

환경친화성 경질 3가 크롬도금의 연구동향

김 만*, 이종재, 김대영, 박상언, 권식철

한국기계연구원 표면연구부

The Trend of Study of Echo-Friendly Hard Trivalent Chromium Deposition

M. Kim*, J.J. Lee, D.Y. Kim, S.U. Park, S.C. Kwon

Department of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received 31 May 2004 ; accepted 18 June 2004)

Abstract

Hard chromium coating technology using hexavalent chromium bath is widely used in various industries. Because of the serious health and environmental problems of hexavalent chromium, many attempts to alternate the hexavalent chromium plating have been made over 50 years. Trivalent chromium plating is one of the challengeable technologies to alternate hexavalent chromium plating. It is relatively none-toxic. Although some papers have described hard chromium coatings produced from trivalent chromium solution, it has limited the industrialization because of chemical and electrochemical problems of trivalent chromium ions. This paper introduces a number of factors for successful trivalent chromium plating, to give a some information about trivalent chromium process.

Keywords : Trivalent chromium, Hard chromium coating, Cr-C

1. 서 론

6가 크롬도금은 장식용 및 경질용 목적으로 산업 전반에 걸쳐 폭넓게 사용되어 왔으며 그 중 수십 μm 이상의 도금두께를 가지는 경질크롬도금은 경도, 내마모성, 내윤활성 등의 특성이 우수하여 자동차부품, 윤활기기, 기계부품, 금형, 공구, 롤의 분야에 폭넓게 적용되어 왔다. 그러나 6가 크롬도금의 주성분인 크롬산은 인체 및 환경 유해물질이기 때문에 전 세계적으로 엄격하게 대기배출, 폐수처리가 규제되고 있다. 미국의 예를 들면 Cr_2O_3 는 USEPA(United State Environmental Protection Agency), OSHA(Occupational Safety & Health Agency)에 의하면 독성물질, 발암물질로 규정되어 있고, 미스트로서 배출되는 6가 크롬의 사용을 제한하고 있다. 전 세계적인 6가 크롬의 사용규제에

따라 이를 대체하기 위해 3가 크롬도금, Sn/Co, Sn/Ni, Ni/W, Co/W등의 합금도금에 대한 여러 연구 및 실용화가 진행중에 있다. 하지만 아직 6가 크롬의 작업성, 가격, 양산성, 피막특성 등을 모두 대체할 만한 어떤 공정이나 재료도 개발되지 못하고 있는 실정이다. 한편 현재까지 제안된 많은 공정 및 방법중 3가 크롬도금은 6가 크롬과 비슷한 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 친환경적이어서 강력한 대체도금기술로 꼽히고 있다. 하지만 3가 크롬이온의 용액내에서의 화학적, 전기화학적 특이성으로 인하여 두꺼운 도금층의 형성이 어려운 단점이 있어, 경질크롬도금분야는 아직 실용화에 이르지 못하고 연구단계에 머물러 있으며 도금 효율, 도금층 특성 등의 자료가 많이 부족한 실정이다. 따라서 본지에서는 현재까지의 경질용 3가 크롬도금의 지금까지의 연구현황을 소개하여 추후 3가 경질크롬도금의 개발 및 실용화의 확립에 기여하고자 한다.

*Corresponding author. E-mail : mkim@kmail.kimm.re.kr

2. 3가 크롬이온의 용액 및 전극반응시 화학적 거동

Mandich^{1,2)}는 크롬도금의 화학적, 전기화학적 거동에 관하여 상세하게 설명하였다. 크롬은 -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6의 여러 산화상태를 가지며 이 중 Cr³⁺은 가장 안정한 상태이다. 한편 수용액중의 3가 크롬이온은 수화, 가수분해, olation, 고분자화 반응의 일련의 과정을 통하여 고분자화 하는 경향이 있으며 이들 형성물들은 속도론적으로 불활성을 갖는다. Olation과정을 통해 생성된 고분자 화합물은 도금액의 안정성 및 두꺼운 도금층 형성에 장애요인으로 작용하고 있다.

