

3가크롬 도금욕에서 펄스도금조건이 전류효율에 미치는 영향

황경진^a, 안종관^b, 이만승^c, 오영주^{a*}

^a 한국과학기술연구원 금속공정연구센터

^b 한국지질자원연구원 자원활용연구부

^c 목포대학교 공과대학 신소재공학과

The Effect of Pulse Plating on the Current Efficiency in Trivalent Chromium Bath

Kyoung-Jin Hwang^a, Jong-Gwan Ahn^b, Man-Seung Lee^c, Young-Joo Oh^{a*}

^a Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea.

^b Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources
 30, Gajemg-dong, Yerseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea.

^c Department of Advanced Materials Sci. & Engineering, MokPo National University,
 61, Torim-ri, chonggy-myong, Muan-gun, Chonnam, 534-729, Korea.

(Received 28 December 2002 ; accepted 20 February 2003)

Abstract

In order to investigate the effects of pulse plating conditions on the electrodeposition of trivalent chromium, electroplating experiments from bath with low concentration of trivalent chromium were performed. The variation of current efficiency of chromium electroplating with the electroplating conditions was explained. The maximum current efficiency of pulse plating is 6.4 times as high as that of direct plating at the same mean current density. The nodular size increased with pulse plating time and the pulse frequency.

Key Words: Electroplating, Pulsed current, Trivalent chromium

1. 서 론

크롬도금공정에 의해 전착된 크롬은 높은 경도와 밀도를 가지고 마찰 계수가 낮아 내마모성이 우수하며, 부식 및 변색에 대한 저항력이 우수하다¹⁾. 따라서 공업용 부품이나 장식품의 표면에 이를 사용하고 있다. 전통적인 크롬도금은 무수크롬산을 함유한 도금욕에서의 Cr⁶⁺ 도금공정인데, 고전류 밀도부에서 도금탐이 발생한다. 또한 도금욕에서 CrO₃의 농도가 높으므로 고농도 폐수 및 슬러지가 다량 발생함으로써 2차처리량 및 처리비용을 증가시키는 문제점을 가지고 있다²⁾. 또한 환경과 인체에 심각한 악영향을 미치는 것이 보고된 후 미국

의 EPA(Environmental Protection Agency)와 OSHA(Occupational Safety and Health Agency)로부터 Cr⁶⁺ 사용에 제한을 받고 있다³⁾. 2003년을 전후로 자동차와 각종 부품 생산시, 이의 사용을 제한하거나 금지하는 움직임도 있다⁴⁾. 따라서 현재는 경제적·기술적·환경적 측면에서 Cr⁶⁺ 전기도금 공정을 대체할만한 기술개발이 시급하게 요구되고 있다.

Cr³⁺은 Cr⁶⁺에 비하여 내식성 측면에서 약간 낮지만, 상대적으로 전착력이 우수하고 고전류 밀도부에서의 도금탐 현상이 적다²⁾. 또한 독성이나 산화성이 작아 환경적으로 안정하고, Cr⁶⁺도금욕의 농도(150-300 g/L)보다 낮은 농도(4-20 g/L)의

* Corresponding author. E-mail : oyj@kist.re.kr

도금액을 사용함으로써 폐수 및 슬러지의 2차처리 비용이 10-20배 절감되는 장점을 가지고 있다. 공정에 사용된 이후 배출되는 유출수의 한계농도가 Cr^{3+} 은 979mg/day인 반면, Cr^{6+} 은 1.75mg/day인 사실에서도 공정을 운영하는데 유리하다고 할 수 있다⁵⁾.

그러나 상용되는 Cr^{3+} 도금액은 Cr^{6+} 에 비하여 고가이며, 저가의 크롬황산염을 사용한 Cr^{3+} 의 도금액에서는 전류효율이 매우 낮은 편이다. 이는 Cr^{3+} 의 전기도금시 수소가스의 발생에 의해 음극의 전류효율이 감소하며⁵⁾, 도금액중의 Cr^{3+} 이 Cr^{6+} 으로 산화되는 부반응도 발생하기 때문이다.

