

시뮬레이션 기법을 이용한 장축 실린더
내경도금의 전류분포 기술지원

2008. 7.

지원기관:한국기계연구원 부설 재료연구소
지원기업:(주)코 텍

지 식 경 제 부

제 출 문

지 식 경 제 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “시뮬레이션 기법을 이용한 장축 실린더 내경도금의 전류분포 기술지원”(지원기간 : 2007. 07.~2008. 06.)과제의 기술지원성과보고서로 제출합니다.

2008. 07.

지원기관 : 한국기계연구원 부설 재료연구소(KIMS)

(대표자) 김 학 민



참여기업 : (주) 코텍

(대표자) 최 주 원



지원책임자 : 김 만 (KIMS)

참여연구원 : 김 만 (KIMS)

” : 이주열 (KIMS)

” : 이상열 (KIMS)

” ; 박상언 ((주)코텍)

” : 강용석 ((주)코텍)

” : 이인규 ((주)코텍)

” : 김종현 ((주)코텍)

” : 허세진 ((주)코텍)

” : 김보라 ((주)코텍)

기술지원성과 요약서

과제고유번호	2007-0069	연구기간	2007. 07. 01. - 2008. 06. 30.		
연구사업명	부품소재전문기업기술지원사업				
지원과제명	시뮬레이션 기법을 이용한 장축 실린더 내경도금의 전류분포 기술지원				
지원책임자	김 만	지원연구원수	총 : 3 명 내부 : 3 명 외부 : 명	총 사업비	정부: 80,000 천원 기업: 80,000 천원 계: 160,000 천원
지원기관명	한국기계연구원 부설 재료연구소		소속부서명	표면기술연구부	
참여기업	기업명: (주)코텍		기술책임자 : 박상언		
요약				보고서 년수	89 페이지
<p>장축 실린더 내경 크롬 도금의 균일 전착성에 영향을 미치는 요인에 관한 연구와 공정 개발이 크게 도금 용액적 측면과 양극의 물리적 형상/위치 제어 측면에서 이루어졌다. 도금 용액 측면에 있어서는 도금 금속 이온 농도, 도금액 온도 및 용액 전도도 변화에 따른 도금 두께 변화를 전산 모사한 결과, 금속 이온 농도나 도금액 온도의 영향은 비교적 적었다. 하지만 도금 효율과 균일 도금을 위한 최적의 도금 조건은 250g/L 무수 크롬 산 농도와 55℃의 중온 도금욕 상태임을 알 수 있었다. 즉, 적절한 농도의 크롬 이온과 함께, 적절한 온도의 도금액 상태 유지가 도금 효율과 균일 도금에 주요 요인임을 알 수 있다. 용액 전도도의 경우, 실린더부의 도금 두께 제고에는 기여도가 낮았으나, 용액 전도도가 높아질수록 약실부의 도금 두께가 조금씩 증가하여 균일 도금 전착성의 개선이 일어났고, 약협부에서의 도금 단차도 개선시켰다.</p> <p>양극 선장 변화가 균일 도금에 미치는 영향을 살펴본 결과, 현재 공정에서 사용 중인 양극 구조를 일부 수정한 구조 - 즉, 약실부 내 위치하는 양극의 길이를 종전 길이보다 100mm 정도 축소시키고, 직경은 20mm 정도 더 크게 설계 변경하되, 양극 전장은 선체 실린더 몸체와 유사한 길이로 된 구조 - 에서 가장 균일한 도금을 얻을 수 있었다. 즉, 균일 도금을 위해서는 양극 전장이 실린더 전장과 유사해야 하며, 실린더 내경 형상과 같은 형상으로 설계하되, 약실부 내 양극 직경을 현재보다 크게 해서 실린더와 양극 간의 거리를 좁혀주는 것이 균일 도금 측면에서 더 유리함을 의미한다.</p> <p>양극의 위치적 측면에서는, 양극의 positioning은 양극 변곡점 위치를 실린더 약실부 개시점의 위치와 매우 근사한 위치에서, 그리고 약실부 내 양극의 직경은 현재 공정에 사용하는 양극 직경 보다 15-20mm 정도 큰 크기로 재위치·재설계하는 것이 균일 도금 측면에서 효과적임을 유추하였다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	6가크롬, 전류분포, 전산모사, 전기도금, 균일전착			
	영 어	Hexavalent chromium, Current distribution, Simulation, Electroplating, Homogeneous deposition			

기술지원성과 요약문

1. 사업목표

내경 가공을 통하여 내경에 단차가 있는 장축 실린더에 제품에 있어서 시뮬레이션 기법을 사용하여 전해연마 공정과 크롬도금공정에서의 양극과 음극과의 전류밀도 분포를 해석하는 것을 기술지원 목표로 한다. 이러한 전류밀도의 분포의 해석을 통하여 내경 도금두께의 편차를 해소하기 위한 양극 설계, 음극 치구의 개선, 도금공정 조건 개선 등을 통하여 최종적으로 장축실린더 내경에 상하방향 및 원주방향의 도금두께의 균일화, 볼록부와 오목한 부위의 도금두께 편차 최소화와 같은 균일한 도금두께의 형성 기술과 더불어 도금 공정조건의 설정으로 도금층의 물성 균일화 할 수 있는 기술 개발을 목표로 한다.

2. 기술지원내용 및 범위

전류분포 시뮬레이션/보조양극 설계를 통한 장축실린더 내경의 균일 도금두께 형성기술 개발

- 장축실린더의 내경 가공 형상에 따른 전류분포 데이터 확보
- 축 방향으로 상하방향 두께편차가 ±10%이내의 도금층 형성기술 개발 원주방향으로 두께편차가 ±10%이내의 도금층 형성기술 개발
- 나선부와 계곡부의 두께편차가 30%이내의 도금층 형성기술 개발
- 균일한 물성 확보위해 Hv 750~850 사이의 경도의 도금물성 확보 균일한 물성 확보를 위해 150-300 cracks/cm의 크랙밀도의 도금물성 확보

3. 지원실적

지원항목	지원내용		비고
	기술지원前	기술지원後	
두께편차 (상하/원주)	±25%	±10%	±7.5%
두께편차 (오목-볼록부)	50%	30%	30%
경도 (Hv.)	800±75	±50	800±50
크랙밀도 (cracks/cm)	200±75	±50	200±35

4. 기술지원 성과 및 효과

1) 해당기술 적용제품

- o 적용제품명 : 함포
- o 모델명 : 120 mm 포열

2) 품질 및 가격

구분	경쟁 제품	해당기술 적용제품		비고.
		지원전	지원후	
경쟁제품 대비 품질	기존 포열 제품	수명 10년	수명 20년	미국 Mil. 보고서상에 내경 도금 시 사용수명이 2배 증대된다고 보고,
경쟁제품 대비 가격	기존 포열 제품	15백만원/년·대	8.1백만원/년·대	기존제품 단가: 1.5억, 수명 10년 도금제품 단가: 1.62억, 수명 20년

3) 원가절감 효과

구분	절감 금액	비고
원부자재 절감	36 백만원/년(6 %)	품질 claim 1/2 감소 재작업 5대/년 -> 2대
인건비 절감	27 백만원/년(13 %)	품질 claim 1/2 감소 작업인원 10% 및 품질인원 1명 감소.
계	63 백만원/년(10 %)	전체 매출 대비

4) 적용제품 시장전망(매출성과)

구분	당해연도 매출	차년도 예상매출	전년대비 증가비율	비고
내수	50 백만원/년	600 백만원/년	100 %	당해연도 시제품 3대. 내년은 50대/년
수출	천달러/년	천달러/년	%	
계	50 백만원/년	600 백만원/년	100 %	

참고) 1. 적용제품 주요수출국 : 국내 수급

5) 수입대체효과 : 해당사항 없음

모델명	당해연도 수입액	차년도수입액	수입대체금액	비 고
	천달러/년	천달러/년	천달러/년	
	천달러/년	천달러/년	천달러/년	
계	천달러/년	천달러/년	천달러/년	

6) 해당기술의 기술력 향상 효과

- 본 전류 분포 시뮬레이션 연구 결과는, 직접적으로는 산업적으로 가장 광범위하게 적용 되고 있는 6가크롬 도금의 거의 모든 공정 변수 - 금속 이온 농도, 도금액의 온도, 도금액의 전기전도도 - 변화에 따른 크롬 도금 선착 형상 변화를 가시적으로 보여주고 있어, 경험에 의존한 기존 도금 기술 수준을 한 차원 높은 기술적 산출물임.

- 실린더와 같이 제품의 규격이 클수록 도금 정밀도의 중요성은 크게 강조되는 반면, 도금 층의 균일 전착성은 현저하게 감소하는 것이 일반적인 현상임. 현재 고정밀도를 요구하는 제품의 도금 생산 시 치수 정밀도를 충족시키기 위한 애로사항이 다수 발생하는데, 상기 기술은 도금 용액적 측면과 전극 구조적 측면에서 전산모사를 통해 유의한 인자를 구별하였고, 도금 정밀도 향상을 위한 전극 구조 개선 방법을 구체적으로 제시함으로써 도금 구 제작 기술 개발에 기여하였음.

7) 기술적 파급효과

- 상기 결과를 실제 현장에서 얻기 위해서는 양극 설계/가공 및 현장 적용에 엄청난 경제적/인적 자원이 소요될 수 밖에 없었으나, 전산 모사 결과로써 고품질 · 고정밀 도금 제품을 생산하기 위해 요구되는 양극 구조 설계와 위치 제어에 관한 기준과 틀을 마련하였음. 이는 유사 구조 제품을 생산하는 업체의 경우, 제품과 공정 상황에 맞춰 공정 데이터를 일부 수정/입력만 하면 최종 도금 형상을 예시할 수 있게 하여 경제성과 기술성을 제고시킨 결과임.

- 본 기술 지원 결과는 6가 크롬 도금 뿐만 아니라, 타 금속 도금(3가크롬, 아연, 구리 도금 등)에도 확대 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 특히 양극 구조와 전착 특성에 관한 이해는 도금 공정 설계에 있어 공통적으로 적용될 수 있는 유용한 기술로, 미세 부품부터 대형 제품에 이르기까지 활용할 수 있을 것으로 응용성이 매우 높을 것으로 사료됨.

