



## 저탄소강의 크롬도금층 형성 및 내식성에 미치는 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 첨가의 영향

배기창<sup>1</sup>, 김기욱<sup>1</sup>, 김주호<sup>1</sup>, 이정훈<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>부경대학교 금속공학과

### The effect of $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ addition on the formation and corrosion resistance of Cr-electroplated layer of low carbon steel

Ki Chang Bae<sup>1</sup>, Kiwook Kim<sup>1</sup>, Juho Kim<sup>1</sup> and Junghoon Lee<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

(Received 24 February, 2022 ; revised 26 February, 2022 ; accepted 26 February, 2022)

#### Abstract

Presence of cracks in electrodeposited hard chromium layer, which provide a path of corrosive media to steel substrate, is a serious issue in metal finishing with chromium electroplating. In this study, we added sodium molybdate in an electrolyte for chromium electroplating bath. 130g/L of sodium molybdate in Sargent bath for chromium electroplating causes a codeposition of molybdenum with chromium in a range of 0.61 ~ 3.14 wt.%. The co-deposited molybdenum enhances the crystallinity of chromium layer, thus the hardness is slightly decreases by the addition of molybdate in electrolyte. However, due to the co-deposition of molybdenum, a crack-free chromium layer could be electrodeposited. Such crack-free chromium layer shows a significantly improved corrosion resistance.

*Keywords* : Low carbon steel, Chromium, Electroplating,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , Corrosion resistance

## 1. 서 론

크롬 (Cr) 도금은 우수한 경도와 내마모성을 제공하면서도 외관이 미려하고 대기 중에서 변색이 없으며, 염산 이외의 산에 대해서도 내식성이 우수해 기계공업 분야 및 기계제품 장식 등에 많이 사용되고 있다. 그 중, 6 가 Cr 도금은 장식도금과 경질 Cr 도금에 사용되며, 2 ~ 6 개의 정전하를

가진 이온으로 된다. 직류전해에 의해 음극에는 수소 기체 ( $\text{H}_2(\text{g})$ ) 가 발생하며,  $\text{CrO}_4^{-2}$  은 양극으로 끌어들 수 있기 때문에 양극면의 촉매작용으로 6 가 Cr 이온 ( $\text{Cr}_6^+$ )과 산소 ( $\text{O}_2$ )가 된다. 6 가 Cr 은 음극에서 단계적으로 전자를 얻어 금속의 Cr 으로 되기 때문에 도금 피막인 금속에는 6 가 Cr 이 존재하지 않는다. 특히, 경질 Cr 도금은 우수한 경도, 내마모성 및 내식성등의 장점으로 인해 기계공업 부품의 표면 처리법으로 널리 사용되어왔다 [1-7]. 그러나, 고온의 높은 전류밀도에서 이루어지는 경질 Cr 도금은 기본적으로 전류 효율이 낮고 염화물에 의한 내식성이 저하되고 고온에서 연화되

\*Corresponding Author: : Junghoon Lee  
(Department of Metallurgical Engineering,  
Pukyong National University  
Tel: +82-51-629-6345 ; Fax: +82-51-629-6339  
E-mail: jlee1@pknu.ac.kr

는 등의 단점을 가지고 있다. 특히, 낮은 전류 효율에 의해 상당량의 수소 발생을 동반하는데, 이때 발생된 수소는 Cr 도금층에 흡장되며 비정질의 Cr 도금층을 형성하는 원인이 되고, 그로 인하여 Cr 도금층은 높은 경도와 내마모성을 가지게 된다. 그러나, 도금층 내부에 흡장되어있던 수소가 빠져나가면서 Cr 도금층의 부피를 감소시키고, 그로 인하여 Cr 도금층 표면에 상당한 미소 균열을 발생시킨다 [8,9]. Cr 도금층에 발생한 미소 균열은 외부로부터 내부로 물질 이동의 경로로 작용하게 되고, 결국 내식성이 저하되는 원인이 된다. Cr 도금 과정에서 발생하는 미소 균열 발생을 억제할 수 있다면, Cr 도금층의 기계적 및 화학적 특성을 개선시킬 수 있다. 따라서, 도금 공정 제어 또는 도금욕에 첨가제를 통하여 Cr 도금층의 경도 및 내식성을 향상시키기 위한 다양한 연구 사례가 보고되고 있다 [10-17].

