

황화물계 3가 크롬도금욕에서 크롬-탄소 및 크롬-탄소-인 합금도금의 전착과 결정화거동

김 만^{a*}, 김대영^a, 박상언^a, 권식철^a, 최 용^b

^a한국기계연구원 표면연구부, ^b선문대학교 신소재생명화학공학부

Electro-deposition and Crystallization Behaviors of Cr-C and Cr-C-P Alloy Deposits Prepared by Trivalent Chromium Sulfate Bath

M. Kim^{a*}, D. Y. Kim^a, S. U. Park^a, S. C. Kwon^a, Y. Choi^b

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

^bDivision of Advanced Materials and Bio-Chemical Engineering, Sunmoon University, 100 Kalsan-Ri, Tangjeoung-Myun, Asan, Chungnam 336-840, Korea

(Received 20 February 2004 ; accepted 31 March 2004)

Abstract

Chromium-carbon (Cr-C) and chromium-carbon-phosphorus (Cr-C-P) alloy deposits using trivalent chromium sulfate baths containing potassium formate were prepared to study their current efficiency, hardness change and phase transformations behavior with heat treatment, respectively. The current efficiencies of Cr-C and Cr-C-P alloy deposits increase with increasing current density in the range of 15-35 A/dm². Carbon content of Cr-C and phosphorous of Cr-C-P layers decreases with increasing current density, whereas, the carbon content of Cr-C-P layer is almost constant with the current density. Cr-C deposit shows crystallization at 400°C and has (Cr+Cr₂₃C₆) phases at 800°C. Cr-C-P deposit shows crystallization at 600°C and has (Cr+Cr₂₃C₆+Cr₃P) phases at 800°C. The hardness of Cr-C and Cr-C-P deposits after heating treatment for one hour increase up to Hv 1640 and Hv 1540 and decrease about Hv 820 and Hv 1270 with increasing annealing temperature in the range of 400~800°C, respectively. The hardness change with annealing is due to the order of occurring of chromium crystallization, precipitation hardening effect, softening and grain growth with temperature. Less decrease of hardness of Cr-C-P deposit after annealing above 700°C is related to continuous precipitation of Cr₂₃C₆ and Cr₃P phases which retard grain growth at the temperature.

Keywords : Chromium-carbon, Chromium-carbon-phosphorus, Amorphous, Trivalent chromium bath

1. 서 론

상용 6가 크롬도금은 제조공정중에 유해한 크롬 가스를 방출하기 때문에 환경친화성 3가 크롬도금의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 개발되어 있는 3가 크롬도금은 박막으로써 광택용에는 적합하지만 용액의 안정성문제 및 두꺼운 도금층의 형성이 어려움 등으로 인해 6가 경질크롬도금을 대체하기에는 많은 문제점이 있다. 3가 크롬도금액은

크게 황화물계와 염화물계로 분류되며 합금전착이 가능하며 T. Morikawa 등은 Oxalic acid-황산크롬 용액을 이용하여 크롬-탄소 도금층의 전착 방법을 연구하였으며 T. Nakade등은 Glycine-염화크롬 용액을 이용하여 크롬-탄소-인 도금의 전류효율과 피막특성을 연구하였으나 전류효율이 15%내외로 낮아서 상용화에 문제점이 있는 것으로 조사되었다^{1,2)}. 한편, 크롬-탄소 합금도금층은 열처리를 통하여 석출경화를 유도할 수 있어서 열처리에 따른 상변화 기구에 많은 연구가 진행되고 있으나 서로 상이한 결과를 보고하고 있다. 예로, Morikawa 등은 8.5 at%