5. 적용기술 인증, 지적재산권 획득여부 : 해당 사항 없음

6. 세부지원실적

항 목	지원 건수	지 원 성 과
기술정보제공	4건	-6가크롬 도금기술 소개 -공업용 크롬도금 액관리 기법 -크롬 도금 얼룩 원인과 대책 -도금기술개발에 접목된 전산모사기법 소개
시제품제작	0건	
양산화개발	0건	
공정개선	0건	
품질향상	0건	
시험분석	45건	- Hull cell을 이용한 크롬 농도 및 온도에 따른 전착 특성 및 도금 효율 측정 (40건) - 등전위 분극 테스트 (5건)
수출 및 해외바이어발굴	0건	
교육훈련	0건	
기술마케팅/경영자문	0건	
정책자금알선	0건	
논문게재 및 학술발표	1건	국제전기화학회(ISE, '08.09.07-12, Spain) 발표
사업관리시스템 지원실적업로드 회수	17건	6가크롬도금욕 물성 전산모사 협의 외 16건
참여기업 방문회수	8건	실린더 내 균일 크롬 도금을 전산모사 결과 협의 외 7 건
기 타	0건	

※ 상기 세부지원실적에 대한 세부내용 첨부

7. 종합의견

본 기술은 시뮬레이션 기법을 사용하여 내경에 단차가 있는 장축 실린더 제품의 전해연마 공정과 크롬도금공정에서의 양극과 음극과의 전류밀도 분포를 해석함으로써 해당 규격의 실린더 내경 도금두께의 편차 해소에 기여하였음. 상기 기술은 기타 규격의 유사 실린더/스크류 제품뿐만 아니라 3차원적 형상의 미세부품 및 대형제품의 도금 생산에도 적용될 수 있는 균일 두께 도금층 형성 기술과 더불어 도금 공정조건 설정 기술을 제공하였음.

연구과제(세부과제) 성과

1. 과학기술 연구개발 성과

논문게재 성과: 해당사항 없음

논문게재 세부사항								
(9) 게재 년도	(10) 논문명	(11) 저자			(12) 학술지명	(13) Vol. (No.)	(14) 국내의 구분	(15) SCI 구분
		주저자	교신 저자	공동 저자				

2. 사업화 성과

사업화 현황

사업화 세부사항								
(9)사업화 명	(10) 사업화 내용	(11) 사업화 업체 개요				(12) 기 매출액 (백만원)	(13) 당해연도 매출액 (백만원)	(14) 매출액 합계 (백만원)
		업체명	대표자	종업원수	사업화 형태			
		(주)코텍	최주원	84	4	0	50	50

주11) 사업화 업체 개요의 사업화 형태는 1. 연구책임자 창업, 2. 기술이전에 의한 창업, 3. 창업지원, 4. 기존업체에서 상품화 중에서 선택하여 번호 기입

□ 세부지원실적 증빙 내용

1. 참여기업 현장방문 : 8 건

NO.	일자	구체적 내용	증빙유무
1	2008.02.27	실린더 내 균일 크롬 도금을 진산모사 1차 결과 협의	유
2	2008.04.29	대형실린더 크롬도금 기술지원	유
3	2008.05.07	경질 크롬도금 조건별 실험 내용 협의	유
4	2008.05.13	크롬도금층 전류분포 기술지원	유
5	2008.05.29	6가 크롬 도금액 안정성 관리 협의	유
6	2008.06.05	실험실 제조용액에서 의 적정 3가크롬 성분 생성을 위한 에 칭조건의 설정	유
7	2008.06.11	크롬 도금 불순물 관리 및 도금 효율 관련 협의	유
8	2008.06.13	균일 도금을 위한 크롬 도금조 및 설비 설계 논의	유

2. 기술정보제공 : 4건

NO.	일자	구체적 내용	증빙유무
1	2007.08.21	전류 분포 모사 프로그램 설명	유
2	2008.02.27	6가크롬 도금기술 소개	유
3	2008.04.29	공업용 크롬도금 액관리 기법	유
4	2008.04.29	크롬 도금 얼룩 원인과 대책	유

3. 시제품제작 : 0건

4. 시험분석 : 45 건

NO.	일자	구체적 내용	증빙유무
1	2007.10 -2008.01	- Hull cell을 이용한 크롬 농도 1에 따른 전착 특성 및 도금 효율 측정 (8건) - 동전위 분극 테스트 (1건)	유
2	2008.01 -2008.02	- Hull cell을 이용한 크롬 농도 2에 따른 전착 특성 및 도금 효율 측정 (8건) - 동전위 분극 테스트 (1건)	유
3	2008.03 2008.04	- Hull cell을 이용한 크롬 농도 3에 따른 전착 특성 및 도금 효율 측정 (8건) - 동전위 분극 테스트 (1건)	유
4	2008.04 -2008.05	- Hull cell을 이용한 도금욕 온도 1에 따른 전착 특성 및 도금 효율 측정 (8건) - 동전위 분극 테스트 (1건)	유
5	2008.05 -2008.06	- Hull cell을 이용한 도금욕 온도 2에 따른 전착 특성 및 도금 효율 측정 (8건) - 동전위 분극 테스트 (1건)	유

5. 기술지원실적 업로드 : 17건

NO.	일자	구체적 내용	증빙유무
1	2007.07.19	6가크롬 도금 전류 분포 모사를 위한 공정 설명 및 과제 추진 협의	유
2	2007.08.21	전류 분포 모사 프로그램 설명	유
3	2007.09.06	6가크롬 도금욕 물성 전산 모사 협의	유
4	2007.11.08	실린더 내 균일 크롬 도금을 위한 전산모사용 data 수집 방법 협의	유
5	2007.12.20	실린더 내 균일 크롬 도금을 위한 전산모사 방법 협의	유
6	2008-01.30	실린더 내 균일 크롬 도금을 전산모사용 용액 테스트	유
7	2008.02.27	실린더 내 균일 크롬 도금을 전산모사 1차 결과 협의	유
8	2008.03.10	시약급의 크롬산 농도 변화에 따른 전산 모사 1차 결과 협의	유
9	2008.04.29	시약급 6가크롬 도금액 테스트 결과와 현장용 6가크롬 도금액 테스트 결과의 상이성 원인 분석/논의	유
10	2008.04.29	대형실린더 크롬도금 기술지원	유
11	2008.05.07	경질 크롬도금 조건별 실험 내용 협의	유
12	2008.05.13	크롬도금층 전류분포 기술지원	유
13	2008.05.22	전산모사를 위한 시약급 CrO3 농도별 전류 효율 변화 결과 협의	유
14	2008.05.29	6가 크롬 도금액 안정성 관련 협의	유
15	2008.06.05	실험실 제조용액에서의 적정 3가크롬 성분 생성을 위한 에칭포건의 설정	유
16	2008.06.11	크롬 도금 불순물 관리 및 도금 효율 관련 협의	유
17	2008.06.13	균일 도금을 위한 크롬 도금조 및 설비 설계 논의	유

목 차

제 1 장 사업의 개요

제 1 절 기술지원 필요성

제 2 절 기술지원 목표

제 3 절 기술지원내용

제 2 장 국내외 기술현황

제 3 장 기술지원 수행 내용 및 결과

제 1 절 기술지원 수행

1. 현장 6가크롬 도금공정 전산 모사

2. 도금욕의 전기 전도도 변화에 따른 실린더 내경 도금 전산 모사

3. 도금욕의 금속 이온 농도 및 도금 온도 변화에 따른 실린더 내경 도금 전산 모사

4. 양극의 구조적 특징에 따른 실린더 내경 도금 전산 모사

제 2 절 기술지원 성과

1. 기술 지원 추진 일정

2. 기술 지원 내용

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 목표 달성도

2. 관련분야 기여도

제 5 장 기술지원결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌

부 록

제1장 사업의 개요

제1절 기술지원 필요성

(주)코텍은 방산등록업체로서 국내최초로 120mm 전차 포신의 내경 크롬도금을 하는 업체입니다. 사업 확장을 위해 나선가공된 76mm 함포를 비롯 20mm, 30mm 총열 제품과 내경 가공된 장축 실린더 제품의 내경 크롬도금 공정을 개발하고 있습니다. 그러나 상하 원주 방향과 길이 방향의 도금층의 두께 분포가 불균일하고, 특히 가공된 실린더의 경우 가공부의 볼록한 부위와 오목한 부위에 선류분포 차이에 의한 도금층의 두께 편차가 심하게 나타나고 있는 것이 기술적인 애로사항입니다.

제2절 기술지원 목표

내경 가공을 통하여 내경에 단차가 있는 장축 실린더에 제품에 있어서 시뮬레이션 기법을 사용하여 전해연마 공정과 크롬도금공정에서의 양극과 음극과의 전류밀도 분포를 해석하는 것을 기술 지원 목표로 한다. 이러한 전류밀도의 분포의 해석을 통하여 내경 도금두께의 편차를 해소하기 위한 양극설계, 음극 치구의 개선, 도금공정 조건 개선 등을 통하여 최종적으로 장축실린더 내경에 상하방향 및 원주방향의 도금두께의 균일화, 볼록부와 오목한 부위의 도금두께 편차 최소화와 같은 균일한 도금두께의 형성 기술과 더불어 도금 공정조건의 설정으로 도금층의 물성 균일화 할 수 있는 기술 개발을 목표로 한다.

제3절 기술지원 내용

장축 실린더 제품에 있어서 전해연마공정과 크롬도금 공정에서 발생하는 문제점을 확인한다. 장축 실린더에 있어서 전해연마 공정과 크롬도금 공정을 실시하고 공정상에서 발생하는 치수의 변화를 길이 방향과 상하 원주 방향, 가공부의 오목한 부위와 볼록부를 측정하여 불량률의 발생에 따른 문제점을 파악한다. 또한 기초적인 작업 조건을 확인함으로써 시뮬레이션의 기초자료로 활용한다.

모의 장치를 통한 실험실적 실험을 통하여 시뮬레이션을 작업을 위한 기초자료를 수집한다.

공정 조건의 확인과 정류기의 파형, 음극과 양극간의 거리, 음극과 양극의 면적비, 양극, 음극의 저항, 접지부에 따른 전류의 흐름, 용액의 조건에 따른 저항 등의 데이터를 수치화하고, 모의 실험장치를 통한 공정 조건 실험을 실시하여 시뮬레이션 실시를 위한 기초 자료를 확립한다.