본 연구에서는 저탄소강 합금의 내식성 및 표면 경도를 향상시키기 위하여 Cr 도금을 실시하였다. 동시에 기존 Cr 도금의 내식성을 향상시키기 위하여 도금액에 합금화 원소를 첨가하였다. 특히, Cr의 합금화 원소로 잘 알려지지 않은 몰리브데넘(Mo)을 활용하기 위하여 Sargent Cr 도금 용액중에  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 를 첨가하여 Cr 도금층을 형성하였다. 이러한 합금화 Mo 원소가 Cr 도금층의 미소 균열 및 내식성에 미치는 영향에 대하여 검토하였으며, 저탄소 합금강의 Cr 도금층의 내식성을 향상시키기 위한 공정 및 첨가제의 적합성에 대하여 알아보았다.

## 2. 실험방법

SAE 1008 저탄소 합금 강 판재(두께: 0.2 mm)를 10 x 30 mm 크기로 절단하여 노출 면적은 300 mm<sup>2</sup>로 제어하여 시료로 사용하였다. 도금 전처리를 위해  $\text{NaOH} : \text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_3\text{PO}_4 : \text{Sodium dodecyl sulfate (SDS)} = 2.5 : 20 : 10 : 1$  wt.% 비율로 증류수에 희석하여 탈지 용액을 제작한 후, 각 시료를 50°C에서 3 분간 탈지하였다. 탈지가 완료된 시편을 흐르는 물에 세척한 후 10 wt.% HCl 에 30 초간 산세하였다.

시료의 산세 후, Cr 도금층 형성을 위한 도금욕은 1 L 용량의 이중 비커를 사용하였으며 시료의 양쪽 면을 도금하기위해 두개의 납을 양극으로 사용하였다.

양극과 음극의 거리는 3 cm 를 유지하였으며 교반 속도는 150 rpm 으로 고정하였다. 도금욕의 조성은 Sargent bath (chromic trioxide 250 g/L 및  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.5 g/L)를 기반으로 하였다. 도금 공정 중 인가되는 전류밀도, 시간 및  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 의 양을 변수로 하였다. 전류밀도는 20, 30, 40 및 50 A/dm<sup>2</sup>의 범위에서 도금층 두께 10 μm 로 형성하기 위하여 각 전류밀도 별로 도금시간을 달리 조절하였다. 전류밀도 20 A/dm<sup>2</sup>에서 40 분간 도금한 시편을 20ASD, 전류밀도 30 A/dm<sup>2</sup>에서 30 분간 도금한 시편을 30ASD, 전류밀도 40 A/dm<sup>2</sup>에서 25 분간 도금한 시편을 40ASD, 그리고 전류밀도 50 A/dm<sup>2</sup>에서 20 분간 도금한 시편을 50ASD 로 명명하였다.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 의 첨가량은 13 및 130 g 으로 선정하였다.

