



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 3, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.3.116>

첨가제에 의한 경질 크롬 도금 층의 열처리 후 기계적 특성 향상에 관한 연구

강수영*, 이대원

인하공업전문대학 금속재료과, 인하대학교 신소재공학부

Study on Improvement of Mechanical Properties after Heat Treatment of Hard Chromium Electrodeposits with Additives.

Soo Young Kang*, Dae Won Lee

Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea
School of materials science and engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 7, 2014 ; revised June 12, 2014 ; accepted June 25, 2014)

Abstract

The addition of cyclo propane carbonyl (cpc) to chromium electroplating bath resulted in a chromium deposit which had greatly improved mechanical properties compared to conventional chromium deposits in condition of heat treatment at high temperature. The as-deposited layers had a Vicker's hardness of about 1170, which is comparable to that of conventional chromium plating deposits. With annealing, the hardness goes through a maximum of 1650 at 600°C. Generally speaking, the hardness of conventional plating decreases monotonically with heat treatment. X-ray diffraction show that annealing up to above 400°C causes formation and growth of chromium crystallites and that chromium carbides form at above 500°C temperature.

Keywords: Electrodeposits, Chromium, Heat Treatment, Organic additives, Mechanical properties

1. 서 론

크롬도금은 외관이 보기 좋고 대기 중에서 변색이 없으며, 또한 염산 이외의 산에 대해서 부식되지 않은 성질을 갖고 있으나 전착에 의한 크롬도금층은 핀홀이나 균열이 생기기 쉽고 소지를 완전히 피복하기가 어려운 것으로 보고되고 있다. 따라서 구리, 니켈 등의 핀홀이 없는 다른 금속을 사용하고, 그 위에 극히 얇게 전착시키는 것이 일반적인 것으로 알려져 있다¹⁻⁵⁾.

현재 사용되는 도금액을 표 1에 나타내었는데, 크롬산 100 g/l의 저농도에서부터 500 g/l의 고농도까지 사용되고 있다. 미국에서는 장식크롬에 400 g/l 전후의 고농도를 사용하고 있으며, 경질크롬에는

250g/l전후의 중농도를 사용하고 있다.

최근에는 대전류, 고온에서 행하는 경질크롬도금이 내마모성이 우수하므로 기계공업 분야에서 널리 이용되고 있다. 그 밖에도 경도는 약간 떨어지나 균열없는 크롬도금, 미소균열 크롬도금, 미소다공성 크롬도금법이 사용되고 있다. 또한, 균열 위에 광택 크롬을 도금하는 등 2중 크롬도금이 최근에 실시되기 시작하여 한층 내식성이 우수한 도금을 가능하게 되었다⁶⁻¹²⁾.

경질크롬도금은 높은 내마모성, 경도 및 내식성 등으로 인하여 종래부터 기계부품 등의 표면처리법으로 널리 사용되어왔다. 그러나 경질크롬은 전류 효율이 낮고, 염화물이 존재하는 환경에서의 내식성이 저하되고, 특히 고온에서 연화되는 등 단점을 가지고 있다. 최근 첨가제를 넣은 비정질 크롬도금이 일반 도금층에 비해서 내식성이 우수하고 또한

*Corresponding author. E-mail : sykang@inhac.ac.kr

Table 1. chemical composition of chromium plating baths.

	Dilute bath	Standard bath	Concentrated bath
Chromic acid (g/l)	150	250	400
Sulfuric acid (g/l)	0.8 ~ 1.5	1.3 ~ 2.5	2 ~ 4
Temperature (°C)	45 ~ 55	45 ~ 55	45 ~ 55
Current density (A/dm ²)	10 ~ 80	10 ~ 80	7 ~ 100

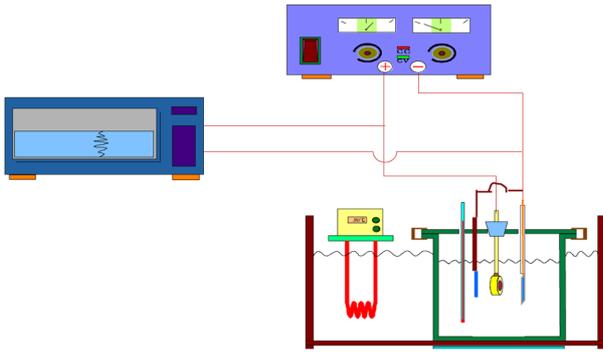


Fig. 1. Shape drawing of electroplating cell.