한편, 펄스전류를 인가한 전기도금에서는 다음의 현상들이 순차적으로 발생된다. 즉, i) 음극 표면을 향한 이온의 확산, ii) 전하의 이동, iii) 흡착원자 형성, iv) 표면 확산 및 성장, 그리고 v) off-time 동안의 stress 및 이온 방출이다⁶⁾. 보통 직류전류에 의한 전기도금에서는 지속적인 전류를 가하기 때문에, 시간에 따라 음극 표면과 bulk 용액간의 농도 구배가 점점 커지는 경향이 있다⁷⁾. 또한 Cr^{3+} 의 경우에는 음극표면에서 수소가스가 계속 축적되어 pH가 증가되고 음극표면에 수산화물이 형성되어 전류밀도를 감소시키므로 결국에는 두꺼운 도금층을 형성할 수 없게 된다. 그러나 펄스전류는 전류를 인가한 후 일정 시간의 휴지기를 둬으로써 반응에 의해 전극과 벌크용액간에 급격하게 형성된 농도 및 전하의 구배를 회복시키고, 음극표면에 발생된 수소가스는 벌크용액내부로 그리고 벌크용액중의 H^+ 이온은 음극표면으로 서로 확산되어 전류인가시 증가되었던 음극표면부근의 pH를 다시 감소시켜 음극 표면의 수산화물 형성을 억제하는 pH 완충효과를 가져오게 된다⁵⁾.

따라서 본 연구는 저농도 크롬3가 도금액으로부터 경질크롬도금의 가능성을 알아보기 위해 펄스전류에 의하여 순간적으로 고전류밀도가 인가될 때, 평균전류밀도, duty cycle, 펄스주기 등이 도금속도 및 표면 형상에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

음극은 $1.5 \times 1.5 \times 0.05 \text{cm}^3$ 의 동판을 사용하였으며, 양극은 음극넓이의 1.5배가 되는 흑연판을 사용하였다. 도금은 내용적 250mL의 이중 비이커에서 행하였으며, Circulator (No. N3, HAAKE)를 사용하여 항상 도금액의 온도를 $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 특별한 경우를 제외하고 도금시간은 1시간으로 유지하였다.

직류전류 및 펄스전류의 인가는 High current power booster (<20A, KEPSCO)가 장착된 Potentiostat/Galvanostat (263A, Perkin Elmer)를 사용하였으며, 펄스전류는 정전류 펄스파형을 사용하였다. 이때 duty cycle은 펄스통전시간(T_{on})을 펄스통전시간(T_{on})과 휴지시간(T_{off})의 합으로 나눈 값으로 정의되며, 직류전류의 인가는 duty cycle이 100%임을 의미한다. 피크전류밀도(I_p)는 통전되는 동안에 인가된 전류밀도를 의미하고, 평균전류밀도(I_a)는 피크전류밀도를 duty cycle로 곱한 값이며 이들의 관계를 그림 1에 나타냈다.

3가크롬 도금액은 3가크롬이온의 source로서 크롬황산염($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 25g/L, pH 완충제로 붕산(H_3BO_3) 40g/L, Cr^{3+} 의 산화를 방지하기 위해 옥살산($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10g/L, H_2 발생을 억제하기 위한 계면활성제로서 도데실황산나트륨($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) 0.01-0.1g/L, 그 외의 첨가제인 황산나트륨(Na_2SO_4) 100g/L으로 이루어졌다. 크롬도금욕은 전극반응 직전에 용해시켜 1시간 이상 가열하여 산도의 안정화 및 실험의 재현성을 얻을 수 있었다. 크롬의 경우 pH 4 이상에서

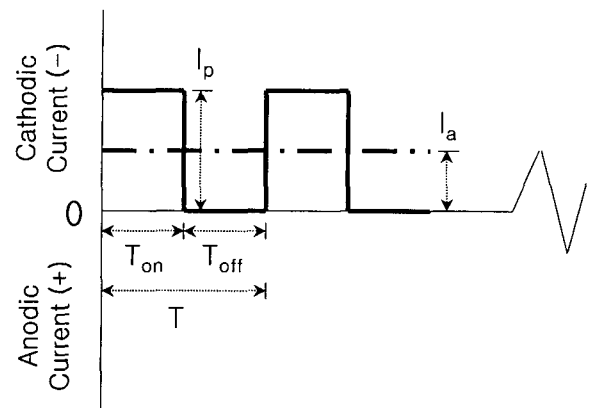


Fig. 1. Shape of pulsed current.