구축된 자료를 통하여 시뮬레이션 작업을 실시한다. 구축된 시뮬레이션 자료를 기초하여 조건에 따른 시뮬레이션 작업을 실시하여 각기 다른 조건에 따른 전류분포 상황을 확인한다. 특히, 음극의 형상에 따른 양극의 형상과 음극의 치구를 고려하여 시뮬레이션 작업을 실시하고, 필요 시 모의실험 장치를 통하여 보완 실험을 실시하면서 시뮬레이션 작업을 병행하도록 한다. 또한 시뮬레이션 작업은 음극과 양극의 형상뿐만 아니라 도금용액의 유속과 같은 조건인자에 있어서도 전류분포에 영향을 미칠 수 있으므로 기본적인 용액 조건에 대한 데이터는 사전 실험을 통하여 데이터를 확보하도록 한다.

시뮬레이션을 통하여 구축된 데이터를 기초로 하여 전류밀도의 분포를 해석하여 적절한 양극의 형상을 제조하고 음극의 치구를 개선하며, 적절한 도금공정 조건을 설정하여 작업을 실시한다. 공정 조건의 개선의 개선은 최대한 현 공정 작업과 유사한 공정으로 작업을 실시하고, 도금층의 축의 상하부 두께와 원주방향의 두께, 그리고, 가공부의 오목부와 볼록부의 두께 편차를 측정하여 도금두께의 편차를 최소화한다. 이러한 일련의 작업은 시뮬레이션 공정과 병행하여 최소한 작업으로 공정 개선이 이루어지도록 진행한다.

최종적으로 제작된 시제품에 있어서는 물성 분석을 병행하여 실시한다. 도금층의 물성은 균일한 도금층 형성에 의해 영향을 받으므로 도금층의 두께 편차와의 개선과 더불어 도금층의 물성 향상에 미치는 영향을 함께 조사함으로써 물성개선에 대한 영향을 병행하여 조사한다.

최종적으로 전해 연마 공정 조건과 도금 공정 조건을 확립하고, 양극의 형상 결정, 음극의 치구를 결정하여 도금 두께의 편차를 최소화하고, 도금층의 물성을 향상시키는 것을 기술지원내용으로 하고 있다.

제2장 국내외 기술현황

1. 국내·외 기술 수준

세계 수준 : 본 기술은 전기화학의 개념을 산업적으로 응용한 것으로써, 현재는 개념 정립 단계를 넘어 기업화 단계에 있다.

- 국내 수준: 최근 민군사업의 일환으로 장축 고압 실린더의 내경에 크롬도금하는 기술을 한국기계연구원과 위아(주)를 주축으로 도금 업체인 (주)코텍과 국내 최초로 기술 개발하였다. 또한 현재 (주)코텍이 나선가공이 없는 120mm 길이 6m의 장축 고압 실린더의 내경 크롬도금 기술을 확보하여 정부 관계부처로부터 승인을 받음으로서 양산화 설비를 갖추고 양산 중에 있다. 이러한 기술은 선진국 대비 유사한 물성을 확보하고 있으나, 도금두께 편차에 있어서 다소 미흡하여 약 80% 기술 수준에 이르는 것으로 판단되고 있다. 그러나 내경 가공된 제품에 있어서는 내경 도금 기술의 개발이 진행되고 있는 것으로 알려져 있으나 아직 양산 기술로 활용되고 있는 바가 없다.

2. 국내·외 연구 현황

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
Hartchrom	포신 내경 크롬도금	양산 적용, 세계적으로 독점
한국기계연구원	장축고압실린더의 내마모 코팅기술 개발	(주)코텍의 양산 적용중

한국기계연구원 재료연구소에서는 민군사업의 일환으로 4년간에 걸쳐 장축 고압실린더의 내경에 경질크롬도금하는 기술을 위아(주)를 주축으로 도금업체인 (주)코텍과 국내 최초로 기술 개발하였다. 개발한 기술은 나선가공이 없는 내경 120mm 길이 6m의 장축 고압 실린더 크롬도금 기술을 확보하여 정부 관계부처로부터 승인을 받음으로서 양산화 설비를 갖추어 양산 중에 있다. 개발된 기술은 선진국 대비 유사한 물성을 확보하고 있으나, 도금두께 편차에 있어서 다소 미흡하여 약 80% 기술수준에 이르는 것으로 판단되고 있다.

특히, 나선 가공되어진 고온 고압용 실린더의 경우, 크롬도금 공정중에 다음과 같은 기술적 문제점이 제기되고 있다.

- 사용조건에 적합한 도금층의 밀착력 확보를 위한 실린더의 재질에 따른 표면 개질 공정.
- 소재표면의 세척과 개선을 위한 전해연마 공정중 나선부와 강저부의 연마량의 편차와 나선 부모 서리의 과대연마로 인한 rounding 현상.

- 나선부와 강저부와의 경질 크롬도금의 경우 나선의 모서리 부는 높은 도금두께를 형성하고, 계곡부는 상대적으로 낮은 도금두께를 형성하는 형상에 따른 도금의 불균일.

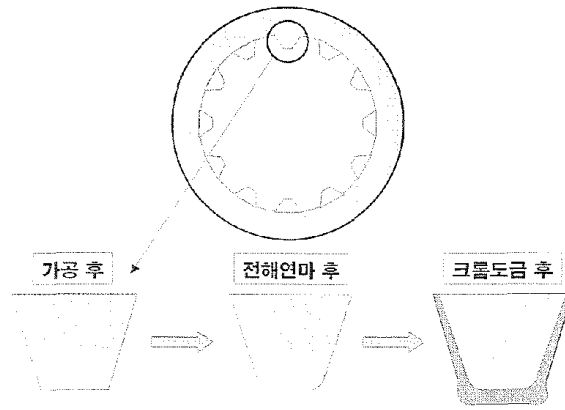


그림 1. 공정별 나타나는 나선부 변화 개략도

그러나, 내경에 나선이 가공된 장축 실린더의 경우 나선부의 상단과 하단에 균일하게 크롬도금을 하여야하나 실제로는 30% 이상의 두께 편차를 나타내고 있다. 두께 편차는 고압 실린더의 정밀도를 떨어뜨려 고정밀도를 요구하는 제품에는 적용에 많은 애로점을 겪고 있다. 이러한 애로점을 해결 하기위해서 나선부에 대한 전류 분포를 정밀하게 제어함으로써 두께 편차를 줄이는 것이 핵심기술이다. 따라서 나선 부위에 대한 전류 분포 시뮬레이션 기법을 이용하여 실험실적으로 전류 분포를 해석함으로써 보조양극 등을 설치하여 해결할 수 있을 것으로 사료된다. 재료연구소에서는 현재까지 축적된 기술을 바탕으로 미세한 나선가공부의 전류 분포를 정밀하게 해석하여 현장 공정에 적용함으로써 업체가 겪고 있는 애로점을 충분하게 해결할 수 있다.

제3장 기술지원 수행 내용 및 결과

제1절 기술지원 수행

전기도금에 의한 크롬 도금을 실린더 형상에 적용할 경우, 도금층 자체의 마모 및 부식에 대한 저항 특성을 높이기 위해 도금 두께 균일화 기술이 필수적이다. 실린더와 같은 장축의 내부를 균일하게 도금하기 위해서는 양극의 최적화가 요구된다. 양극의 복잡한 형상으로 인해 도금 두께에 많은 영향을 미치기 때문이다. 따라서, 전산모사를 활용하면 이러한 많은 변수를 가진 양극의 geometry를 단기간에 최적화 시킬 수 있다.

전산 모사에 대한 기술 지원은 아래와 같이 크게 세 부분에 걸쳐 진행되었다.

1. 6가크롬 도금액 조건(크롬산 농도, 도금액 온도, 용액 전기전도도)에 따른 실린더 내부 도금 두께 변화 측정
2. 양극 전장 변화에 따른 실린더 내부 균일 도금도 측정
3. 실린더 변곡부 내 양극 위치 및 직경 변화에 따른 도금 균일도 측정

(주)코텍의 6가크롬 도금 공정 조건과 시뮬레이션 조건을 최대한 일치시키기 위하여 현장 도금 욕조의 용적과 기존에 설치되어 있는 양극/음극 시스템을 산술적으로 측정 후 3D 모델링 작업을 아래 그림 3-1과 같이 수행하였다.

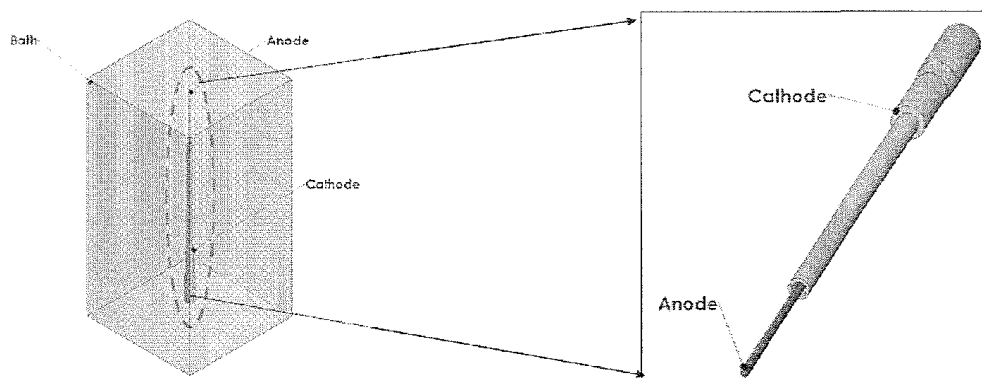


그림 3-1 도금욕조 내 양극(anode)/음극(cathode) 시스템

현재 (주)코텍에서 음극으로 사용되고 있는 120 mm 포신 단면도와 양극의 규격을 모델링한 결과는 아래와 같다. 아래 그림 3-2 에서 음극의 회색 부위는 포신 구조체이며 5000 mm가 넘는 길이를 갖고, 파란색 부위는 포신 내부의 빈 공간을 나타낸 것이다. 한편, 음극 내부에 삽입되는 양극 부는 붉은 색으로 나타난 rod 형태의 구조물로서 길이는 포신 구조체보다 1000mm 정도 길다.

