

수산을 사용한 크롬도금의 광택성에 미치는 전류밀도와 전류효율의 영향

Effect of Current Density and Current Efficiency on the Decorative Property of Chromium Deposits using Oxalic Acid

오이식 · 박정덕

L. S. Oh, J. D. Park

Key Words : Bath Composition(도금액 조성), Plating Rate(도금 속도), Plating Condition(도금 조건), Current Density(전류 밀도), Current Efficiency(전류 효율), Decorative Property(광택성)

Abstract : Decorative property of chromium deposition from oxalic acid bath containing chromium oxide and ammonium sulfate, has been examined over a wide range of bath compositions and plating conditions. The followings were determined as optimum bath composition; CrO₃ 200~250 g/ℓ, H₂C₂O₄ · 2H₂O 500~700 g/ℓ, (NH₄)₂SO₄ 40~120 g/ℓ, and operation conditions; pH 2.0~2.5, current density of 15~250 A/dm² at the bath temperatures of 30~80°C. Bright chromium deposits were obtained over a wide range of ammonium sulfate concentration, bath temperature, and current density. The current efficiency decreased with increasing current density and bath pH, and increased with increasing bath temperature. The highest current efficiency was obtained in the bath containing 80 g/ℓ of ammonium sulfate. Bright chromium deposits were not obtained at conditions of all the highest current efficiencies.

1. 서론

크롬산 용액으로부터 전착된 크롬도금층은 내식성과 표면광택의 우수한 성질을 가지므로 장식용 도금으로 이용될 뿐만 아니라, 도금층의 우수한 경도, 내마모성, 윤활성, 다공성, 내식성, 내열성과 이형성 등의 특성을 갖고 있는 경질용(공업용)은 자동차, 항공기, 선박, 산업기계, 각종 공구, 금형, 인쇄와 화학공업 등 사용되는 용도가 대단히 광범위하다¹⁾. 따라서 크롬도금은 경질용의 분야 뿐만 아니라 장식용에서도 점차로 개량되고 있다.

그러나 크롬도금의 기본 도금액이 되는 샤펀트액(Sargent bath)은 6가 크롬의 독성에 기인되는 폐수처리 문제와 전류효율이 적어 생산성이 낮은 등의 결점이 있기 때문에 이 샤펀트액의 결점을 개선하기 위해 개발되고 있는 3가 크롬염으로부터의 크롬도금은 독성이 적고, 생산성이 높은 장점

을 갖고 있다^{2,6)}. 또한 3가 크롬액 도금법은 6가 크롬도금법에 비해 독성이 1/100 정도로 적고, 전착 특성이 뛰어난 장점을 갖고 있다.

또한 6가 크롬과 3가 크롬을 공존시키는 방법으로도 광택 크롬도금을 할 수 있다고 알려져 있다^{7,9)}. 무수크롬산에 수산을 첨가하는 수산액을 사용하는 크롬도금은 3가 크롬을 주성분으로 하는 6가 크롬액과 3가 크롬을 절충하는 크롬도금으로서 이 크롬액의 제조원리는 수산화크롬이 수산에 용해하는 성질을 이용하는 것이다. 이 도금의 특징으로서는 도금액중의 니켈, 철 및 동이온 등의 불필요한 금속이온이 수산염으로 제거되고, 도금중에 금속 불순물의 영향을 거의 받지 않으며 도금층의 경도가 높은 것이다⁸⁾. 이러한 원리는 무수크롬산의 수용액에 수산을 첨가하면 6가 크롬을 3가크롬으로 환원시킬 수 있는 것이며, 6가 크롬의 독성을 감소시킬 수 있는 이점도 있는 것이다. 이에 대해 江口晴一郎^{8,10)} 등은 일정조건의 도금액 조성으로 적절한 도금조건에서 광택 크롬도금을 얻을 수 있다고 보고하였고, 본 연구자는 수산을 사용한 크롬도금에

접수일 : 2000년 12월 1일
오이식 : 부경대학교 재료공학부
박정덕 : 부경대학교 대학원

대해 적합한 도금액 조성과 도금조건 및 도금층의 경도가 경질용 크롬도금 부품에 충분히 사용할 수 있음을 보고¹¹⁾ 한바 있다. 그러나 도금층의 광택성에 대한 도금액 조성과 도금조건에 대한 자료는 매우 부족하며 체계화되어 있지 않다고 생각된다.

