

공학석사 학위논문

자동차 외장용 부품에 적용 가능한  
3가 Cr도금의 황산욕과 염산욕의  
비교 연구



2008년 8월

부경대학교 산업대학원

금속공학과

우 창 호

공학석사 학위논문

자동차 외장용 부품에 적용 가능한  
3가 Cr도금의 황산욕과 염산욕의  
비교 연구

지도교수 강창룡

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2008년 8월

부경대학교 산업대학원

금속공학과

우 창 호

# 우창호의 공학석사 학위논문을 인준함

2008년 8월



주 심 공학박사 오 이 식 (인)

위 원 공학박사 김 현 주 (인)

위 원 공학박사 강 창 룡 (인)

## 〈 목 차 〉

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| Abstract . . . . .                      | I  |
| 1. 서 론 . . . . .                        | 1  |
| 2. 이론적 배경 . . . . .                     | 5  |
| 2.1 3가 크롬도금액의 크롬이온의 화학적 거동 . . . . .    | 5  |
| 2.2 3가 크롬도금액의 용액구성 . . . . .            | 8  |
| 3. 실험방법 . . . . .                       | 10 |
| 3.1 시편제작 및 실험장치 . . . . .               | 10 |
| 3.2 도금액 조성과 전해조건 . . . . .              | 13 |
| 4. 실험결과 . . . . .                       | 19 |
| 4.1 상용 3가 크롬도금용액의 전착거동 비교 . . . . .     | 19 |
| 4.2 3가 크롬도금용액의 시간에 따른 전착거동 비교 . . . . . | 22 |
| 4.3 전류밀도에 따른 전착거동 비교 . . . . .          | 27 |
| 4.4 상용 3가 크롬도금 특성 비교 및 용액선택 . . . . .   | 30 |
| 5. 결 론 . . . . .                        | 39 |
| 참고문헌 . . . . .                          | 40 |

# **Comparison study of trivalent Cr platings of sulfate baths and chloride baths for plating exterior parts of automobiles**

Chang Ho Woo

Department of Metallurgical Engineering,

Graduate of Industry,

Pukyong National University

## **Abstract**

Experimental study of trivalent Cr plating to select a practical plating solution suitable for plating exterior parts of automobiles such as micro-porous MP plating of radiator grill was performed and following results could be derived.

According to the analysis of trivalent Cr chloride baths on plating properties, the maximum plating rate,  $0.3\mu\text{m}/\text{min}$  was possible at  $10\text{A}/\text{dm}^2$  current condition. The plating efficiency was over 15% and the maximum plating thickness was  $5\mu\text{m}$ .

In case of a trivalent Cr sulfate baths, on the other hand, the maximum plating rate,  $0.03\mu\text{m}/\text{min}$  was obtained at  $5\text{A}/\text{dm}^2$  current condition. The plating efficiency and the maximum plating thickness were below 5% and  $0.3\mu\text{m}$ , respectively.

As a test result of corrosion resistance of trivalent Cr platings, platings of sulfate baths appeared a more satisfactory result than platings of chloride baths. Trivalent Cr plating of sulfate baths showed corrosion pits of typical MP coatings on the plating surface. Pits size decreased as plating thickness increased.

Trivalent Cr plating of chloride baths lost luster, showing a number of micro pits spread over the entire plating surface. Moreover, micro cracks were found when the plating thickness was over  $0.3\mu\text{m}$ .



## 1. 서 론

6가 크롬( $\text{Cr}^{6+}$ )도금은 경도, 내마모성, 윤활성, 이형성, 내식성, 장식성 등 우수한 특성을 지니고 있기 때문에 오래전부터 금형, roll 제조, 자동차 부품, 중장비 부품 및 액세서리산업 등 산업 전 분야에 걸쳐 폭넓게 적용되어오고 있는 표면처리 분야의 대표적인 기술이다.

지금까지 산업용으로 개발된 크롬도금욕은 대부분이 크롬산 용액에 황산을 촉매로 첨가한 Sargent<sup>1)</sup>와 Fink<sup>2)</sup> 등의 6가 크롬 도금액이 사용되고 있다. 그러나 6가 크롬의 사용은 비격막 천공증과 폐암 등을 발생시키는 유해물질로 규정되면서 사용이 엄격히 규제되고 있는 실정으로, 미국에서는 EPA(Environmental Protection Agency)와 OSHA(Occupational Safety & Health Agency)를 중심으로 6가 크롬의 대기 방출량을  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 에서  $0.03 \sim 0.015\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 강화하였으며, 유럽의 경우는 ELV(End of Life Vehicle) Directives와 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)규정에 따라 납, 카드뮴, 수은, 6가 크롬을 4대 유해물질로 규정하였고, 유해물질에 대한 ROHS(Restriction of Hazardous Substances)규정에 따라 2006년 7월 이후 EU 시장에 수출입 되는 새로운 전기/전자제품의 6가 크롬의 사용을 전면 금지하였다<sup>3)</sup>.

이에 따라 표면처리 산업계에서도 6가 크롬 도금을 대체할 수 있는 환경친화적인 표면처리 기술 개발에 많은 노력을 경주하고 있다. 현재 6가 크롬도금의 대체 표면처리 기술로서 3가 크롬도금이나 합금도금 등 기존의 습식 도금술을 이용하는 방안과, PVD 및 HVOF등 표면처리 공정을 대체하는 방안이 제안되어 연구되고 있으나, 아직까지 6가 크롬도금과 동등한 도금피막의 특성, 양산성, 가격 및 욕 관리의 용이성 등의 특성을 대체할 만한 획기적인 어떠한 재료와 공정도 나오지 못하고 있는 실정이다.

3가 크롬도금 공정은 6가 크롬도금에 비하여 도금속도, 폐수처리비, 작

업자의 건강과 안전등에서 장점이 인정되고 있다.<sup>4)</sup> 이러한 장점으로 인해 일부 전기/전자제품(세탁기, 휴대폰) 장식용으로는 많이 실용화가 이루어졌다. 그러나 정작 EU의 폐차규정에 대응해야 하는 자동차 업계에서, 단일 품목으로는 6가 크롬도금을 가장 많이 사용하고 있는 라디에이터 그릴에 적용이 되지 않는 이유는 첫째, 높은 초기 투자 비용, 둘째, 투자된 도금설비 및 도금액을 지속적으로 관리할 전문인력 또는 관리방법의 불확실성, 셋째, 이로 인해 투자된 도금액을 폐수로 버려야 할 위험성 상존, 넷째, 해당 도금액으로 도금한 표면이 필요한 내식성을 가지고 있는지에 대한 의문 다섯째, 시속 100킬로미터 이상 300킬로미터까지 달리는 자동차의 전면에 장착되었을 때 부딪히는 모래 및 아스팔트 파편 등의 이물질에 견딜 수 있는 금속층의 결합력에 대한 불확실성 때문이다. 이러한 불확실성이 3가 크롬 도금의 적용을 망설이게 하고 있으며, 이러한 불확실성이 제거되지 않는 한 자동차 외장부품에 친환경 3가 크롬 도금을 적용하는 것은 요원한 일이다. 도요타 자동차에서는 최근 3가 크롬도금을 라디에이터 그릴에 적용하였으나 내식성 시험은 CASS 32시간 이후 판정한다. 6가 크롬도금은 CASS 80시간 이후 판정하는 것에 비하여 상당히 짧은 시간으로 3가 크롬도금의 내식성 확보가 매우 어려움을 알 수 있다.

한편, 자동차 외장용 도금으로 3가 크롬도금을 적용하고 있는 자동차제조사는 세계적으로 일본의 도요타와 닛산, 혼다 등 3사로서, 일부 차량에 시험적으로 적용하고 있으며, 유럽에서는 아직 적용된 사례를 찾기 힘들다. 일본에서도 2~3개 도금공장에서만 양산수준으로 도금을 하고 있으며 대부분은 6가 크롬도금을 사용하고 있다. 이는 6가 크롬도금보다 내식성 관리가 어려울 뿐 아니라 도금공장에서 도금액의 관리가 힘든데 그 이유가 있다.

기존의 도금공정에서 사용되고 있는 6가 크롬도금액은 금속염(크롬산),

촉매(황산)으로 2가지 무기물로 구성하므로 옥조성이 간단하여 관리가 용이하였다. 그러므로 습식분석이 가능한 크롬농도, 황산농도 관리와 온도관리를 하므로 양산공정 관리에 어려움이 없었다.

그러나, 유기물로 구성된 3가 크롬도금욕은 착화제, 표면활성화제, 완충제, 촉매제 등 5가지 이상의 무기 및 유기성분으로 구성하여 도금욕 관리에 어려움이 있으며, 특히 pH관리는 기존의 6가 크롬도금에는 없는 관리항목이다. 또한, 3가 크롬도금욕은 유기물 및 무기물 불순물에 취약하여 도금액이 도금반응 중 생성된 분해물을 지속적으로 제거해 주지 않으면 도금피막에 얼룩 또는 변색이 나타나는 문제점이 있다.

3가 크롬도금의 경우, 3가 크롬이온은 수용액 중에서 불안정하며 Olation 반응을 통하여 고분자화하는 경향이 있기 때문에 기본적으로 유기산염의 착화제가 포함된다.<sup>5)</sup> 3가 크롬도금에 관한 구체적인 용액 조성과 특성에 대한 자료가 부족하여 3가 크롬도금층에 대한 명확한 특성을 이해하기는 어렵다.

3가 크롬도금액은 6가 크롬도금액과 달리 도금용액을 구성하는 모든 성분을 구매하여 사용하여야 한다. 그동안 대부분 도금공장에서는 충분한 검증 없이 약품을 선정하여 실용화하지 못하였다. 그러므로 제조사마다 용액의 관리방법과 설비 및 효율 등이 다르므로 선정하기 전에 충분한 준비를 통하여 선정하고 설비를 개조하여야 한다. 3가 크롬도금액을 상용판매하고 있는 다국적기업 제조사들은 국내의 대리점 또는 수입상, 소규모 도금약품상을 통하여 판매를 하고 있다. 아토텍(Atotech)사 등 제조사들은 이들 판매상을 통하여 자사의 도금액에 대한 장점만 선전하므로 도금업체들은 약품에 대한 정확한 정보가 없어 선정 이후에 고가의 도금설비 제작비용과 약품 구매비용, 불량발생으로 인한 소재 구매비용 및 기업이미지 실추 등을 고스란히 부담하므로 지금까지 3가 크롬도금을 생산하는 도금업

체 수가 부족한 원인의 큰 이유일 것이다.

