

## Potassium formate, Glycine, Oxalic acid가 황화물계 3가 크롬도금층의 조성과 전류효율에 미치는 영향

김 만<sup>a\*</sup>, 김대영<sup>a</sup>, 박상언<sup>a</sup>, 권식철<sup>a</sup>, 최 용<sup>b</sup>

<sup>a</sup>한국기계연구원 표면연구부, <sup>b</sup>선문대학교 신소재생명화학공학부

### Effect of Potassium Formate, Glycine and Oxalic Acid in Sulfate Bath on Trivalent Chromium Deposition Composition and Current Efficiency

M. Kim<sup>a\*</sup>, D. Y. Kim<sup>a</sup>, S. U. Park<sup>a</sup>, S. C. Kwon<sup>a</sup>, Y. Choi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Surface Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials  
 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

<sup>b</sup>Division of Advanced Materials and Bio-Chemical Engineering, Sunmoon University,  
 100 Kalsan-Ri, Tangeoung-Myun, Asan, Chungnam 336-840, Korea

(Received 20 February 2004 ; accepted 7 April 2004)

#### Abstract

Effect of potassium formate, glycine and oxalic acid in a sulfate solution on the deposit composition and current efficiency of trivalent chromium plating was studied. The trivalent chromium layers prepared by solutions with potassium formate, glycine and oxalic acid contain a few carbon inside. The solutions containing potassium formate, glycine and oxalic acid are relatively stable with pH change. The solution with the potassium formate shows 6-30% current efficiency with current density, whereas, the solutions with oxalic acid and glycine show about 5% current efficiency, respectively. The improved current efficiency is related to enough supply of chromium ions to the electrode due to the increase of pH at the front of electrode.

*Keywords* : Trivalent chromium, Sulfate bath, Potassium formate, Glycine, Oxalic acid, Current efficiency

## 1. 서 론

장식 및 산업용 기계부품에 널리 사용중인 6가 크롬도금은 도금중에 인체에 유해한 크롬 증기가 발생하기 때문에 환경친화성 3가 크롬도금기술 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재까지 개발된 3가 크롬도금용액은 용액이 불안정하여 박막의 장식용 도금으로는 적용이 가능하지만 경질도금에 적용할 수 있는 수십  $\mu\text{m}$ 이상의 두께를 얻기가 어렵기 때문에 실용화에 어려움이 있다<sup>1,2)</sup>. 환경 친화성 3가 크롬도금이 유해한 6가 경질 크롬 도금을 대체하여 실용화하기 위하여서는 화학적으로 활성인 3가 크롬이온 착체(complex)의 형성, 3가 크롬이온

과 착체의 산화 방지, 도금용액의 pH상승 방지와 용액의 안정성 유지에 관한 연구가 필요하다. 일반적으로 3가 크롬도금용액의 안정성을 개선하기 위한 착화제로서 potassium formate, glycine과 oxalic acid가 제안되었으나 황화물계 3가 크롬욕에서 이들의 역할에 대해서는 체계적으로 연구되지 않은 실정이다<sup>3-5)</sup>. 따라서 본 연구에서는 potassium formate, glycine과 oxalic acid 농도에 따른 황화물 욕의 화학적거동과 전착거동을 조사하고 도금층의 조성을 분석함으로써 황화물계 3가크롬욕의 안정성을 개선하고 적절한 조성의 착화제를 선정하는데 있다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 3가 크롬도금액의 조성을

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

Table 1. Bath composition and electrolysis conditions

Bath composition		Electrolysis conditions	
Chemicals	Content		
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O	140 g/l	Temperature	30°C
Complexing agent	1 M	pH	2.0
KCl, NH <sub>4</sub> Cl	1 M respectively	Current density	5~30 A/dm <sup>2</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.65 M	Anode	Graphite
NH <sub>4</sub> Br	10 g/l	Cathode	Low carbon Steel
PEG	Properly	Agitation	Air bubbling