열처리에 따라서 경도가 상승하는 것이 보고되고 있다¹³⁻¹⁵).

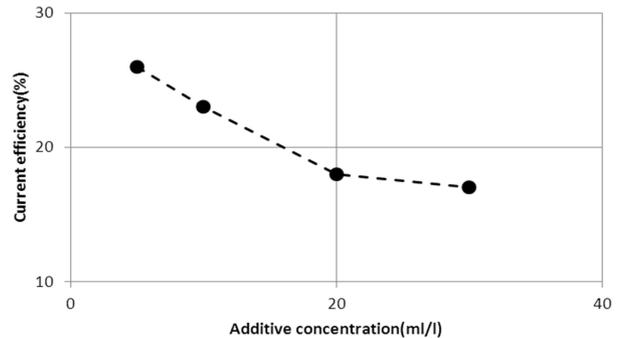
본 연구에서는 크롬 도금층의 고온에서 연화되는 단점을 극복하기 위해 크롬도금용액에 첨가제를 첨가하여 비정질 크롬 도금층을 제조하였으며, 이러한 첨가제 및 도금조건이 크롬 도금층의 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 평가하였다. 또한 열처리에 따른 크롬 도금층의 기계적 성질의 변화를 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 납을 $6 \times 6 \text{ cm}^2$ 로 제작하여 양극으로 사용하였으며, 음극은 철을 사용하였다. 음극은 두께가 0.1 cm인 판재를 면적 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기로 절단한 후 연마하여 도금을 수행하였다. 음극과 양극 사이의 거리는 3.5 cm로 일정하게 유지하였다. 그림 1에 사용된 전해조의 개략도를 도시하였다.

도금욕의 조성은 무수 크롬산 100 g/l, 황산 100 g/l 과 첨가제로 사이프로 프로판 카르보닐 (Cyclo propane carbonyl acid)을 이용하였다. 첨가제의 농도는 5 ~ 25 ml/l, 온도 30 ~ 60°C와 전류밀도 20 ~ 40 A/dm²의 범위에서 시험을 수행하였다. 도금두께는 60 μm 로 일정하게 하였다.

열처리는 300, 400, 500, 600에서 관상노을 이용하여 1시간동안 유지하였다. 각 도금조건에서의 전류효율을 구하기 위하여 실제 석출량은 10^{-5} g 까지 측정할 수 있는 정밀천칭을 사용하여 도금 전·후의 시편 질량을 측정하였다. 이렇게 구한 실제 석출량

Fig. 2. Effect of additive concentration on current efficiency at 30°C and 40 A/cm².

을 이론 석출량으로 나누어 전류효율을 구하였다. 경도를 측정하기 위하여 미소경도기(일본 Future-Tech, FM-7)를 이용하여 하중 50 g으로 5초간 수행 후 경도를 측정하였다. 측정 시 6회 측정하여 최고값과 최저값을 제외한 나머지 4회의 측정 평균값을 활용하였다. 도금층의 마모시험은 회전 디스크형 마모시험기(미국 Taber Industries, Taber5150)을 이용하여 측정하였다. 도금층의 결정구조 변화를 분석하기 위하여 XRD분석을 수행하였다. XRD분석은 X선회절시험기를 사용하였으며, 구리타겟을 이용하여 40 kV, 40 mA의 조건에서 수행하였다.

3. 실험결과 및 토론

3.1 도금조건에 따른 도금층의 기계적 성질

일반적으로 크롬도금의 전류효율은 약 10 ~ 20%로 대단히 낮기 때문에 도금속도가 상당히 낮다. 도금속도에 직접적인 영향을 주는 전류효율은 크롬산 농도, 황산농도, 음극전류밀도와 도금욕 온도등에 따라 매우 큰 차이를 보인다. 여기에서는 전류밀도 40 A/dm²와 온도 30°C의 조건에서 첨가제의 농도에 따른 전류효율 변화를 조사하였다. 첨가제의 농도를 5 ~ 25 ml/l로 변화시켰을 때의 전류효율 변화를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 전류효율은 5 ml/l에서 26%가 얻어졌으며, 첨가제의 농도가 증가함에 따라 감소하였다.