3가 크롬이온의 형태는 pH, 온도등의 여러 변수에 따라 다르다. Mandich는 olation반응을 촉진하는 인자로 Cr농도, pH, 온도 및 2가 크롬의 존재 등이 있으며 Cr농도, pH, 온도의 증가 및 전착반응시 2가 크롬의 생성이 olation반응을 촉진한다고 보고하였다. S. Duan³⁾은 oscillogram을 사용하여 pH에 따라 나타날 수 있는 Cr의 착화합물 상태에 대해서 연구하였다. 이 논문에 따르면 pH 0.1~1.0 일 때 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 형태로 존재하고, pH>3.0일 때 $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$ 형태의 착화합물이 형성되기 시작한다. pH 4.2~4.5범위에서는 Cr이온은 $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$ 착화합물로만 존재하게 된다. 이때 생성된 hydroxyl기는 중합작용을 통해 더 큰 고분자화를 이룰 것이다. 이러한 중들은 도금품질뿐 아니라 두꺼운 도금이 생성되는 것을 방해한다고 보고하였다. Nishihara⁴⁾는 황화크롬을 사용해서 온도에 따라 발생하는 Cr 착화합물의 상태를 연구하였다. 40°C이하에서는 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 과 $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$ 이온이 생성되었고, 40~70°C에서는 $[Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$ 과 olation 반응화된 고분자가 존재하였다. 그리고 80°C 이상에서는 대부분 olation 반응화된 고분자로 이루어져 있다고 보고하였다.

A. Watson⁵⁾등은 2가 크롬이온이 olation반응의 속도에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. Watson등은 3가 크롬의 전기도금시 보통 bulk pH를 2로 두면 olation 반응의 속도는 매우 느리며, 또한 전착반응시 음극의 좁은 영역의 확산층의 pH가 4가 넘을 수도 있으나 확산층에서의 Cr의 존재시간은 약 수초정도이므로 olation반응은 거의 일어나지 않는다고 보았다. 또한 문헌에서는 pH 4에서의 Cr³⁺은 olation이 열역학적으로는 가능하지만 촉매없이 너무 느려서 전착과정에서는 그다지 중요하지 않다고 보고하였다. 그러나 이는 전기화학적으로 일어나는 일시적인 Cr²⁺에 의해 촉매화 될 수 있으며 이

경우는 olation과정은 빠르게 진행되게 된다. 음극에서 일시적으로 3가 크롬이 2가 크롬으로 환원하며 이렇게 생성된 2가 크롬은 olation반응에 촉매로 작용하게 된다. 따라서 음극확산층에서 2가 크롬의 축적은 olation반응을 촉진하며 이 반응으로 생성된 고분자화합물들은 전착공정을 방해하게 된다. 결과적으로 2가 크롬량의 조절실패는 두꺼운 도금층이 형성되지 않는 원인이 된다. 2가 크롬의 생성방지에 대해서 A. Watson은 적량의 포름산의 첨가가 효과적이라고 보고한 바 있다. A. Watson은 포름산이 음극확산층에서 2가 크롬과 2핵착체를 형성하게 되고, 2가 크롬에 의한 촉매화반응을 감소시켜 후막도금이 가능하게 된다고 보고하였다.