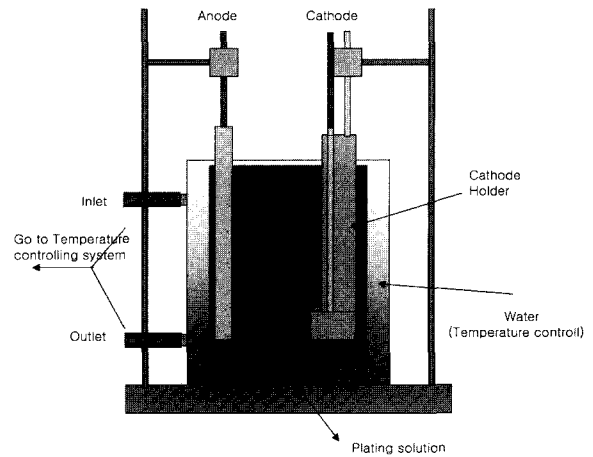


Fig. 1. Schematic diagram of electro plating cell.

표 1에 나타내었다. 도금액은 황산크롬(Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O), 전도보조제(KCl, NH<sub>4</sub>Cl), 완충제(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 산화방지제(NH<sub>4</sub>Br), 첨가제(additive)에 다양한 조성의 착화제(complexing agent)로 구성하였다. 착화제로는 potassium formate(HCOOK), glycine(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH), oxalic acid((HCOOH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)를 사용하였다. 시편은 저탄소강을 80 mm×20 mm로 절단하고 세척 후에 사용하였다. 양극은 시편 표면적의 2배 크기의 고밀도 탄소전극을 사용하였다. 도금 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서와 같이 도금조는 pyrex유리로 제작하여 온도 조절장치를 부착하였으며, 도금시험편은 테프론을 가공하여 제작

된 시편 고정기에 설치하여 도금하였다.

착화제 및 첨가제의 첨가에 따른 전기화학적 거동은 동전위분극기(potentiodynamic polarization tester, EG&G 400)로 관찰하였고 보조전극과 기준전극은 각각 고밀도 흑연과 포화칼로멜전극(SCE, saturated calomel electrode)을 사용하였다. pH 및 착화제 종류에 따른 크롬도금액의 안정성은 2N-NaOH 용액을 이용한 중화적정실험과 UV-Vis spectrum을 사용하여 pH에 따른 λ<sub>max</sub>를 측정하여 조사하였다. 전류 효율은 30분간 도금한 후에 중량변화를 이용하여