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

탄소가 과포화된 크롬-탄소 합금층에서 200~300°C의 열처리 온도에서 입방정 형태의 크롬의 결정화를 관찰하였으며 700°C 이상에서는 준안정상인 탄화크롬(Cr₇C₃)을 관찰하였다¹⁾. M. Takaya 등은 7.4~18.6 at%범위의 탄소가 과포화된 크롬-탄소 합금도금층에 대하여 400°C에서 열처리한 후에 크롬의 결정화를 관찰하였으며 500°C이상의 열처리에서 크롬과 탄화크롬(Cr+Cr₂₃C₆)의 혼합상을 관찰하였다³⁾. J. H. Swisher 등은 17 at% 탄소가 함유된 크롬-탄소 합금도금층은 600°C에서 탄화크롬(Cr₇C₃)과 결정화된 크롬을 관찰하였으며 900°C이상에서 안정한 탄화크롬(Cr₂₃C₆)이 생성된다고 보고하였다⁴⁾. 이와 같이 상이한 연구결과에도 불구하고 Cr-C계 합금 도금은 결정화나 석출 경화를 유도하여 크롬층의 경도를 향상시킬 수 있다는 점은 일치하고 있다. 하지만 조사된 3가 크롬도금의 전류효율이 약 15% 이하로 낮아서 상용화에 문제점이 있으며 3가 황화크롬용액에서의 결정화 연구에 대한 자료는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 높은 전류효율을 가지는 potassium formate 용액을 포함한 3가 황화크롬 용액을 사용하여 크롬-탄소와 크롬-탄소-인의 합금도금층을 제조하고 전착거동과 결정화현상을 비교함으로써 3가 크롬도금의 특성을 개선하기 위한 기반자료를 확보하는데 있다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 황화물계 3가 크롬도금액의 조성을 표 1에 나타내었다. 크롬-탄소 도금 용액은 140 g/l-Cr₂(SO₄)₃, 1 M-HCOOK, 1 M-KCl, 1 M-NH₄Cl, 0.65 M-H₃BO₃, 10 g/l-NH₄Br과 미량의 첨가제로 구성되었다. 크롬-탄소-인의 합금도금 용액은 크롬-탄소 합금도금 용액에 인(P)을 공급하기 위하여 20 g/l-NaPH₂O₂를 첨가하였다. 도금조건은 40°C, pH=2.0±0.1, 20~35 A/dm²에서 수행되었다. 시편은 80 mm×20 mm 크기의 저탄소 강판과 고순도 구리

Table 1. Bath composition for Cr-C and Cr-C-P electro deposition

Cr-C bath	Cr-C-P bath
Chromium Sulfate 140 g/l	Chromium Sulfate 140 g/l
Potassium Formate 84 g/l	Potassium Formate 84 g/l
Potassium Chloride 75 g/l	Sodium Phosphinate 20 g/l
Ammonium Chloride 54 g/l	Potassium Chloride 75 g/l
Boric acid 40 g/l	Ammonium Chloride 54 g/l
Ammonium Bromide 10 g/l	Boric acid 40 g/l
Additive 2 g/l	Ammonium Bromide 10 g/l
	Additive 2 g/l

박판을 사용하였으며 양극은 시편의 노출면적의 2배 크기의 흑연 판재를 사용하였다. 합금 원소의 석출 현상을 관찰하기 위하여 불활성 아르곤 분위기에서 400, 600, 800°C의 온도로 1시간 동안 진공 열처리 후 노냉하였다. 음극전류효율은 0.5시간 도금하여 얻어진 시편의 무게 변화를 이용하여 측정하였다. 도금층의 상분석은 X-선 회절기(Rigaku D-Max 4200)를 사용하였고 도금층의 성분은 에너지분산 성분분석기(Oxford-EDX 600)과 탄소-황 분석기(Rosemount-CSA5003)를 이용하여 측정하였다. 도금층의 미세조직은 주사전자현미경(Jeol-JEM 5200)과 금속현미경(Nikon-2400)을 사용하여 관찰하였고 도금층의 경도는 미소비커스경도계(Matsuzawa-MXT70)로 하중 50 g에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전류효율과 합금원소에 대한 전류밀도의 효과

그림 1은 황화물계 3가 크롬용액을 이용한 크롬-탄소 및 크롬-탄소-인 합금도금의 전류밀도에 따른 전류효율을 나타내었다. 크롬-탄소 합금도금에서는 전류밀도가 15 A/dm²에서 35 A/dm²로 증가함에 따라 전류효율도 6%에서 38%로 증가하였다. 그러나 크롬-탄소-인의 합금도금의 전류효율은 전류밀도가 20 A/dm²에서 35 A/dm²로 증가함에 따라서 9%에서 21%로 증가하였으나 증가량은 크롬-탄소 합금도금 보다 낮은 값을 나타내었다.