3. 3가 크롬도금욕의 용액구성 및 전해조건

일반적으로 문헌상에 소개되어 있는 경질용 3가 크롬도금욕은 크롬염, 착화제, 전도보조제, 완충제를 기본으로 산화방지제 및 각종 첨가제를 첨가하는 경우가 많다. 크롬 염의 경우, 많은 형태의 3가 크롬염들이 있으나 대부분 황산크롬($Cr(SO_4)_3 \cdot nH_2O$) 또는 염화크롬($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)을 사용하고 있다⁶⁾. 착화제는 Cr과 안정한 착체를 형성해 olation반응 방지 및 도금에 이용되는 활성 이온을 제공하는 역할을 한다. 주로 착화제는 카르복시기의 착화제가 많이 이용되며 단독 또는 복합으로 첨가하여 이용하기도 한다. 특수하게 요소, 차인산화나트륨⁷⁾을 사용한 욕도 있다. 그림 1은 착화제에 따른 미세조직이다. 전류효율 및 전도보조제는 주로 NH_4Cl , KCl , $NaCl$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 등을 사용한다. 전도보조제는 용액의 전도성을 올려주므로 허용범위 내에서는 많이 첨가할수록 좋다. 전도보조제에 종류에 대한 특별한 언급은 없으나 여러 문헌에서는 NH_4Cl+X 를 조합하여 사용하는 경향이 있다. G. E. Shahin⁸⁾은 암모늄계의 전도보조제를 제외하고 염화칼륨으로만 전도보조제를 선정한 경우 전류효율이 8~10% 정도 상승함을 조사한 바 있다. 완충제로는 H_3BO_3 또는 알루미늄의 염을 사용하며 두 가지를 조합하여 사용하기도 한다. 완충제는 반응속도의 향상 및 음극계면의 pH상승을 억제하는 작용을 하며 Al염의 경우 광택범위, 피복력을 넓히는 등의 효과를 가진다. 산화방지제는 3가 크롬욕에서 양극에서 산화에 의해 생성하는 6가 크롬이온의 생성을 방지하기 위하여 사용한다. 3가 크롬욕 중에서 6가 크롬이 단수백ppm만 존재하더라도 도금에 악영향을 미치므로 6가 크롬의 양을 수ppm 이내로 유지하기 위하