본 연구에서는 자동차용 라디에이터 그릴에 필요한 내식성, 내마모성, 내냉열반복시험 등의 신뢰성 항목 중 내식성 중심으로 6가 크롬을 대체 할 수 있는 도금육을 찾아내기 위하여 각 도금육이 가지고 있는 각종 특성을 비교 분석으로 자동차 라디에이터그릴용으로 사용 가능한지 판단하여 양산화/자동화 공정관리의 기초를 작성하는 것을 목표로 하였다.



## 2. 이론적 배경

### 2.1. 3가 크롬도금액의 크롬이온의 화학적 거동

Mandich<sup>6)</sup>는 크롬도금액의 화학적, 전기화학적 거동에 관하여 설명하였다. 크롬은 -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6의 여러 산화상태를 가지며 이 중  $\text{Cr}^{+3}$ 은 가장 안정한 상태이다. 그러나 수용액중의 3가 크롬이온은 수화, 가수분해, Olation, 고분자화 반응의 일련의 과정을 통하여 고분자화 하는 경향이 있으며 이들 형성물들은 속도론적으로 불활성을 띤다. 이러한 Olation과정을 통하여 생성된 고분자 화합물은 도금액의 안정성 및 두꺼운 도금층 형성에 장해요인으로 작용하고 있다. Table 1은 크롬의 전극반응에 대한 전위값을 나타내었고, Table. 2는 수용액상에서 발생할 수 있는 크롬의 반응에 대하여 나타내었다.

3가 크롬 이온의 형태는 pH, 온도 등의 여러 변수에 따라 다르다. Mandich Olation 반응을 촉진하는 인자로 Cr농도, pH, 온도 및 2가 크롬의 존재 등이 있으며 Cr농도, pH, 온도의 증가 및 전착 반응 시 2가 크롬의 생성이 Olation반응을 촉진한다고 보고하였다.

S. Duan<sup>7)</sup>은 pH에 따라 나타날 수 있는 Cr의 착화합물 상태에 대하여 연구하였다. 이에 따르면 pH 0.1~1.0일 때  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ 형태로 존재하고, pH 3.0 보다 높으면  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$ 형태의 착화합물이 형성되기 시작한다. pH 4.2 ~4.5범위에서는 Cr이온은  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$ 착화합물로만 존재하게 된다. 이때 생성된 하이드록실기(hydroxyl -)는 중합작용을 통하여 더 큰 고분자화를 이룰 것이고 이들은 도금품질뿐만 아니라 두꺼운 도금이 생성되는 것을 방해한다고 보고하였다. Nishihara<sup>8)</sup>는 황화크롬을 사용하여서 온도에 따라 발생하는 Cr 착화합물의 상태를 연구하였다. 40°C이하에서는  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ 과

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$ 이온이 생성되었고, 40~70℃에서는  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{+2}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+1}$ 과 Olation 반응된 고분자가 존재하였으며, 80℃ 이상에서는 대부분 Olation 반응된 고분자로 이루어져 있다고 보고하였다. A. Watson<sup>9)</sup>등은 2가 크롬 이온이 Olation 반응의 속도에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

A. Watson<sup>8)</sup>등은 3가 크롬의 전기 도금중에 보통 pH를 2로 두면 Olation 반응의 속도는 매우 느리며, 또한 전착 반응중에 음극의 좁은 영역의 확산층의 pH가 4를 넘을 수도 있으나, 확산층에서의 Cr의 존재시간은 약 수초 정도이므로 Olation 반응은 거의 일어나지 않는다고 보았다. 또한 pH4에서의  $\text{Cr}^{+3}$ 은 Olation이 열역학적으로는 가능하지만 촉매 없이는 너무 느려서 전착과정에서는 그다지 중요하지 않다고 보고하였다. 그러나 이는 전기화학적으로 일어나는 일시적인  $\text{Cr}^{+2}$ 에 의하여 촉매화 될 수 있으며, 이 경우는 Olation 과정이 빠르게 진행되게 된다. 음극에서 일시적으로 3가 크롬이 2가 크롬으로 환원하며, 이렇게 생성된 2가 크롬은 Olation 반응에 촉매로 작용하게 된다. 따라서 음극 확산층에서 2가 크롬의 축적은 Olation 반응을 촉진하며 이 반응으로 생성된 고분자 화합물들은 전착공정을 방해하게 된다. 결과적으로 2가 크롬양의 조절실패는 두꺼운 도금층이 형성되지 않는 원인이 된다. 2가 크롬의 생성방지에 대하여서 A. Watson은 적량의 포름산의 첨가가 효과적이라고 보고한 바 있다. A. Watson은 포름산이 음극 확산층에서 2가 크롬과 착체를 형성하게 되고, 2가 크롬에 의한 촉매화 반응을 감소시켜 후막도금이 가능하게 된다고 보고하였다.

**Table 1 Standard reaction potentials for chromium ions**

| Half cell reation                                                                                                   | E <sub>0</sub> , V |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$                                                                | -0.74              |
| $\text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr} + \text{H}_2\text{O}$                   | -0.058             |
| $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$                                                                | -0.91              |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$                                                            | -0.41              |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$         | 1.33               |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 10\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | 1.10               |
| $\text{CrO}_4^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-}$                                                      | 0.1                |
| $\text{Cr}^{6+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{5+}$                                                            | 0.6                |
| $\text{Cr}^{5+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{4+}$                                                            | 1.3                |
| $\text{Cr}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$                                                            | 2.0                |

**Table 2 Hydrolysis of chromium and equilibrium constants**

| Reation                                                                                            | Log K |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| $\text{Cr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$              | 5.3   |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$           | -0.42 |
| $\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$            | -10.4 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$            | -18.7 |
| $\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$            | -27.8 |
| $2\text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+} + 2\text{H}^+$  | -5.3  |
| $3\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}_3(\text{OH})_4]^{5+} + 4\text{H}^+$  | -8.7  |
| $4\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}_4(\text{OH})_6]^{6+} + 6\text{H}^+$  | -13.9 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow [\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ | -15.4 |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{EDTA}^{2-} \rightarrow [\text{Cr-EDTA}]^- + 2\text{H}^+$         | 23.4  |
| $\text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrSO}_4^+$                                    | 1.8   |
| $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{HCrO}_4^- + \text{H}^+$                                  | 0.61  |

## 2.2 3가 크롬도금액의 용액구성

일반적으로 지금까지 보고된 3가 크롬도금액의 구성은 크롬염(Chromium source), 착화제(Complexing agent), 전도보조제(Conductivity agent), 완충제(Buffering agent)를 기본으로 산화방지제(Anti-Oxidant agent) 및 각종 첨가제(additive)를 첨가하는 경우가 많다.

크롬염의 경우, 많은 형태의 3가 크롬염들이 있으나 대부분 황산크롬( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 또는 염화크롬( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 사용하고 있으며, 일부의 경우 알코올로 환원시킨 크롬산( $\text{CrO}_3$ )을 사용하는 경우도 있다.

착화제(Complexing agent)는 크롬과 안정한 착체를 형성하여 Olation 반응 방지 및 도금에 이용되는 활성이온을 제공하는 역할을 한다. 주로 착화제는 카르복시기(Carboxyl-)의 착화제가 많이 이용되며 예를 들면, 포름산( $\text{HCOOH}$ ), 포름산카리( $\text{HCOOK}$ ), 말산( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ ) 등의 약산성 물질들이며 단독 또는 복합으로 첨가하여 이용하기도 한다.

전도보조제(Conductivity agent)는 주로 염화암모늄( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 염화칼륨( $\text{KCl}$ ), 염화나트륨( $\text{NaCl}$ ), 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 황산칼륨( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )등을 사용한다. 전도보조제는 용액의 전도성을 올려주므로 허용범위 내에서는 많이 첨가할수록 좋다. 전도보조제 종류에 대한 특별한 언급은 없으나 여러 문헌에서는 염화암모늄( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )에 다른 보조제를 조합하여 사용하는 경향이 있다. G. E. Shahin<sup>10)</sup> 등은 암모늄계의 전도보조제를 제외하고 염화칼륨( $\text{KCl}$ )으로만 전도보조제를 선정하는 경우 전류효율이 8~10%정도 상승함을 조사한 바 있다.

완충제(Buffering agent)로는  $\text{H}_3\text{BO}_3$  또는 암모늄의 염을 사용하며 두 가지를 조합하여 사용하기도 한다. 완충제는 반응속도의 향상 및 음극면의 pH상승을 억제하는 작용을 하며 암모늄염의 경우 광택범위, 피복력을 넓히

는 등의 효과를 가진다.

산화방지제(Anti-Oxidant agent)는 3가 크롬 욕에서 양극의 산화에 의하여 생성되는 6가 크롬이온의 생성을 방지하기 위하여 사용한다. 3가 크롬 욕 중에서 6가 크롬이 미량(ppm)만 존재하더라도 도금에 악영향을 미치므로 6가 크롬의 양을 수 ppm 이내로 유지하기 위하여 사용한다. 대부분 산화방지제로 브롬화합물 또는 염화물계의 산화방지제를 사용하였다.

한편 많은 문헌들에서 첨가제(additive)를 이용하고 있으나 대부분의 문헌에서는 첨가제를 상호 명으로 표기하거나 공개하지 않고 있고, 공개를 한 문헌을 살펴보면 대부분 PEG(Polyethylene Glycol)계열 및  $-C=S-$  혹은  $-C-S-$  그룹 등임을 알 수 있었다. 일반적으로 3가 크롬 도금에서의 첨가제의 역할은 흡착수소 기포의 크기를 작게 하여 반응을 원활하게 하고,  $-C=S-$  혹은  $-C-S-$  그룹의 첨가제들은 3가 크롬의 크롬 환원반응 촉진 및 수소 용출 반응을 억제하는 효과가 있다.

