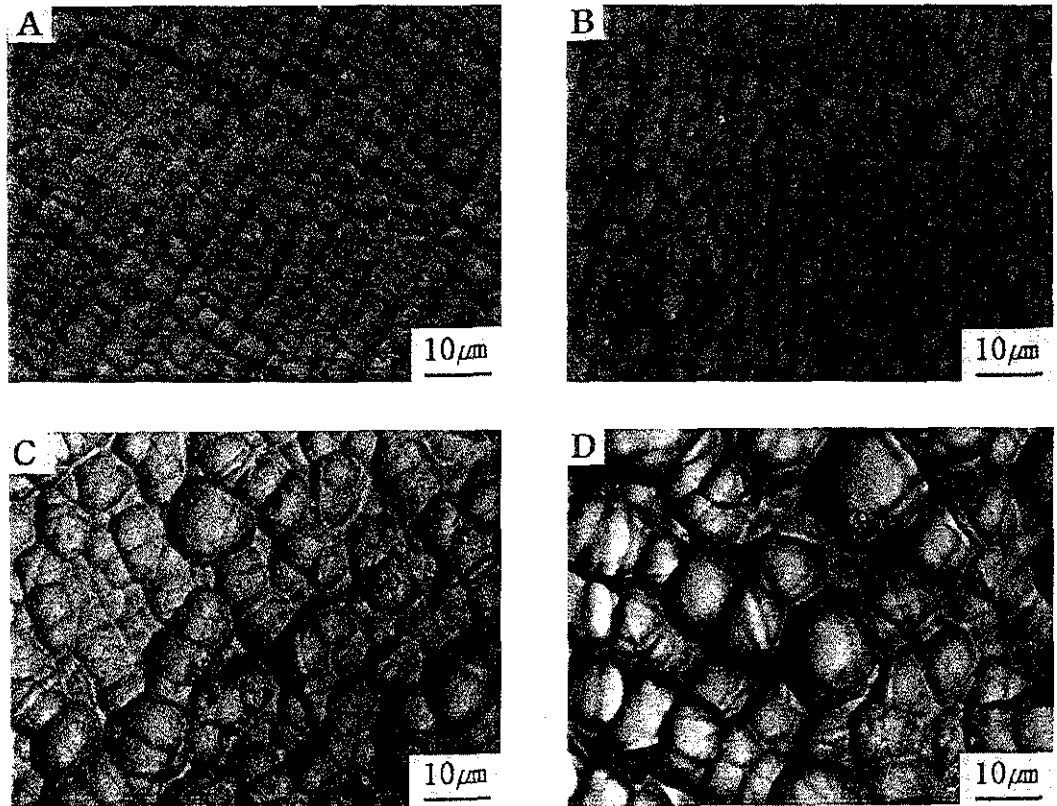


Fig. 8 SEM micrograph of deposited chromium surfaces;  
(A), (B), (C) : Pulse deposited, (D) : D. C. deposited