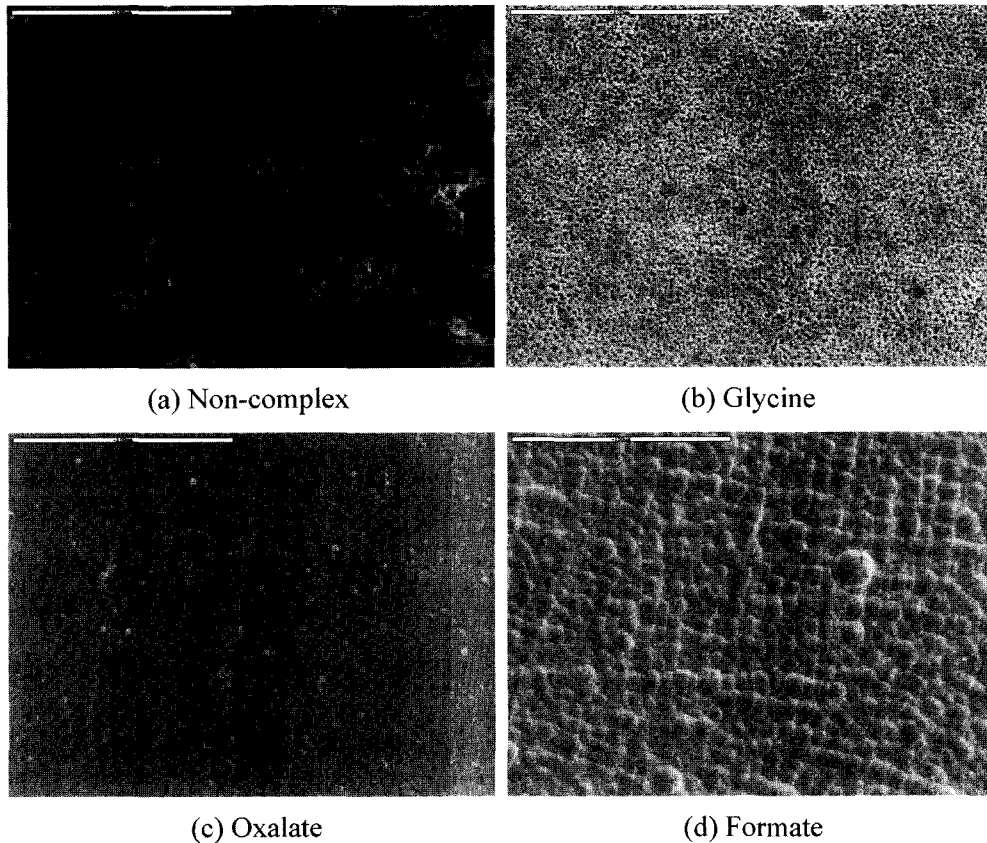


Fig. 1. Microstructure of trivalent chromium deposition on complex.

여 사용한다. 대부분 산화방지제로 브롬화합물 또는 염화물계의 산화방지제를 사용하였다. 한편 많은 문헌들에서 첨가제를 이용하고 있으나 대부분의 문헌에서는 첨가제를 상호명으로 표기하거나 공개를 하지 않고 있고, 공개한 문헌을 살펴보면 대부분 PEG(Polyethylene Glycol)계열 및 -C=S- or -C-S- 그룹(ex. thiourea)등임을 알 수 있었다. 일반적으로 3가 크롬도금에서의 첨가제의 역할은 흡착수소 기포의 크기를 작게 하여 반응을 원활하게 하고, -C=S- or -C-S- 그룹의 첨가제들은 3가 크롬의 크롬환원반응 촉진 및 수소 환원반응을 억제하는 효과가 있다고 보고하고 있다.

3가 크롬도금은 20~30°C의 상온에 가까운 온도를 사용하지만 일부 문헌들에서는 50°C 이상의 고온을 사용한 경우도 있다. pH는 1~3정도가 적정 범위이며 그 이상 또는 이하의 pH에서는 도금속도 및 품질이 크게 감소하는 경향이 있다. 한편 그림 2에 나타낸 것과 같이 도금조는 단일셀 및 이중셀을 사용하며, 단일셀을 사용하는 경우 양극은 탄소, 백금 등이 사용되고, 이온교환막을 이용한 이중셀의 경우에는 Pt 및 6가 크롬도금과 같이 Pb도 허용된다. 또한 단일셀을 사용하는 경우는 3가 크롬도금이온의 산화방지를 위해 산화방지제 사용이 요구된다.

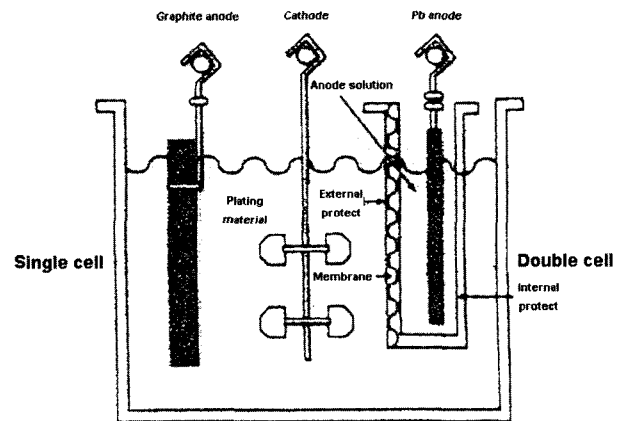


Fig. 2. Trivalent chromium electroplating at single and double cells.

전류밀도는 pH 2.0이상을 사용한 욱의 경우에는 대체로 사용전류밀도 범위가 5~50 A/dm²의 범위를 사용하나, 순환조를 사용한 경우에는 20~125 A/dm²의 고전류밀도를 이용하였다. 그림 3에 나타낸 것과 같이 pH 2~3이고 전류밀도가 증가 할수록 전류효율은 증가하였다. 3가 크롬도금욕의 교반은 공기교반, 기계교반, 순환조 등이 이용되고 있으며 M. El-Sharif⁹⁾등은 3가 크롬도금에 미치는 교반의 영향에 대해 상세히 조사하였다.