크롬이 도금되는 반응을 식 (1)에 서술하였다. 도금 시 음극표면에서 크롬이온(Cr⁶⁺)이 크롬금속으로

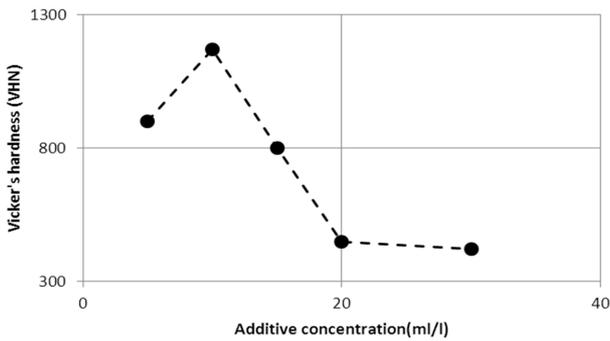


Fig. 3. Effect of additive concentration on hardness at 30°C and 40 A/cm².

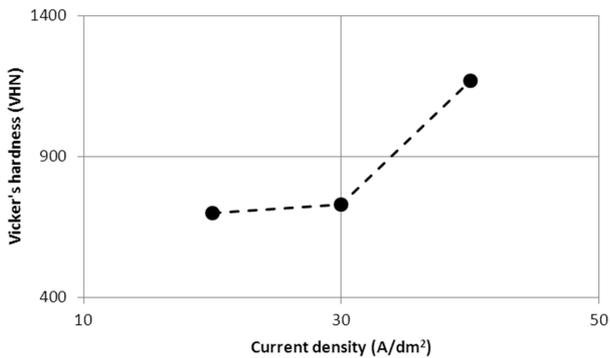


Fig. 4. Effect of current density on hardness at 30°C and 10 ml/l additive.

변환된다. 첨가제가 존재하면 음극표면에 크롬이온 (Cr⁶⁺)과 첨가제가 공존하는데, 첨가제가 증가할수록 음극표면의 크롬이온(Cr⁶⁺)의 양은 감소한다.



즉 전류효율이 첨가제 증가에 따라 감소하는 이유는 첨가제가 도금액 중에 다량 첨가되면 음극에서 크롬이온(Cr⁶⁺)의 양이 감소하기 때문이다.

첨가제 농도에 따른 경도시험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가제 5 ~ 25ml/l범위에서 시험한 결과 10 ml/l에서 최대 경도 1170 VHN이 얻어졌으며, 그 이상에서는 서서히 감소하는 경향이 나타났다. 첨가제의 농도가 10 ml/l까지는 크롬 도금층에 적정한 양이 공석이 되어 경도값이 증가하였고, 그 이상의 농도에서는 적정한 양 이상의 첨가제가 공석이 되어 경도값이 감소하였다.

그림 4는 온도 30°C와 첨가제를 10 ml/l 첨가한 후, 전류밀도 20 ~ 40A/dm²의 범위에서 크롬 도금층의 경도 변화를 시험한 결과이다. 전류밀도가 20 A/dm²에서 40 A/dm²로 증가함에 따라 경도는 상승하여 40 A/dm²에서 최대경도 1170 VHN을 보였다. 전류밀도의 상승에 따라 경도가 증가하는 요인

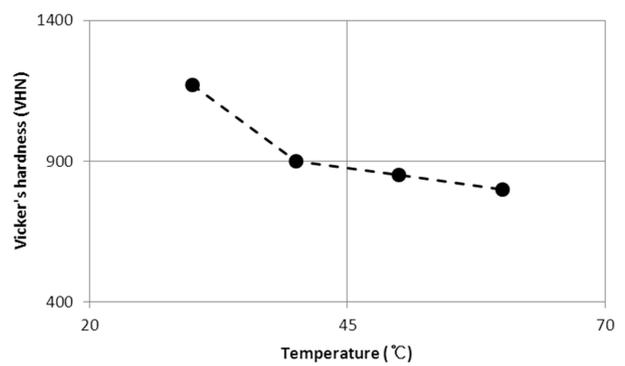


Fig. 5. Effect of temperature on hardness at 40 A/cm² and 10 ml/l additive.

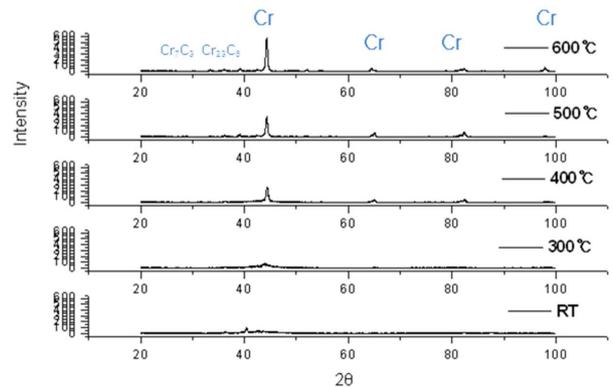


Fig. 6. XRD diffraction patterns of deposits heat-treated at various temperatures.