도금층 표면의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 사용하였으며, energy dispersive spectroscopy (EDS)를 활용하여 도금층의 정성적 화학 조성을 분석하였다. 도금층의 상 분석을 위해 30-90°의 2θ 범위에서 X-ray 회절분석법(X-ray diffraction, XRD)을 활용하였다. Cu 타겟을 이용하였으며( $K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ ) 분당 1.2°의 속도로 측정하였다. 도금층의 경도를 측정하기위해 누프 경도기(Mitutoyo HM-220)를 사용하여 경도 시험을 수행하였으며, 10 g·f의 하중으로 각 10 회씩 측정하였고 평균을 사용하였다. 내식성 평가는 3.5 wt.%의 NaCl 수용액에서 Flat cell과 전위차계(Versastat3)를 이용하여 측정하였다. 이때 기준 전극과 상대 전극으로는 Ag/AgCl과 백금망(Pt mesh)를 각각 사용하였다. 동일한 시료에 대하여 5 회 이상 동전위분극 시험을 실시하였으며, 3 회 이상 유사한 거동을 보이는 결과 중 대표적인 결과를 논문에 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Sargent bath 및  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 의 양에 따른 Cr 도금층의 표면을 관찰한 SEM 이미지를 그림 1에 나타내었다. 첨가제가 없는 Sargent bath (그림 1(a))에서는 20ASD에서부터 50ASD까지 모든 도금 공정에서 도금층에 미세한 균열이 발생한다. 이러한 크랙에 의해서 외부 부식성 물질이 내부 모재로 침입하게 되어, 내식성이 높은 Cr 이 도금됨에도 불구하고, 부식이

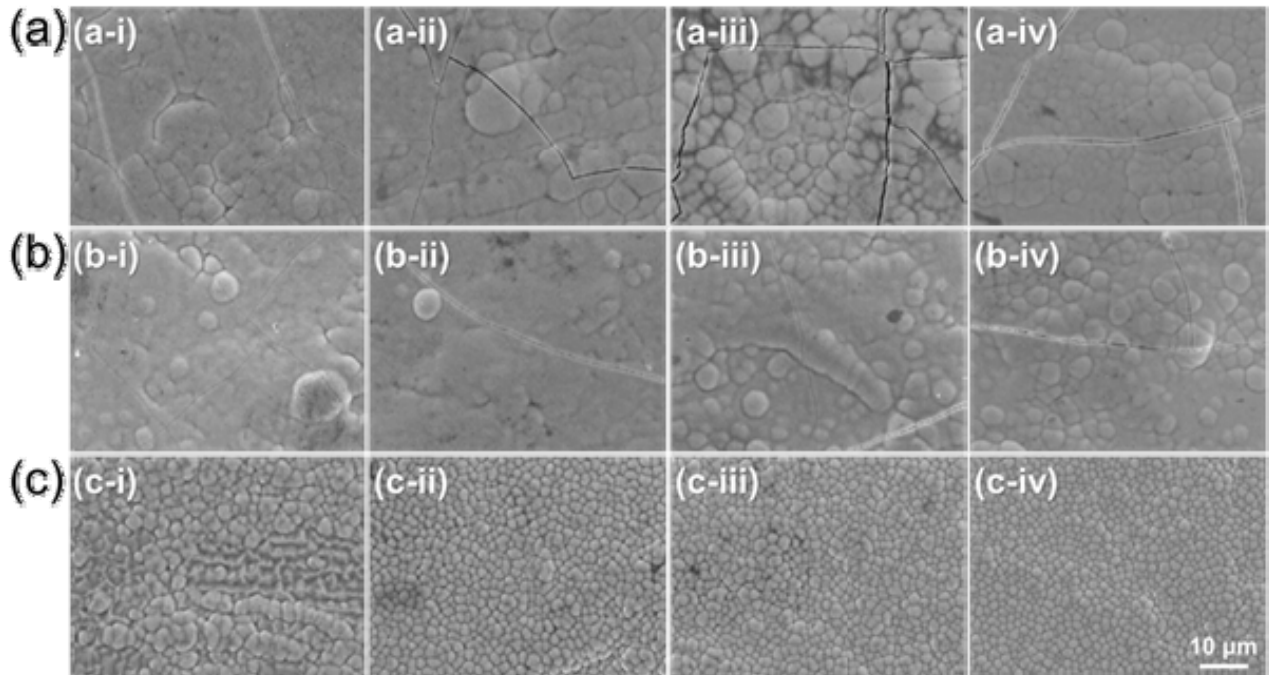


Fig. 1. SEM image of surface morphology of Cr plated layer: (a) Sargent bath, (b)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  13 g added and (c)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  130 g added; (i) 20ASD, (ii) 30ASD, (iii) 40ASD and (iv) 50ASD.