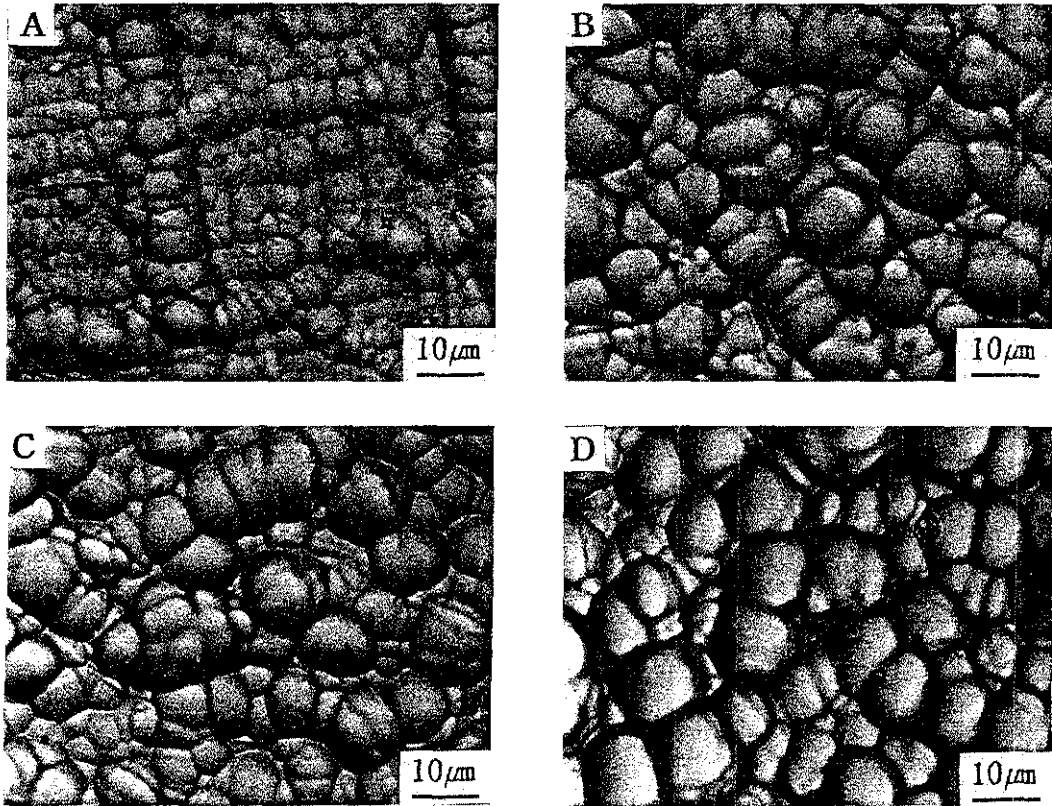


Fig. 9 SEM micrograph of deposited chromium surfaces;  
 (A), (C) : Formate added (B), (D) : Ammonium chloride added

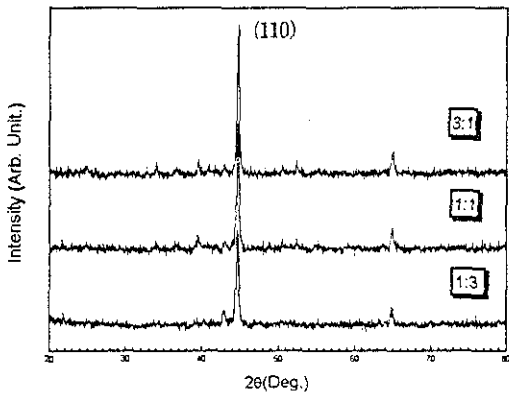


Fig. 10 Results of XRD patterns of different duty cycle

우와 유사하였으며 첨가량의 증가에 의해 (B)보다는 다소 입자가 커진 (D)의 석출형태를 나타냈다. Duty cycle의 변화에 따라 얻어진 시편의 XRD 분석 결과(Fig. 10), duty cycle의 영향에 관계없이 크롬도금층의 강한 (110) 우선방위 발달을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 주성분으로 한 3가 크롬욕을 사용하여 크롬전착층의 음극 전류효율, 경도 및 조직에 미치는 파형 전류 인자의 영향은 다음과 같았다.

1) 0.7~1.6M의 착화제 첨가 범위에서 첨가량의 증가에 따라 전류효율이 높아졌으며 1.3M의 농

도에서 33%의 높은 전류효율을 나타냈으며, 그 이상에서는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 농도에 따라 전류효율은 증가하다 0.8M에서 부터 감소하는 경향을 나타내었다. 정전위 펄스파형전해에서 음극 전류효율은 frequency가 증가함에 따라 다소 증가하였고, duty cycle이 50% 이하로 감소함에 따라서 다시 증가하여 25%일때 D.C 전해에 가까운 값을 나타냈다.

2) 펄스 파형전해에 의해 얻어진 전착층의 경도가 D.C. 전해에 비해 크게 나타나 660~750Hv를 나타내었으며 600°C Ar분위기에서 1시간 동안 열처리 후의 경도는 930~1200Hv로 증가된 정도값을 나타냈다. frequency가 500~8333.3Hz로 증가함에 따라 경도가 증가하는 경향을 나타냈으며 Tafel 부식측정결과,  $i_{\text{corr}}$ 값은 펄스 파형전해에 의해 얻어진 시편들이 D.C 전해에 의해 얻어진 크롬도금 층에 비해 높은 값을 나타냈다. Frequency가 증가함에 따라 결정립들이 미세해지는 경향을 나타내었으며 duty cycle이 50% 부근에서 가장 미세한 조직을 나타냈다.

## 후 기

본 논문은 1994년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. T. Yoshida : J. Electrochem. Soc., 53(1983) 47
2. Jin-Yih Hwang : Plating & Surface Finishing, (1991, 5)118
3. S. Kobayashi, et al : J. Surf. fin. Sci. Jpn., 39 (1988) 215