그러므로 본 연구에서는 무수크롬산에 수산을 첨가하여 3가 크롬으로 환원시키고, 이에 황산암모늄을 첨가하였을 때에 도금액 조성과 도금조건 및 음극전류밀도(D_k , 이하 전류밀도)와 음극전류효율(E_{fic} , 이하 전류효율)이 도금층의 광택성에 미치는 영향을 비교 검토하여 수산을 사용한 광택 크롬도금층을 얻기 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 양극은 Sn 5% 함유된 Pb-Sn 합금판($40 \times 20 \times 2$ 와 $20 \times 30 \times 2$ mm)을 사용하였고, 음극은 두께 $35\mu\text{m}$ 의 순동박판 (30×20 과 10×20 mm)을 광택 니켈 도금한 후에 사용하였다.

광택 니켈도금액은 황산니켈 240 g/l , 염화니켈 45 g/l , 붕산 30 g/l 의 조성을 사용하였으며, 광택제는 사카린(1차 광택제) 1 g/l , 포르말린(2차 광택제) 1 cc/l 을 첨가하여 사용하였다. 도금조건은 pH 5, 도금액의 온도 50°C , 전류밀도 3 A/dm^2 조건과 공기 교반중에서 7분간 광택 니켈도금한 것을 음극판으로 사용하였다. 또한 전처리액이나 도금액등에 사용된 약품은 모두 1급 시약을 사용하였다.

전해조는 2ℓ 비이커를 사용하였고, 가열장치는 실리콘 오일(Silicone Oil)을 사용한 2중탕으로 하여 가열판(Hot Plate)으로 가열하였다. 정류기와 자동온도 조절장치 및 음극 교반장치는 할셀 시험기(Hull cell tester)용을 사용하였고, pH 조정은 NaOH 용액으로 조절하였다.

양극과 음극의 거리는 70mm를 일정하게 유지하였다.

전처리는 Fig. 1의 공정에 따라 순동박판을 에타놀 용매에서 5분간 초음파 탈지와 60°C , 10% NaOH 용액에서 10분간 알칼리 탈지를 하고 건조시킨 후, 20% HNO_3 용액에서 에칭(etching)한 다음 광택 니켈도금을 하였다. 광택 니켈 도금한 후 NaOH액에 중화시키고, 5회이상 증류수로 세척한 후 즉시 크롬도금을 하였다.

크롬도금액 제조는 먼저 무수크롬산(CrO_3) 용매에 수산($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 첨가하여 3가 크롬생성의 반응을 완료시키고 황산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)을 완전히 용해시켜 크롬도금액을 제조하였다.

기본적으로 사용되는 샤펀트 도금액(Sargent

bath)의 조성은 무수크롬산(CrO_3) 농도 250 g/l , 황산(H_2SO_4)농도 2.5 g/l 이기 때문에 크롬도금액의 무수크롬산 농도 250 g/l 를 기준으로 하고, 이미 보고⁷⁻¹¹⁾된 결과로서 가장 양호하다고 생각되는 Table 1의 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액(Standard bath)으로 하고, 변화시킨 도금액(Variable bath)의 도금액 조성과 도금조건도 기 보고⁷⁻¹¹⁾되어 있는 범위를 선정하여 사용하였다. 또한 일부의 도금액 조성과 도금조건을 변화(Variable)시킬 때는 나머지 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액(Standard bath)으로 일정하게 하여 광택성을 조사하였다. 전류밀도(D_k)에 따른 전류 효율(E_{fic})을 결정하기 위해, 크롬도금 전 후의 무게는 직시천칭(0.1 mg)으로 칭량하였다.

전기도금은 도금액 조성은 물론 전류밀도, 도금액의 온도, 첨가제, 도금액의 pH, 랙크와 부스바등의 외적인자가 도금에 중요한 영향을 미친다고 생각된다. 따라서 도금액의 온도 편차는 $\pm 1^\circ\text{C}$, pH는 ± 0.1 의 오차 범위에서 하였다.