### 3. 실험방법

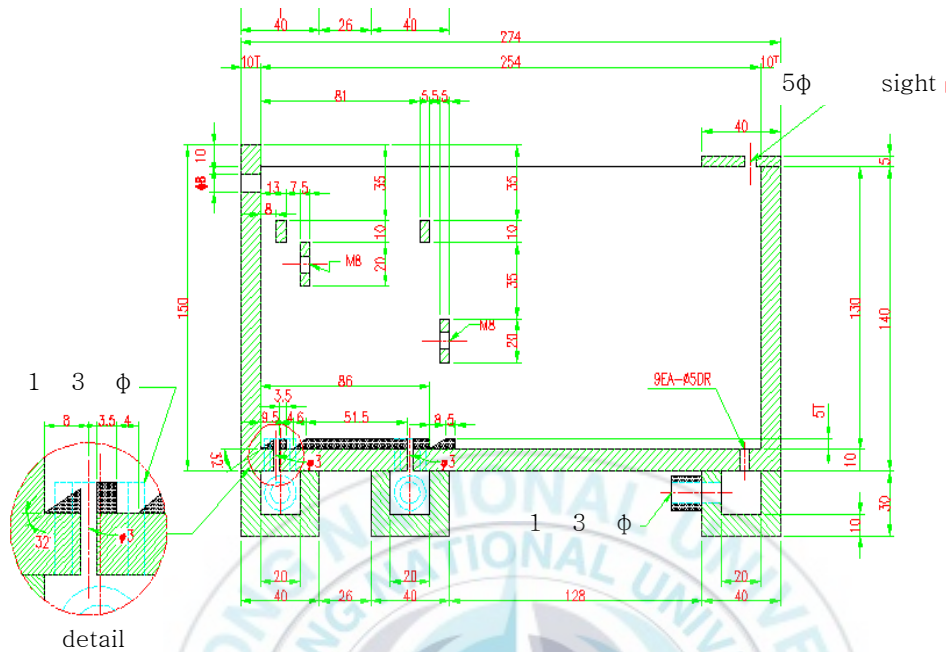
#### 3.1. 시편제작 및 실험장치

##### 3.1.1. 시편

본 실험에서 사용한 시편은 ABS로 제작된 할셀시편을 사용하였다. 수지의 재질은 LG화학 도금용 수지를 사용하여 제작하였다. 반 광택니켈 (이하 SBr-Ni로 표기), 광택니켈 (이하 Br-Ni로 표기), 마이크로포로우스 니켈 (이하 MP-Ni로 표기)은 도금조를 제작하여 전해작업 하였다.

##### 3.1.2 실험장치

본 실험은 내식성을 시험하기 위한 목적이므로 에칭부터 동도금까지 작업은 대륙금속 양산라인에서 작업을 하고, 내식성에 영향을 미치는 하지 Ni도금층(두께, 전위차, 미공수)을 일정하게 제작하기 위하여 Fig.1 및 Fig. 2와 같은 도금조를 제작하였다.



**Fig. 1 Drawing of plating bath for specimen preparing.**

- ① 음극과 양극의 거리 : 12mm (두께편차를 줄이기 위해서 최소한으로 근접하여 제작하였다.)
- ② 온도조절 : 자동제어 가능한 센서 및 티타늄히터 부착
- ③ Air 교반 : 도금현장과 동일한 조건으로 제작하기 위하여 하부에 공기 교반이 가능하도록 하였다.
- ④ 재질 : 내약품성을 가지는 PVC로 하였으며, 내부관찰이 가능 하도록 투명재질을 사용하였다.
- ⑤ 음극 양극크기 : 할셀시편을 도금하기 위한  $100 \times 65 \times 2\text{mm}$ 로 하였다.
- ⑥ 액순환 : 도금액 순환을 위하여 펌프를 설치하였으며 도금현장과 동일 조건으로 4회/hr 용량으로 하였다.



**Fig. 2** Plating system for specimen preparation.

### 3.2 도금액 조성 및 전해조건

#### 3.2.1 동, 니켈 도금조성 및 전해조건

동도금액은 황산동도금액을 사용하였으며, Cu의 전해조건은 Table 3과 같다. 동 도금층의 두께는 20~30 $\mu$ m 두께로 제작하였다.

니켈도금액은 왓트욕을 사용하였으며, 전해조건은 Table 4와 같다.

**Table 3 Electrolytic Conditions of Cu Plating**

| Composition                           | Condition                    |
|---------------------------------------|------------------------------|
| CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O | 220 [g/ℓ]                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | 60[g/ℓ]                      |
| Cl <sup>-</sup>                       | 60 mg/ℓ                      |
| Brightener                            | Ultra A, B, Mu (Atotech co.) |
| Bath temp.                            | 29℃                          |
| Plating time                          | 45min                        |

**Table 4 Electrolytic conditions of Ni plating**

| Class.  | Composition                           | Condition         |
|---------|---------------------------------------|-------------------|
| SBr- Ni | NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 272 [g/ℓ]         |
|         | NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 41 [g/ℓ]          |
|         | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>        | 47 [g/ℓ]          |
|         | pH                                    | 4.1               |
|         | Bath temp.                            | 52℃               |
|         | Plating time                          | 15min             |
|         | Addition reagent                      | CF-Mu (EBARA co.) |
|         | Thickness                             | 8μm               |

| Class. | Composition                           | Condition                  |
|--------|---------------------------------------|----------------------------|
| Br-Ni  | NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 310 [g/ℓ]                  |
|        | NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 54 [g/ℓ]                   |
|        | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>        | 48 [g/ℓ]                   |
|        | pH                                    | 4.0                        |
|        | Bath temp.                            | 52℃                        |
|        | Plating time                          | 15min                      |
|        | Addition reagent                      | CF-1,#81-S,#83 (EBARA co.) |
|        | Thickness                             | 8μm                        |

| Class. | Composition                           | Condition                 |
|--------|---------------------------------------|---------------------------|
| Mp-Ni  | NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 280 [g/ℓ]                 |
|        | NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O | 59 [g/ℓ]                  |
|        | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>        | 47 [g/ℓ]                  |
|        | pH                                    | 4.7                       |
|        | Bath temp.                            | 56℃                       |
|        | Plating time                          | 2min                      |
|        | Addition reagent                      | DN-311,DN-333 (EBARA co.) |
|        | Thickness                             | 2μm                       |

### 3.2.2 3가 크롬도금의 전해조건

본 실험에 사용된 3가 크롬도금 약품은 A( Atotech사), Co(Coventya사), W(WINSTAR사), C(Canning사), M(MacDermid사)에서 구입하여 5종류의 도금액으로 구별하여 사용하였다. 구입된 3가 크롬도금 은 모두 수입제로서 염화욕계가 3개 회사(A, Co, W), 황산욕계가 2개 회사(C, M)로 이에 대한 성분은 각각 Table. 5와 같다.

**Table 5 Basic bath composition of trivalent Cr plating**

| Class. | Composition                                                                                                                                                                                                         |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A      | Cr <sup>3+</sup> : 22g/ℓ, Fe :150mg/ℓ<br>Ammonium Chloride[ NH <sub>4</sub> Cl], Ethanol, Formic acid [HCOOH]<br>Ammonium Formate [NH <sub>4</sub> HCO <sub>2</sub> ]                                               |
| Co     | Cr <sup>3+</sup> : 20g/ℓ, Fe :150mg/ℓ<br>Formic acid [HCOOH], Ammonium Chloride [NH <sub>4</sub> Cl]<br>Rochelle salt (KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O), SODIUM HYDROXIDE [NaOH] |
| W      | Cr <sup>3+</sup> : 22g/ℓ, Fe : 50mg/ℓ<br>Boric Acid[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ], PEG, Ammonium Formate[NH <sub>4</sub> HCO <sub>2</sub> ]                                                                      |
| C      | Cr <sup>3+</sup> : 10g/ℓ<br>Sodium Saccharine, Thiourea, Ethanol, Boric Acid[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]                                                                                                       |
| M      | Cr <sup>3+</sup> : 15g/ℓ<br>SODIUM HYDROXIDE [NaOH], SODIUM SACCHARIN<br>Malic acid [C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> ], Ethanol, Boric Acid[H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ]                           |

Table 6는 3가 크롬도금 약품 제조사에서 제시한 표준 공정조건이고 Table 7은 실험하기 위한 도금액 조성 후 용액의 물성과 실험조건이다. 이에대한 조성은 Table 5와 같다.

① 온도(Temperature)

염산욕은 32~34℃에서 도금하고, 황산욕은 55℃에서 도금하였다.

② 수소이온농도(pH)

1~3정도의 pH가 적정 범위라고 보고되고 있다. 그러나 100 $\mu$ m이상의 경질 크롬 도금층을 얻는데 있어서는 pH를 대략 1.5이하로, 관리하고 0.3까지 낮추어 작업하는 것도 보고되고 있다. pH를 낮추는 경우 양호한 전류효율을 얻기 위하여서는 수습에서 200A/dm<sup>2</sup>의 높은 전류밀도를 사용하여야 한다. 따라서 pH는 2.4~3.8 범위에서 도금하였다.

③ 도금조와 양극(Cell & Anode)

염화욕은 흑연(graphite)을 사용하고 황산욕은티타늄(Ti)에 이리듐(Ir) 코팅한 양극이 사용하였다.

④ 교반(Agitation)

일반적으로 공기교반 기계교반, Flow cell을 이용되나 본 실험에서는 하부에서 공기교반을 하였다.

⑤ 전류밀도(Current density)

pH 2.0 이상에서 0 ~ 50A/dm<sup>2</sup>에서 도금하였다.

**Table 6 Comparison of operation conditions of several Cr(III) plating solutions used in this study**

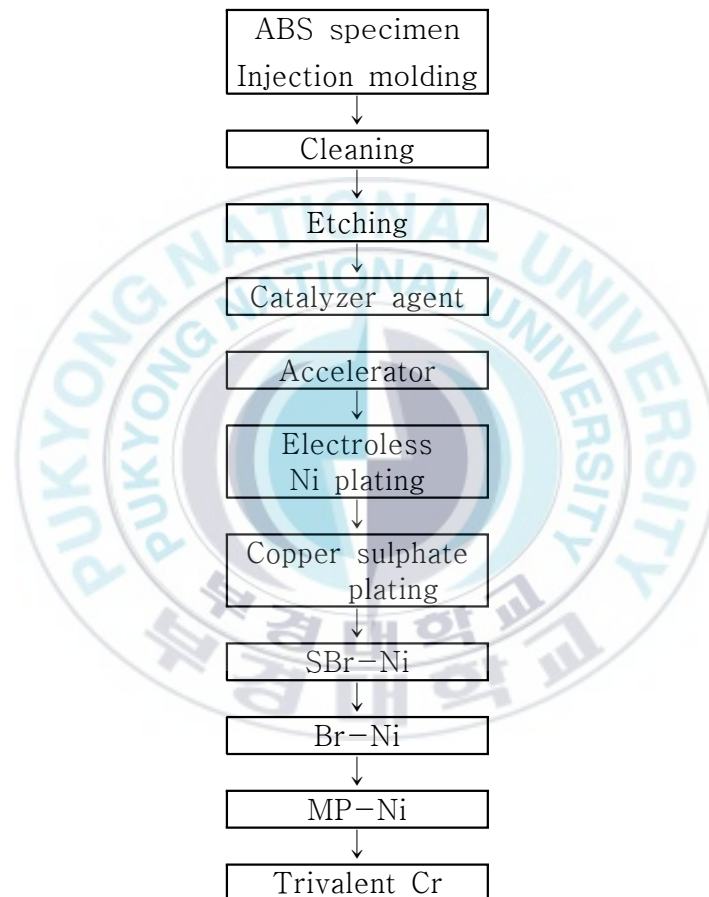
| Class. |                                     | Surface Tension (dyne/cm) | Be'                  | pH      | Bath Temp. (°C) | C.D. (A/dm <sup>2</sup> ) | Vol. (V) | Area ratio (+: -) |
|--------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------|---------|-----------------|---------------------------|----------|-------------------|
| A      | HCl Bath                            | -                         | 1.20~1.24            | 2.5~2.7 | 29~32           | 8.6~13.5                  | 6~12     | 1.5~2:1           |
| Co     |                                     | -                         | 24~28°Be (1.20~1.24) | 2.5~2.8 | 30~35           | 8.0~12.0                  | -        | 1.5~2:1           |
| W      |                                     | -                         | 1.20~1.24            | 2.4~2.8 | 27~38           | 8~11                      | -        | 1.5~2:1           |
| C      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Bath | 29~34                     | 22.1°Be (1.18)       | 3.4~3.8 | 50~60           | 4~6                       | Max. 12V | 1.5:1             |
| M      |                                     | 32~40                     |                      | 3.2~3.8 | 50~65           | 7~15                      | Max. 12V | 2:1               |