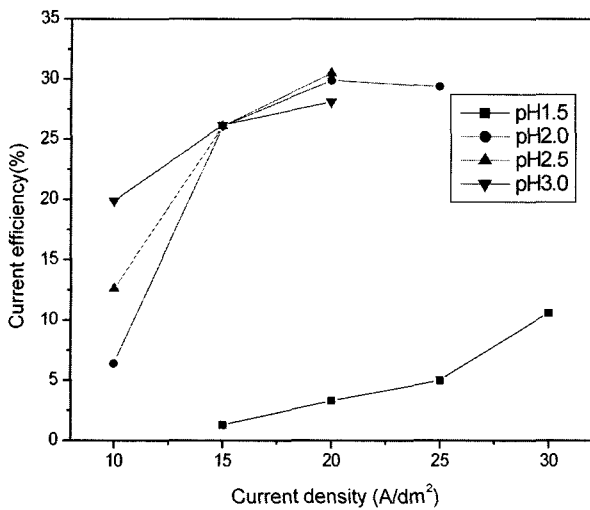


Fig. 3. Effect of current density and pH on current efficiency.

4. 3가 크롬도금에서 불순물의 영향

V. N. Kudryavtsev 등¹⁰⁾은 3가 크롬도금욕에서 불순물의 영향을 조사하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1과 같이 Cu⁺²와 Zn⁺²와 같은 불순물은 전류효율의 급격한 저하를 야기한다. 이들 금속의 한계허용농도는 각각 10, 14 ppm이다. 높은 농도에서는 전류효율 및 도금층의 품질을 감소시킨다. 욕중 Cu⁺²가 존재하면 도금층은 흐리거나 어두운 반점이 나타나고 피복력이 나빠진다. Zn⁺²이온은 주로 도금층의 피복력을 떨어뜨린다. Ni⁺²이온의 농도가 상승하면 전류효율이 감소하였다. 그러나 Cu나 Zn의 존재에 비하여 그 영향이 보다 작았다. 도금층의 품질은 50 ppm의 Ni⁺²의 농도에서 어두운 반점이 나타나기 시작한다. 3가 크롬욕은 철이온에 대해서는 더욱 안정하다. 철의 한계허용농도는 500 ppm이다. 더 높은 철농도는 전류효율을 감

소시키고 도금층이 노란색조를 띄게 된다. 또한 edge가 취성이 생기게 되며 벗겨진다. 한편 욕내의 Mn⁺²의 허용농도는 300 ppm이다. 농도가 이보다 높게 되면 전류효율이 급격히 떨어지고 도금층은 더 취성이 생기게 된다. 6가 크롬이온의 경우 농도가 150 ppm까지는 전류효율은 일정하다. 더 높은 6가 크롬농도에서는 전류효율은 떨어지고 어두운 반점이나 벗겨짐이 도금층에 나타난다. 또한 6가 크롬이온농도가 한계허용량 이상으로 욕중에 존재하면 두꺼운 도금층을 얻는 것이 불가능하게 된다.

5. 3가 크롬도금층의 특성

3가 크롬도금층은 착화제로 사용하는 carboxyl계 착화제의 음극면에서의 분해로 인하여 소량의 탄소를 포함하며 따라서 전착 및 열처리하면 6가 크롬도금층과는 다른 거동을 나타낸다.

5.1 도금층의 경도

도금조건에 따른 경도변화는 Lashmore¹¹⁾, M. El-Sharif¹²⁾등에 의해 연구되었다. 도금층의 경도는 도금욕의 온도가 증가할수록, 전류밀도가 감소할수록 증가하는 것으로 조사되었다.

H. S. Chu 등¹³⁾은 3가 크롬도금층의 경도에 미치는 과형전해의 영향을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다. 과형전해에서 얻어진 도금층의 경도는 DC전해에 비해 크게 나타났으며 대체적으로는 주파수보다는 duty cycle의 값이 경도에 미치는 영향이 크다. 한편 과형전해후 얻어진 크롬도금층의 경도값은 Hv 660~750사이를 나타내었으나 600°C에서 1시간 열처리 후 경도는 930~1200 Hv로 증가하였다고 보고하였다.