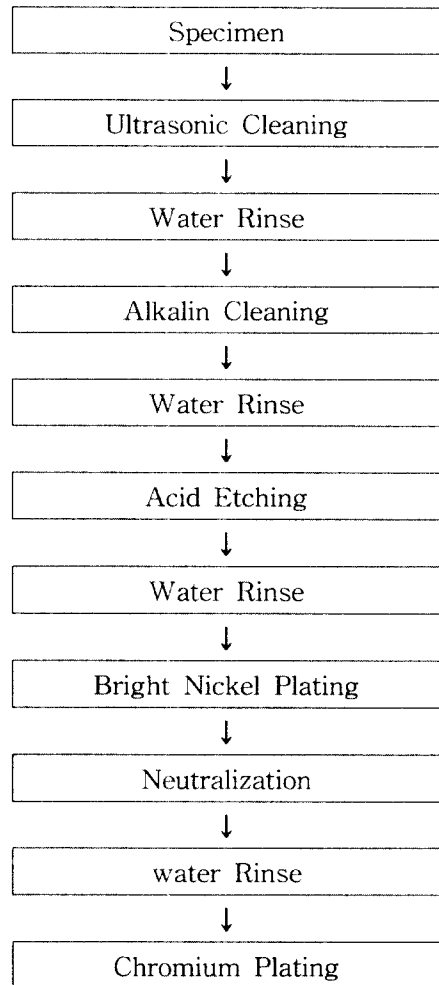


Fig. 1 Flow diagram for experimental procedure

Table 1 Plating condition of standard and variables for bright chromium plating

Composition	Standard bath	Variables bath
CrO ₃	250 g/l	150~350 g/l
H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O	500 g/l	400~800 g/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	80 g/l	20~160 g/l
pH	2	1.0~3.5
Bath temperature	60 °C	20~90 °C
D _k	50 A/dm ²	15~350 A/dm ²
Plating time	1 min	

3. 실험결과 및 고찰

무수크롬산 수용액에 수산을 첨가하여 6가 크롬에서 3가 크롬으로 환원되는 양은 화학양론적 비율(Stoichiometric ratio)로 생성된다고 생각된다. 이 화학 양론적 비율에 대한 3가 크롬과 6가 크롬 분석값에 대한 최대 오차는 전에 보고¹¹⁾ 한 것과 같이 무수크롬산 250 g/l에 수산 800 g/l 첨가하였을 때의 7%였다. 이러한 오차는 시약에 들어 있는 불순물이나 화학분석의 실험적 오차 때문이라고 생각되나 화학양론적 비율로 계산한 값과 화학 분석 값은 대체로 거의 일치하였다.

Fig. 2는 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 할셀시험의 할셀판 표면상태를 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 14 A/dm²이상의 전류밀도에서 광택성이 우수한 도금층을 얻을 수 있기 때문에 모든 조건의 전류밀도는 15 A/dm²이상의 조건으로 하였다.

Fig. 3은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 무수크롬산 농도를 150~300 g/l, 전류밀도는 15

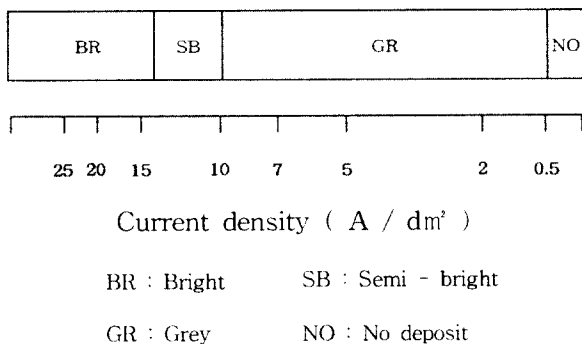


Fig. 2 Surface colors for standard condition of the hull cell panel test

~350 A/dm²로 변화시키고, 다른 도금액 조성 과 도금조건을 표준 도금액으로 하였을 때의 도금층에 대한 광택성을 보여주고, Fig. 4는 Fig. 3의 조건에서 전류효율을 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 CrO₃농도 200~250 g/l, 전류밀도 15~250 A/dm²범위에서 대체로 도금층의 광택성이 양호하였다. CrO₃농도가 300 g/l 일 때 300 A/dm²의 전류밀도에서도 도금층의 광택이 양호한 것은 크롬산 농도가 어느 정도 높으면 도금액중의 금속 크롬이온이 많아지므로 도금액의 전기저항이 적어져서 높은 전류밀도에서도 전류 흐름이 양호해지기 때문이라고 생각된다. 그러나 크롬산 농도 300 g/l 이상의 고농도에서는 도금층의 광택성이 불량하였다.

Fig. 4에서 전류밀도가 증가하면 전류효율이 급격히 감소하고, CrO₃농도가 200~250 g/l 일 때 모든 전류밀도에서 전류효율이 가장 양호하였다. 이러한 이유는 일반적으로 전해액의 농도가 묽으면 전해액의 전기저항이 증가하여 전류의 흐름이 어렵기 때문에 전류효율이 적으며, 반면 전해액의 농도가 너무 높으면 전착반응을 억제하여 오히려 전류효율을 낮게 하기 때문이라고 생각된다. 전류밀도가 높을수록 전류 효율은 급격히 감소하고, 어느 한도 이상의 전류밀도(300 A/dm²)에서 도금층의 광택성이 불량한 것은 전착반응에 사용되는 전류가 일정한 것에 반해서 너무 많은 전류의 흐름이 음극에서의 수소 발생이나 양극에서의 산소 발생 등 크롬이온 전착반응 이외의 도금반응에 전류의