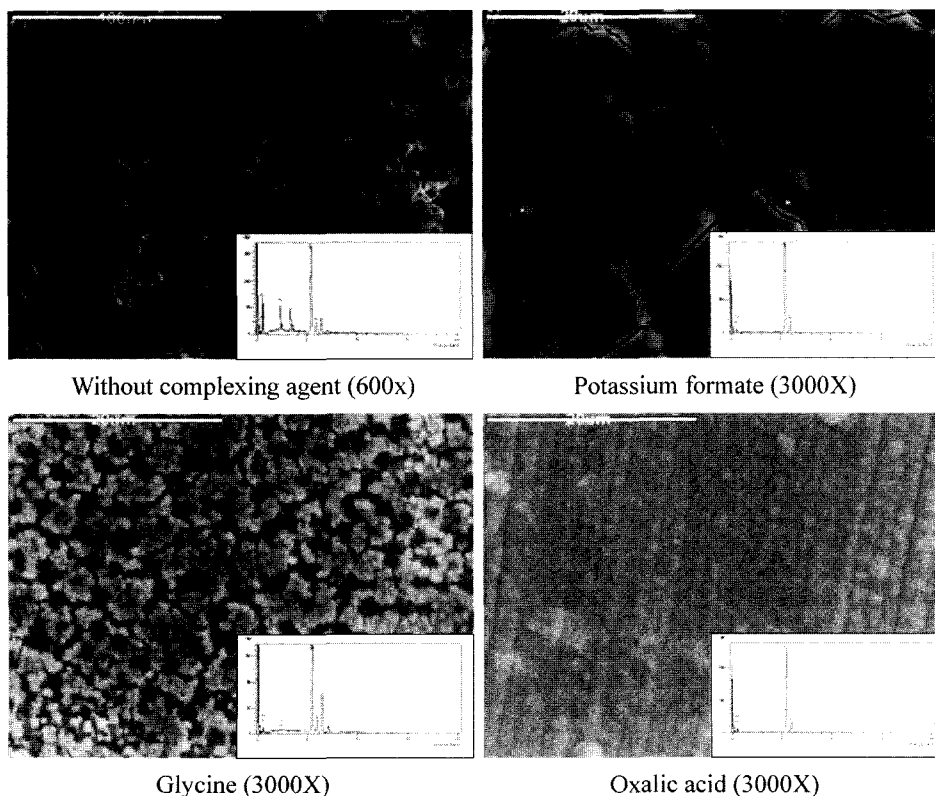


Fig. 2. Surface morphology change of deposits with complexing agent.

측정하였다. 도금층의 미세조직은 주사전자 현미경 (Jeol, Co., JEM 5200)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 도금층 조직 및 조성

그림 2는 potassium formate, glycine과 oxalic acid를 각각 1 M씩 첨가한 도금욕에서 얻어진 도금층의 표면사진과 EDS를 이용하여 관찰한 도금층의 성분을 나타내었다. potassium formate, glycine과 oxalic acid를 첨가하면 비교적 균일한 도금층을 얻을 수 있었다. EDS 분석으로 potassium formate, glycine과 oxalic acid가 함유된 도금액에서 도금한 3가 크롬도금층에는 크롬과 탄소가 포함되어 있으며 산소, 황 및 칼륨은 거의 관찰되지 않았으나, 이들 화합물이 첨가되지 않은 용액에서 도금한 크롬층에는 탄소외에도 다량의 산소, 황, 칼륨이 관찰되었다. 특히 Potassium formate를 함유한 용액에서 도금된 도금층에 대하여 탄소/황분석기(Rosemount. Co., CSA5003)를 사용하여 탄소량을 조사한 결과 약 1.8 wt%의 탄소가 함유되어 있음을 알 수 있었다.

크롬도금층 내부의 탄소는 carboxyl기가 음극면에서 원자상태의 탄소로 환원되어 크롬과 함께 공석된다. 6가 크롬도금욕에 유기화합물을 첨가하였을 때 탄소는 유기물의 de-electric constant와 dipole moment가 다른 화합물에 비하여 크기 때문에 음극으로 쉽게 이동되어 도금중에 크롬 도금층 내부에 공석되는 것으로 보고되어 있다<sup>6)</sup>. 한편 potassium formate, glycine 또는 oxalic acid가 포함되지 않은 용액에서 도금한 크롬도금층은 산소(O), 황(S)과 칼륨(K)이 관찰되기 때문에 크롬은 금속 상태가 아닌 (수)산화물 형태에서 환원되어 전착되는 것으로 사료된다.

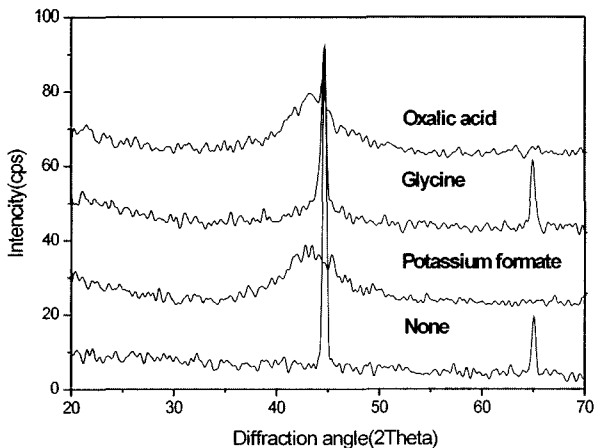


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of chromium deposits.