은 도금액의 전류밀도 상승에 따라 과전압(분극)이 증가하여 경도 값이 증가하였다.

일반적으로 전해액의 온도가 낮아지고 전류밀도가 증가하고 교반이 감소하면 과전압(분극)이 증가한다. 또한 과전압(분극)은 기계적 성질에 비례하여, 과전압(분극)이 커지면 기계적 성질이 증가한다.

그림 5는 앞의 실험조건과 동일한 조건에서 온도를 변화시켜 전착 시험을 한 후 경도를 측정된 결과이다. 도금액 온도를 30°C에서 60°C까지 변화시켜 실험을 수행하였다. 온도가 증가함에 따라 경도는 감소하였다. 온도의 상승에 따라 경도가 감소하는 요인은 도금액의 온도 상승에 따라 과전압(분극)이 감소하여 경도 값이 감소하였다.

3.2 열처리에 따른 도금층의 결정구조 변화

여러 도금조건에서 행한 결과로부터 도금의 경도 값이 가장 큰 조건인, 온도는 30°C, 전류밀도는 40 A/cm²이고 첨가제 농도는 10 ml/l의 조건을 표준 조건으로 설정하였다. 이 조건의 도금층을 300, 400, 500, 600°C에서 1시간 열처리하였고, 각각의 조건에서의 결정구조를 X선 분석을 통해 분석하였다. 첨가제를 첨가한 그림 6의 분석결과를 보면, 상온

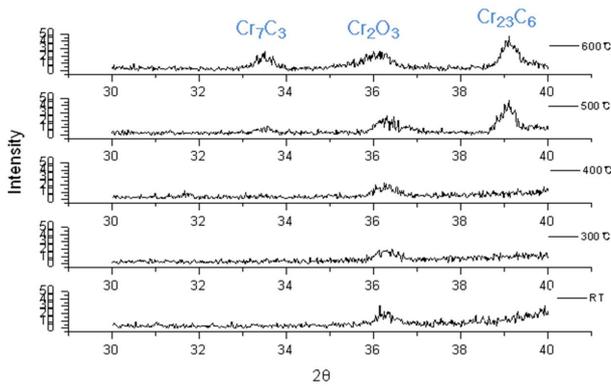


Fig. 7. XRD diffraction patterns of deposits heat-treated at various temperatures.

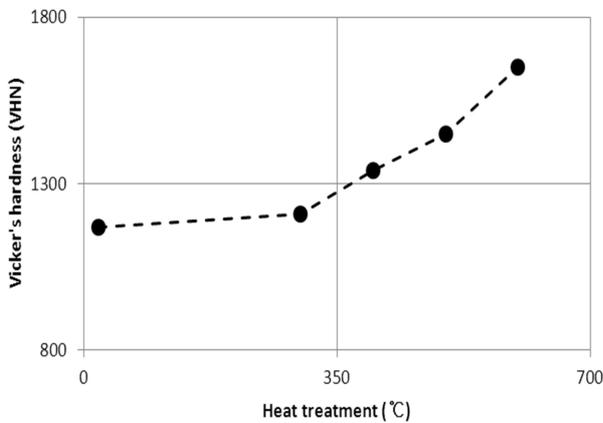


Fig. 8. Effect of heat-treatment on hardness.

에서 300°C까지는 도금층이 비정질 구조를 나타내는 넓은 피크를 보이고, 400°C에서 Cr의 피크가 명확히 나타나 비정질 구조에서 결정체로 바뀌었다.

그림 7은 크롬탄화물이 나타나는 부분을 확대하여 나타내었다. 그림 7을 보면 500°C에서부터는 크롬탄화물인 Cr₂₃C₆와 Cr₇C₃ 피크가 나타났으며 피크의 크기가 커지고 있다. 즉 온도가 증가함에 따라 Cr₂₃C₆와 Cr₇C₃의 양이 증가하였다. 표면의 산화물인 Cr₂O₃의 피크는 열처리 온도가 증가하여도 변함이 없었다. 열처리에 따라 Cr₂O₃의 양은 변함이 없었다.