는 수산화 침전물이 형성되므로, 도금욕의 초기 pH는 항상 2.0으로 정하였다. 1시간 도금반응 후 pH의 변화는 거의 발견할 수 없었다.

크롬도금층의 표면형상은 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, S-2400, HITACHI) 을 사용하여 500-2000배의 배율로 관찰하였고, 전극반응에서 형성된 도금욕 중의 Cr³⁺의 농도는 자외선분광법 (UV/VIS Spectrophotometer, Beckman M.D.)으로 분석하였다.

또한 전극 반응에 의해 음극에 전착된 크롬도금층의 두께는 음극 단면을 절단하여 에머리 페이퍼 (No. 100, 500, 800, 1200, 2400)로 연마하고 마지막으로 1 μ m 크기의 서스펜션 입자를 이용하여 연마한 다음, 200-1000배의 배율로 조절된 광학현미경 (Leica DMR, Leica)을 사용하여 측정하였다. 크롬도금층의 이론두께 (t)는 Faraday법칙과 식 (1)을 이용하여 구했다. 실제 도금층의 두께는 전류가 집중되는 edge와 그렇지 못한 부분들을 동시에 측정하여 이들의 평균값을 취하였다. 실제 도금층의 두께와 이론 도금층의 두께비를 전류효율로 삼았다¹⁾.

$$W = \rho \times V = \rho \times (A \times t) \quad (1)$$

여기서 W는 도금층의 무게 (g), ρ 는 도금 물질의 밀도 (g · cm⁻³), A는 도금판의 면적 (cm²)을, t는 도금층의 두께 (cm)이다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 I_a를 일정하게 한 경우, duty cycle에 따른 전류효율의 변화를 나타낸 결과이다. Duty cycle이 증가함에 따라 전류효율이 증가하다 최고 효율을 지난 후 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 직류 (duty cycle 100%)의 경우 I_a에 따라 전류효율에 2-3%정도 차이가 존재하는데 반해, 펄스전류 전기도금 (duty cycle 60% 이하)에서는 I_a가 12, 50, 25mA/cm²인 순서로 전류효율이 큰 폭으로 증가하였다. 최대 전류효율은 25mA/cm²의 I_a에서 duty cycle 20%인 경우로 약 72.3%를 나타내었고, 이때 도금층의 두께는 약 17 μ m이었다. 최저값은 12mA/cm²의 I_a에서 펄스전류를 적용하지 않은 직류전류 인가시의 경우였으며, 약 5%의 전류

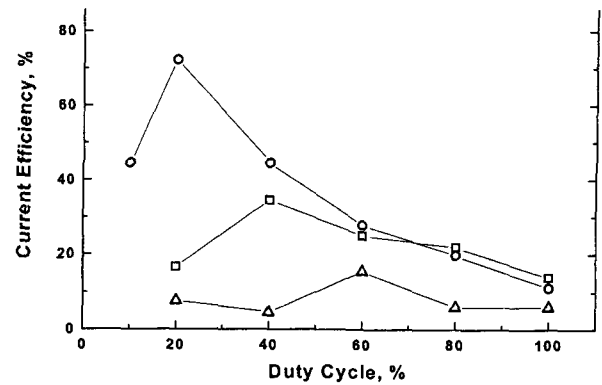


Fig. 2. Effect of duty cycle on current efficiency; duty cycle=60%, Frequency=100Hz (□: I_a=50mA/cm², ○: I_a=25mA/cm², △: I_a=12mA/cm²).

효율밖에 얻을 수 없었다. 이것은 직류전류가 인가될 때 지속적인 반응이 진행됨에 따라 음극에서 부가적으로 발생한 수소가 벌크용액중으로 방출되지 못하고 음극 표면에 축적되었으며, 이로 인해 음극표면의 전기화학적 활성이 감소하여 결국 전류효율이 감소된 것으로 판단된다. 최저 전류효율을 나타내는 직류전류 인가시의 경우 그 두께가 약 2 μ m에 지나지 않았는데, 다른 연구에서도 본 연구에서와 유사한 조성의 도금액을 사용하는 경우 직류전류의 인가시 도금되는 크롬층의 한계 두께가 약 2.5 μ m임이 보고된 경우도 있다^{2,9)}.