그림 3에는 도금층의 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. 여기서 44° 및 65° 부근에서 발견되는 회절 피크는 모상인 철의 회절피크이다. potassium formate, glycine과 oxalic acid를 함유한 용액에서 도금한 도금층은 비정질형태의 회절구조를 나타내고 있으며 이는 3가 크롬도금층 내에 다량의 탄소가 공석되어 나타나는 결과로 사료된다.

#### 3.2 Potassium formate첨가에 따른 3가크롬 전착 거동

그림 4는 potassium formate의 첨가에 따른 동전위 분극곡선의 변화를 나타내었다. 일반적으로 3가 크롬이온은  $Cr^{3+} \rightarrow Cr(0)$ 로 직접 환원되지는 않으며  $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+} \rightarrow Cr(0)$ 의 단계적인 환원을 거쳐 금속크롬으로 환원되는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 그림 4에서 보이는 바와 같이 potassium formate를 사용하지 않은 경우 크롬의 환원전류밀도는 -0.55 V 이상의 전위에서 증가하기 시작하여 -1.15 V까지 일정기울기로 증가하다가 -1.15 V~-1.3 V사이에서 일정하게 유지되었다. 또한 -1.3 V~-1.42 V까지 전류밀도는 다시 증가하여 정점에 이르고 -1.48 V까지 급격히 감소한 후 그 이상의 전위에서는 전류밀도가 일정기울기로 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 potassium formate를 첨가한 경우에는 -0.55 V에서 전류밀도가 증가하기 시작하여 -1.15~-1.3 V까지 일정한 영역을 나타낸 후 다시 급격히 증가하였으며 전류밀도가 감소하는 영역은 발견되지 않았다.

3가크롬이온의 단계적인 환원과 비교하면 potassium formate를 첨가한 경우 -0.55 V에서의 전류밀도의 증가는 Cr(III)/Cr(II)의 환원반응에 기인한 것으로 사료된다. 또한 Cr(III)이온의 Cr(II)이온으로의 환원은 -1.15 V이상에서 확산속도에 기인한 한계전류밀

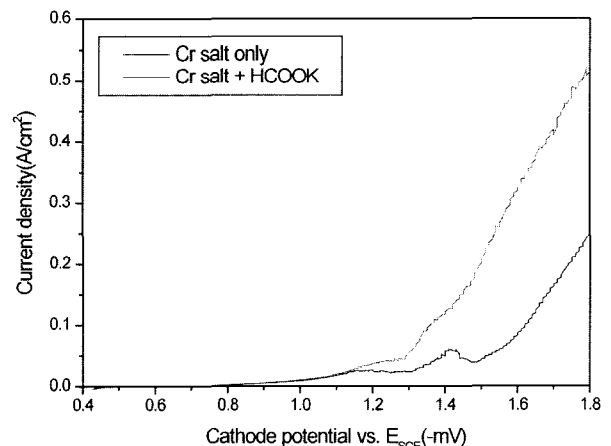


Fig. 4. Potentiodynamic curve of trivalent chromium deposition.

도를 나타내고 -1.3V의 전위에 이르러 Cr(II)/Cr(0)의 반응을 통하여 금속 크롬으로 환원되는 것으로 사료된다. 이 영역보다 비한 영역의 전위에서는 수소의 환원반응도 경쟁적으로 발생하기 때문에 크롬 전착의 전류효율이 낮게 되는 것으로 사료된다.