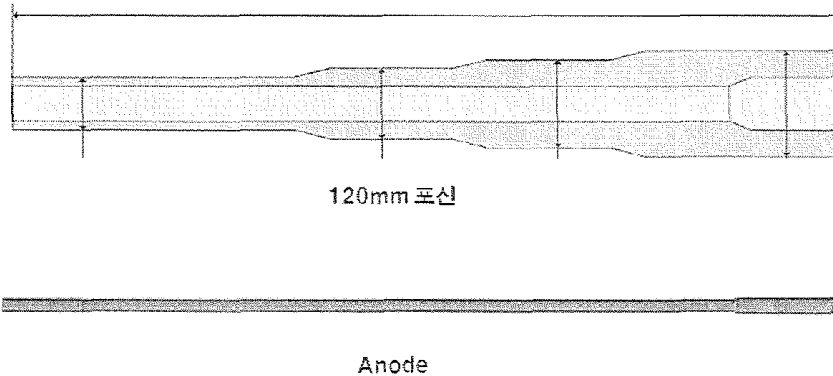


그림 3-2 120mm 실린더의 단면도(상)과 크롬 도금용 양극 형상(하)

1. 현행 현장 6가크롬 도금공정 조건에 대한 전산모사

현장에서 적용되고 있는 6가크롬 도금욕의 조성 및 도금 공정 조건은 아래와 같다.

무수 크롬산	300g/L
황산	3g/L
첨가제	미량
온도	55°C

현장 크롬 도금을 전산 모사하기 위해서는 먼저 현장 크롬 도금액의 정보를 입력해야 한다. 입력한 도금액의 정보는 크게 도금될 물질과 전해액의 조건이며, 상세 입력 내용은 아래 그림 3-3과 같다. 도금 물질의 정보는 밀도, 원자가 전자수 및 비저항이며, 전해액의 정보는 전해액의 용액 전 노도와 전기화학 반응 양태이다. 전해액, 즉 도금액의 전기화학적 양태는 분극 곡선의 정보를 database화하여 입력하는 것이 필요하다. 이 작업을 위해서는 그림 3-4와 같이 먼저 동진위 분극 곡선을 얻은 다음, 얻고자 하는 data 영역을 한정하는 것이 필요하다. 일단, 얻고자 하는 data 영역 - 여기서는 전류 밀도 영역 -이 결정되면 각각의 전류 밀도에서 전기도금을 수행하여 각 전류 밀도에서의 전류 효율을 datasheet로 얻으면 입력 dataset이 완성된다.

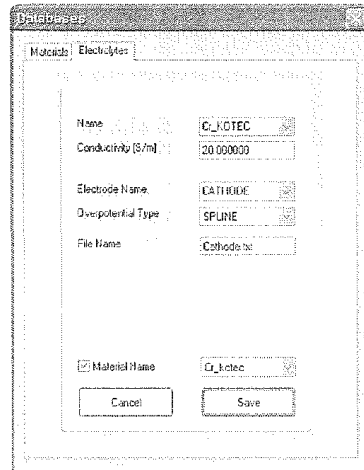
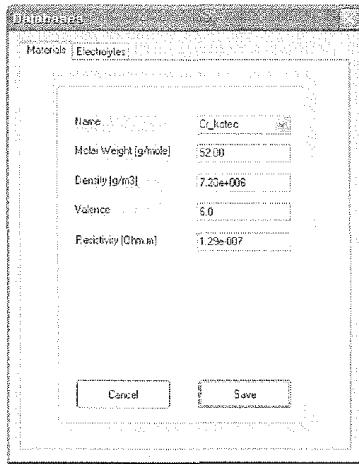


그림 3-3 전산모사용 경계조건 (물질부 및 전해액부) 입력 윈도우

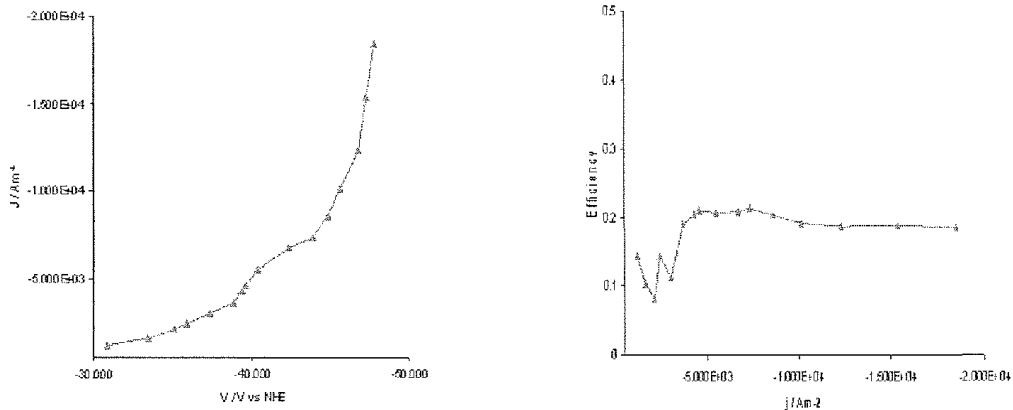


그림 3-4 전산모사용 데이터 입력을 위한 동진위 분극 곡선(좌)과 전류밀도별 전류 효율(우)

위의 입력 데이터를 기반으로 하여 얻는 전산모사 결과를 아래 그림 3-5에 나타내었다. 현장에서는 4000A의 전류를 14시간 동안 인가하여 실린더 내부를 전기도금하고 있으며, 도금 두께는 120-140 micrometer를 유지한다. 상기 조건 하에서 그림 3 2의 경계조건과 그림 3-3 및 그림 3-4로 조합된 입력 데이터를 활용하여 전산모사 프로그램을 수행하면, 그림 3-6에 나타난 바와 같이, 실린더 내부의 크롬도금 두께는 평균 110 micrometer이며, 실린더 구경이 확대되는 경계 부위에서 급격한 도금 두께의 증가가 발생하는 것을 볼 수 있다. 전산 모사 결과의 도금두께가 현장 도금 두께보다 10% 가량 낮은 값을 보인 이유를 추정해 보면, 현장 도금의 경우 도금액의 유동이 있어 용액 전도도와 mass transfer가 높은 반면, 전산 도금에서는 이와 같은 변수를 입력 데이터로 활용 할 수 없는 한계에 비롯하는 것으로 예상된다.

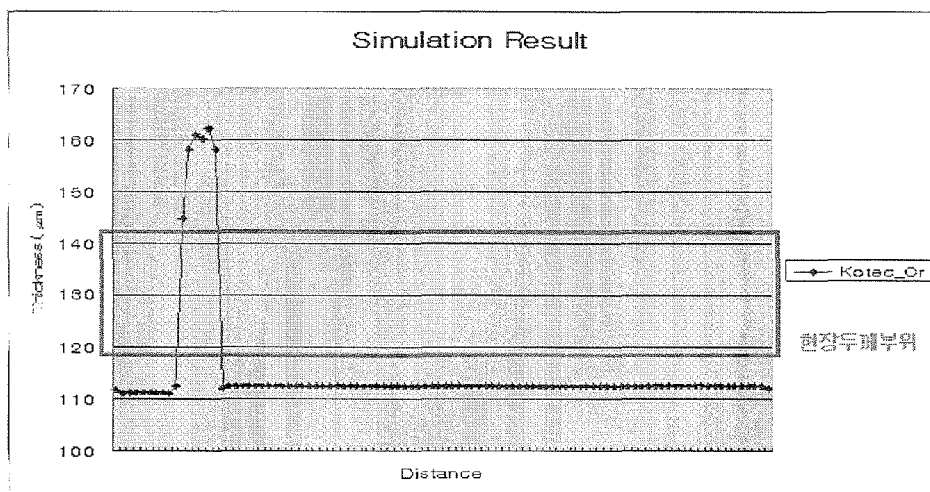
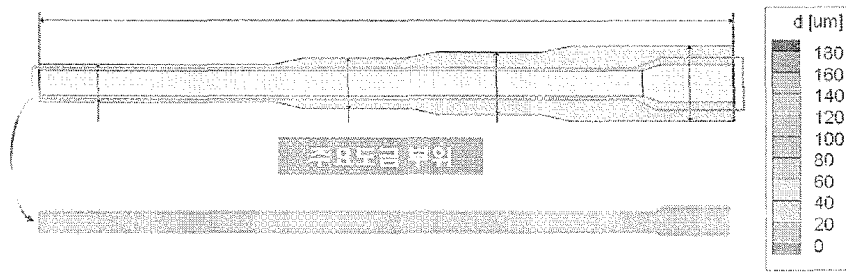


그림 3-5 현장 도금액과 공정 조건 하에서 전산모사로 도출한 실린더 내부의 위치별 크롬 도금 두께

2. 도금액의 전기전도도 변화에 따른 실린더 내경 도금 전산 모사

(주)코텍의 현장에서 작업되고 있는 6가크롬 도금액과 공정 변수를 토대로 전산모사를 수행한 그림 3-5의 결과를 살펴보면, 전산모사 결과 얻은 평균적인 크롬도금 두께가 실제 조업에서 이루어진 제품의 두께에 비해 10-30 micrometer 정도 낮은 두께를 가지고 있음을 볼 수 있다. 이러한 원인으로써 도금액의 유동(flow) 부족에 따른 mass transfer 문제를 제기하였다. 도금액 유동을 Plating Master의 윈도우에 직접적으로 반영할 수 있는 방안이 없기 때문에, 도금액의 유동과 도금 두께를 직접적으로 모사하는 것은 불가능하다. 그러나, 도금액 유동은 전체는 아닐지라도, 도금액의 용액 전도도에 부분적으로 영향을 미치는 효과가 있으므로, 이에 착안하여 Plating Master 입력 윈도우상의 용액 전도도(conductivity) 항목을 변화시키면서 도금 두께의 변화를 관찰하였다.

(주)코텍에서 활용하고 있는 현장 크롬 도금액을 전도도 측정기를 사용하여 관측한 결과, 용액의 전기전도도는 200 mS/cm, 즉 20 S/m에 해당한다. 따라서, 상기 현장 용액의 전기전도도를 기준으로 하여 아래 그림 3-6과 같이 용액의 전기전도도를 변화시켰을 때 도금 두께 변화를 전산모사하였다.