한편 그림 2는 전류효율의 변화관점에서 최대전류효율을 보이는 duty cycle, 전류효율이 증가하여 최고점에 도달하기 전까지의 duty cycle 영역 (A) 및 최고점을 지난 이후 감소하는 영역 (B)으로 구분할 수 있다. 우선 최대전류효율을 보이는 duty cycle (예를들어 25mA/cm²의 I_a에서 20%)에서는 적절한 펄스전류가 인가됨으로써 전류인가시 음극표면 부근의 증가된 pH가 최대한 감소될 수 있도록 전류인가시 발생된 수소가스의 양과 휴지 시간 T_{off}가 균형을 이루었기 때문인 것으로 생각된다. 영역 A는 duty cycle이 상대적으로 작은 펄스전류 영역으로 일정한 I_a를 유지하기 위해서는 상대적으로 높은 I_p와 짧은 T_{on}이 요구되므로 T_{off}가 길어지게 된다. 이러한 조건에서는 수소가스가 벌크용액으로 확산할 수 있는 시간이 증가하지만, I_p의 증가로 인해 전류인가시 발생하는 수소가스의 양이 더욱 증가하기 때문에 상기 조건에서 전류효율이 최대치에 도달하지 못하게 된다. 반대로

영역 B는 duty cycle이 상대적으로 큰 펄스전류 영역으로서, 비교적 I_p 가 작은 영역이다. 따라서 이 영역에서 전류효율이 최대치에 도달하지 못하는 이유는 T_{off} 가 감소하면서 발생된 수소가스가 벌크용액으로 확산할 수 있는 시간이 상대적으로 감소하였기 때문으로 사료된다. 즉, 두 경우(A 및 B 영역) 모두 결과적으로 음극표면의 Cr층에서 벌크용액중으로 확산되어 방출되어야 할 수소가스가 지속적으로 축적되어 전류효율이 감소하였다고 판단된다.

일반적으로 펄스전류 도금에서는 반응에 인가되는 I_a 가 증가함에 따라서 최대전류효율을 나타내는 duty cycle의 값은 감소한다⁸⁾. 그러나 본 실험에서는 평균 전류밀도가 12mA/cm², 25mA/cm² 및 50mA/cm²로 증가함에 따라 최대전류효율을 나타내는 duty cycle의 값은 60%, 20% 및 40%으로서 I_a 가 50mA/cm²인 경우에서의 최대전류효율을 나타내는 duty cycle의 값이 오히려 25mA/cm²의 경우보다 큰 것을 알 수 있다. 전류효율이 60-70% 이상인 도금반응은 주로 환원금속이온의 물질전달에 의하여 영향을 받게 된다⁸⁾. 즉, 전류인가시 음극표면에서 환원금속이온의 고갈층이 휴지시간에 복원되는 것이 전류효율에 가장 큰 영향을 미치게 된다. 환원금속이온의 고갈층 크기는 I_p 에 비례하여 증가하게 되므로 I_a 가 증가함에 따라 최대전류밀도를 나타내는 duty cycle의 값은 점차 감소하게 된다. 그러나 본 실험의 경우에 50mA/cm²의 I_a 에서는 최대전류효율이 약 40%에 불과하므로 Cr³⁺ 고갈층의 복원 보다는 수소가스의 발생, Cr³⁺의 산화 등 부반응에 전류효율이 의존한다고 보여진다. 따라서 50mA/cm²의 I_a 에서는 duty cycle이 증가함에 따라 휴지시간에 전류 인가시 음극표면부근에 발생하는 Cr³⁺ 고갈층 크기가 감소하거나 수소가스가 벌크용액 중으로 이동하여 전류효율이 높아지는 효과가 상대적으로 작기 때문에 25mA/cm²의 I_a 의 경우보다 최대전류효율을 나타내는 duty cycle이 상대적으로 큰 것으로 생각된다. 이는 Cr³⁺ 고갈층의 복원이나 수소가스의 이동 등은 휴지시간이 증가할수록 많이 일어나지만, Cr³⁺ 산화에 의한 Cr⁶⁺ 농도의 증가는 휴지시간과는 관계가 없고 인가되는 전류밀도에만 의존할 것이기 때문이다.