발생한다. 이러한 크랙은 13 g의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 를 첨가한 경우 (그림 1(b))에도 모든 도금층에서 미세한 균열이 관찰되고, 표면 형상 역시 Sargent bath에서 형성된 Cr 도금 표면과 유사하다. 이는 추가된 13 g의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 는 도금 과정에서 Cr 도금층에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 그러나, 130 g의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 를 첨가한 경우(그림 1(c))에는 도금층에서 균열이 발생되지 않고 미세 구조 역시 변화한 것을 관찰할 수 있다. 따라서 Sargent bath에 추가되는  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 의 양이 130 g이 되어야 도금층 표면뿐만 아니라 균열을 감소시키는 효과를 보인다. 이러한 결과로부터 130g의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 가 추가된 Sargent bath에서 도금된 Cr 도금층은 기존과 다른 내식성과 기계적 물성을 보여줄 것을 기대할 수 있다.

그림 2는 각 시편의 Cr 도금층의 상 분석을 위해 실시한 XRD 분석 결과이다. Substrate인 SAE 1008은  $44.6^\circ$ ,  $64.9^\circ$  및  $82.3^\circ$ 에서 피크가 나타나고, 이는  $\alpha$ -Fe 상으로 이루어져 있음을 의미한다. Cr 도금을 실시한 경우 SAE 1008과 동일한 피크는 관찰되지 않고, 다소 이동한  $43.8^\circ$ ,  $64.5^\circ$  및  $81.5^\circ$ 에서 피크가 관찰된다. 이는 도금 공정에 의해 Cr 도금층이 저탄소 합금강의 표면에 고르게 형성되었고,  $\alpha$ -Cr 상의 Cr 도금층이 형성되었다는 것을 의미한다. 인가되는 전류 밀도 및 첨가제의 양이 달라지더라도 XRD 패턴의 피크 위치는 변하지 않는다. 따라서, 도금욕에 첨가된  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 에 의해 생성되는

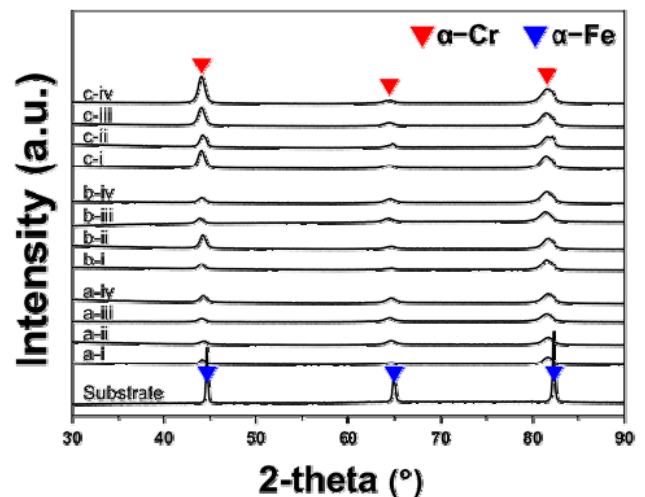


Fig. 2. XRD patterns of each specimen; (a) Sargent bath, (b)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  13 g added and (c)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  130 g added; (i) 20ASD, (ii) 30ASD, (iii) 40ASD and (iv) 50ASD.

Cr 도금층에 새로운 상이 형성되지 않으며, Mo이 환원되더라도 Cr 금속 격자 내에 치환형으로 합금화될 것이라는 것을 알 수 있다. 또한,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 이 130 g/L가 첨가된 경우 (그림 2, c-i-iv) 피크의 크기가 다른 경우보다 상대적으로 높은 것을 볼 수 있는데, 이는 더 높은 결정성을 가지는 것으로 이해할 수 있다.