그림 2와 3은 전류밀도에 따른 크롬-탄소와 크롬-탄소-인 합금도금층의 탄소와 인함량을 나타내었다. 그림 2에 나타낸 것과 같이 3가 크롬용액을 이용하여 얻어진 크롬-탄소 도금층에서는 전류밀도가 20 A/dm²에서 35 A/dm²로 증가함에 따라서 탄소함

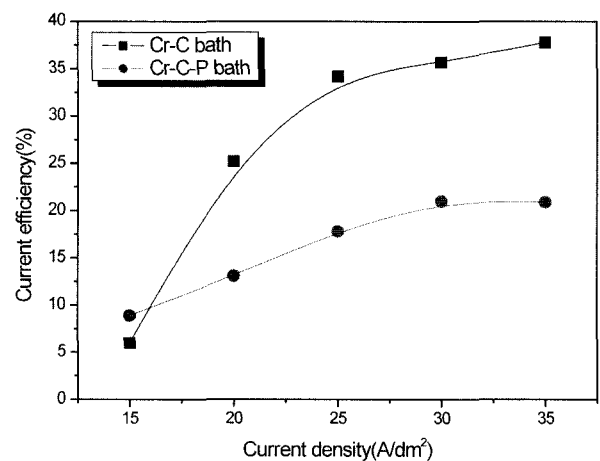


Fig. 1. Current efficiency of Cr-C and Cr-C-P deposits from trivalent bath.

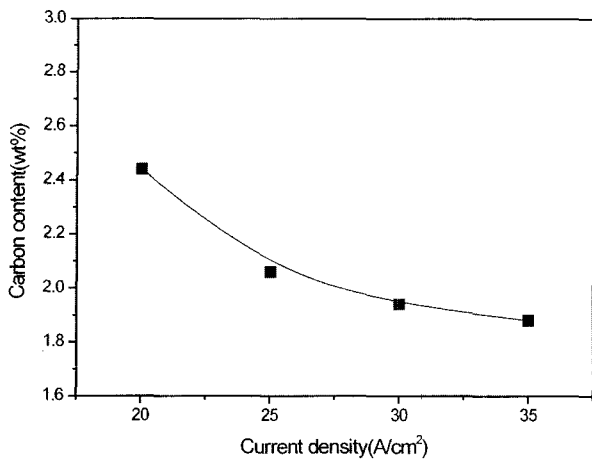


Fig. 2. Effect of current density on carbon content of Cr-C deposit.

량은 2.44 wt%에서 1.83 wt%로 감소하였다. 그러나 그림 3에 나타난 것과 같이 크롬-탄소-인의 합금도금에서는 전류밀도가 20 A/dm²에서 35 A/dm²로 증가하면 탄소의 함량은 약 1.1~1.4 wt%범위로서 유사하였으나 인함량은 7.1 wt%에서 4.7 wt% 감소하였다. 이는 크롬-탄소-인의 합금도금에서는 전류밀도가 변화하면 인(P)의 농도가 탄소(C)의 농도보다

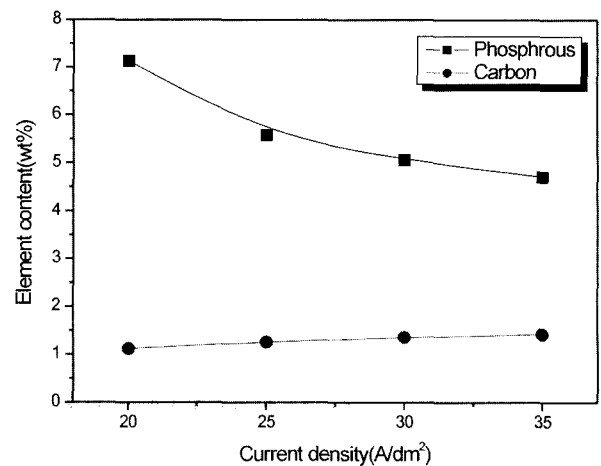


Fig. 3. Effect of current density on carbon and phosphorous content of Cr-C-P deposits.