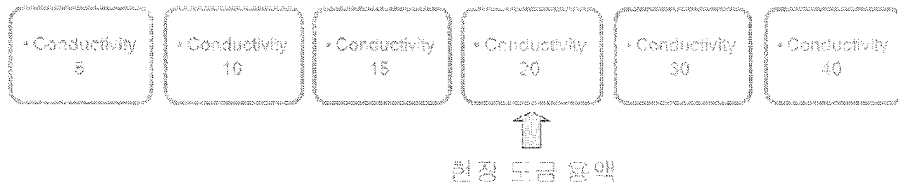
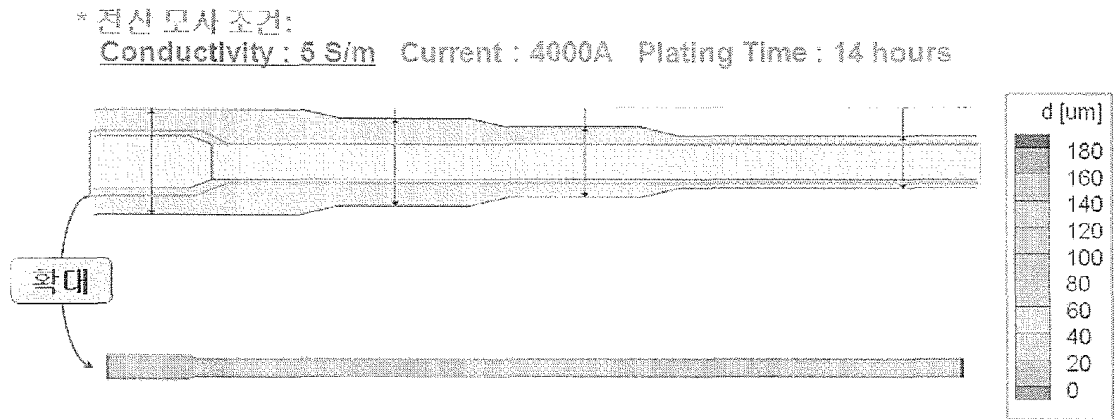


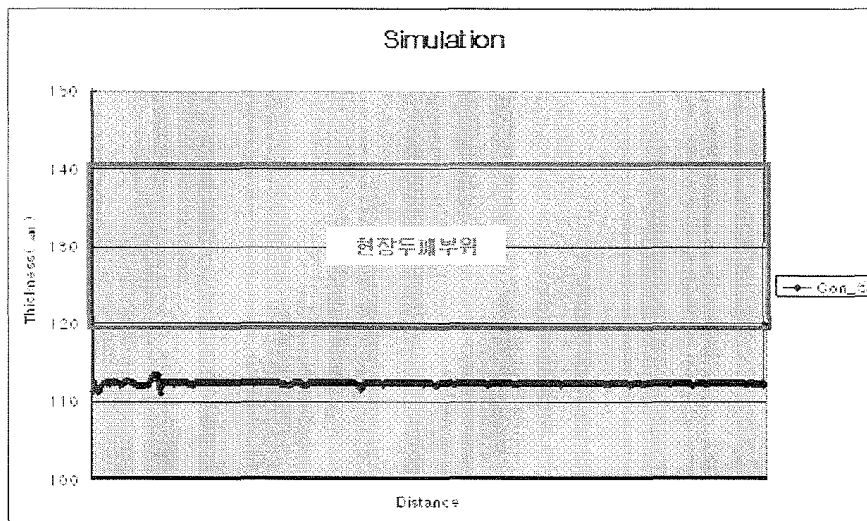
그림 3-6 전산모사에 적용된 전기 전도도 변화 영역(전기전도도 단위, S/m)

가. 용액의 전기전도도가 5 S/cm일 때

아래의 그림 3-7은 현장 크롬 도금 용액의 전기전도도를 5 S/m로 하였을 때 실린더 내경 표면의 도금 두께 분포 결과이다. 아래 그림의 상단도면에서, 실린더 내부를 별도로 확대하여 아래에 도시하였는데, 실린더 길이 방향으로 약실, 약협, 실린더의 전 구간에 걸쳐 113 micrometer 정도의 상당히 균일한 크롬 도금층이 형성됨을 볼 수 있다.



포신 내경 표면의 도금 두께 분포



두께 측정부위

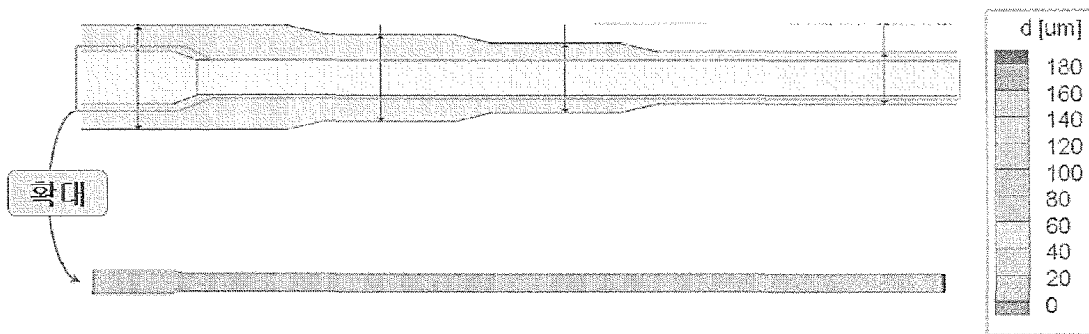
그림 3-7 현장 도금액 전기전도도가 5 S/cm일 때, 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

나. 용액의 전기전도도가 10 S/cm일 때

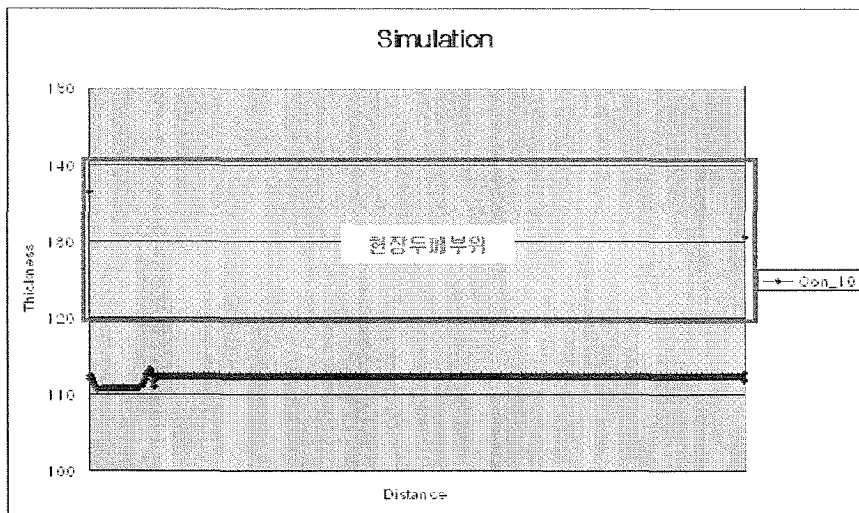
아래의 그림 3-8은 현장 크롬 도금 용액의 전기전도도를 10 S/m로 하였을 때 실린더 내경 표면의 도금 두께 분포 결과이다. 아래 그림의 상단도면에서, 실린더 길이 방향으로 도금층을 전개할 때, 약실 부분이 실린더부 대비 2micrometer 정도 적은 두께로 도금층이 형성되었고, 약협부에서 $\pm 1 \sim 2$ micrometer 정도의 상단차가 발생하였다. 실린더부에서는 대략 113 micrometer의 균일한 크롬 도금층이 형성되고 있음을 알 수 있다.

* 전산 모사 조건:

Conductivity : 10 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours



표선내경 표면의 도금 두께 분포



두께 측정부위

그림 3-8 현장 도금액 전기전도도가 10 S/cm일 때, 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

다. 용액의 전기 전도도가 15 S/cm일 때

아래의 그림 3-9는 현장 크롬 도금 용액의 전기전도도를 15 S/m로 하였을 때 실린더 내경 표면의 두께 분포 결과이다. 아래 그림을 살펴보면, 실린더 길이 방향으로 도금층을 전개할 때, 약실 부분이 실린더부 대비 2 micrometer 정도 적은 두께로 도금층이 형성되었다. 하지만, 약협부에서의 단차가 감소하여 1 micrometer 정도의 단차 발생에 그쳤으며, 약협 영역에서의 돌출 단차가 없이 평이한 도금층 형성이 이루어졌다. 한편; 실린더부에서는 대략 113 micrometer의 균일한 크롬 도금층이 형성되고 있음을 알 수 있다.

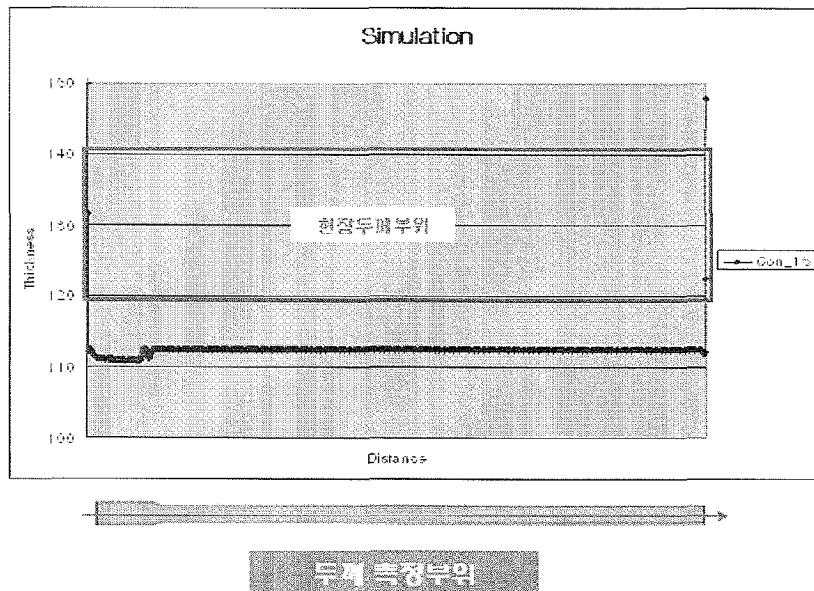
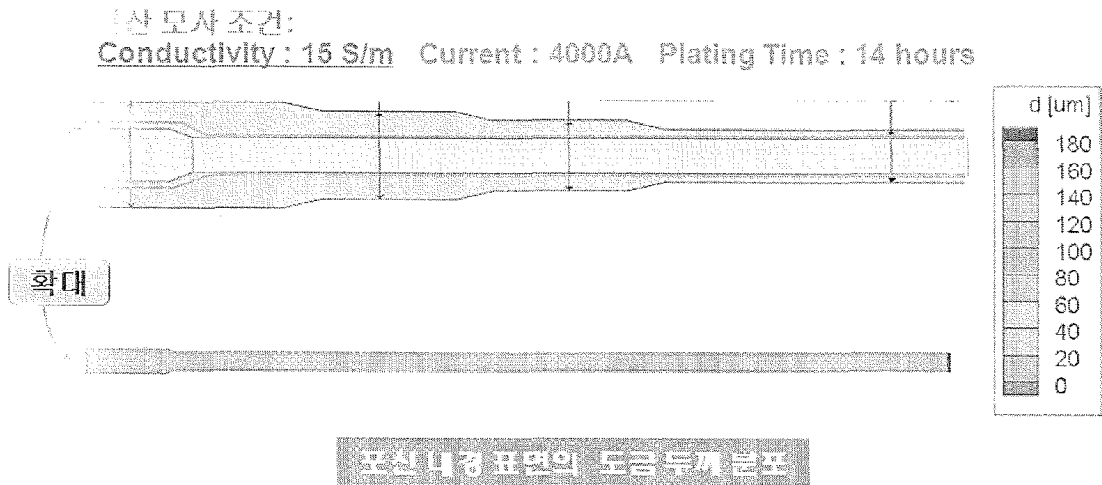