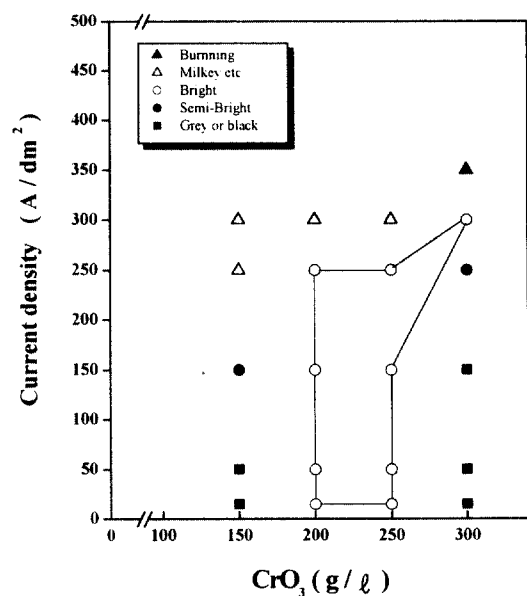


Fig. 3 Surface colors at given current density and concentration of CrO₃

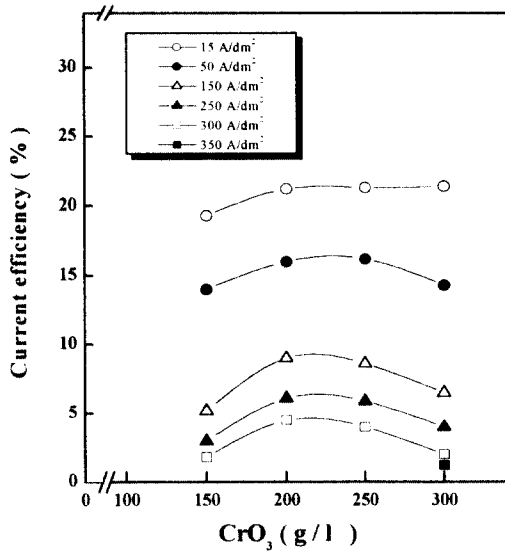


Fig. 4 Effect of concentration of CrO_3 on the current efficiency and current density

소모가 급격히 증가하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3과 Fig.4의 결과로서 크롬 도금층의 광택성이 양호한 것은 CrO_3 농도 200~250 g/l, 전류밀도 15~250 A/dm² 범위이며, 전류효율은 모든 전류밀도 중에서 CrO_3 의 농도 200~250 g/l 일 때 광택성이 가장 양호하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Table 1의 도금액 조성파 도금조건에서 수산 농도를 400~800 g/l, 전류밀도를 15~350 A/dm²로 변화시키고, 다른 도금액 조성파 도금조건을 표준 도금액으로 하였을 때 도금층의 광택성

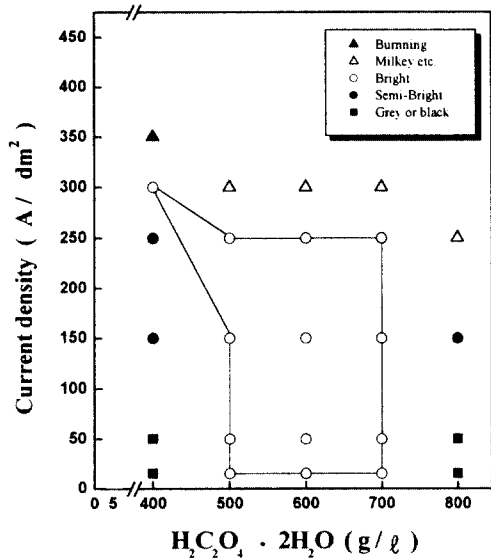


Fig. 5 Surface colors at given current density and concentration of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

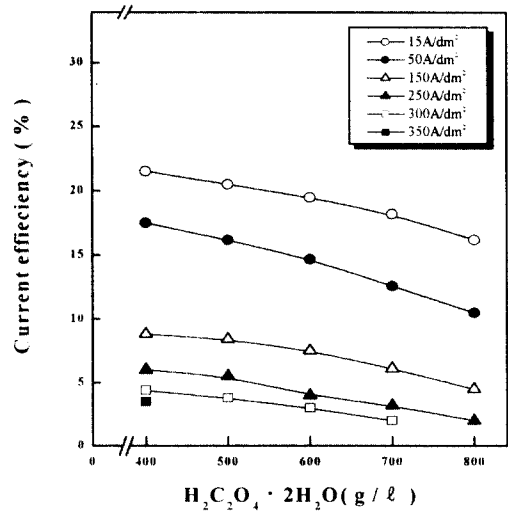


Fig. 6 Effect of concentration of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the current efficiency and current density

을 나타낸 것이고 Fig. 6은 Fig. 5의 조건에서 전류효율을 보여 준다. Fig. 5에서 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도 500~700 g/l, 전류밀도 15~250 A/dm² 범위 일때 도금층의 광택성이 대체로 양호하였다.