누프 경도기 (Mitutoyo HM-220)를 사용하여 측정된 각 시편의 경도를 그림 3에 나타내었다. Cr 도금된 모든 시편에서 모재(SAE 1008) 대비 약 5-6 배로 경도가 상승하는 것을 알 수 있다. Sargent bath에서 Cr 도금 공정이 수행된 시편의 경우, 20ASD

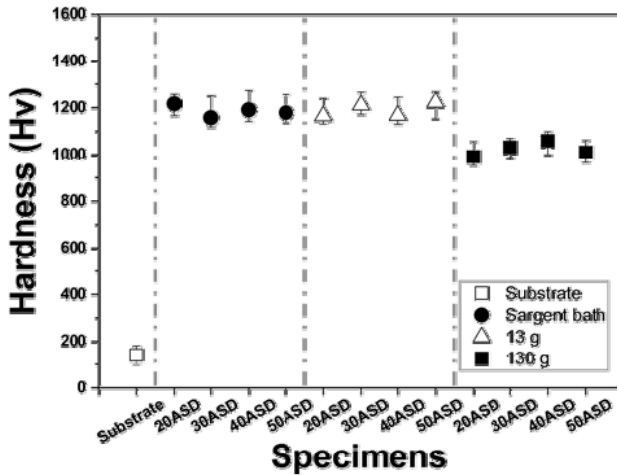


Fig. 3. The hardness of each specimen according to the Cr electroplating process.

시편의 경도는 약 1,200 Hv 의 수준으로 같은 Sargent bath 그룹내에서는 비교적 높은 경도를 가진다. 30ASD, 40ASD 및 50ASD 시편은 20ASD 보다 20 Hv 낮은 약 1,180 Hv 수준의 경도를 가지지만, 도금 공정중에 인가되는 전류밀도 및 시간에 따라 유의미한 경도의 변화를 발생시킨다고 보기는 어렵다. 13 g/L 의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  가 첨가된 경우, Sargent bath 에서 도금한 시편들과 유사한 경도가 측정되었으며, 전류밀도의 변화에 따라 유의미한 경도의 변화를 유발하지는 않았다. 반면, 130 g/L 의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  가 첨가되면 경도가 약 1,050 HV 수준으로 Sargent bath

과 비교하여 약 12% 감소한다. 또한, 다른 경우와 마찬가지로 전류밀도의 변화에 따라 크게 유의미한 정도 변화를 보여주지 않는다.

이러한 도금층에 포함된 Mo 의 양을 정량화 하기 위하여 EDS 로 Cr 도금층의 화학 분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 4 에 나타났었다. 13 g/L 의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  가 첨가된 경우 모든 도금 전류밀도 범위에서 Cr 도금층 내에 Mo 이 검출되지 않았다 (그림 4(a)). 반면, 130 g/L 의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  가 첨가된 경우에는 Cr 도금층에서 Mo 원소가 검출이 된다. 20ASD 에서 가장 높은 3.14 wt.%가 검출되고, 전류밀도가 증가할수록 그 농도가 감소하여 50ASD 에서는 0.61 wt.%로 나타난다.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  를 130g/L 를 첨가함으로써 얻어지는 Mo 으로 합금화된 Cr 도금층은 치환형으로 Cr 원자 격자를 구성함으로써, Mo 이 합금화 되지 않는 Cr 도금층에 비해 더 높은 결정성을 가지게 된다. 그 결과, Cr 도금과정에서 수소 기체 방출에 의한 결정격자의 수축이 감소하여 발생하는 균열이 감소하는 것으로 판단된다. 또한, 일반적으로 Cr 도금층은 다량의 수소 발생으로 인한 불규칙한 Cr 원자의 배열로 인하여 높은 경도를 보이는데, Mo 이 합금화 된 경우 더 높은 결정성을 가지게 되어 도금층의 경도가 감소하는 것으로 볼 수 있다.

각 시편의 내식성을 확인하기 위하여 3.5 wt.% HCl

Table. 1. Estimated corrosion current density ( $I_{corr}$ ) and corrosion potential ( $E_{corr}$ ).