그림 3-9 현장 도금액 전기 전도도가 15 S/cm일 때, 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

라. 용액의 전기 전도도가 20 S/cm일 때

아래의 그림 3-10은 현상 크롬 도금 용액의 전기전도도를 20 S/m로 하였을 때 실린더 내경 표면의 도금 두께 분포 결과이다. 아래 그림을 살펴보면, 용액의 전기 전도도가 1.5 S/m일 때 도금된 형상과 비교해 볼 때 상당히 유사함을 볼 수 있다. 실린더 길이 방향으로 도금층을 전개할 때, 약실 부분이 실린더부 대비 2 micrometer 정도 적은 두께로 도금층이 형성되었다. 약협부에서의 단차는 1 micrometer에 불과하였고, 약협 영역에서의 돌출 단차가 없이 평이한 도금층 형성이 이루어졌다. 한편, 실린더부에서도 대략 113 micrometer의 균일한 크롬 도금층이 형성되고 있음을 알 수 있다.

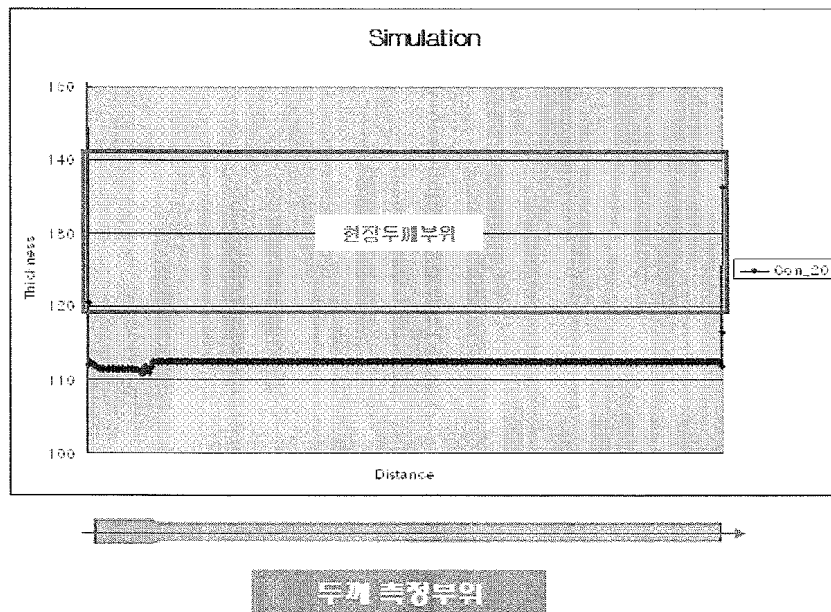
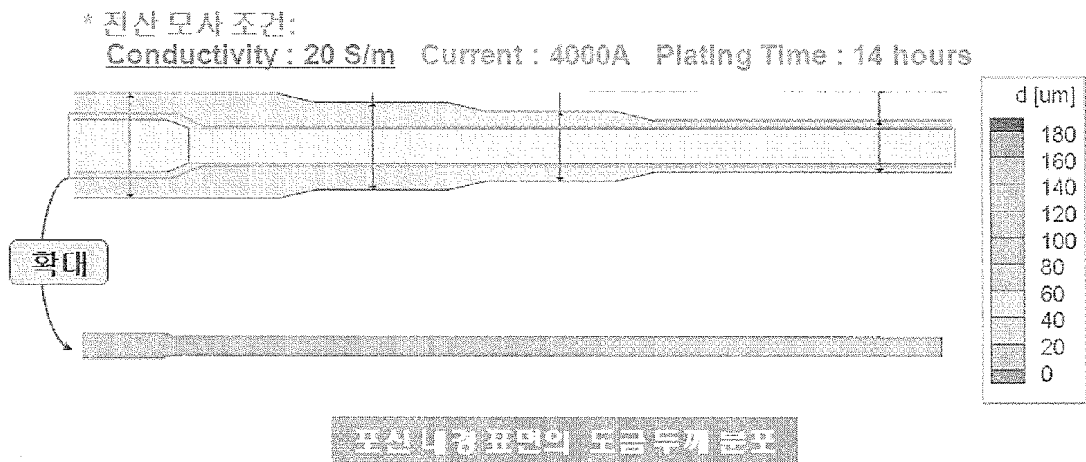


그림 3-10 현장 도금액 전기전도도가 20 S/cm일 때, 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

마. 용액의 전기 전도도가 30 S/cm일 때

아래의 그림 3-11은 현장 크롬 도금 용액의 전기전도도를 30 S/m로 하였을 때 실린더 내경 표 도금 두께 분포 결과이다. 아래 그림을 살펴보면, 용액의 전기전도도가 30 S/m일 때의 도금이 약실부, 약협부, 실린더부 전반에 걸쳐 고르게 형성되어, 용액 전기전도도가 20 S/cm인 경우보다 더 균일함을 알 수 있다. 이 경우 약협부에 한정되어 도금 단차가 1 ~ 2micrometer 정도 발생하였다.

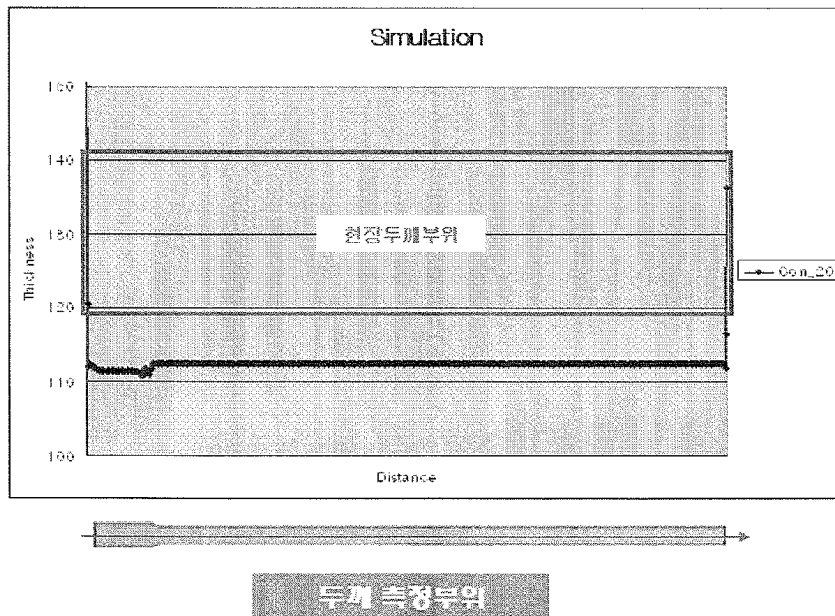
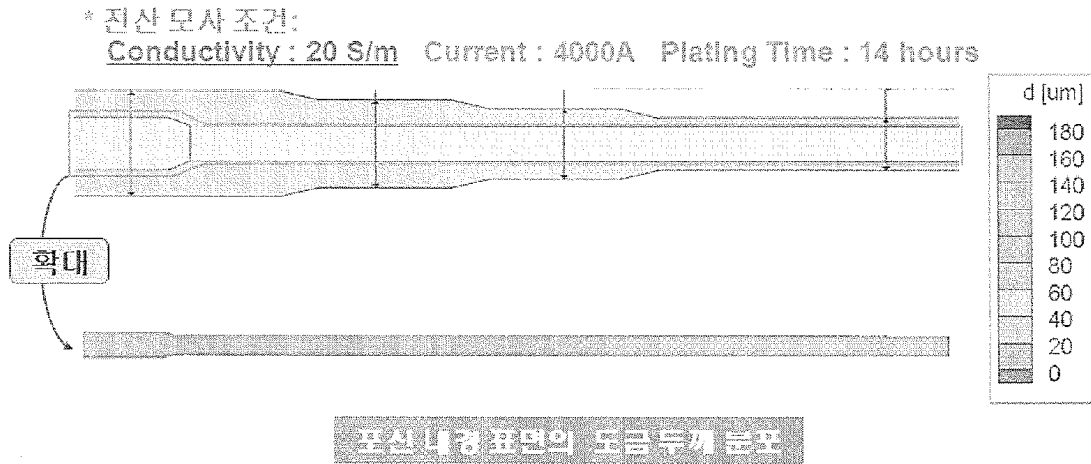
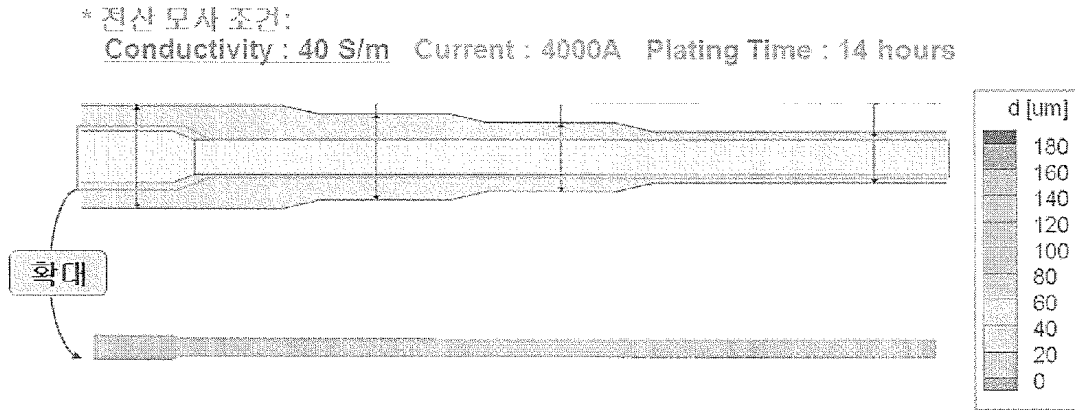