**Table 7 Properties and operation conditions of several Cr(III) plating solutions**

| Class. | Surface Tension (dyne/cm) | Be' | Conductance (ms) | pH   | Operation Temp. (°C) | Remark                                                 |
|--------|---------------------------|-----|------------------|------|----------------------|--------------------------------------------------------|
| A      | 37.3                      | 25  | 2.71             | 2.6  | 34                   | HCl Bath<br>+: graphite                                |
| Co     | 42.1                      | 24  | 2.64             | 2.6  | 34                   |                                                        |
| W      | 42.4                      | 20  | 2.64             | 2.74 | 32                   |                                                        |
| C      | 37.6                      | 33  | 2.66             | 3.45 | 55                   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Bath<br>+: Ir-coated Ti |
| M      | 30                        | 29  | 2.67             | 3.3  | 55                   |                                                        |

### 3.2.3 시편제작 및 전해과정

3가 크롬도금을 각 전류밀도별로 제작하기 위하여 할셀 도금조에서 전해 하였으며 Fig. 3과 같은 공정으로 하였다.



**Fig. 3 Procedure for trivalent Cr plating.**

## 4. 실험결과

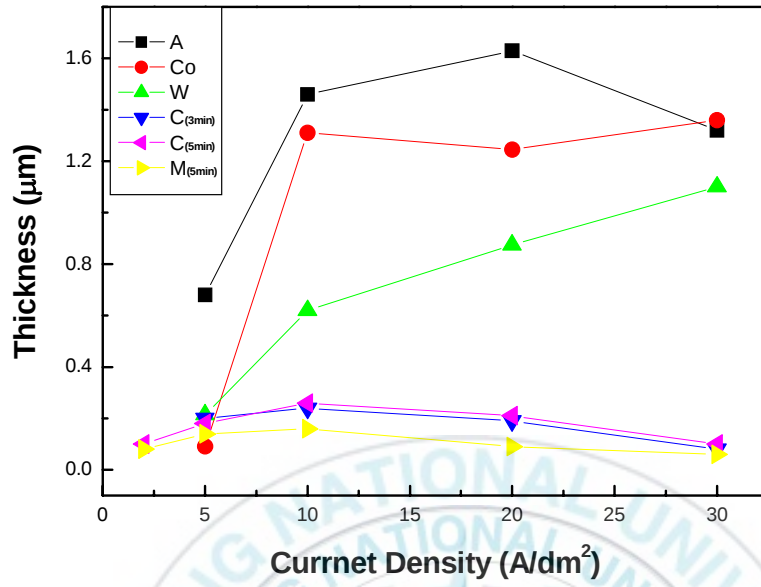
### 4.1 상용 3가 크롬도금 용액의 전착거동 비교

각 용액을 조제한 후, 5A의 전류로 할셀(Hull Cell) 시험을 통하여 도금하고 각 전류밀도에서 두께를 측정하여 도금두께 및 전류효율을 계산하였다. Fig.4 (a)는 전류밀도에 따른 도금두께 변화이고 Fig.4 (b)는 전류효율의 변화를 도시한 것이다. 두께(a)의 경우 염산욕은 3종류(A, Co, W) 모두 5 ~10A/dm<sup>2</sup>에서 전류밀도 증가에 따라 비례하여 도금 두께도 증가하고 10A/dm<sup>2</sup> 이후에는 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 황산욕(C, M)도 비슷한 경향을 나타냈다.

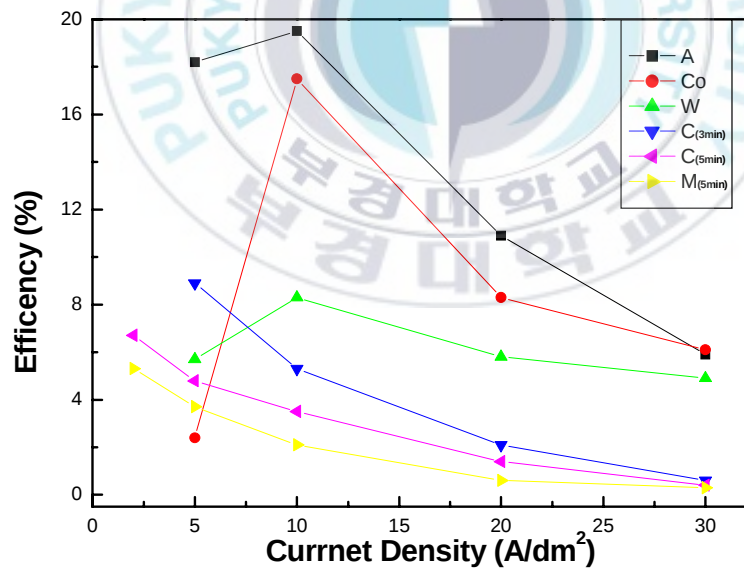
또한, 황산욕은 전 전류밀도 범위에서 크롬층의 두께가 0.2 $\mu$ m 이상 올라가지 않는 반면, 염산욕은 5A/dm<sup>2</sup> 이상에서는 0.2 ~ 0.6 $\mu$ m, 20A/dm<sup>2</sup>에서는 0.8~1.6 $\mu$ m로 황산욕 보다 훨씬 두꺼운 도금층이 형성 되었다. 도금 두께로는 A의 용액에서 가장 두꺼웠다. Fig.4 (b)의 전류효율을 보면 황산욕은 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉 5A/dm<sup>2</sup>에서 최대의 효율을 나타내고 있는데 그 효율은 C에서는 약 9%, M은 약 4%에 불과하였다. 이에 비하여 염산욕은 10A/dm<sup>2</sup>에서 가장 높은 효율을 나타내고 있으며 그 효율은 A의 경우 거의 20%에 이르고 Co의 경우도 17%에 이르며 염산욕 중에서 가장 효율이 낮은 W도 8%가 되었다. 이로써 황산욕 보다 염산욕이 도금속도나 효율 측면에서 유리하다는 것을 알 수 있었다. 황산욕이 염산욕에 비하여 도금속도가 떨어지는 이유는 아직 명확하게 밝혀지지 않는다고 있으나 용액의 pH 완충능력으로 해석하는 경우가 많다. 즉, 3가 크롬도금 전착반응이 일어나면 수소 발생반응이 동시에 발생하게

되어 전극 계면에 pH가 상승함으로써 안정된 Cr 착염의 형성이 방해되거나, 크롬의 산화물이나 수산화물이 생성되어 Cr의 석출이 방해된다<sup>11)</sup>. 이러한 관점에서 보면 염화욕은 pH 범위가 2.5~ 2.8 인데 비하여 황산욕에서는 3.2 ~ 3.4이기 때문에 동일 전류밀도에서 계면의 pH는 황산욕일 때 더 높아질 수 있으므로 Cr의 석출반응이 더 쉽게 방해받아 도금속도가 더 낮아진 것이다<sup>12)</sup>.





(a)



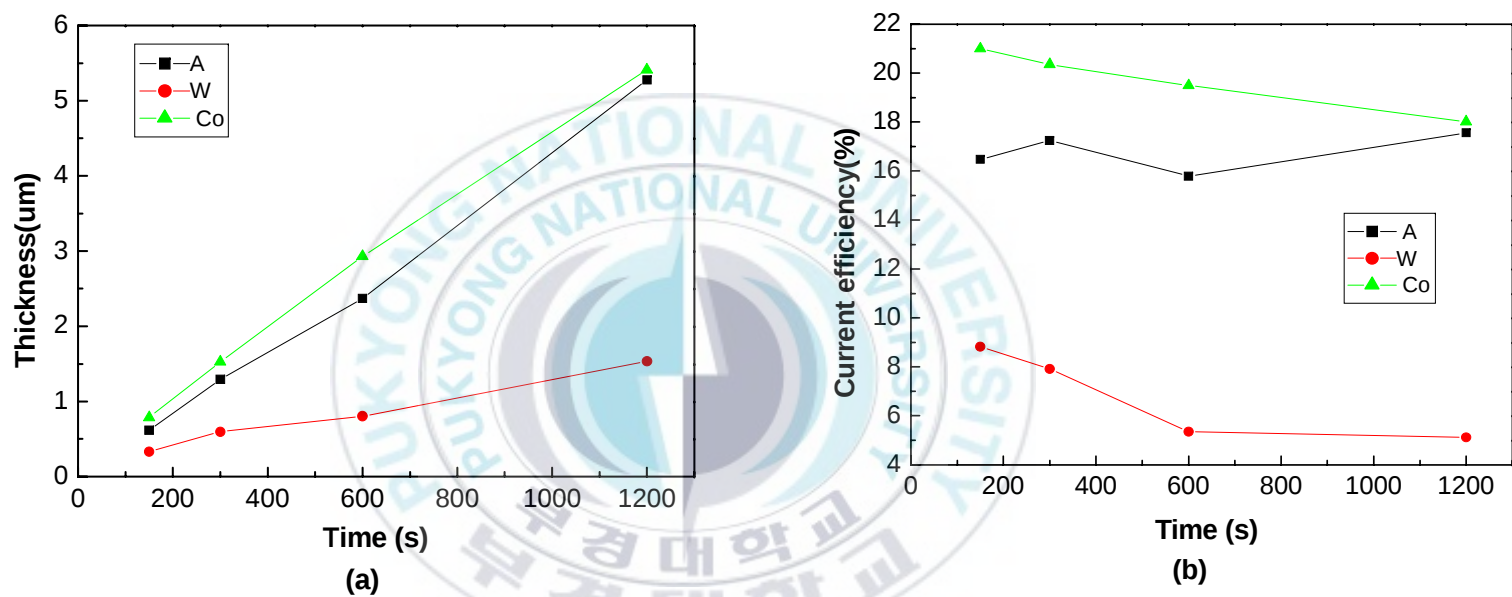
(b)