	Sargent bath				13 g				130 g			
	20	30	40	50	20	30	40	50	20	30	40	50
$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	6.58 x10 <sup>-6</sup>	1.26 x10 <sup>-5</sup>	4.91 x10 <sup>-5</sup>	1.10 x10 <sup>-5</sup>	2.73 x10 <sup>-6</sup>	1.52 x10 <sup>-7</sup>	2.59 x10 <sup>-6</sup>	1.09 x10 <sup>-6</sup>	9.42 x10 <sup>-8</sup>	6.68 x10 <sup>-8</sup>	7.91 x10 <sup>-8</sup>	7.45 x10 <sup>-8</sup>
$E_{corr}$ (mV)	- 377	- 386	- 478	- 497	- 346	- 377	- 442	- 487	- 289	- 291	- 300	- 368

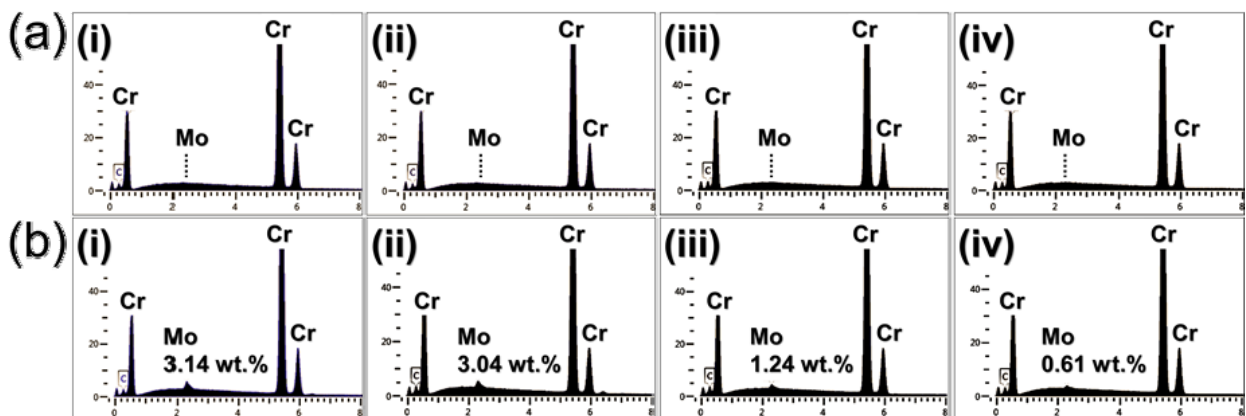


Fig. 4. EDS results of (a)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  13 g added and (b)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  130 g added; (i) 20ASD, (ii) 30ASD, (iii) 40ASD and (iv) 50ASD.