한편 potassium formate를 첨가하지 않은 경우의 전류밀도의 변화를 보면 -1.4 V~-1.5 V의 전위에서 전류밀도가 급격히 감소되는 영역이 관찰되는데 이는 음극계면에서의 반응에 참여하는 활성이온의 고갈로 인하여 크롬이온이 금속 상태로 환원되는 것이 억제되고 수소환원반응이 지배적으로 일어나는 것으로 판단된다. 이와 같이 황화물계 3가크롬액에서 관찰된 분극저동은 착화제가 첨가되지 않은 염화크롬액의 경우 전위가 음극방향으로 이동함에 따라 수소환원반응과  $Cr^{+3} + e^- \rightarrow Cr^{+2}$ 의 반응만이 지배적으로 일어나지만 formate와 acetate를 첨가하면 -1.0 V이상에서  $Cr^{+2} + 2e^- \rightarrow Cr$ 의 환원반응이 일어나 금속상의 크롬전착이 가능한 현상과 유사하다<sup>8)</sup>.

**3.3 pH 및 착화제의 종류에 따른 크롬이온의 화학적 거동**

3가 크롬도금의 전류효율은 20~30% 내외이므로 다량의 수소기체가 동반되어 생성되므로 전기도금으로 음극계면의 국부 pH가 용액의 pH보다 달리 급격히 상승된다<sup>1,2)</sup>. 이때 크롬과 착체의 결합이 약하거나 안정한 착이온을 형성하지 못한 경우에는 크롬이온의 완충작용( $pK_a \approx 4$ )으로 인하여 가수분해와 Olation반응이 진행되어 고분자 화합물이 형성되고 결과적으로 전착반응이 중지될 수 있다. 따라서 pH 및 착화제에 따른 크롬착체의 형태변화를 UV-Vis 흡수스펙트럼 측정 및 중화적정곡선의 측정으로 조사하였다.

본 연구에서는 용액의 pH를 2-5 범위로 조절하고 UV-Vis 흡수스펙트럼을 측정하였으며, 그 중 실제 도금 실험에 이용된 pH 2.0 및 pH 4.0으로 조정된 용액의 흡수 스펙트럼을 그림 5와 6에 나타내었다. 그림 5와 6에서와 같이 potassium formate, glycine과 oxalic acid를 첨가하지 않은 용액에서는 pH가 2.0에서는 586,426 nm에서  $\lambda_{max}$ (최대흡수파장)을 나타내는 반면에 pH가 4에서는  $\lambda_{max}$ 가 582,423 nm로 pH가 2인 경우에 비하여 저파장으로 이동하는 것이 관찰되었다. 이 현상은 S. K. Ibrahim 등이 염화크롬 용액에서 3가 크롬의 Olation화의 진행에 따른 각 크롬착체의  $\lambda_{max}$ 값을 측정하여 Olation과정에 따른 Cr(III)의 착체구조를 정의한 것과 일치하지 않았다<sup>9)</sup>. 따라서 본 연구에서 수행한 황화크롬 용액에서의 크롬이온의 구조는 크롬 수화물에  $SO_4^{2-}$

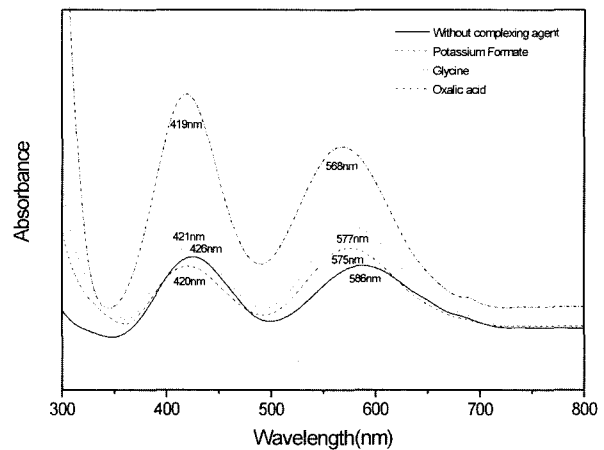


Fig. 5. UV-Visible absorption spectra Cr(III) solution with various complexing agent at pH 2.