**Fig. 4 Variation of coating thickness and current efficiency with current density.**

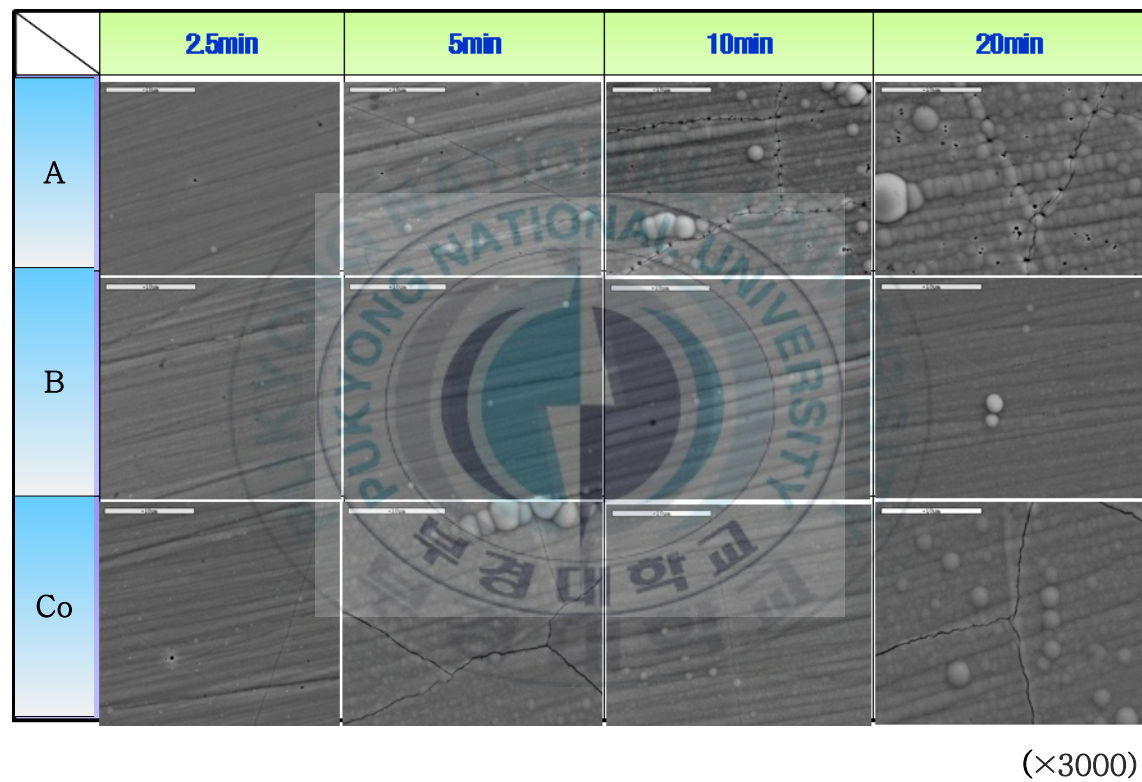
## 4.2 3가 크롬도금용액의 시간에 따른 전착거동 비교

일반적으로 3가 크롬도금은 도금이 두껍게 되기 힘들다고 알려져 있어 이를 확인하기 위하여 일정한 전류밀도에서 시간에 따른 도금두께의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 염산욕은  $10\text{A/dm}^2$ 에서 20분간, 황산욕은  $5\text{A/dm}^2$ 에서 10분간 도금을 20분간 수행하였다. (a)에서 보는 바와 같이 염산욕은 도금시간에 따라 거의 직선적으로 도금두께가 증가하는 거동을 보인다. A와 Co의 크롬도금은 약  $0.3\mu\text{m/min}$ 의 전착속도로 20분에  $5\mu\text{m}$  이상의 도금층이 형성이 되었고 W의 크롬도금은  $0.07\mu\text{m/min}$ 의 전착속도로 약  $1.5\mu\text{m}$ 의 도금층이 형성되었다. 도금시간이 경과함에 따라 도금 두께는 거의 직선적으로 증가하지만 전류효율을 측정해보면 (b)에 나타난 바와 같이 약간씩 감소하고 있음을 알 수 있었다. Co의 3가 크롬 도금용액은 도금 초기에 약 21%의 효율을 나타내다가 감소하여 20분 경과후에는 18%에 이르렀다. A의 경우에는 시간경과에 무관하게 16 ~ 18%의 효율을 거의 일정하게 유지되었다. W의 도금용액은 초기 약 9%의 효율이 10분 이후부터는 5% 정도로 감소하는 것이 관찰되었다. Fig.6은 염산욕에서 도금시간에 따라 형성된 도금층의 표면 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 처음 5분까지는 표면이 매끈하게 되지만 10분이 경과하면 부분적으로 거친면이 형성되는 것을 볼 수 있으며 A와 Co의 경우는 5분 이후에 크랙(crack)이 발견되었다. 그러나 W의 경우에는 크랙이 시험시편에서는 발견되지 않았지만 재현시험에서 A와 Co에 비해 미세하지만 크랙이 발견되었다. 그러므로 도금속도가 빠를수록 크랙 경향이 높은 것으로 생각 할 수 있다.

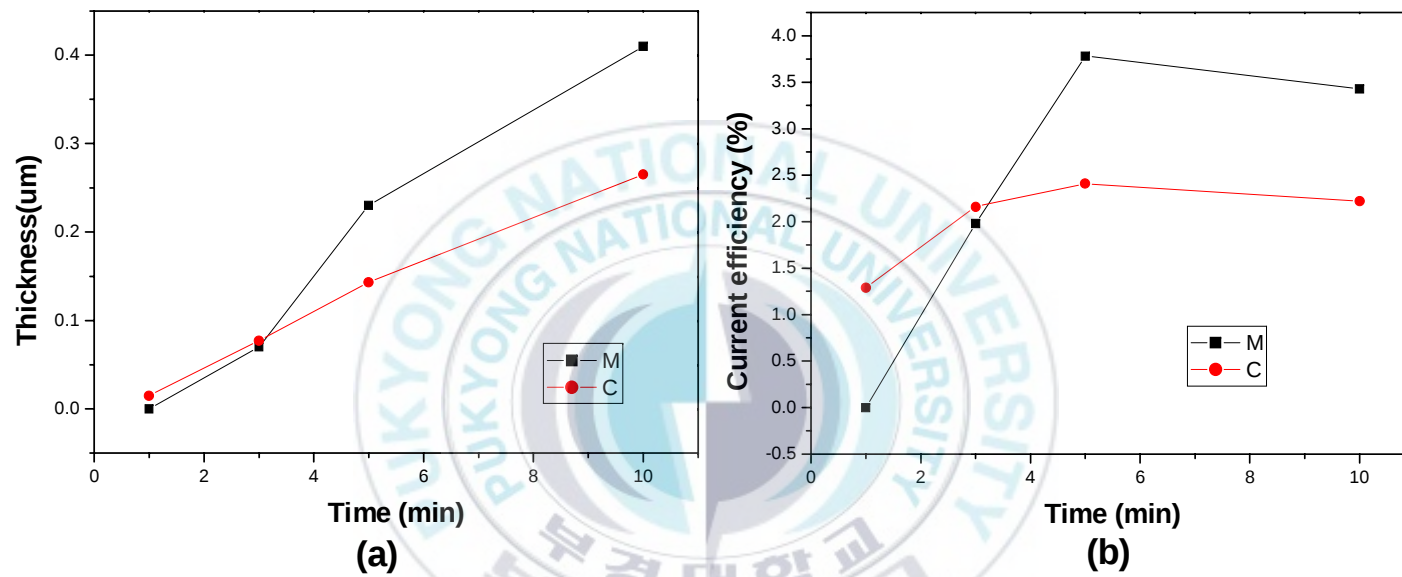
Fig.7는 황산욕에서 도금시간이 경과함에 따른 도금두께와 전류효율의 변화이다. 황산욕 도금용액인 C와 M의 제품의 특성은 거의 유사하다.



**Fig. 5** Variation of coating thickness and current efficiency of Cr(III) deposits with plating time (current density = 10 A/dm<sup>2</sup>).



**Fig. 6** Change of surface morphology of Cr(III) deposits  
with plating time (SEM).



**Fig. 7** Variation of coating thickness and current efficiency of Cr(III) deposits with plating time (current density = 5 A/dm<sup>2</sup>).

모두  $0.3\mu\text{m}/\text{min}$ 의 도금속도를 가지고 있으며 도금 두께가  $0.2 \sim 0.3\mu\text{m}$ 까지는 도금두께의 증가폭이 크나 그 이상에서는 도금 두께가 증가폭이 약간 감소하였다. 도금용액의 전류효율은 최초 5분 경과할 때 까지는 증가하지만 그 이후 일정해지지만 그 값이 약 2%로 매우 작기 때문에 더 이상 도금 두께의 증가가 관찰되지 않는 것으로 판단되었다.