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 400 g/l 첨가시 300 A/dm² 전류밀도에서 도금층의 광택성이 양호한 것과 대부분의 수산농도와 전류밀도 조건에서 Fig. 5의 광택성은 Fig. 3의 결과와 거의 반대의 양상을 나타낸다. 즉 수산의 농도가 증가할수록 무수크롬산의 농도가 화학양론적 비율로 감소하기 때문이라고 생각된다. Fig. 6에서 전류밀도가 증가할 수록 전류효율이 급격히 감소하는 것과 수산 농도가 클 수록 전류효율이 감소하는 것 및 Fig. 4에서 무수 크롬산 농도가 감소할 수록 전류효율이 적어지는 것이 비슷한 것은 수산의 농도와 무수크롬산의 농도가 화학양론적 비율에 적용되기 때문이라고 생각된다. Fig. 5와 Fig. 6의 결과는 Fig. 3과 Fig. 4의 결과와 거의 반대의 양상이므로 도금층의 광택성은 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 농도 500~700 g/l, 전류밀도 15~250A/dm² 범위에서 양호하며, 전류효율은 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 400~800 g/l 농도에서 수산의 농도가 클수록 전류효율은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 7은 Table 1의 도금액 조성파 도금조건에서 황산암모늄 농도 20~140 g/l, 전류밀도 15~350 A/dm²로 변화시키고, 다른 도금액 성분파 도금조건이 표준 도금액 일 때 도금층의 광택성을 보여 주고, Fig. 8은 Fig. 7의 조건에서 전류효율을 나타낸 것이다. Fig. 7에서 도금층의 광택성은 $(\text{NH}_4)_2$

SO₄농도가 대단히 넓은 40~120 g/l, 전류밀도 15~250 A/dm²범위에서 대체로 양호하였다. 이와 같이 황산암모늄 농도가 대단히 넓은 범위에서 도금층의 광택성이 양호한 결과는 황산암모늄 첨가 목적이 광택 크롬도금층이 생성되는데 불순물의 허용량을 증대시켜 광택성을 양호하게 하고 도금액의 전기 전도성을 향상시키는데 중요한 역할을 한다는 보고⁸⁾와 잘 일치한다. 황산암모늄 농도 120

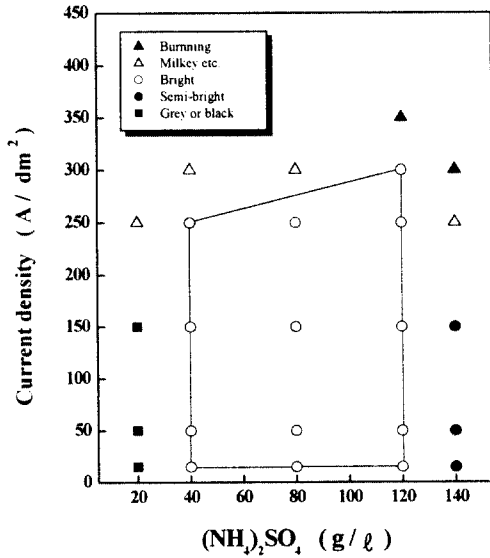


Fig. 7 Surface colors at given current density and concentration of (NH₄)₂SO₄

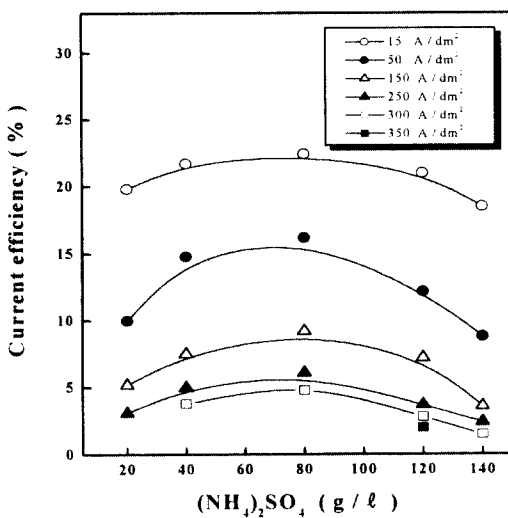


Fig. 8 Effect of concentration of (NH₄)₂SO₄ on the current efficiency and current density