우선적으로 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

3.2 도금층의 미세조직

그림 4는 30분간 도금한 크롬-탄소 합금층과 크롬-탄소-인 합금층의 표면조직을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 크롬-탄소 합금도금층은 미세입자들로 구성된

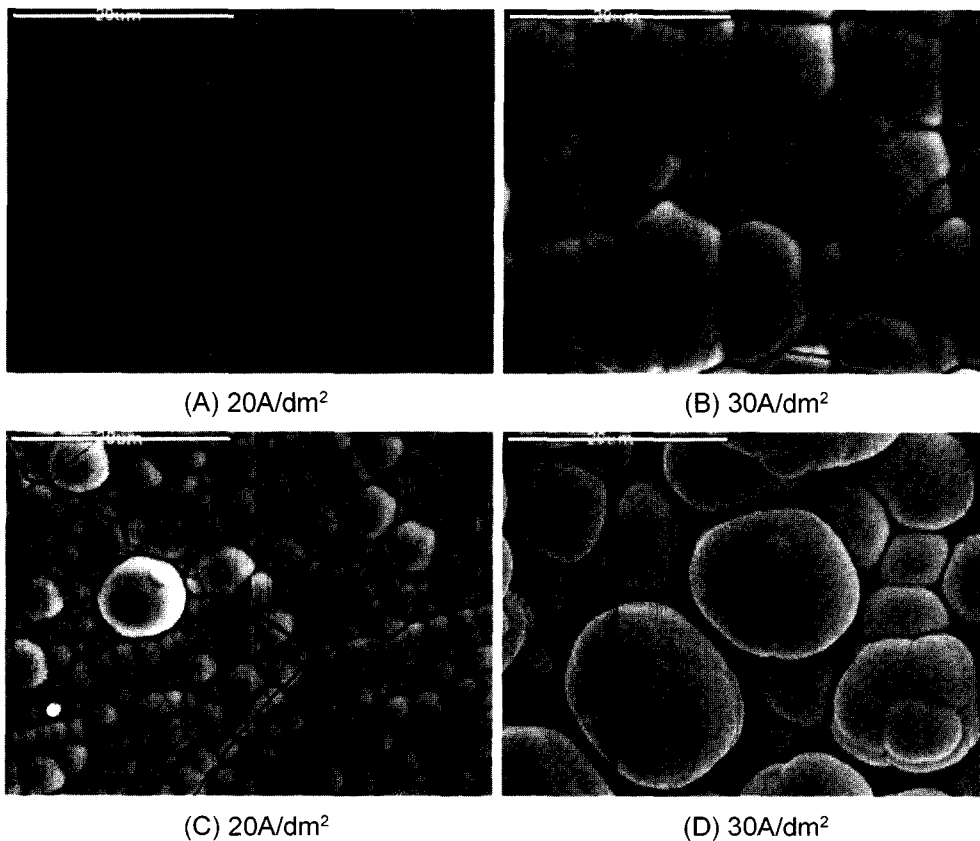


Fig. 4. Surface morphology of Cr-C and Cr-C-P deposits with current density; (A),(B) Cr-C deposits, (C),(D) Cr-C-P deposits.

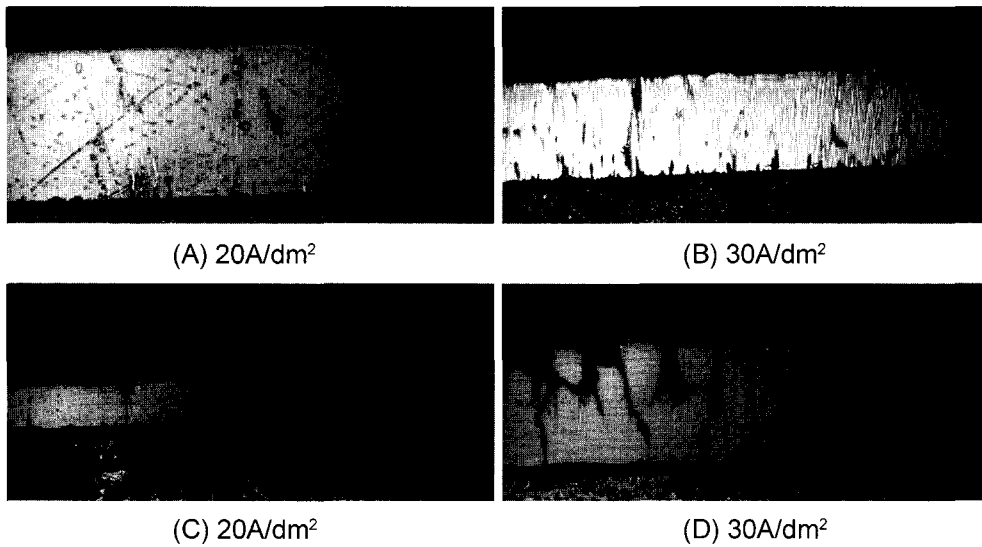


Fig. 5. Cross section image of Cr-C and Cr-C-P deposits with current density (A),(B) Cr-C deposits, (C),(D) Cr-C-P deposits.