이들 결과를 정리하면 첨가제를 첨가한 Cr도금은 도금한 상태에서는 비정질 구조이나, 열처리온도가 400°C 이상으로 상승함에 따라 비정질로부터 결정화가 진행되며, 500°C이상에서는 전술한 크롬탄화물이 생성되었다. 즉, 열처리온도가 상승함에 따라서 비정질 상태에서부터 크롬이 결정화되고, 열처리 온도가 증가함에 따라서 크롬탄화물이 석출하고 그 양이 증가한다.

3.3 도금층의 열처리에 따른 기계적 성질

열처리 온도에 따른 도금층의 기계적 성질의 변

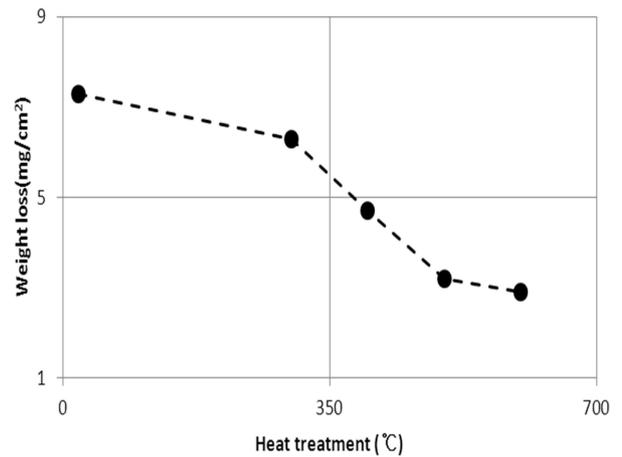


Fig. 9. Effect of heat-treatment on wear resistance at rotation number 100.

화를 분석하기 위해 300°C ~ 600°C범위에서 열처리를 수행하였다. 그림 8을 보면 열처리후의 경도는 온도가 상승함에 따라 경도가 증가하여 600°C에서 1650 VHN으로 가장 높은 경도 값이 얻어졌다.

앞의 3.2 절에서의 결과를 정리하면 다음과 같다. 첨가제를 첨가한 Cr도금은 도금한 상태에서는 비정질 구조이나, 열처리온도가 400°C 이상으로 상승함에 따라 비정질로부터 결정화가 진행되며, 500°C이상에서는 전술한 크롬탄화물이 생성되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 크롬탄화물이 석출하고 그 양이 증가한다.

즉, 그림 8의 결과를 다음과 같이 해석할 수 있다. 열처리 후의 경도가 상승하는 이유는 크롬탄화물에 기인한 석출경화의 효과 때문이다. 일반적으로 비정질 크롬도금을 열처리하면, 비정질 크롬도금은 열역학적으로 준안정 상태이며 열처리를 함에 따라 상분리현상과 결정석출이 일어나 안정상태로 전이된다. 또한 이러한 변화 과정에서 금속 또는 화합물의 결정의 석출이 일어나며, 이에 의한 석출 경화에 의해 피막의 경도가 현저히 증가되었다.

내마모성은 기계적 성질을 요구하는 도금피막의 중요한 특성중의 하나이다. 여기에서는 열처리에 조건에 따른 내마모 시험을 수행하였다. 내마모 시험은 회전수 100에서 열처리에 따른 질량 감소량을 그림 9에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 도금층의 마모 손실량은 7.3 g/cm²이었으며 열처리온도가 상승함에 따라 서서히 감소하다가 600°C에서는 급격히 감소하여 마모 손실량은 2.9 g/cm²을 나타내었다. 열처리에 따른 마모 손실량은 도금층의 경도에 비례함과 열처리후의 내마모성이 도금상태보다 탁월함을 알 수 있었다.

그림 10에서는 열처리에 조건별 회전수에 따른

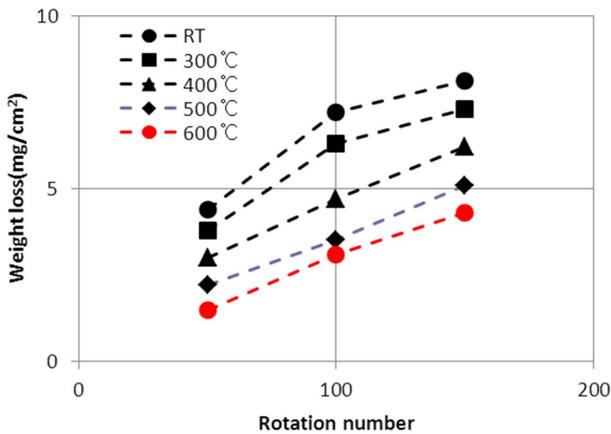


Fig. 10. Effect of heat-treatment on wear resistance with rotation number.