J. H. Swisher¹⁴⁾는 3가 크롬용액으로부터 Cr-C 및 Cr-P 합금도금층을 제조하여 전착상태 및 열처리온

Table 1. The tolerance of trivalent chromium bath to mixture ions

Admixture ions	Admixture maximum allowable concentration, [ppm]		Influence of excess admixtures on quality of coaings
	Literature	Our results	
Cr(VI)	30 [2], 400 [4,5]	150	Defects of coatings at low current density [2] appearance of dark spot during electro-deposition of coatings [4,5]
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	30 [2], 750 [3] 500 [8]	500	Appearance of blackness, dark spots at low current density [2,6]
Ni ²⁺	500 [2], 200 [3,8]	50	Darkness of coating [2] or appearance of dark spots [6]
Cu ²⁺	30 [2], 20 [3] 50 [8]	10	White star dust at high current density [2]
Zn ²⁺	70 [2], 100 [3]	14	Darkness at low current density [2]
Mn ²⁺	-	300	

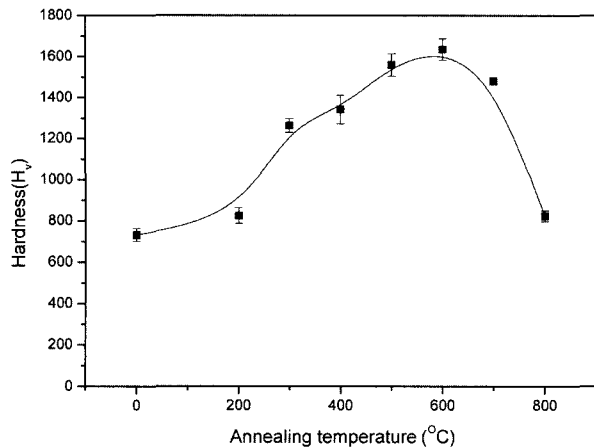


Fig. 4. Hardness of trivalent chromium deposition on annealing temperature.

도에 따른 경도변화를 설명하였다. 전착상태에서 3가 크롬욕에서 형성된 Cr-C 및 Cr-P합금도금층의 경도는 6가 크롬도금층보다 낮다. 그러나 상용크롬의 경우 열처리온도가 증가함에 따라 계속적으로 연화가 일어나 경도가 크게 감소하는 반면 Cr-C 및 Cr-P합금도금층은 열처리에 따라 경도가 증가하며 600°C에서 최대점에 이른 후 다시 감소한다고 하였다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 경도 변화를 측정 한 것이다. 그림 4와 같이 온도가 증가함에 따라 경도가 증가하였고, 600°C 이후 온도에서는 경도가 감소하였다. 이 결과는 여러 문헌과 일치하고 있다.

5.2 도금층의 내마모성

Kudryavtsev V. N.¹⁰⁾은 전류밀도, 온도, pH의 변화에 따라 얻어진 도금층의 내마모 특성을 조사하였다. 도금층의 내마모성은 전해조건(전류밀도, pH)에 의존하는데 전류밀도가 증가함에 따라 마모속도는 감소하고, pH가 1.2에서 1.6으로 상승하면 도금층 마모속도는 1.3에서 0.9 $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 감소한다. 그러나 pH가 1.8로 증가하면 빠르게 증가하여 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상으로 증가한다. 경질 6가 크롬도금의 마모속도(0.75 $\mu\text{m}/\text{min}$)에 비해 크게 떨어지지 않는 내마모성 3가 크롬도금층 얻을 수 있었다. 한편 실험에 의하면 3가 크롬도금층 경도와 마모저항성은 직접적인 관계를 보이지는 않는다고 보고하였다. Lashmore 등은 글리콜산과 포름산의 혼합욕을 사용하여 제작된 3가 크롬도금층의 내마모성을 조사하였으며 도금층의 내마모성은 전류밀도 및 온도가 증가할수록 향상됨을 발표하였다. D. L. Synder¹⁵⁾은 Tabor장치를 통하여 6가 크롬도금 및 3가 크롬도금층의 내마모성을 비교하였으며 6가 및 3가 크롬욕