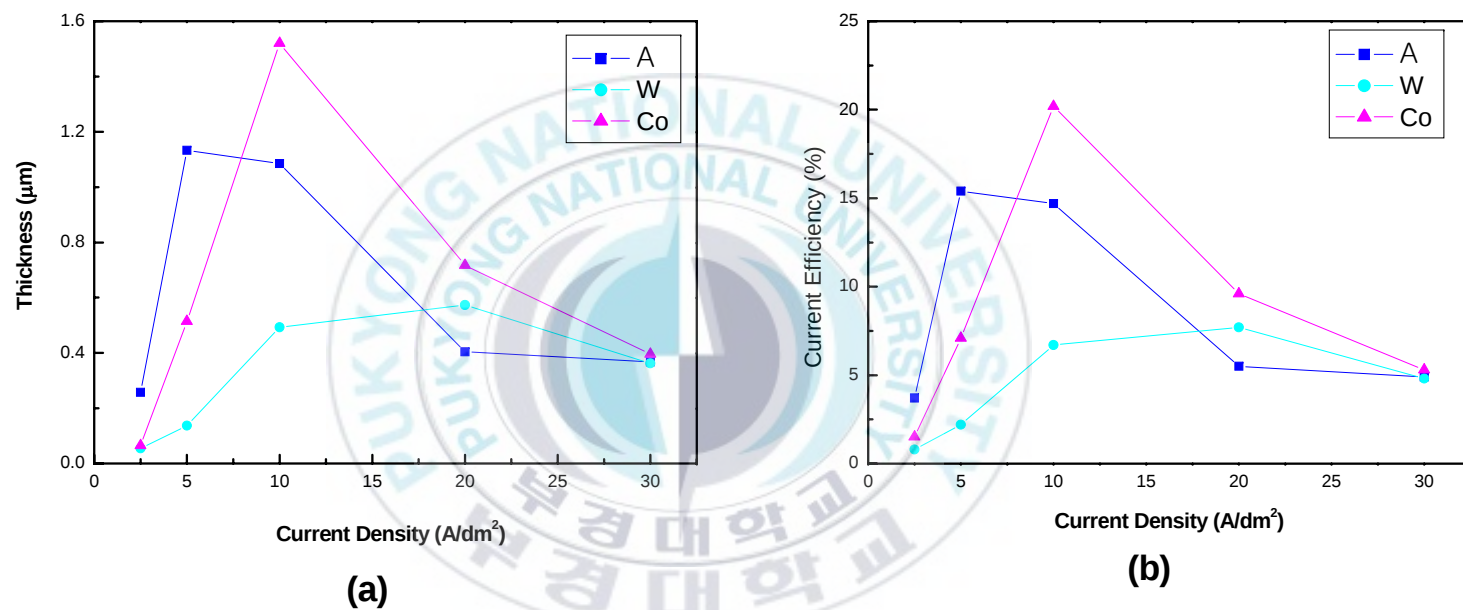


### 4.3 전류밀도에 따른 전착거동 비교

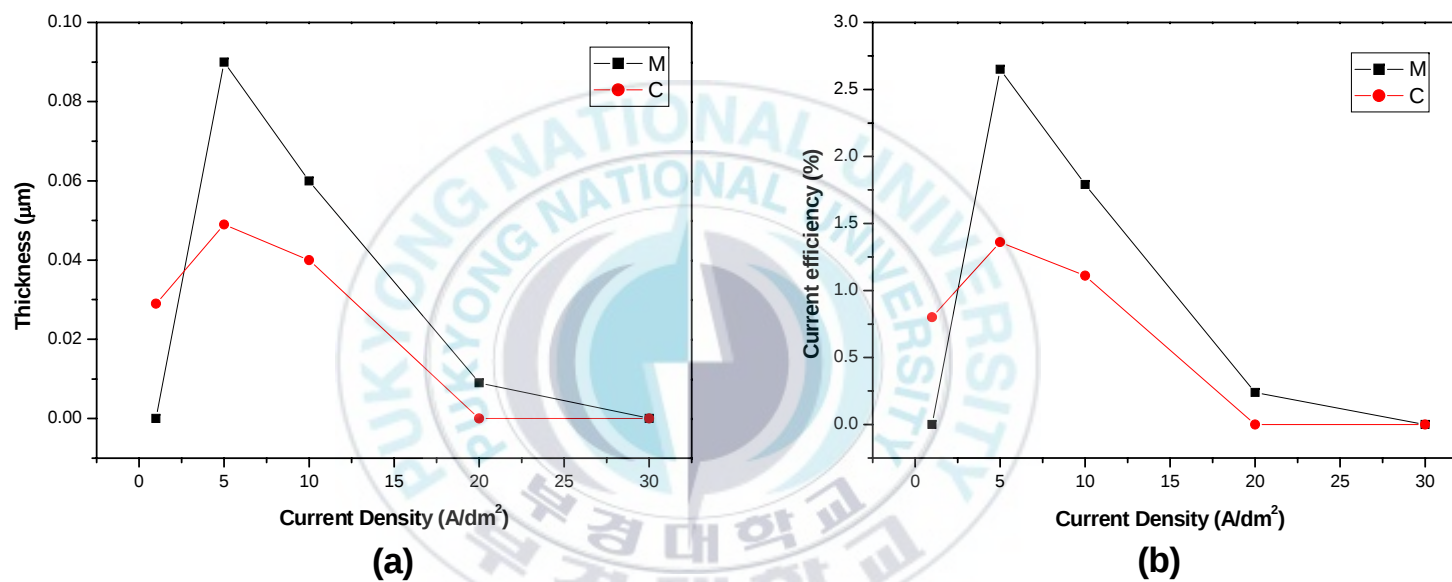
인가된 전류밀도에 따른 전착거동을 좀 더 자세히 알아보기 위하여 평판 시편에 각 전류밀도를 변화시키면서 도금을 하였다. 이때 공급한 전하량은 염산욕의 경우는 3,000쿨롱(coulomb), 황산욕은 900쿨롱(coulomb)으로 고정하였다.

Fig.8 (a)는 염산욕 A, W 및 Co에 대한 두께분포이다. 모두 동일한 전하량이지만 A는  $5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 약  $1.1\mu\text{m}$ , W는  $20\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 약  $0.6\mu\text{m}$ , Co는  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 에서  $1.5\mu\text{m}$ 의 최대 두께가 얻어졌다. 즉 각 용액의 종류마다 최대 전류효율이 나타나는 전류밀도가 있고 이때의 전류효율은 Fig.8 (b)에서와 같이 각각 A는 15%, W는 20%, Co는 7%이었다. 전류효율은 이 전류밀도는 5 ~  $20\text{A}/\text{dm}^2$ 범위에서는 사용이 가능하지만 범위를 벗어나면 전류효율은 급격히 감소하게 된다.

황산욕은 염산욕보다 전류효율이 매우 작았다. Fig.9에서, 전류효율은 M과 C 모두 3%를 넘지 못했고, 최대 전류효율은  $5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 얻어졌다. 두 용액의 도금거동은 매우 유사하였다. Fig.8과 9의 결과를 종합해보면, 염산욕은 약  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 최대 전류효율이 나타나고 전류효율은 15% 이상이고, 황산욕은 약  $5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 2.5%의 최대효율을 나타내었다. 일반적으로 알려진바 대로, 도금 속도 측면에서 염산욕이 황산욕에 비하여 더 낫은 것으로 판단이 되며, 황산욕을 현장에 적용하기 위해서는 효율을 좀 더 향상시키거나 두께를 상승 할 수 있는 방안은 좀 더 연구할 필요가 있다고 생각된다.



**Fig. 8** Variation of coating thickness and current efficiency with current density in chloride based Cr(III) plating solution (electric charge = 3,000C).



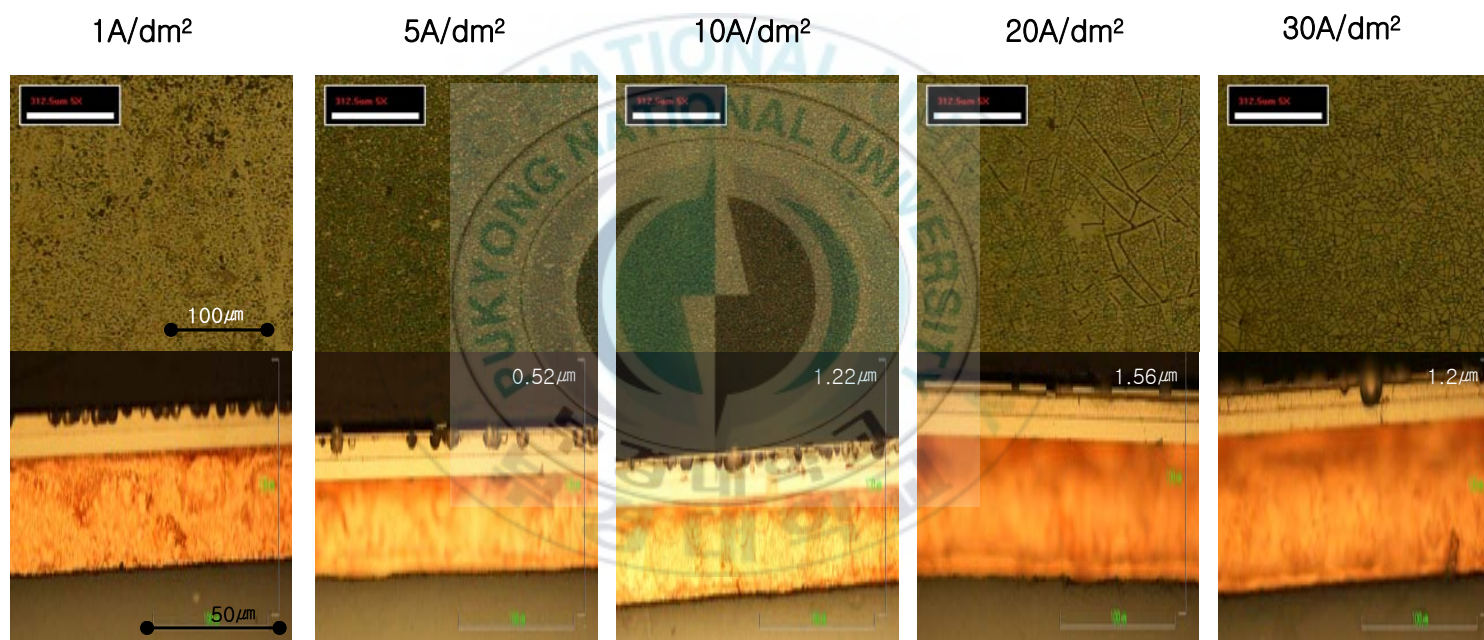
**Fig. 9** Variation of coating thickness and current efficiency with current density in sulfate based Cr(III) plating solution (electric charge = 900C).