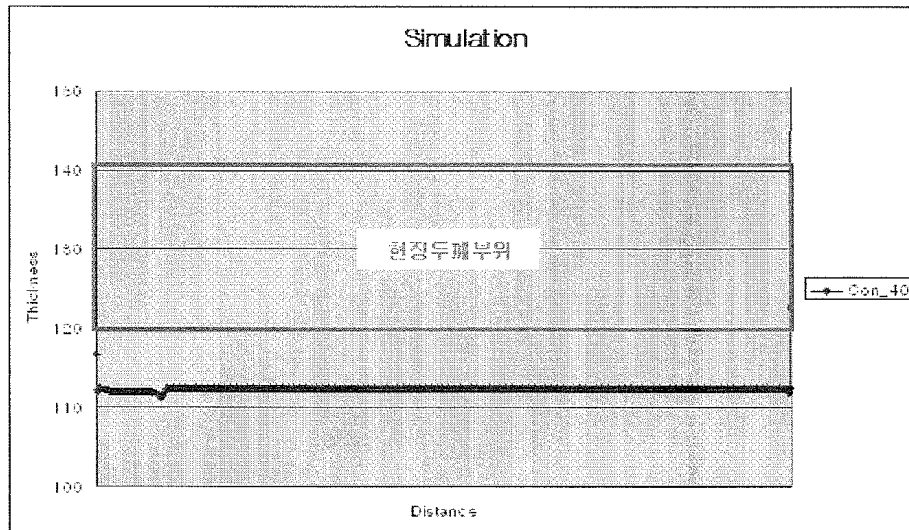
그림 3-11 현장 도금액 전기전도도가 30 S/cm일 때, 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

바. 용액의 전기전도도가 40 S/cm일 때

아래의 그림 3-12는 현장 크롬 도금 용액의 전기전도도를 40 S/m로 하였을 때 실린더 내경 표면의 도금 두께 분포 결과이다. 아래 그림을 살펴보면, 용액의 전기전도도가 40 S/m일 때 약실부, 약협부, 실린더부 길이 방향으로의 크롬 도금이 전기전도도가 30 S/cm인 경우보다 거의 동일한 수준으로 균일 전착됨을 볼 수 있으며, 약협부의 단차 발생은 개선되지 않았다.



포신 내경 표면의 도금 두께 분포



두께 측정부위

그림 3-12 현장 도금액 전기전도도가 30 S/cm일 때, 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

사. 결론

용액의 전기전도도가 약실부, 약협부 및 실린더부의 6가크롬 도금 두께 변화에 미치는 영향을 그림 3-13에 정리하였다. 용액의 전기전도도가 높아질수록 약실부의 도금 두께가 조금씩 증가하여 균일 도금 전착성의 개선이 일어났고, 약협부에서의 도금 단차도 어느 정도 개선되었다.

용액의 전기전도도는 크게 두 가지 요인에 의해 영향을 받는다. 첫 번째는 용액 내에 존재하는 전기화학적 활성종의 농도에 의해서며, 두 번째는 전기화학적 활성종의 mobility, 즉 물질 전달에 기인한다. 상기 전산모사에 적용된 전기전도도 변화는 물질 전달 측면보다는 전기화학적 활성종의 농도 증대에 따른 용액 저항 감소에 더 큰 비중이 있는 변수여서, 용액 전기전도도가 30 S/m인 상태에서는 거의 포화 상태에 도달하였다.

따라서, 현장 도금액의 경우, 용액 전기전도도를 30 S/m, 즉 300 mS/cm 이상으로 유지하는 것이 균일 도금 전착성에는 유리한 것으로 판단된다. 하지만, 당초 예상되었던 실린더부의 도금 두께 향상은 전기전도도의 변화에 의해 거의 영향을 받지 않았다. 이는 전기전도도가 크롬이온의 물질 전달 현상을 충분히 반영하지 못하여, 전기전도도의 조정만으로는 거시적인 도금 두께 조정에는 한계가 있음을 의미한다.

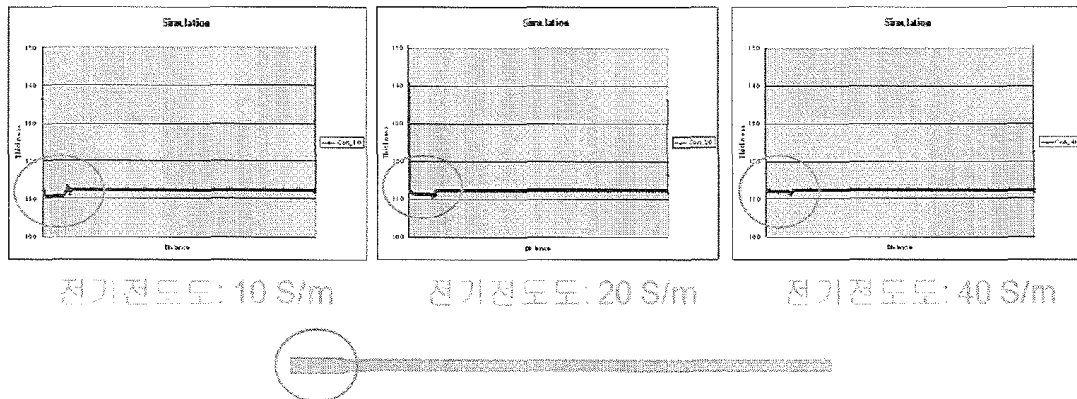


그림 3-13 현장 도금액의 전기전도도 변화에 따른 약실부 크롬 도금 두께 분포

3. 도금욕 금속 이온 농도 및 도금 온도 변화에 따른 실린더 내경 도금 전산 모사

현장 6가크롬 도금액은 크게 무수 크롬산(CrO_3)과 황산(H_2SO_4)으로 구성되어 있으며, 도금 용액의 온도는 55°C 로 유지하여 작업하고 있다. 현장에서 사용하고 있는 도금액 내 개별 성분의 농도는 300g/L CrO_3 와 3.0g/L H_2SO_4 이며, 현장에서는 상기 농도를 지표로 삼아 도금 공정을 관리한다. 무수 크롬산과 황산의 농도 변화에 따른 실린더 내경 도금을 전산 모사하기 위해서, '시약급' 무수 크롬산과 황산을 이용하여 각 성분의 농도 변화를 꾀하였다.

무수 크롬산과 황산의 상대 농도비는 100:1로 유지한 상태로, 무수 크롬산의 농도를 250g/L 부터 350g/L 까지 변화시켰고, 도금액의 온도는 55도에서 65도까지 변화시켰다. 도금액의 전기전도도는 용액 내에 존재하는 무수 크롬산과 황산 농도 변화에 따라 변화하므로, 매 실험마다 측정하여 입력 데이터로 활용하였다. 그리고, 용액은 자석 교반(300rpm)으로 접동시켰고, 음극 시편으로는 철 시편을, 양극 시편으로는 납 전극을 이용하였다. 도금 용액은 건욕 후 3시간 동안 역전해를 시켰고, 전기도금 시간은 30분으로 유지하였다. 도금 효율은 도금 전후의 시편 무게 변화로 계산하였다.

아래의 그림 3-14는 전산모사를 위해 시약급 무수 크롬산과 황산의 농도와 도금액의 온도를 변화시킨 방법을 정리한 것이다.

- Chemical CrO_3 (250g/L) + H_2SO_4 (2.5g) - 55°C
- Chemical CrO_3 (300g/L) + H_2SO_4 (3.0g) - 55°C
- Chemical CrO_3 (350g/L) + H_2SO_4 (3.5g) - 55°C
- Chemical CrO_3 (300g/L) + H_2SO_4 (3.0g) - 45°C
- Chemical CrO_3 (300g/L) + H_2SO_4 (3.0g) - 55°C
- Chemical CrO_3 (300g/L) + H_2SO_4 (3.0g) - 65°C

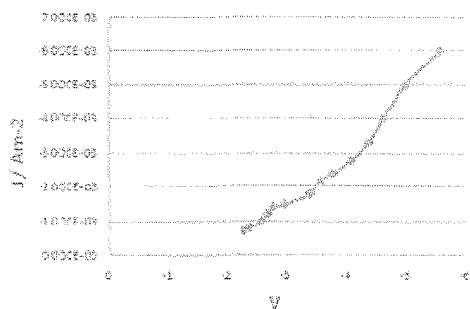
그림 3-14 시약급 화합물을 이용한 도금욕 조성, 농도 및 도금 온도 변화 방법

가. (250g/L CrO₃ + 2.5g/L H₂SO₄)로 구성된 용액(55℃)내에서도 도금하였을 때

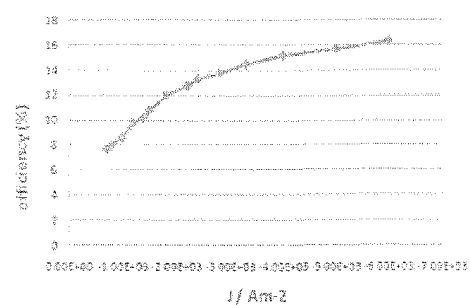
아래의 그림 3-15는 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 크롬 도금 공정에 대한 동전위 분극 곡선과 전류 밀도 별 전류 효율곡선을 얻은 것이다. 인가 전류 범위는 4 A/dm²부터 60 A/dm²까지 16단계의 전류 밀도를 설정하였고, 도금 효율은 각 전류 밀도에서 중량법으로 계산하였는데, 인가 전류에 비례하여 약 7.5%에서 16.2%로 증가하는 경향을 나타내었다. 상기 조건 하에서의 용액 전기전도도는 267 mS/cm로 측정되었다.

시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 전산 모사를 수행한 결과, 실린더부의 도금층은 150 micrometer 수준인 반면, 약실부의 도금층 두께는 117 micrometer로 대략 30 micrometer의 단차가 발생하였다. (그림 3-16, 17)

이는 현장 도금액을 이용하여 얻은 결과(그림 3-10)와 비교할 때 큰 차이를 나타낸다. 이와 같은 차이는 단순히 양극 구조에 기인하기 보다는 도금액의 기본 조성, 즉 현장 도금액과 시약급도 금액 간의 화학적 조성 - 예를 들면, 첨가제의 유무, 불순물의 관리 수준, 용액의 viscosity 등 - 의 차이에 의한 것으로 판단되므로, 본 전산모사를 통하여 현장 용액과 시약급 용액에서 얻은 결과의 일치기를 기대하기는 어렵다. 그러므로, 본 전산 모사는 시약급 용액의 경우에 제한하여 분석/판단해야 하고, 시약급 용액 내에서의 농도 변화/온도 변화를 통해 각 변수가 도금 두께 변화에 미치는 경향을 고찰하는 것이 연구의 목적이 되어야 한다.