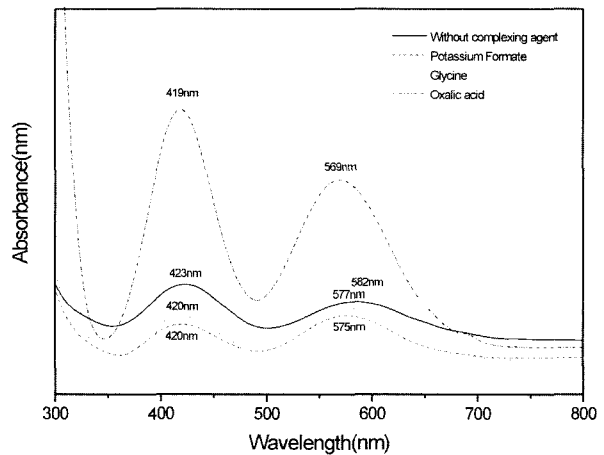


Fig. 6. UV-Visible absorption spectra Cr(III) solution with various complexing agent at pH 4.

가 배위된 형태로서  $CrSO_4^+$ 등과 같은 구조를 할 것으로 예측된다. 또한 pH증가에 따라  $\lambda_{max}$ 가 저파장으로 이동하는 것으로 부터 pH의 상승에 따라 크롬의 결합형태가 바뀌는 것으로서 pH가 2.0인 경우와 비교할 때 착체형태의 변화가 일어난 것으로 사료된다.

potassium formate, glycine과 oxalic acid를 첨가한 용액의 흡수 스펙트럼은 pH가 2에서 각각 420,575nm, 421, 577 nm와 419,568 nm에서  $\lambda_{max}$ 가 관찰되었다. 특히, oxalic acid를 함유한 용액은 이들 화합물을 첨가하지 않은 용액에 비하여 저파장으로 이동하는 것이 관찰되었다. pH가 4와 5인 경우에는 formate, glycine, oxalic acid가 첨가된 용액에서는  $\lambda_{max}$ 값이 pH 2로 조정된 용액과 변화가 없음을 관찰되었다. 크롬수용액의 경우 크롬화합물은 Olation과정에 따라  $Cr[(H_2O)_6]^{+3}$ ,  $Cr[(H_2O)_5OH]^{+2}$ ,  $[Cr(\mu(bridged)-OH)_2Cr]^{+4}$ 등의 형태로 변이하나 carboxyl기 등의 배위자를 가진 착화제를 첨가시 공유된 물

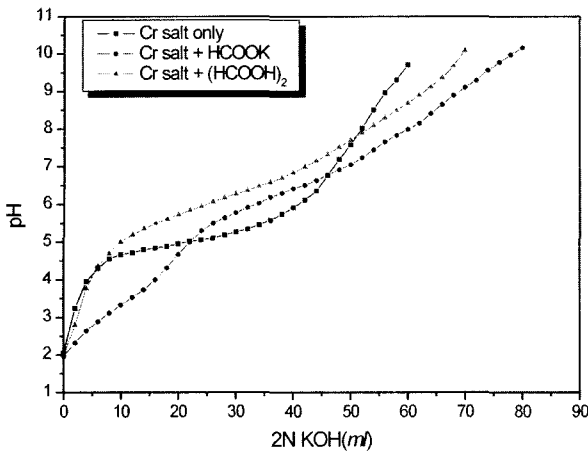


Fig. 7. pH titration curve of trivalent plating solution.

분자 및 OH<sup>-</sup> 족 및 가교화된 OH<sup>-</sup>등을 치환하여 Olation반응을 방지할 수 있다고 알려져 있다<sup>10)</sup>. 따라서, UV-Vis 흡수곡선측정으로부터 치환되는 배위자의 종류에 따라서 다른 형태의 착물을 형성하기 때문에 λ<sub>max</sub>가 다르게 나타나며 carboxyl계열의 화합물이 첨가하면 pH 변화에 대하여 보다 안정한 이온을 형성하는 것으로 사료된다.