결과를 도시하였다. 내마모 시험은 회전수 50, 100 과 150에서 열처리에 따른 질량 감소량을 그림10에 나타내었다. 열처리를 하지 않은 도금층의 마모 손실량과 비교하여 열처리온도가 상승함에 따라 마모 손실량이 감소하였다. 열처리에 따른 마모 손실량은 도금층의 경도에 비례하므로 열처리온도가 상승함에 따라 마모 손실량이 감소하였다. 또한 회전수가 증가함에 따라 마모 손실량이 증가하였다. 이는 마모시험이 진행됨에 따라 마모 손실량은 당연히 증가한다.

4. 결 론

1. 각종 도금조건인 온도, 첨가제 조성과 전류밀도의 변화에 따른 경도변화를 조사하여 최대경도를 갖는 도금조건을 도출하였다. 그 도금 조건은 온도는 30°C, 전류밀도는 40 A/cm²이고 첨가제 농도는 10 ml/l 이었다.
2. 최대경도를 갖는 도금조건하에서 제작한 도금층의 경도는 1170 VHN으로 일반경질크롬도금의 900 ~ 1000 VHN보다 매우 우수한 값을 나타내었다.
3. 전류밀도가 증가함에 따라 경도값은 증가하였고, 도금욕 온도가 상승함에 따라 경도값은 감소하였다. 이를 용액의 과전압(분극 현상)으로 설명하였다.
4. 열처리 한 도금층의 X선분석을 수행한 결과, 크롬 도금한 상태에서는 비정질구조이나, 열처리온

도가 상승함에 400°C이상에서는 따라 비정질로부터 결정화가 진행되며, 500°C이상에서는 크롬탄화물이 생성되었다.

5. 최대경도를 갖는 도금조건에서 제작한 도금층을 열처리 한 결과 600°C에서 1650 VHN의 최고 경도값을 나타내었다. 경도가 증가하는 이유는 크롬탄화물의 영향에 기인한 석출경화때문이다.

6. 내마모시험 결과, 열처리를 하지 않은 도금층의 마모 손실량 대비하여 열처리온도가 상승함에 따라 마모 손실량은 서서히 감소하였다. 마모가 감소하는 이유는 열처리 온도가 증가함에 따라 경도값 증가하였기 때문이다.

7. 이러한 결과는 전자와 자동차등에서 산업적으로 매우 유용한 도구로 이용될 수 있고, 전기도금과 열처리 등의 여러 학문분야의 적용이 가능하다.

References

1. K.A. Laboda, A.H. Holden, P. Hoare: J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 1709.
2. A. Szasz, J. Kojnok, L. Kertesz, Z. Paal, Z. Hegedus: Thin Solid Films, 116 (1984) 279.
3. R. Brill, Z. f. Krist, 75 (1930) 217.
4. A. Brenner, D.E. Couch, E.K. Williams, J. Res. Nat'l. Bur. Stand, 44 (1950) 109.
5. A.W. Goldstein, W. Rostoker, F. Schossberger, J. Electrochem. Soc., 44 (1957) 104.
6. T. Watanabe, J. Met. Fin. Soc. Jpn., 38 (1987) 210.
7. R.C. Ruhl, Mater. Sci. Eng., 1 (1967) 313.
8. I. Ohnake, T. Fukusako, J. Jpn. Inst. Met., 45 (1981) 751.
9. Y. Shimada, T. Hasegawa, H. Kojima, IEEE Trans. 17 (1981) 1199.
10. K. Niihara and T. Hira, J. Mater. Sci., 11 (1976) 596.
11. H. Maeda, J. Phys. Soc. Jpn., 29 (1970) 570.
12. S. Hoshino, H.A. Laitinen, G.B. Hoflund, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 681.
13. J. C. Crowther, S. Renton, Electroplating and Metal Finishing, 28 (1975) 6.
14. E. Muller, Z. Electrochem 50 (1994) 172.
15. F. Ogbun, A. Brenner, J. Electrochem. Soc., 96 (1949) 347.