g/l에서 전류밀도 300 A/dm²까지도 도금층의 광택이 양호하였으나 대부분의 250 A/dm²이상의 전류밀도에서는 황산암모늄을 첨가해도 도금층의 광택성에 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 그러나 광택 허용 범위인 (NH₄)₂SO₄의 농도가 최대일 때 가장 큰 전류밀도에서 광택성이 양호한 것은 양호한 광택성과 전류밀도를 얻기 위해서는 (NH₄)₂SO₄을 많이 첨가해야 된다는 것을 의미한다. Fig. 8에서 전류밀도가 증가할 수록 전류효율이 급격히 감소하는 것도 Fig. 4의 설명과 같다고 생각되며, 모든 전류밀도에 관계없이 농도 80 g/l 일 때 최대의 전류효율이 된다. 이것은 양호한 광택 크롬도금층과 최대의 전류효율을 얻기 위해서는 (NH₄)₂SO₄의 농도가 80 g/l 일 때 가장 적당하며 Fig. 7의 결과로서 도금층의 광택성은 (NH₄)₂SO₄농도 40~120 g/l, 전류밀도 15~250 A/dm²에서 양호하다고 생각된다.

Fig. 9는 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 pH를 1.0~3.0, 전류밀도는 15~300 A/dm²로 변화시키고, 다른 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액으로 하였을 때 도금층의 광택성을 나타내고, Fig. 10은 Fig. 9의 조건에서 전류효율을 보여준다. Fig. 9에서와 같이 낮은 전류밀도(15 A/dm²)에서는 pH 1.0~3.0의 넓은 범위에서 도금층의 광택성이 양호하나 높은 전류밀도(50 A/dm²이상)에서는 pH 2.0~2.5의 좁은 범위에서 양호하였다. 그러나 대체적으로 pH 2.0~2.5, 전류밀도 15~250 A/dm² 범위에서 광택성이 양호하였다. Fig. 10에서 전류

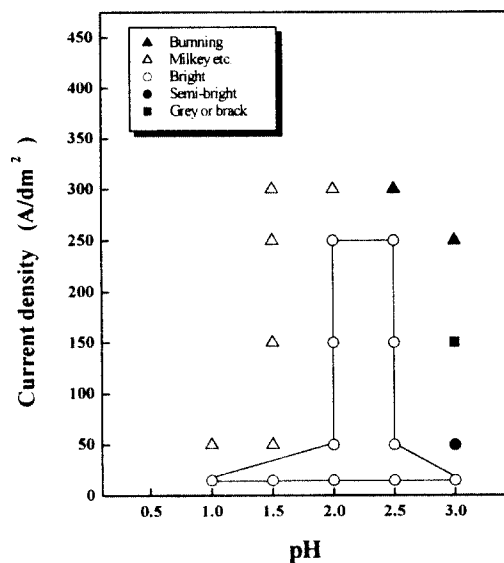


Fig. 9 Surface colors at given current density and pH

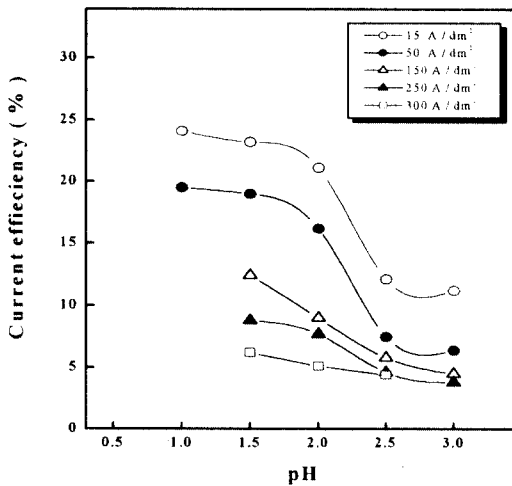


Fig. 10 Effect of pH on the current efficiency and current density

효율이 pH와 전류밀도가 증가할 수록 감소하는 것도 Fig. 4의 설명과 같다고 생각된다. 또한 최대의 전류효율이 존재하는 pH 1.0에서는 대부분의 전류밀도에서 도금층의 광택성이 좋지 않았다.