3가크롬 도금반응의 전류효율에는 음극에서의 수소발생반응뿐만 아니라 양극에서 Cr³⁺이 Cr⁶⁺로 산화되는 반응도 영향을 미치므로 크롬의 산화반응에 의한 영향을 최소화하기 위해 본 실험에서는 도금욕에 옥살산과 계면활성제를 첨가하였다. 이러한 첨가제의 효과로 인해 도금 후 Cr⁶⁺농도는 수십 ppm(도금액 중 초기전체 Cr 농도 5.3g/L)으로 크롬의 산화반응을 억제할 수 있었다. 그러나 상용 3가크롬 도금욕에서 불순물로서의 Cr⁶⁺의 허용치⁹⁾는 30ppm 이하로서 엄격하게 제어되고 있으므로, Cr³⁺의 산화반응은 실제 공정으로의 적용에 있어서 큰 영향을 미친다고 보여진다. 예를 들어 본 실험에서 duty cycle이 50%로 동일한 경우 I_a 가 50mA/cm² 및 12mA/cm²일 때 60분 반응 후의 벌크용액 중 Cr⁶⁺ 농도는 각각 44ppm 및 31ppm이었다. 따라서 I_a 가 50mA/cm²인 경우가 12mA/cm²인 경우에 비해 Cr³⁺의 산화에 의한 전류효율의 감소분이 더욱 클 것으로 생각된다.

한편, 전류효율이 상대적으로 우수했던 평균전류밀도 25mA/cm²의 일정한 조건에서 duty cycle이 10%, 20% 그리고 40% 일 때의 도금액 중 Cr⁶⁺ 농도를 도금시간변화에 따라 그림 3에 나타내었다. 모든 경우 시간에 따라 일정한 기울기를 가지고 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 전류효율이 거의 비슷한 값을 나타내었던 duty cycle 10% 및 40%에서 살펴보면 10%에서 Cr³⁺의 산화가 거의 2배에 도달한다. 이는 duty cycle이 작아질수록 I_p 가 증가하기 때문이다. 그러나 최

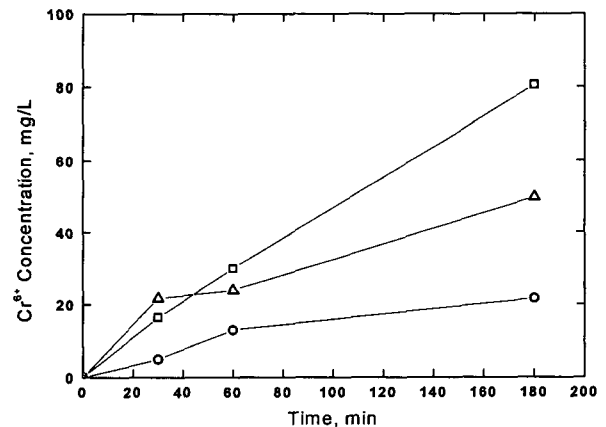


Fig. 3. Variation in Cr⁶⁺ concentration with time; I_a = 25mA/cm² (□: duty cycle=10%, ○: duty cycle=20%, △: duty cycle=40%).

대전류효율을 나타내는 duty cycle 20%에서는 3시간 반응 후의 Cr⁶⁺ 농도가 22ppm에 불과해 duty cycle 40%의 경우보다 오히려 Cr³⁺의 산화가 억제되는 것을 알 수 있었다. 따라서 적절한 duty cycle을 선정함으로써 설치가 복잡한 double cell의 이온교환수지막을 사용하지 않아도 Cr³⁺의 도금조업을 행할 수 있음을 알 수 있다.