그림 7은 potassium formate와 oxalic acid를 첨가한 용액과 첨가하지 않은 용액의 중화적정곡선이다. potassium formate와 oxalic acid를 첨가하지 않은 용액에서는 pH가 4 부근에서 완충영역이 관찰되었으며 pH가 6 부근에서는 용액이 완전히 gel화되었다. 그러나 potassium formate를 첨가한 용액에서는 그림 7에서와 같이 pH가 KOH첨가에 따라 직선적으로 증가하였고 완충영역은 확인되지 않았다. 따라서, potassium formate와 oxalic acid를 첨가하지 않은 용액에서는 pH가 3.0 이하 안정한 착체를 이루지만 pH가 4.0 이상이 되면 완충작용을 시작하여 pH가 6.0 부근에서 gel화되며 pH가 급격히 상승하는 음극계면에서는 3가 크롬이온의 가수분해 및 Olation반응이 진행되기 때문에 크롬이온의 감소로 도금이 이루어지지 않는다. 그러나 potassium formate와 oxalic acid를 포함한 용액은 pH변화에 대해 안정한 착체를 형성하므로 금속상태의 크롬전착이 용이하다.

3.4 전류효율

그림 8은 전류밀도와 첨가된 착화제의 종류에 따른 전류효율의 변화이다. 그림 8에서와 같이 potassium formate를 착화제로 사용한 경우가 다른 착화제에 비하여 전류효율이 높게 관찰되었다. Potassium formate를 포함한 용액에서는 전류밀도가 5~30 A/dm<sup>2</sup>의 범위에서 5~30%의 전류효율을 나타

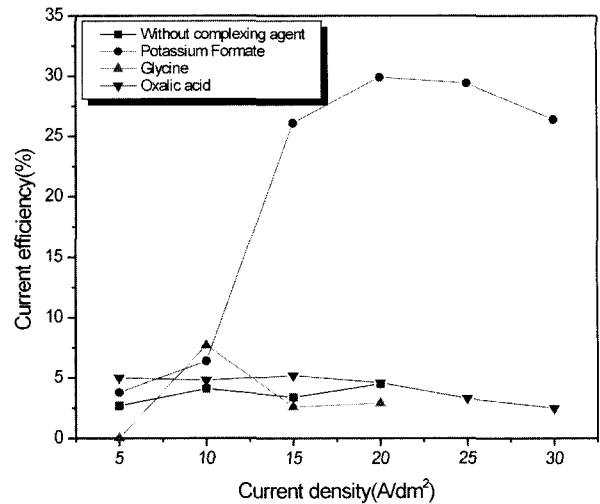


Fig. 8. Effect of complexing agent on current efficiency.

낸 반면에 glycine과 oxalic acid를 첨가한 용액과 첨가하지 않은 용액에서는 전류효율이 5% 내외로 낮았다. 이와 같이 전류효율의 변화는 크롬 이온과 착화제간의 착화력과 관계있다고 보고 되어 있다<sup>11)</sup>. 착화력의 세기는 oxalate, glycine, formate, sulfate순으로 감소하는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 착화력이 강한 경우에는 안정한 크롬착체를 형성하기 때문에 크롬이 방전될 때 다량의 에너지가 요구되므로 전류효율이 낮게 된다. 반면에 착화력이 매우 낮은 경우에는 전극표면에서 다량의 수소가스가 발생하여 음극계면에서 급격한 pH 상승이 발생하는데 전극계면에서 다음과 같은 반응이 진행된다. Cr<sup>3+</sup> + 3OH<sup>-</sup> → Cr(OH)<sub>3</sub> ↓ 따라서 착화제가 첨가되지 않거나 착화력이 매우 낮은 착이온이 첨가되면 음극계면에서 불활성인 수산화크롬이 형성되기 때문에 전착에 필요한 활성 크롬이온의 농도가 감소하여 전류효율이 급격히 낮아지게 된다. 따라서 적절한 착화력을 갖