구상조직을 갖고 있으며 구상조직의 경계를 따라 표면균열이 관찰되었다. 크롬-탄소-인의 합금도금층은 전체적으로 크롬-탄소 합금층과 유사한 구상조직을 나타내고 있지만 30 A/dm²의 전류밀도에서는 비교적 거친 표면조직이 관찰되었다.

그림 5는 합금도금층의 단면을 금속현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. 그림에 나타난 것과 같이 크롬-탄소 합금도금층과 크롬-탄소-인의 합금도금층의 단면조직의 형상은 전류밀도에 의존하였다. 크롬-탄소 합금도금층 및 20 A/dm²에서 준비된 크롬-탄소-인 합금도금층은 비교적 평탄하고 치밀한 형태의 단면조직을 가지고 있으나 30 A/dm²에서 준비된 크롬-탄소-인 합금도금층은 조대한 구상조직이 관찰되었다.

3.3 합금도금층의 상분석

그림 6은 황화물계 3가 크롬용액에서 제조된 크롬-탄소와 크롬-탄소-인 합금도금층의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 6에 나타난 것과 같이 크롬-탄소 및 크롬-탄소-인 합금도금층은 회절 Peak가 명확하지 않은 형상을 나타냄으로서 비정질이나 극미세 결정에서 나타나는 회절패턴을 나타내고 있다. 이와 같은 회절도형의 특징은 크롬도금층 내부에 과포화상태로 존재하는 탄소(C)와 인(P)에 기인한 것으로 판단된다. 일반적으로 공정계의 2원계 비정질합금상태도의 경우 공식되는 원소조성이 공정점(eutectic point) 근처의 일정값에 도달한 경우에 비정질 구조를 가지는 것으로 알려져 있다¹⁾. 크롬-탄소와 크롬-인의 2원계 평형상태도를 고려하

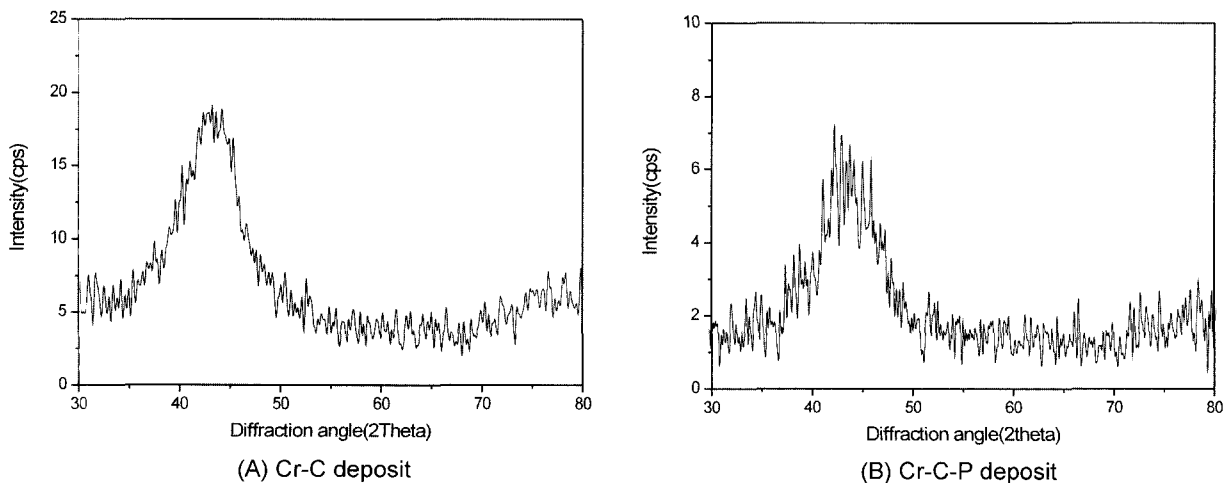


Fig. 6. XRD diffraction patterns of Cr-C and Cr-C-P deposits.