그림 4(a) 및 4(b)에 25mA/cm²의 I_a의 조건에서 duty cycle 20%, 주파수 100Hz의 펄스전류를 인가한 경우와 직류전류를 인가한 경우의 크롬표면 형상을 나타내었다. 표면형상에 큰 변화는 보이지 않았으며 노들의 크기도 2-3μm로 모두 비슷하였다.

그림 5는 펄스전류 인가주파수를 변화에 따른 전류효율의 변화를 도시한 결과이다. 주파수가 1Hz와 10Hz인 경우는 전류효율의 차가 거의 없었으나, 100Hz에서 급격히 증가한 후 1000Hz에서 다시 급격히 감소하였다. 동일한 I_p에서 주파수의 감소는 펄스주기(T)의 증가를 의미하며, 펄스통전시간(T_{on})과 휴지시간(T_{off})도 동시에 증가하게 된다. 과도하게 T_{on}이 증가되면 전류가 인가되는 시간이 증가되어 음극에서 발생된 수소가스가 별

크용액으로 나가지 못하고 표면에 축적되어 전극 표면부위는 pH가 증가된다. 따라서 Cr³⁺의 일부가 Cr(OH)₃ 형태로 표면에 얇은 막을 형성하므로 더 많은 수소가스가 축적이 되어 전류효율이 감소한 것으로 해석된다. 그러므로 이후에 수소가스가 이동하기 위한 T_{off}의 증가는 불필요한 것으로 생각된다. 동일한 I_p에서 주파수의 증가는 T_{on}과 T_{off}가 동시에 감소함을 의미한다. 이 경우에도 동일한 I_p에서 T_{off}가 과도하게 단축되므로 수소가스의 이동시간이 충분하지 않아 결국 전류효율이 감소한 것으로 판단된다.

주파수 변화에 따른 크롬층의 표면 형상 변화는 그림 6의 SEM 사진결과로부터 확인할 수 있었다. 그림 6(a)와 (b)는 각각 1Hz와 1000Hz에서의 표면 형상이다. 1000Hz의 경우 3μm 이상의 크기를 가진 노들이 주로 관찰된 반면, 1Hz의 경우에는 2μm 이하의 상대적으로 작은 노들크기를 가진 크롬층이 관찰되었다. Song 등⁵⁾도 펄스전류 인가 주파수가 증가함에 따라 크롬층 노들의 크기가 증가한다는 동일한 연구결과를 보고한 바 있으며 이러한 결과는 T_{on}보다는 T_{off}의 영향이 더 큰 것으로 생각되고 있다. 즉 Cd나 Cu의 펄스전류도금의 경우와 같이 주파수가 감소함에 따라 T_{off}는 증가하게 되고 길어진 휴지시간에 크롬도금욕중의 황산크롬으로부터 유리된 SO₄²⁻음이온이 크롬층 표면에 흡착하게 되며, 이것이 크롬 입자의 성장핵을 방해하는 억제제로서 작용하게 된다. 따라서 새로운 펄스가 인가되어도 입자가 성장할 수 없고, 각각의 새로운 펄스마다 새로운 성장핵이 형성되기 때

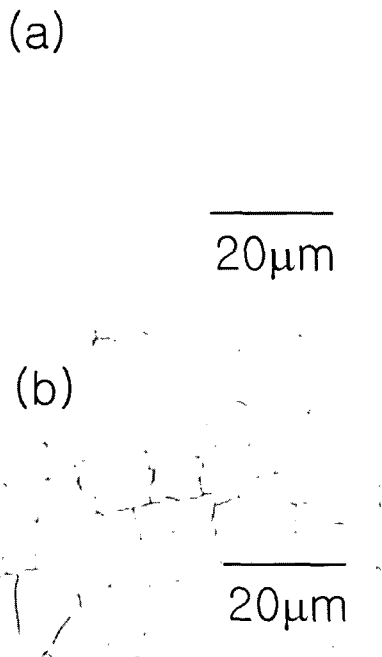


Fig. 4. SEM microphotographs of chromium surface morphology after 1hr of plating
 (a) I_a=25mA/cm², duty cycle=60%, Frequency=100Hz, time=1hr (b) I=25mA/cm², DC.