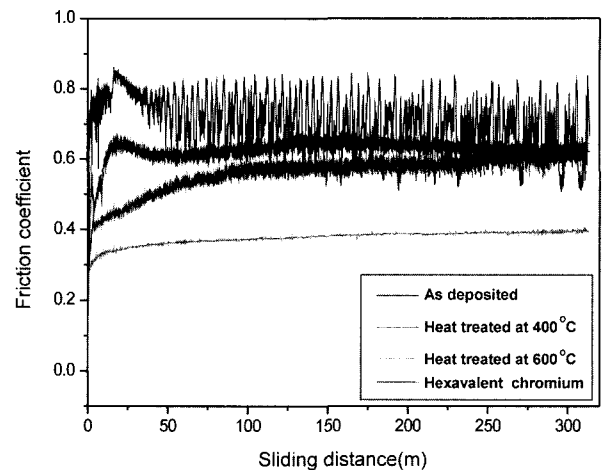


Fig. 5. Friction coefficient of trivalent chromium deposition and hexavalent chromium deposition.

에서 제작된 크롬도금층의 내마모성은 거의 동일한 결과를 얻었다. 그림 5는 6가 크롬도금 및 3가 크롬도금층의 400, 600°C에서 열처리된 크롬도금층의 내마모성을 나타낸 것인데 문헌과 비슷한 결과를 얻었다.

5.3 도금층의 내식성

M. El Sharif¹⁶⁾은 염수 분무시험 및 분극실험을 통하여 3가 크롬도금층의 내식성을 조사하였다. 연구결과 고속도금에 의해 제공되는 부식방지성은 다른 상용 크롬도금에 비해 상당히 우수하며 특히 고온에서 얻어진 크롬도금은 현저히 더 나은 부식거동을 나타낸다고 보고하였다. 또한 3가 크롬도금층은 열처리 온도가 300~500°C사이에서는 부식전류의 감소가 일어나는데, 이것은 공공과 미소크랙을 실링하는 재결정에 기인하고, 도금층의 열처리온도가 600~700°C에 이르면 Cr_7C_3 의 형성에 기인한 석출강화와 관련되어 부식저항성이 향상한다. 석출상의 입자크기는 분극거동에 영향을 미치므로 600°C에서 열처리된 크롬도금층은 400~500°C에서 열처리한 것에 비해 더 나은 부식저항성을 가진다고 보고하였다. 또한 도금층은 도금두께가 증가함에 따라 부식전류는 감소하다가 안정하게 되는데, 이것은 크롬도금층 두께가 증가함에 따라 초기의 미소크랙은 실링되고, 새로운 크랙이 생성되는 과정이 연속적으로 일어나기 때문이라고 보고하였다. 전류밀도와 용액의 온도의 영향도 기공도와 미소크랙이 원인이라고 설명하였다.

그림 6은 3가 크롬도금층의 분극거동을 실험한 결과이다. 열처리 온도가 증가하면 부식전류의 감소가 일어나는 것을 관찰 하였다. 이것은 M. El Sharif가 보고한 내용과 부합되는 것을 알 수 있다.