Fig. 11은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 도금액의 온도를 20~90℃, 전류밀도는 15~350 A/dm²으로 변화시키고, 다른 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액으로 할 때의 도금층 광택성을 보여주고, Fig. 12는 Fig. 11의 조건에서 전류효율을 나타낸다. Fig. 11에서 도금액의 온도 20℃와 90℃를 제외한 대부분의 온도인 30~80℃와 전류밀도 15~250 A/dm² 범위에서 도금층의 광택성이 양호하였다. Fig. 12의 결과로 15와 50 A/dm²의 전류밀도에서 도금액의 온도 60℃까지는 전류효율이 급격히 증가하다 60℃이상의 온도에서는 완만하게 전류효율이 증가하였고, 150 A/dm² 이상의 높은 전류밀도에서는 대체로 온도 증가에 따라 전류효율이 비례적으로 완만하게 증가하였다. 이러한 결과는 일반적으로 샤펀트액에서 온도 증가에 따라 전류효율이 감소하는 것과는 거의 반대의 성질을 나타낸다. 50 A/dm² 이하의 전류밀도에서 60℃까지 전류효율이 급격히 증가하는 이유는 저온에서의 온도 증가는 크롬이온의 확산이 활발해 지므로 전류효율의 증가가 크며, 도금액의 조합 또는 해면상의 전착물 생성이 방지되므로 전류효율과 도금층의 광택성이 양호하다고 생각된다¹²⁾. 60℃ 이상의 온도증가는 수소기체와 산소기체 발생이 활발하여 상대적으로 전류효율의 증가율이 완만하며 이러한 금속 크롬이온의 확산과 수소 및 산소기체 발생의 증가의 균형이 도

금액 온도 70℃에서 잘 이루어지기 때문에 70℃의 높은 전류밀도(300 A/dm²)에서도 도금층의 광택성이 양호하다고 생각된다. 150 A/dm² 이상의 높은 전류밀도에서 도금액의 온도증가에 따라 전류효율이 완만하고 비례적으로 증가하는 것은 수소기체 발생이 너무 활발하여 크롬이온의 확산을 일부 방해하기 때문이라고 생각된다. 250 A/dm² 이상의 전류밀도에서는 대부분의 도금액 온도에서 도금층의 광택성이 불량하고 전류효율이 급격히 감소하는 것은 수소과전압이 급격히 저하되어 수소기체 발생이 너무 쉽고 음극부근에 염기성 염이 생성되기 때문

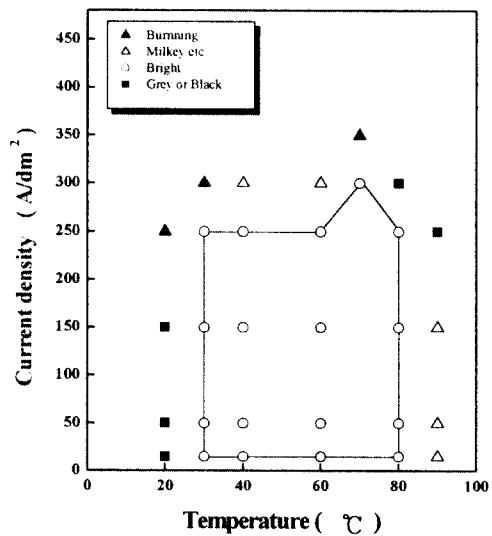


Fig. 11 Surface colors at given current density and bath temperature

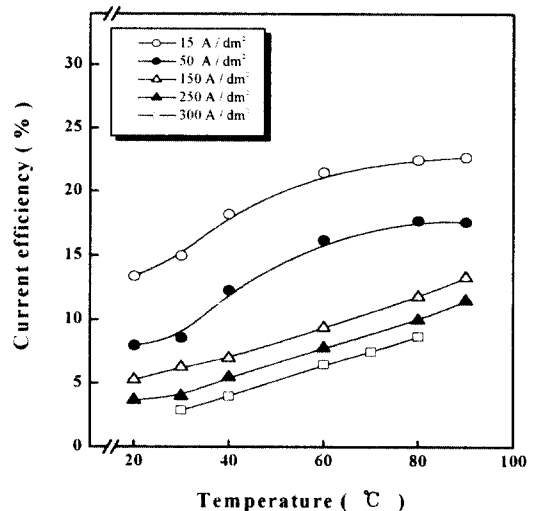


Fig. 12 Effect of bath temperature on the current efficiency and current density

4. 결론

이라고 생각된다¹²⁾. 또한 모든 전류밀도에서 도금액의 온도를 증가시키면 전류효율도 증가하나 너무 높은 온도(90 ℃) 이상에서는 도금층의 광택성이 불량하였다.

Fig. 3, Fig. 5, Fig. 7, Fig. 9, Fig. 11의 결과, Table 1의 모든 도금액 조성과 도금조건이 표준 도금액일때 도금층의 광택성이 양호하였다. Fig. 13은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건이 표준도금액일때 도금층의 광택성이 양호한 전류밀도 및 도금액 조성과 도금조건에 대한 전류효율이 미치는 영향을 나타낸 것이다. 모든 도금액 조성(CrO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)과 도금조건(도금액의 pH와 온도)에서 전류밀도 증가에 따라 전류효율이 급격히 감소한 원인은 Fig. 4에서와 같다고 생각되며, 도금층의 광택성이 양호한 범위에서 전류밀도 증가에 따라 전류효율이 급격히 감소하는 것은 모든 도금액 조성과 도금조건에 적용됨을 알 수 있다.