#### 4.4 상용 3가 크롬도금 특성 비교 및 용액선정

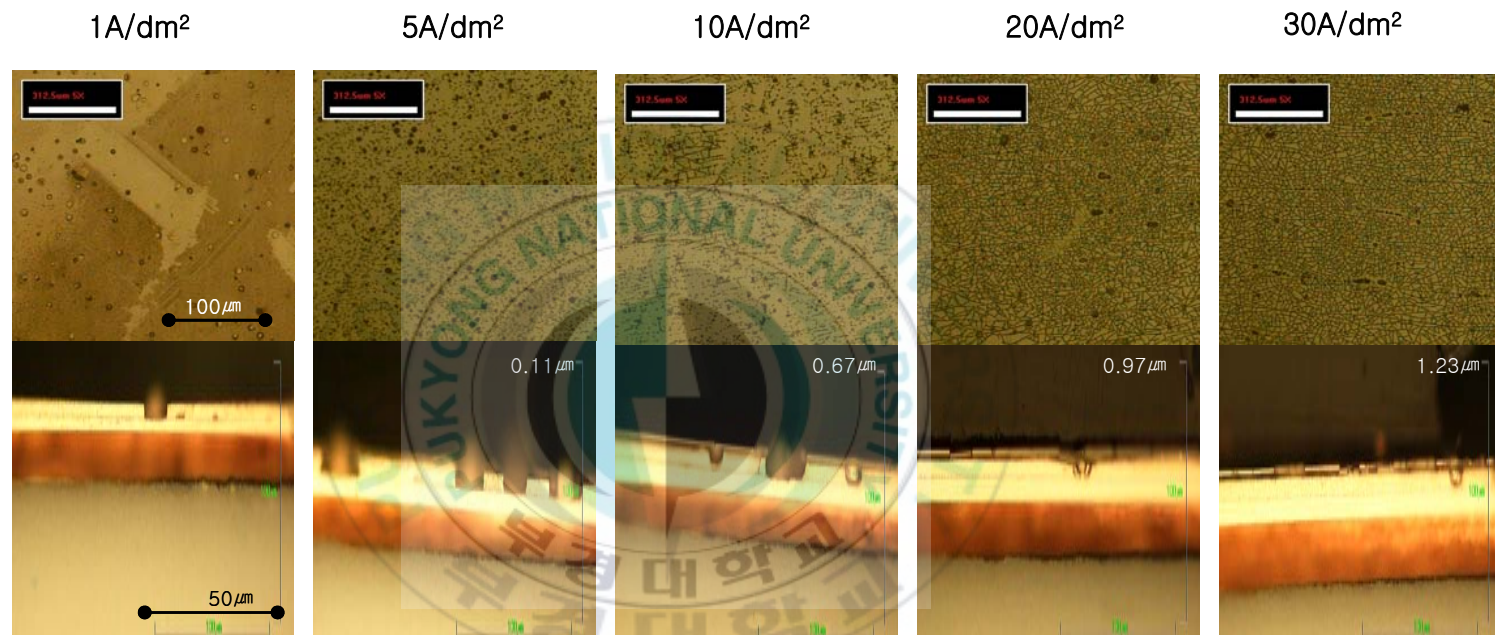
3가 크롬도금에 있어서 가장 문제가 되는 점은 내식성이다. 6가 크롬도금에 비하여 내식성이 많이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 3가 크롬도금을 자동차 라디에이터 그릴에 적용여부는 내식성에 달려있다고 해도 과언이 아니다. 본 연구에서는 Hull Cell 시험을 통해 얻어진 각종 3가 크롬도금층에 대하여 CASS 시험을 40시간 수행한 뒤, 표면의 부식공 발생 현상과 분포를 관찰하여 내식성 평가를 하였다. 도금 절차는 기존의 6가 크롬도금 시스템인 마이크로포로우스(Microporous)크롬 시스템을 그대로 사용하였다. Hull cell 시험은 5A로 5분간 수행하였다. Fig.10, 11, 12는 염산욕에서 얻은 3가 도금층의 CASS 40시간 시험 결과이다. 염산욕에서 CASS 시험 후 표면은 매우 많은 부식공(miropore)과 균열이 관찰되었는데 이 숫자는 헤라일수 없을 정도로 대단히 많아서 지금까지 알려진 6가 크롬도금층의 부식공의 수보다 아주 많다. 또한 도금두께가 두꺼워질수록  $5A/dm^2$ 에서는 거의 도금층이 더 이상 형성되지 않았기 때문에 표면은 부식공의 형태보다는 미세균열(microcrack)형태로 변화한 것을 알 수 있다. 부식공이 매우 많은 이유는 염산욕에서 도금 반응의 촉매로 사용된 철이온이 크롬 도금층의 표면에 혼입되어있기 때문인 것으로 예상이 된다. 또한 크랙의 발생은 염산욕의 특징이라기 보다는 도금두께의 증가에 따른 내부응력 축적이 주 원인인 것으로 판단된다. Fig.13, 14은 황산욕에서 얻은 3가 크롬도금층의 CASS 시험 후 표면이다.  $1A/dm^2$ 에서는 도금이 거의 되지 않아 부식이 심하게 발생하였지만  $5A/dm^2$ 이상의 전류밀도에서는 부식공이 마이크로포러스도금 시스템의 형태로 발생하였고 부식공의 크기도  $30\mu m$  보다 큰 것은 거의 관찰되지 않았다.

Fig.10 ~ Fig.14에서 염산욕과 황산욕에서 얻은 3가 크롬도금층의 내식성을 비교해본 결과를 종합하면, 염산욕은 도금층의 두께가 두껍게 형성됨에도 불구하고 많은 부식공과 크랙이 발생하였고, 이러한 표면 부식은 외관상 광택을 잃어 자동차외장용으로 사용하기에 부적합하였다. 이에 비하여 황산욕에서는 두께가 낮은데도 불구하고 표면에 크랙발생이 없어 기존의 6가 크롬도금층 동등한 수준의 마이크로포러스 시스템이 작용하여 좋은 내식성을 발휘하였다. 이상의 결과로부터, 3가 크롬도금욕의 자동차외장용도금 적용을 위해서는 황산욕이 염산욕보다 훨씬 유리한 것으로 판단되었다. Fig. 15는 크롬두께  $0.2\sim0.3\mu\text{m}$ 로 하고 CASS시험을 한 결과를 보여주고 있다. 이것은 6가 크롬도금에 대비하여 우수한 결과를 보여 준다고 생각된다. 황산욕으로 적정한 두께를 확보할 경우 기존 6가 크롬대비 고내식성장식크롬도금을 얻을 수 있다고 생각된다.

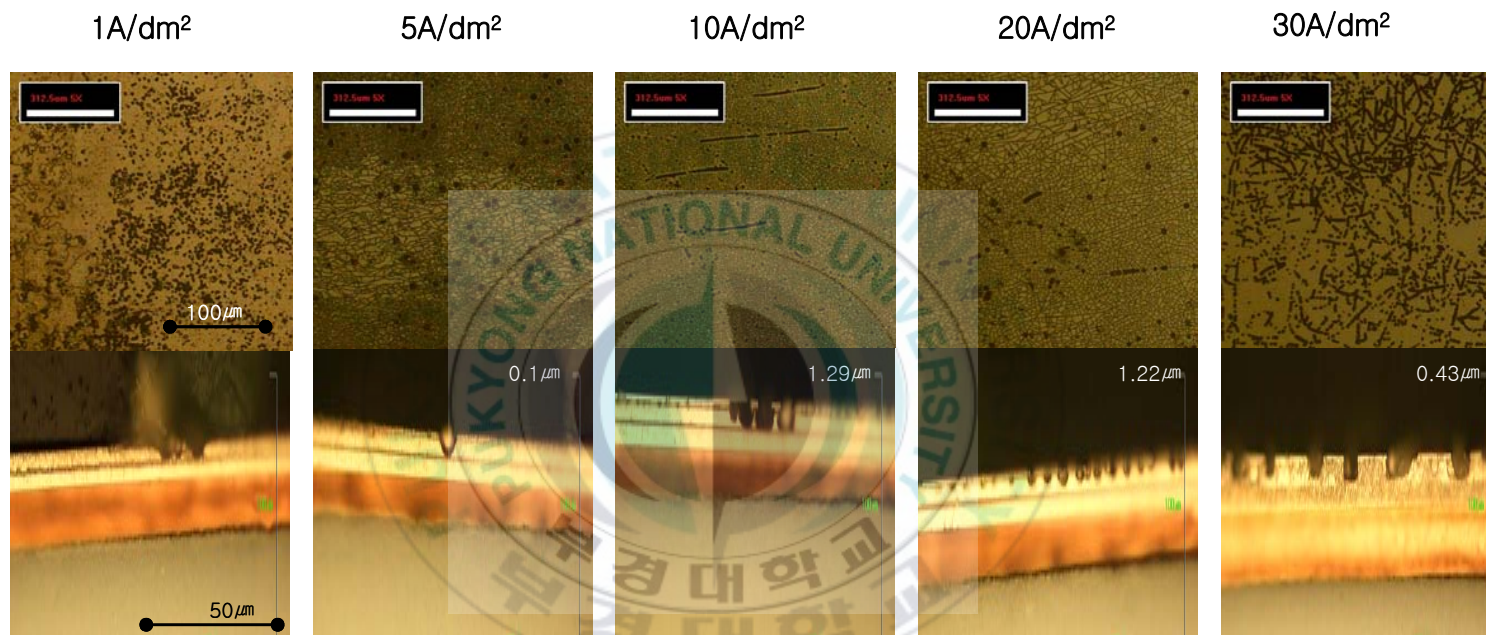
Fig. 16는 황산욕과 염산욕을 동일한 크롬두께( $0.35\sim0.39\mu\text{m}$ )으로 제작하고 CASS 40hr을 진행한 결과이다. 염산욕의 경우 표면에 부식크랙이 많이 발생하여 육안 식별시 뚜렷하게 광택을 잃어 장식기능을 손실한 반면 황산욕의 부식공의 크기가  $35\mu\text{m}$  이하로서 육안으로 식별이 되지 않았으며, 외관적으로 초기 광택 그대로 장식기능을 유지하여 우수한 결과를 보여주고 있다.



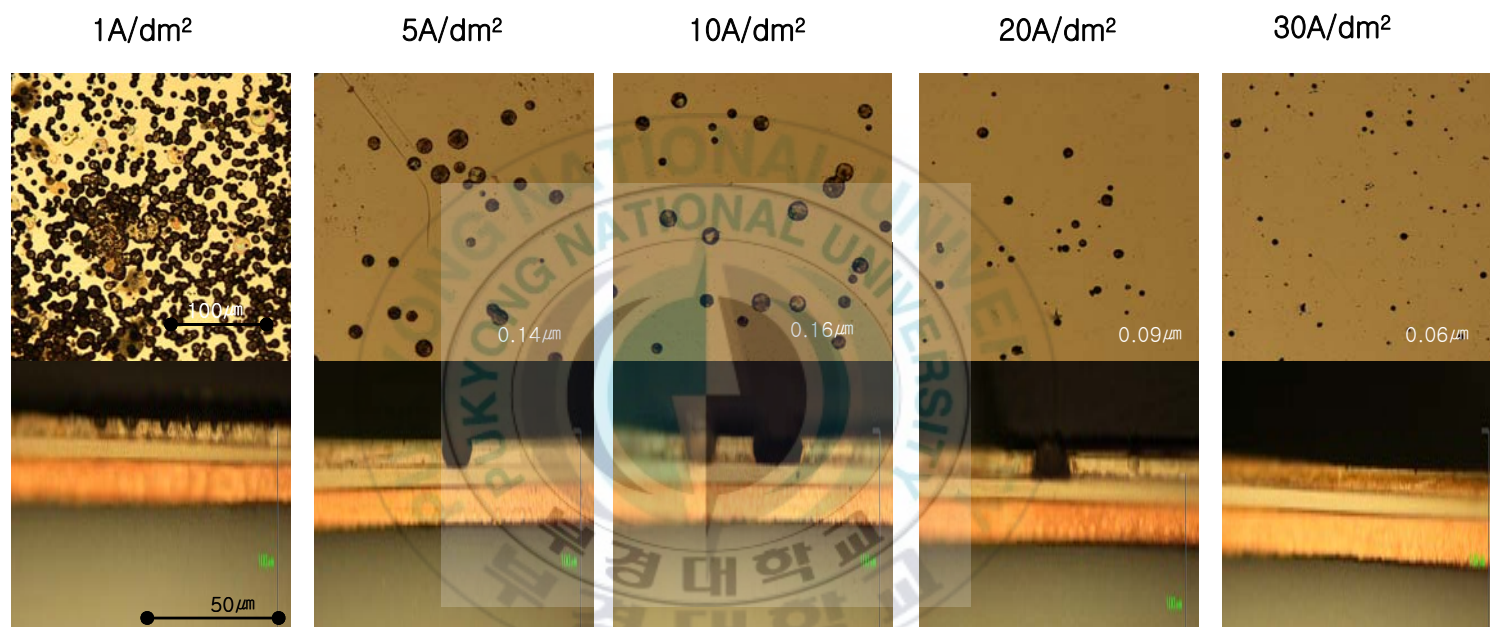
**Fig. 10 Surfaces and cross sections of chloride based Cr(III) deposits after CASS test for 40h(A).**