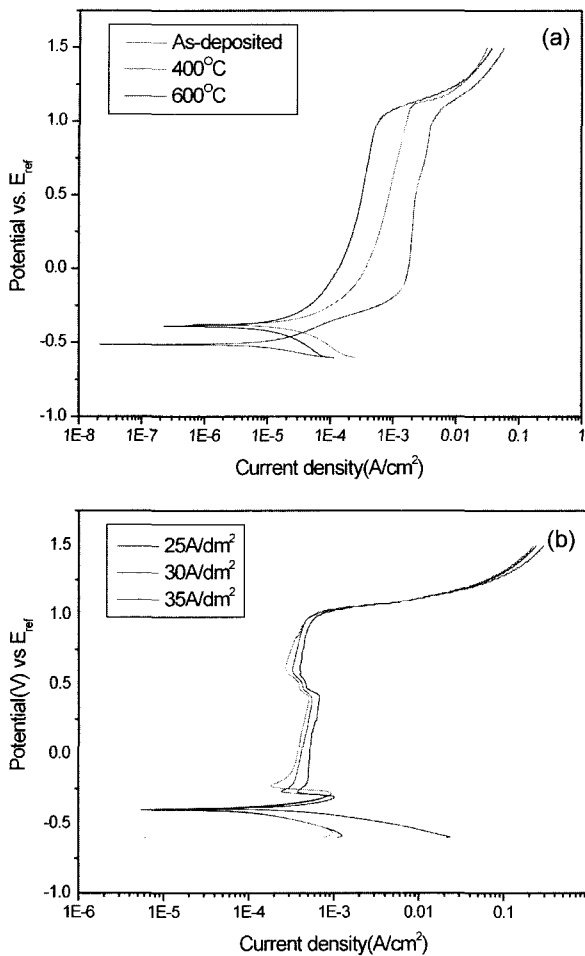


Fig. 6. Corrosion Resistance of Trivalent Chromium Deposition (a) with variable heat-treatment temperature (b) with variable current density.

6. 결 론

6가 크롬도금은 전 세계적으로 폭넓게 사용되며 경도, 내식성, 내마모성 등을 모두 갖춘 우수한 표면처리 기술이다. 그러나 6가 크롬도금이온이 가지

는 유해성은 각종 환경규제의 원인이 되고 있으며 따라서 이로 인한 지속적인 단가상승 및 기술적 한계에 부딪힐 전망이다. 3가 크롬도금층은 여러 문헌을 종합해 볼 때 6가 크롬도금층과 유사한 특성을 지니며 친환경적이므로 강력한 대체 기술의 하나로 부족함이 없다. 현재 3가 크롬도금이 가지는 문제점인 용액의 불안정 및 단가문제가 해결되면 6가 크롬도금의 대체 기술로서 충분히 실용화 할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. N. V. Mandich, *Plat. & Surf. FIN*, 84 (1997) 108.
2. N. V. Mandich, *Plat. & Surf. FIN*, 84 (1997) 97.
3. S. Duan *et al.*, *Plat. & Surf. FIN*, 82 (1995) 84.
4. K. Nishihara, R. Kurachi *et al.*, *Plat. & Surf. FIN*, 30 (1979) 457.
5. A. Watson *et al.*, IMF Annual Technical Conference, York, UK. 1990.
6. P. Benaben, *Plat & Surf FIN*, 76 (1989) 60.
7. Jin-Yih Hwang, *Plat & Surf FIN*, 78 (1991) 118.
8. G. E. Shahin, Clinton, N. J., U. S. PATENT 5,294,326.
9. M. El-Sharif *et al.*, *Proceedings AESF SUR/FIN*, (1993) 451.
10. Kudryavtsev V. N. *et al.*, *Proceedings of AESF SUR/FIN*, 83 (1996) 433.
11. Lashmore *et al.*, U.S. PATENT 4,804,446.
12. M. El. Sharif *et al.*, *Trans. IMF*, 73 (1995) 19.
13. H. S. Chu *et al.*, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 30 (1997) 104.
14. J. H. Swisher *et al.*, *Surface Modification Technologies*, VI (1993) 1.
15. D. L. Synder, *Plat. & Surf. FIN*, 90 (2003) 34.
16. M. El. Sharif *et al.*, *Interfinish 96 World Congress*, (1996) 55.