면 공정점은 각각 3.2 wt(13 at%)와 8.2 wt%(13 at%)이다. 본 실험에서 준비된 크롬-탄소층에는 탄소가 1.9 wt%(7.7 at%)가 포함되어 있으며 크롬-탄소-인 합금도금층에는 탄소와 인이 각각 약 1.3 wt%(5.4 at%)과 5.6 wt%(9.1 at%)를 포함하고 있다. 이것은 크롬의 용해도한계 이상이며 공정조성에 근접한 값이므로 그림 6과 같은 비정질 또는 극미세 결정 구조에서 나타나는 회절패턴이 관찰되었음을 알 수 있다. 이와 같이 과포화된 탄소와 인은 열처리에 의하여 쉽게 석출될 수 있으므로 본 연구에서는 크롬-탄소와 크롬-탄소-인 도금층을 열처리하여 석출거동과 크롬의 결정화거동을 조사하였다.

그림 7과 그림 8은 이들 합금도금층을 각각의 온도에서 1시간 열처리한 후 XRD를 이용하여 측정된 결과를 나타내었다. 크롬-탄소 합금도금층에서는 400°C~600°C 범위에서 열처리한 후에는 (110)면으로 선택적으로 배향된 크롬결정의 회절피크가 뚜

렷이 관찰되었고 800°C로 열처리한 후에는 크롬과 크롬탄화물(Cr+Cr₂₃C₆)의 혼합상이 관찰되었다. 따라서 크롬-탄소층은 열처리온도가 증가함에 따라 탄소와 과포화된 크롬으로부터 결정화된 크롬과 탄화크롬으로 분리됨을 알 수 있다. 또한, 크롬-탄소-인 합금도금층의 경우에도 그림 8에서와 같이 크롬-탄소합금과 유사한 상변화거동이 관찰되고 있으나 600°C의 열처리온도에서 비정질기지에서 일부 크롬의 결정화가 진행되는 것이 관찰되고 있으며 800°C로 열처리한 후에는 크롬, 탄화크롬과 인크롬(Cr+Cr₂₃C₆+Cr₃P)의 3가지 혼합상이 관찰되었다.

크롬-탄소 2원계 평형상태도에서 21 at%이내의 탄소에서는 크롬과 탄화크롬(Cr₂₃C₆)의 혼합상을 나타내며 준안정상인 탄화크롬(Cr₇C₃)과 안정상인 탄화크롬(Cr₂₃C₆)의 생성자유에너지(formation energy)가 각각 -132,000-44.1 · T(J/mol)와 -288,000-106 · T(J/mol)의 값을 갖는다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 수행한 열처리온도 구역에서는 안정상인 탄화크롬(Cr₂₃C₆)의 생성이 에너지적으로 유리하며 X-선 회절분석을 통한 결과를 고려할 때 크롬-탄소 합금 도금층의 열처리에 따른 상변화는 서론에서 제시된 크롬-탄소합금의 열처리 온도에 따른 상전이 거동 중 M. Takaya 등이 관찰한 결과와 유사한 기구를 따를 것으로 사료된다³⁾.

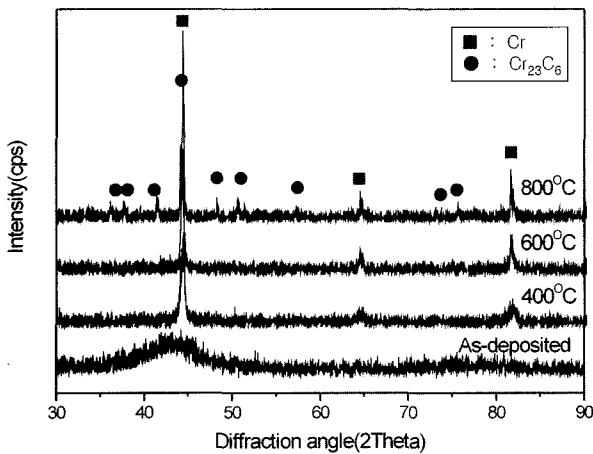


Fig. 7. XRD diffraction patterns of Cr-C deposits with annealing temperature.