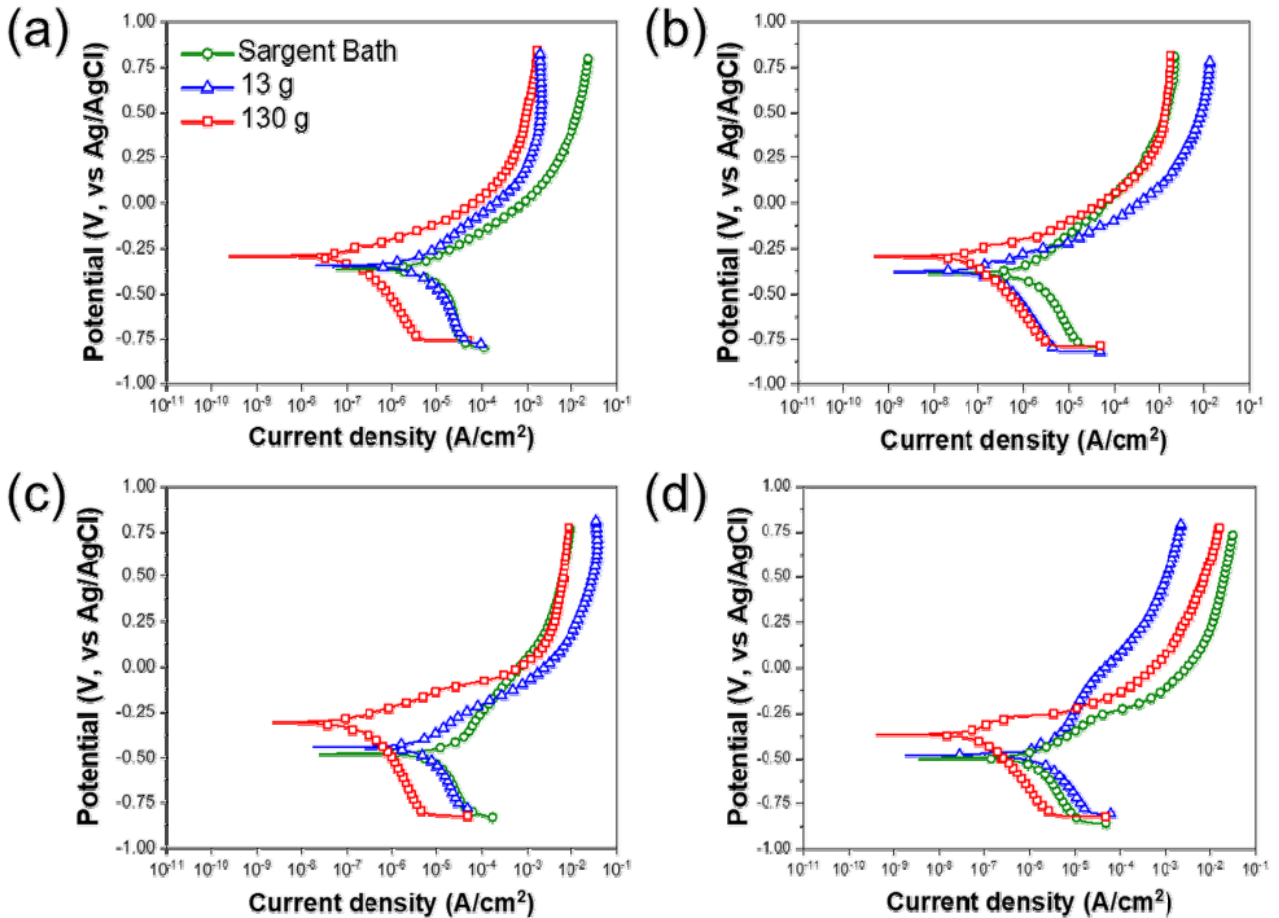


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of (a) 20ASD, (b) 30ASD, (c) 40ASD and (d) 50ASD.

용액에서 동전위 분극 시험을 수행한 결과를 그림 5에 나타냈으며, 각 분극 곡선으로부터 부식 전류 밀도와 부식 전위를 산출하여 표 1에 정리하였다. 도금층의 정도와 마찬가지로 전류밀도의 변화에 따른 Cr 도금층의 내식성은 유의미한 차이를 보여주지 못한다. 그러나,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 의 양에 따라 내식성의 차이는 발생하였다. Sargent bath에서 도금된 Cr 도금층은  $1.10 \times 10^{-6} \sim 6.58 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  정도의 부식 전류밀도와  $-337 \sim -497 \text{ mV}$  정도의 부식전위를 보여준다. 13 g/L의  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  첨가된 경우 부식전류밀도는 다소 감소한  $2.73 \times 10^{-6} \sim 1.52 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  정도로 나타나며, 부식전위 역시 다소 상승하여  $-346 \sim -442 \text{ mV}$  정도로 측정된다. 비록 도금층에서 EDS로 Mo이 검출되지는 않았지만, 첨가된  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 에 의해 다소 Cr 도금층의 내식성이 향상된다는 것을 확인할 수 있다. 그러나  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 가 130 g/L가 첨가된 경우 매우 극적인 변화를 보여준다. 부식전류밀도의 경우 Sargent bath 대비 약 100 배 정도 낮은 수준인  $9.42 \times 10^{-8} \sim 6.68 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  정도로 나타나며, 부식전위 역시 매우 크게 상승하여  $-289 \sim -368 \text{ mV}$ 로 측정되었다. 즉, Cr 도금층에