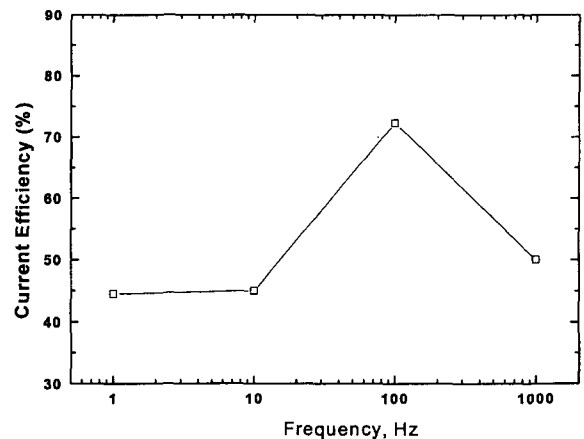


Fig. 5. Effect of frequency on current efficiency; I_a=25mA/cm², duty cycle=60%, time=60min.

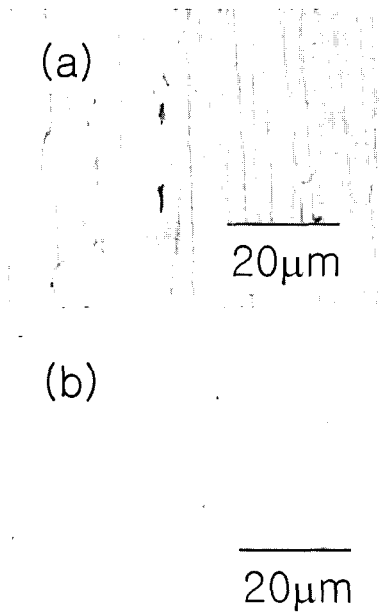


Fig. 6. SEM microphotographs of chromium surface morphology after 1hr pulse plating; $i_a=25\text{mA}/\text{cm}^2$, duty cycle=60%, (a) Frequency=1000Hz (a) Frequency=1000Hz.

문에 입자의 크기가 상대적으로 작아진 것으로 사료된다¹⁰⁾.

그림 7은 duty cycle 20%에서 각 I_a 별로 시간에 따른 전류효율을 조사한 결과이다. 우선 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 I_a 에서는 전극반응이 개시된 후 50분까지 약 97-98%의 전류효율을 나타내었으나, 이보다 오랜 시간동안 반응시킴에 따라 그 효율이 완만하게 감소되는 추세를 보였다. 반면에 12와 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 I_a 의 경우에는 초기의 전류효율부터 90%이상을

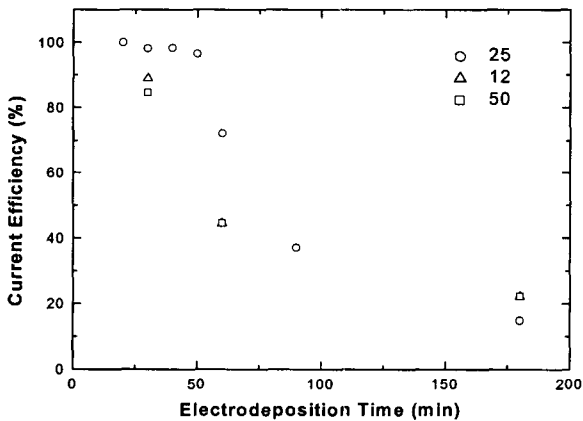


Fig. 7. Variation in Current efficiency with time; duty cycle=60%, Frequency=100Hz, (□): $I_a = 50\text{mA}/\text{cm}^2$, (○): $I_a = 25\text{mA}/\text{cm}^2$, (△): $I_a = 12\text{mA}/\text{cm}^2$.

넘지 못하였으며, 반응개시 60분까지 급격하게 전류효율이 감소하다가 그 이후에는 상당히 적은 폭의 감소율을 나타낸 것으로 조사되었다. 그러나 최종적으로 3시간 이후의 반응에서는 세 경우 모두가 거의 같은 정도의 전류효율을 나타내었다.