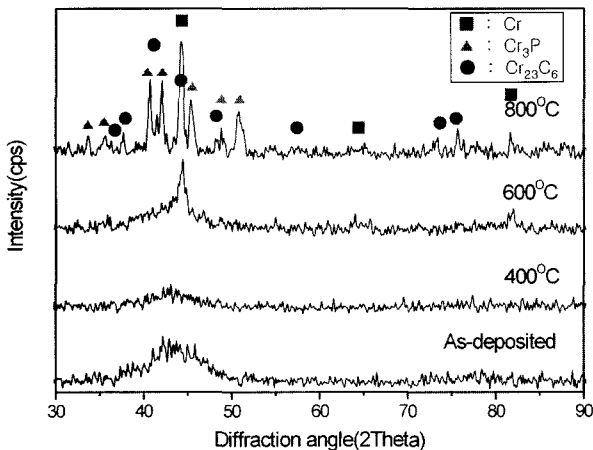


Fig. 8. XRD diffraction patterns of Cr-C-P deposits with annealing temperature.

3.4 합금도금층의 전류밀도와 열처리에 따른 경도변화

그림 9는 전류밀도에 따른 합금도금층의 경도변화를 나타내었다. 크롬-탄소 합금도금층의 경도는 전류밀도가 20 A/dm²에서 35 A/dm²로 증가함에 따라 평균값이 각각 Hv 780에서 Hv 630으로 감소하였으며, 동일한 전류밀도에 대하여 크롬-탄소-인 합금도금층의 경도는 전체적으로 크롬-탄소 합금도

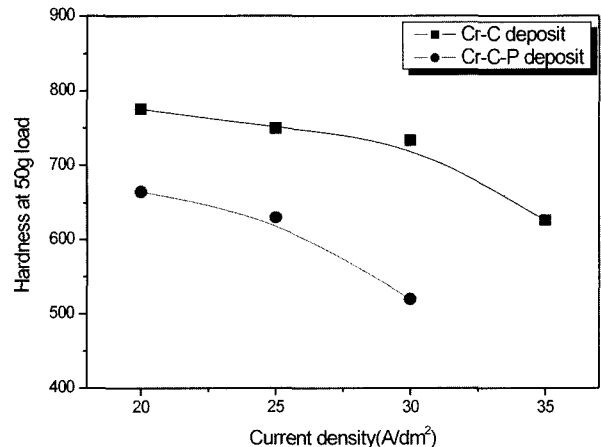


Fig. 9. Effect of current density on Hardness of Cr-C and Cr-C-P deposits.

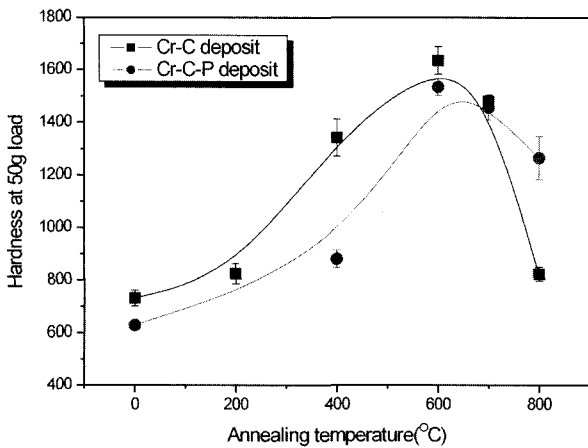


Fig. 10. Effect of annealing temperature on Hardness of Cr-C and Cr-C-P deposits.

금층에 비해 50~100 정도 낮은 경도값을 갖고 있다. 일반적으로 전류밀도가 증가하면 잔류응력의 증가로 경도가 증가한다고 보고되어 있다. 그러나 본 연구에서 관찰된 경도의 감소는 그림 5의 단면사진을 고려할 때 내부균열의 증가와 균열 발생에 의한 잔류응력의 이완과 관계있는 것으로 사료된다.