그러나 이러한 결과는 대부분의 크롬도금에서 전류밀도의 증가에 따라 전류효율이 증가하는데 비해 거의 반대의 성질을 나타낸다. 이에 대한 규명은 좀 더 검토할 필요가 있다고 생각된다. 또한 Fig. 3, Fig. 5, Fig. 7, Fig. 9, Fig. 11, Fig. 13에서 모든 도금액 조성과 도금조건에서 전류밀도 15~250 A/dm^2 의 넓은 범위에서 광택이 양호한 도금층을 얻을 수 있었다.

크롬 도금층의 광택성에 미치는 도금액 조성과 도금조건을 조사하기 위해 수산을 사용해서 크롬 도금을 하여 도금액의 조성, 도금액의 온도와 pH 및 전류밀도에 대한 영향을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 다음과 같은 크롬 도금액 조성과 도금조건에서 도금층의 광택이 대체로 양호하였다.

CrO_3	200~250 g/l
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	500~700 g/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40~120 g/l
pH	2.0~2.5
Bath temperature	30~80 ℃
Dk	15~250 A/dm^2

- 2) 광택 크롬 도금층은 대단히 넓은 범위의 황산암모늄 농도, 도금액의 온도 및 전류밀도에서 양호하였다.
- 3) 전류효율은 전류밀도와 pH가 증가할 수록 감소하고, 도금액의 온도가 높을수록 증가한다.
- 4) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 농도 약 80 g/l에서는 모든 전류밀도에서 최대의 전류효율이 존재한다.
- 5) 광택 크롬도금층은 모든 조건의 최대 전류밀도에서 얻을 수 없다.

참고문헌

1. Arther Logozzo, "Metal Finishing Guide book Directory", pp. 246, (1969)
2. 津留壽昭, 小林繁夫, 南原公規, 乾忠孝, "塩化クロム(Ⅲ)六水塩種種の有機溶媒中からのクロム電析, 金屬表面技術, Vol. 34, No. 1, pp. 12~18, 1983
3. 津留壽昭, 小林繁夫, 藤純一, 乾忠孝, "塩化クロム(Ⅲ)六水塩-n-프로판올로부터의 크롬의電析" 金屬表面技術, Vol. 33, No. 4, pp. 140~145, 1982
4. N. Deeman and U. K. Patent, 2, 93, 861(1982)
5. 추현식, 김영신, 이홍로, "펄스 파형전해에 의한 3가 크롬도금", 금속표면공학회지, Vol. 30, No. 2, pp. 104~110, 1997
6. T. E. Such, "Trans. Inst. Metal. Finishing", 61, 3, 105(1983)

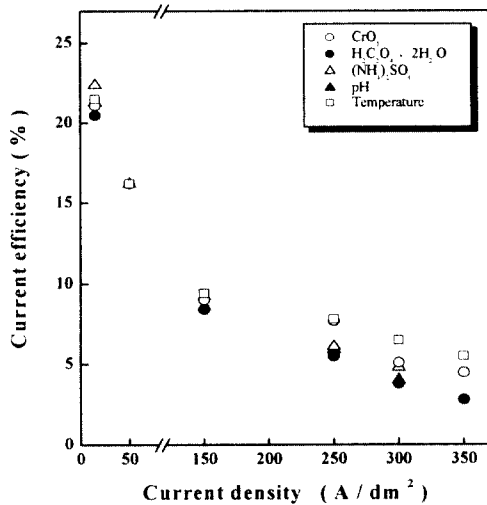


Fig. 13 Relation between current efficiency and current density on the various plating condition for bright chromium plating

7. 江口晴郎,横井昌辛, “シュウ酸におけるクロムめっきの電流効率”, 金屬表面技術, Vol. 33, No. 4, pp. 136~139, 1982
8. 江口晴一郎, 吉田徹 “シュウ酸から光澤クロムめっき得るための組成および條件”, 金屬表面技術, Vol. 33, No. 6, pp. 272~277, 1982
9. 森河務,江口晴一郎, “シュウ酸浴からのクロムめっきの硬度”, Vol. 37, No. 7, pp. 341~345, 1986
10. 江口晴一郎, 横井昌辛, 山崎清 “各種クロム浴の錯体の電荷分布と光澤クロムめっきの關係”, 金屬表面技術, Vol. 33, No. 3, pp. 109~113, 1982
11. 오이식, 배영한 “수산을 사용한 크롬도금의 전류효율과 도금층의 경도”, 부경대학교 논문집, Vol. 2, No. 2, pp. 379~388(1997)
12. 엄희택, “금속표면처리”, 문운당, pp. 42~43, 1982