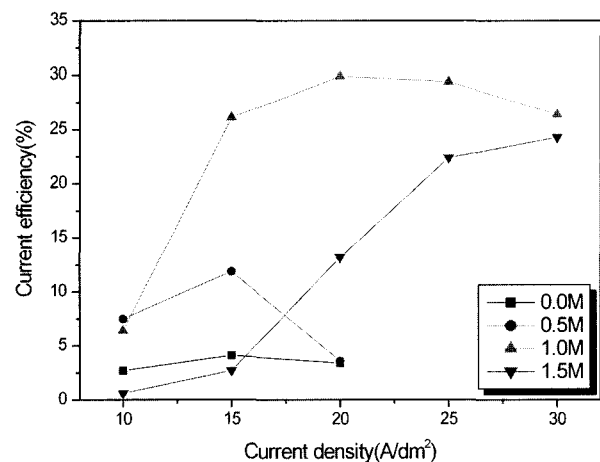


Fig. 9. Effect of HCOOK concentration on current efficiency.

는 potassium formate가 첨가될 때에 최적의 전류효율이 관찰된 것으로 사료된다. 그림 9는 potassium formate의 첨가량에 따른 전류효율의 변화이다. 10~30 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위에서 1.0 M의 potassium formate가 첨가될 때 최대의 전류효율이 관찰되었다. 여기서 1.0 M이상의 과도한 potassium formate의 첨가는 안정한 크롬 착이온을 형성하기 때문에 전류효율이 감소하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

황화물계 3가 크롬도금 용액에 potassium formate, glycine, oxalic acid첨가에 따른 크롬 전착특성을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 황화물계 3가 크롬도금층은 비정질화 구조를 나타내며, 도금층에는 탄소 이외에도 황, 칼륨이 함유되어 있으나 potassium formate, glycine, oxalic acid를 첨가하면 약 1.8 wt%의 탄소를 함유하며 황과 칼륨은 거의 함유하지 않았다.

2) 황화물계 3가 크롬도금 용액의 동전위 분극곡선은 -1.4 V~-1.5 V에서 전류밀도의 급격한 감소가 관찰되는데 이는 음극 계면에서의 반응에 참여하는 활성이온의 고갈로 인하여 크롬이온이 금속상태로의 환원이 억제되고 수소 환원반응이 지배적으로 일어나기 때문이다.

3) Potassium formate와 oxalic acid를 첨가하지 않은 용액에서는 pH가 3.0 이하에서 안정한 착체를 이루지만 pH가 4.0 이상이 되면 완충작용을 시

작하여 pH가 6.0 부근에서 gel화되는 현상을 나타내었다. 그러나 potassium formate와 oxalic acid를 포함한 용액에서는 pH변화에 대하여 안정한 착체를 형성하는 것이 확인되었다.

4) 황화물계 3가 크롬도금액에 potassium formate를 첨가하면 전류효율은 전류밀도에 따라 5~30%이지만 glycine이나 oxalic acid를 첨가하면 전류효율은 5% 내외로 낮았다. 10~30 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도 범위에서 1.0 M의 potassium formate를 첨가하였을 때 최대의 전류효율을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. Zhenmi Tu *et al.*, Plating and Surface Finishing, 80 (1993) 79.
2. T. Pearson *et al.*, Trans. IMF, 76(6) (1998) 883.
3. M. Takaya *et al.*, Plating and Surface Finishing, 74 (1987) 90.
4. M. El. Sharif *et al.*, Trans. IMF, 73(1) 1995, 19.
5. Morikawa *et al.*, 表面技術, 42 (1991) 95.
6. 김동수 외, 한국표면공학회지, 34 (2001) 49.
7. T. Tsuru *et al.*, 表面技術, 34 (1983) 493.
8. Y. B. Song *et al.*, Electrochimica Acta, 48 (2002) 349.
9. S. K. Ibrahim *et al.*, Trans IMF, 75(5) (1997) 181.
10. N. V. Mandich, Plating and Surface Finishing, 84 (1997) 108.
11. D. J. Barclay *et al.*, US PATENT 4,472,250, (1984).