첨가된 130g/L  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 에 의해서 전기도금으로 형성된 Cr 도금층은 더 높은 수준의 내식성을 가진다는 것을 알 수 있다. Mo이 합금화된 Cr 도금층이 더 높은 내식성을 가지는 원인은 부식성 물질의 경로가 될 수 있는 크랙이 존재하지 않기 때문인 것으로 볼 수 있다. 따라서,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 를 첨가하여 Mo 합금화된 Cr 도금층은 기존대비 정도가 다소 감소하는 단점을 보이지만, 내식성을 크게 향상시킬 수 있다.

#### 4. 결 론

내식성을 향상시키기 위한 목적으로  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 를 첨가한 Cr 도금욕을 이용해 Cr 전기도금층을 형성하였다. 첨가된  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 의 양이 적은 경우 Mo이 환원되어 Cr 도금층에 포함되지 못하지만, 130g/L가 첨가된 경우 0.61~3.14 wt.% 정도의 Mo이 치환형으로 포함된 Cr 합금도금층이 형성되었다. 이 도금층은 순수 Cr 도금층에 비하여 결정성이 높아 기존 대비 다소 낮은 경도를 보여준다. 그러나, 일반적으로 경질 Cr 도금층에 발생하는 다량의 균열이 Mo의 합금화로 제거될 수 있었다. 그 결과 Mo의 합금화로 인하여 기존 대비

매우 높은 수준의 내식성을 가지는 Cr 도금층을 형성할 수 있다.

## 후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었음.

## References

- [1] N. Imaz, E. García-Lecina, J. A. Díez, M. Ostra, M. Sarret, *Trans. IMF* 90, (2012) 259-266.
- [2] D. Lim, B. Ku, D. Seo, C. Lim, E. Oh, S. E. Shim, S.-H. Baeck, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 89, (2020) 105213-105217.
- [3] M. H. Sohi, A. A. Kashi, S. M. M. Hadavi, *J. Mat. Proc. Tech.* 138, (2003) 219-222.
- [4] Y. Song, D.-T. Chin, *Electrochim. Acta* 48, (2002) 349-356.
- [5] S. W. Yang, H. J. Ryu, J. H. Kim, B. O. Lee, C. B. Lee, *J. Nucl. Mater.* 401, (2010) 98-103.
- [6] K. M. Yin, C. M. Wang, *Surf. Coat. Technol.* 114, (1999) 213-223.
- [7] Z. Zeng, L. Wang, L. Chen, J. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* 201, (2006) 2282-2288.
- [8] T. Watanabe, *Current Topics in Amorphous Materials, Infrared Phys. Technol., North-Holland* (1993) 137.
- [9] L. Zhang, Y. Jin, X. Wang, J. Cai, Q. Guan, *High Temp. Mater. Process.* 38, (2019) 444-451.
- [10] D. Del Pianta, J. Frayret, C. Gleyzes, C. Cugnet, J. C. Dupin, I. Le Hecho, *Electrochim. Acta* 284, (2018) 234-241.
- [11] H. Shen, L. Wang, J. Sun, *Surf. Coat. Technol.* 385, (2020) 125450-125457.
- [12] H.-H. Sheu, C.-H. Lin, S.-Y. Jian, H.-B. Lee, B.-R. Yang, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2016) 7099-7110.
- [13] L. Xu, L. Pi, Y. Dou, Y. Cui, X. Mao, A. Lin, C. Fernandez, C. Peng, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, (2020) 15540-15549.
- [14] S. Y. Kang, D. W. Lee, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 47, (2014) 116-120.
- [15] J. -Y. Lee, N. V. Phoung, D. K. Kang, M. Kim, S. C. Kwon, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 43, (2010) 297-303.
- [16] G. -C. Ye, K. -H. Seo, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 37, (2004) 12-31.
- [17] M. Kim, J. J. Lee, D. Y. Kim, S. U. Park, S. C. Kwon, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 37, (2004) 179-184.