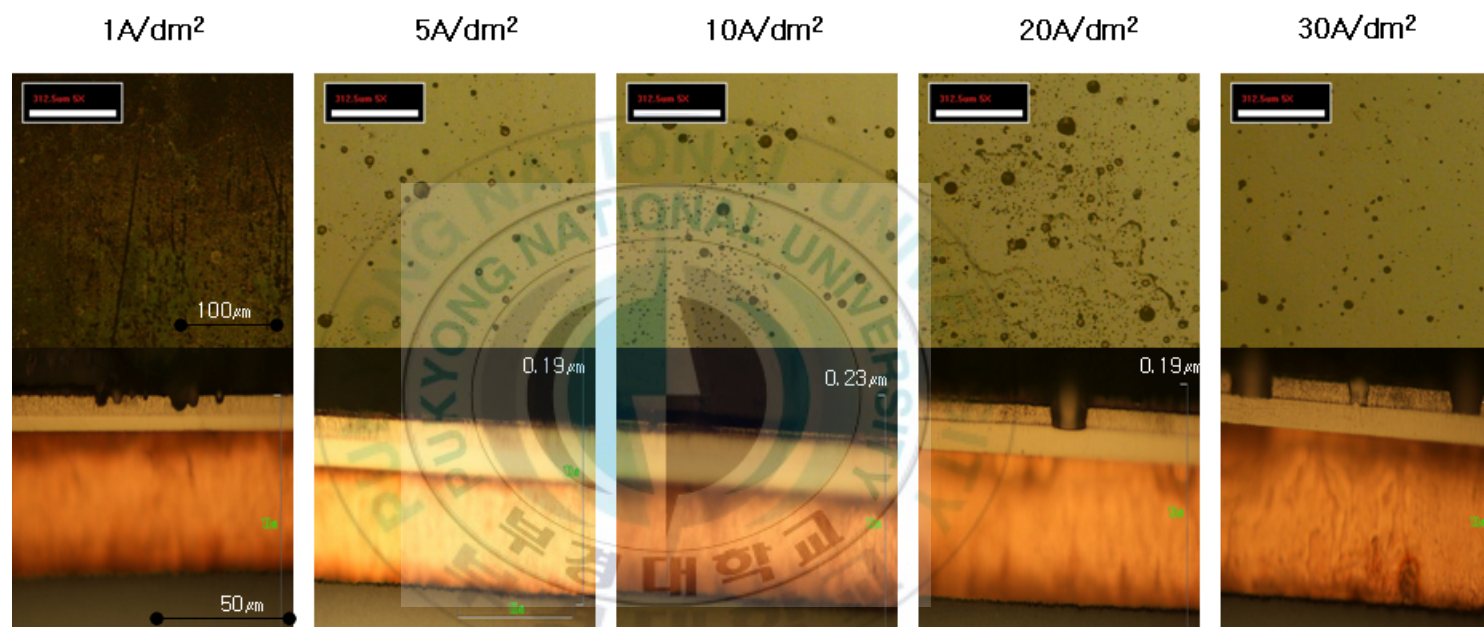
**Fig. 11 Surfaces and cross sections of chloride based Cr(III) deposits after CASS test for 40h(W).**



**Fig. 12 Surfaces and cross sections of chloride based Cr(III) deposits after CASS test for 40h(Co).**



**Fig. 13 Surfaces and cross sections of sulfate based Cr(III) deposits after CASS test for 40h(M).**



**Fig. 14** Surfaces and cross sections of sulfate based Cr(III) deposits after CASS test for 40h(C).



**Fig. 15** Surface morphology of Cr plating layer  
(Cr  $0.29\mu\text{m}$ , Ni  $13.8\mu\text{m}$ , Cu  $28.8\mu\text{m}$ ).

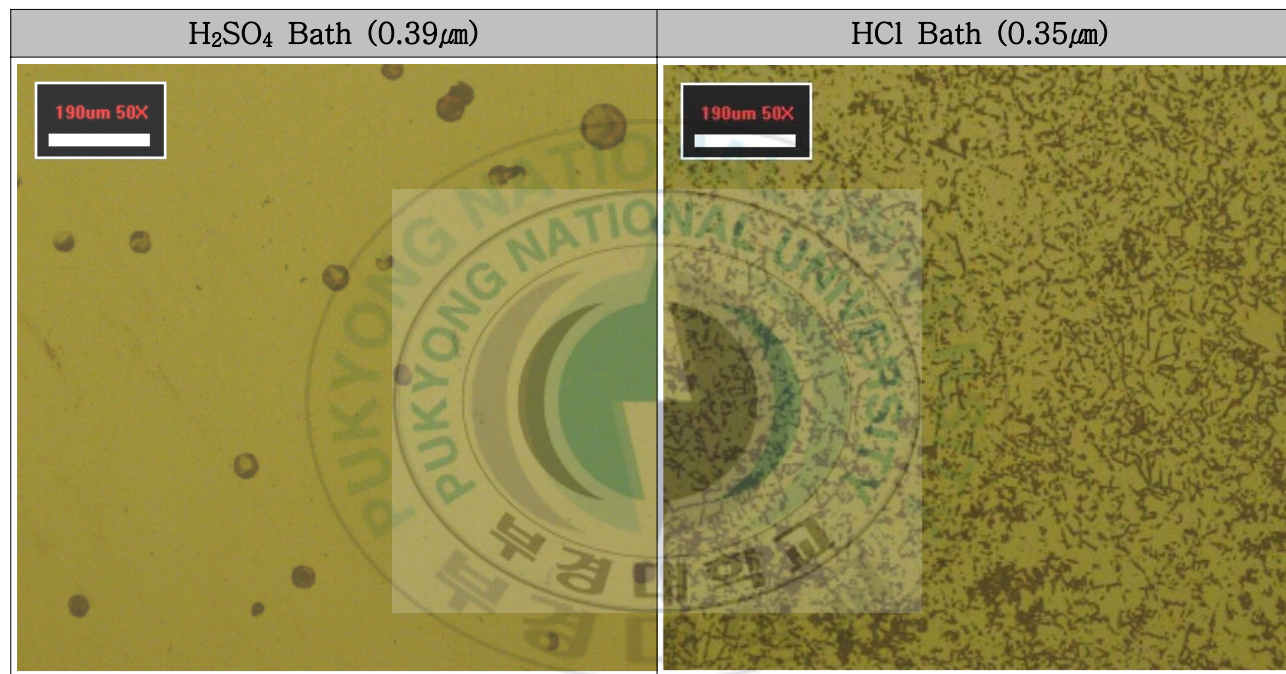


Fig. 16 Comparison of plating surfaces coated in sulfate bath and chloride bath.

## 5.결 론

상용 장식용 3가 크롬도금을 대상으로 자동차 라디에이터 그릴용 마이크로포러스 도금에 적용하기 적합한 도금용액을 선정하기 위한 실험결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 상용되고 있는 5종의 3가 크롬도금 용액의 전착특성을 파악결과, 염산욕은  $10\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 최대 도금속도와 효율을 나타내었으며, 도금속도는  $0.3\mu\text{m}/\text{min}$ , 효율은 15% 이상, 최대두께는  $5\mu\text{m}$  이었다.

2 황산욕은  $5\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 최대 도금속도와 효율을 나타내었고, 도금속도는  $0.03\mu\text{m}/\text{min}$ , 효율은 5% 이하, 최대두께는  $0.3\mu\text{m}$  이었다.

3. 3가 크롬도금층의 내식성은 황산욕이 염산욕보다 우수하였다. 황산욕에서는 전형적인 MP-Ni도금의 형태로 부식공이 형성되었으며 도금두께가 증가할수록 부식공의 크기는 감소하였다.

4. 염산욕에서는 무수히 많은 미세한 부식공이 표면 전체에 퍼져 외관상 광택을 잃고, MP-Ni의 형상을 나타내지 않았고, 도금두께가  $0.3\mu\text{m}$  이상이 되면 크랙이 발견되었다.

## 참 고 문 헌

- 1) Electro-Chrom-Gm.b.H (assignee of E. Leibreich). Geman Patent 448,526(1927);British Patent 237,288(1925); French Patent 601,059(1926);Swiss Patent 118,632 (1927)
- 2) C.G.Fink and C.H. Eldridge.U.S Patent 1, 942, 356(1934)
- 3) 4) J.H.Hong Seminar on international environment regulation of automobile industry 24 (2005. 6.29)
- 5) M.Takaya Plating & Surface Finishing, 90-92 (1987.6 )
- 6) N. V. Mandich, Plating & Surface Finishing 97, 108 (1997.6)
- 7) S. Duan et.al.,Plating & Surface Finishing, 82, 6 (84) 1995
- 8) K. Nishiharam R. Kurachi et.al., Plating & Surface Finishing, Vol30, No9 (457) 1979
- 9) A. Watson et al., IMF Annual technical conference, York, (UK) (1990)
- 10) G. E. Shahin, Clinton,N.J.. U.S Patent 5,294,326 . 5.15)
- 11) S. Duan, H. Li, X. Zhang, G. Sun, J. Dash, Plat. Surf. Fin. 82 (6) (1995) 84.  
M.B. Sharif, S. Ma, L.U. Chisholm, Trans. IMF 73 (1) (1995) 19.
- 12) S.K. Ibrahim, D.T. Gawne, A. Watson, Trans. IMF 76 (4) (1998) 156.  
Z.-M. Tu, Z.-L. Yang, J.-S.Zhang, N.-Z. An, W.-L. Li, Plat. Surf. Fin. 80 (11)