그림 10은 열처리에 따른 경도변화를 나타내었다. 크롬-탄소 합금도금층의 경도는 전착상태에서는 Hv 730이었으나 400에서 600°C의 범위에서 열처리온도가 증가하면 Hv 1340에서 Hv 1640으로 증가하였고 800°C로 열처리한 후에는 도금층의 경도가 Hv 820으로 감소하였다. 400°C 부근에서의 경도증가는 그림 7의 X-선 회절분석결과와 비교할 때 크롬의 비정질로부터 미세한 결정의 석출이 주된 경도 증가의 원인으로 사료되며 600°C 부근에서의 경도 상승은 명확하지는 않지만 미세 탄화크롬의 석출로 인한 석출 경화 현상에 기인한 것으로 사료된다. 한편 800°C이상에서 경도가 급격히 감소하는 원인은 탄화물(Cr₂₃C₆)의 석출로 인한 경화가 완료되었고 열처리온도의 증가에 의한 연화 및 결정립 성장이 진행되었기 때문으로 사료된다⁴⁾. 한편, 크롬-탄소-인합금 도금층의 경우에는 전착상태에서는 Hv 630이었으나 600°C에서 열처리한 후에는 경도가 Hv 1540으로 크게 증가하고 800°C의 열처리온도에서는 Hv 1270으로 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 600°C에서 열처리하면 경도가 크게 상승하는 현상은 크롬-탄소 합금도금층의 경우와 마찬가지로 크롬의 결정화와 관계있으며 크롬-탄소-인합금의 경우 700°C이상의 고온에서 보다 완만하게 경도가 감소하는 것은 고온에서의 Cr₂₃C₆ 및 Cr₃P상의 연속적 석출에 의한 석출경화 및 결정립성장의 억제에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

Potassium formate를 함유한 황화물계 3가크롬 도금 용액을 이용하여 얻어진 크롬-탄소 및 크롬-탄소-인 합금도금층의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 크롬-탄소 및 크롬-탄소-인 합금도금층의 전류 효율은 전류밀도가 15 A/dm²에서 35 A/dm²로 증가함에 따라 각각 9%에서 38%와 6%에서 21%로 증가하였다. 크롬-탄소 합금도금층 내의 탄소함량은 전류밀도의 증가에 따라 감소하였으며, 크롬-탄소-인 합금 도금층 내의 탄소함량은 전류밀도에 관계없이 거의 일정하였으나 인의 함량은 감소하였다.

2) 크롬-탄소 합금도금층은 초기 극미세결정을 갖는 비정질 구조였으나 400°C로 열처리하면 크롬의 결정화가 진행되고 800°C에서는 크롬과 탄화크롬(Cr+Cr₂₃C₆)의 혼합상을 형성하였다. 크롬-탄소-인 합금도금층은 초기에는 극미세결정을 갖는 비정질구조이나 600°C에서 열처리한 후에는 크롬의 결정화가 진행되고 800°C에서 열처리한 후에는 크롬-탄화크롬-인크롬(Cr+Cr₂₃C₆+Cr₃P)의 혼합상이 관찰되었다.

3) 크롬-탄소와 크롬-탄소-인의 합금도금층의 경도는 전류밀도가 20 A/dm²에서 35 A/dm²로 증가함에 따라서 내부균열의 증가와 균열발생에 의하여 평균경도값이 각각 Hv 780에서 Hv 630 및 Hv 660에서 Hv 520으로 감소하였다. 크롬-탄소 합금도금층의 경도는 400~600°C로 열처리하면 Hv 1340~1640으로 증가하다가 800°C로 열처리한 후에는 도금층의 경도가 Hv 820으로 감소하였다. 크롬-탄소-인 합금도금층의 경우에는 600°C에서 열처리한 후에는 경도가 Hv 1540으로 크게 증가하고 그 이상의 열처리온도에서는 Hv 1460~1270으로 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

4) 열처리에 따른 경도증가는 크롬의 결정화와 탄화크롬, 인 크롬의 석출경화와 관계있다. 크롬-탄소-인합금의 경우 700°C이상의 고온에서 보다 완만하게 경도가 감소하는 것은 고온에서의 Cr₂₃C₆ 및 Cr₃P상의 연속적 석출에 의한 석출경화 및 결정립성장의 억제에 기인한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. T. Morikawa *et al.*, 表面技術, 42 (1991) 100.
2. T. Nakade *et al.*, 表面技術, Vol. 49 (1998) 60.
3. M. Takaya *et al.*, Plat. & Surf. Fin. 74 (1987) 90.
4. J. H. Swisher *et al.*, Surface Modification Technologies VI, 1993.