시간의 경과에 따른 표면 형상을 관찰하기 위하여 그림 8(a)와 (b)에 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 I_a , duty cycle 20%에서 40분과 180분동안 도금된 크롬층의 SEM 사진을 나타내었다. 그림 8(a)에서 노들의 평균 크기는 약 $1.3\mu\text{m}$ 로서 매우 작은 것을 알 수 있었으며, 180분동안 도금된 크롬표면에는 약 $4-5\mu\text{m}$ 크기의 노들이 형성되었다. 그림 3(a)에서 60분 도금된 크롬표면의 노들크기가 $2-3\mu\text{m}$ 임을 감안할 때, 도금시간의 경과에 따라 노들크기도 지속적으로 증가함을 알 수 있었다.

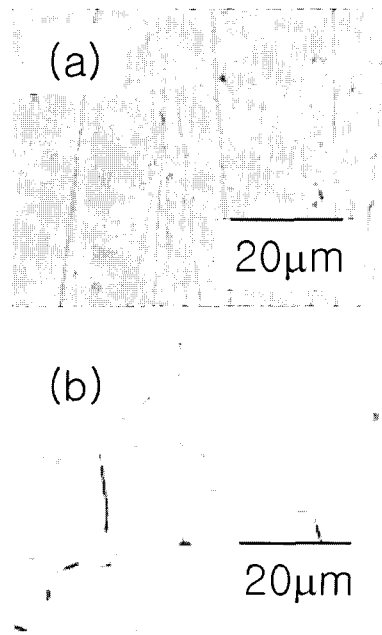


Fig. 8. SEM microphotographs of chromium surface morphology; $I_a=25\text{mA}/\text{cm}^2$, duty cycle=60%, Frequency=100Hz (a) plating time=40min (b) plating time=180min.

4. 결 론

저농도 3가크롬 도금액으로부터 경질크롬도금의 가능성을 알아보기 위해 펄스전류의 평균전류 밀도, duty cycle, 펄스주기 등이 도금속도 및 표면 형상에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

- 1) 직류전류를 인가할 때 약 10% 내외의 값을

나타냈던 전류효율은 평균전류밀도 $25\text{mA}/\text{cm}^2$, duty cycle 20%, 인가주파수 100Hz의 펄스전류를 적용함으로써 72.3%까지 상승시킬 수 있었다.

2) 일정한 평균전류밀도에서 duty cycle을 증가시켰을 때, 전류효율이 증가하다가 최고전류효율을 보인 후 다시 감소하였다. 최고전류효율에 도달하기 못한 이유는 음극표면에 발생된 수소가스의 양과 그 수소가스가 벌크용액중으로 이동하는 휴지시간 T_{off} 이 균형을 이루지 못했기 때문인 것으로 생각된다.

3) 적절한 펄스전류를 인가로써 용액 중 Cr^{3+} 의 산화를 적극 억제할 수 있었다.

4) SEM 사진의 분석 결과, 펄스전류에 의해 형성된 크롬표면의 노들크기는 주파수 및 도금시간의 증가에 따라 같이 증가하는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 염희택, 이주성, 도금·표면처리, 문운당, 서울 6 (1989) 177.
2. E. J. Taylor, C. Zhou, R. P. Renz, E. C. Stortz, US Patent US2001/0054557 A1, December 27, (2001).
3. R. P. Renz, E. J. Taylor, M. E. Inman, Proceedings of AESF 5th International Pulse Plating Symposium, Chicago, Illinois, June (2000). ed. J. Cl. Puipe, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Inc., Orlando, USA (2000) 1.
4. 하종배, 표면기술 WORKSHOP (한국표면공학회) (2002) 61.
5. Y. B. Song, D. T. Chin, Plating & Surface Finishing, 87 (9) (2000) 80.
6. Y. Choi, N. I. Baik, S. I. Hong, Thin Solid Films, 397 (1-2) (2001) 24.
7. 백운기, 박수문, 전기화학, 청문각, 서울 (2001) 119, 329.
8. 변수일, 송락현, 김창하, 과학기술처보고서 N467-3547-1 (1989) 57.
9. 石崎 登, 日本實務表面技術, 33 (6) (1986) 213.
10. J. Cl. Puipe, N. Ibl, Plating & Surface Finishing, 77 (6) (1980) 68.