Current density & Potential



Current density & Efficiency

그림 3-15 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용한 크롬 도금 동전위 분극 곡선 (좌)과 전류 효율(우)

* 전산 모사 조건:

Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

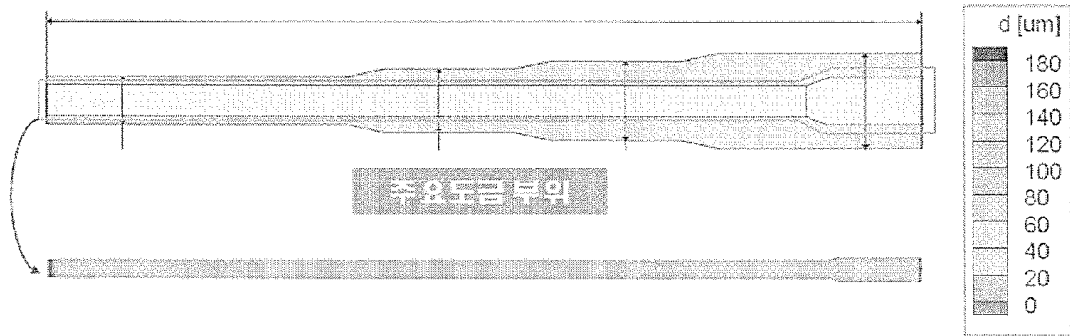


그림 3-16 시약급 도금액(250g/L CrO₃ + -2.5g/L H₂SO₄ 55℃)에서의 실린더 내경 크롬 도금 전산 모사 결과

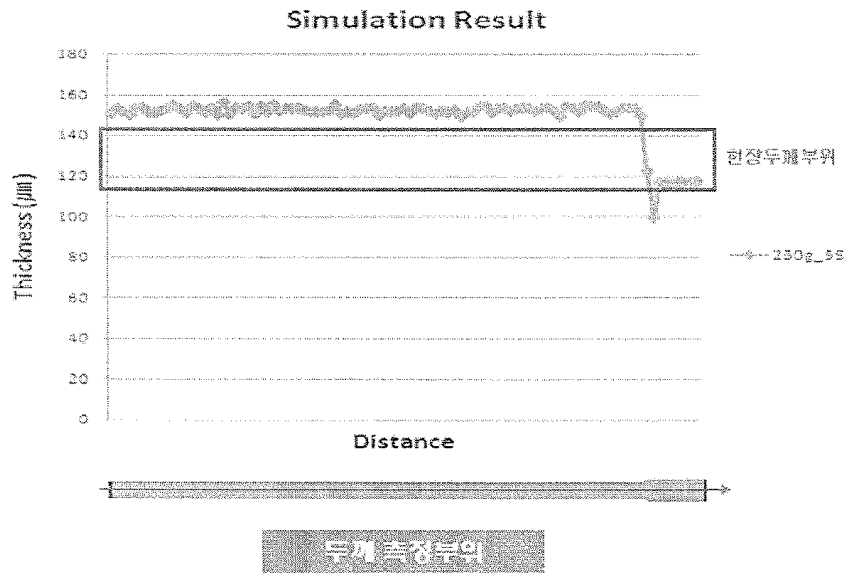
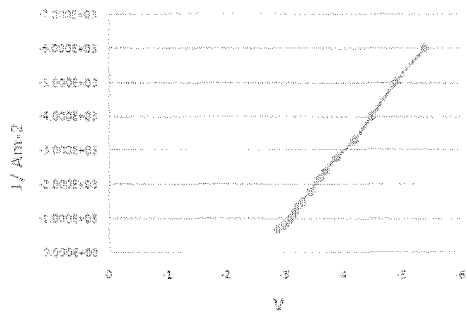


그림 3-17 시약급 도금액(250g/L CrO₃ + 2.5g/L H₂SO₄ 55℃)에서의 실린더 내경크롬 도금 두께 분포

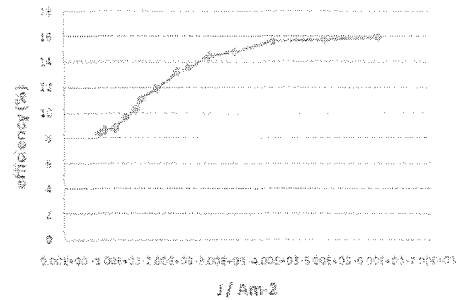
나. (300g/L CrO₃ + 3.0g/L H₂SO₄)로 구성된 용액(55°C) 내에서 도금하였을 때

아래의 그림 3-18은 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 크롬 도금 공정에 대한 동전위 분극 곡선과 전류 밀도 별 전류 효율곡선을 얻은 것이다. 인가 전류 범위는 4A/cm²부터 60A/cm²까지 16단계의 전류 밀도씩 설정하였고, 도금 효율은 각 전류 밀도에서 중량법으로 계산하였는데, 인가 전류에 비례하여 약 8.2%에서 16.0%로 증가하는 경향을 나타내었다. 상기 조건 하에서의 용액 전기전도도는 261 mS/cm로 측정되어 250 g/L 무수 크롬산과 큰 차이가 없었다.

시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 전산 모사를 수행한 결과, 실린더부의 도금층은 150 micrometer 수준인 반면, 약실부의 도금층 두께는 50 micrometer 로 대략 100 micrometer의 큰 단차가 발생하였다. (그림 3 19, 20)



Current density & Potential



Current density & Efficiency

그림 3-18 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용한 크롬 도금 동전위 분극 곡선 (좌)과 전류 효율(우)

* 전산 모사 조건:

Conductivity : 2.61 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

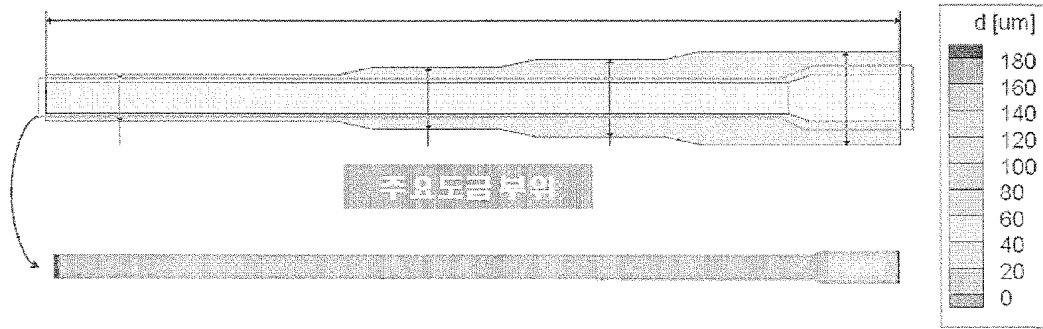


그림 3-19 시약급도금액(300g/L CrO3 + 3.0g/L H2SO4, 55℃)에서의 실린더 내경 크롬 도금 전산 모사 결과

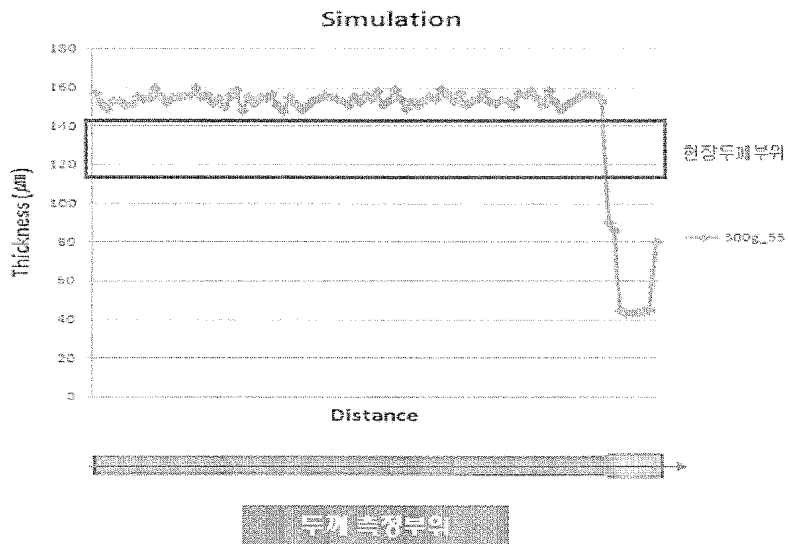


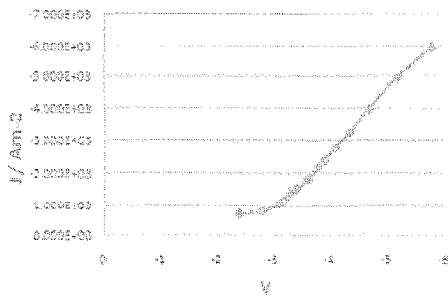
그림 3-20 시약급도금액 (300g/L CrO3 + 3.0g/L H2SO4, 55℃)에서의 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

다. (35 Qg/L Cr Ch + 3.5g/Lft SO J로 구심 뒤 유액(550C)내에서도 금하였을 때

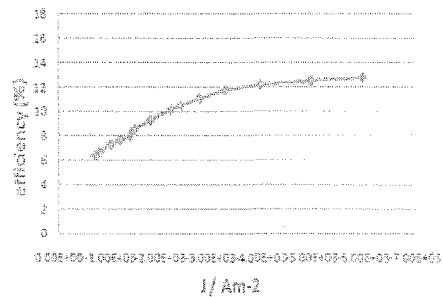
아래의 그림 3-21은 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 크롬 도금 공정에 대한 동전위 분극 곡선과 전류 밀도 별 전류 효율곡선을 얻은 것이다. 인가 전류 범위는 4 A/dm²부터 60 A/dm²까지 16단계의 선류 밀도를 설정하였고, 도금 효율은 각 전류 밀도에서 중량법으로 계산하였는데, 인가 전류에 비례하여 약 6.2%에서 13.0%로 증가하는 경향을 나타내었다. 상기 조건 하에서의 용액 전기전도도는 228 mS/cm로 측정되어 250 ~300 g/L 무수 크롬산과는 도금 효율과 전기 전도도 면에서 상당한 차이를 보였다. 즉, 무수 크롬산의 농도가 350 g/L에 이 s면, 용액 내 금속 이온의 농도가 더 커지긴 하지만, 용액의 점성도 증가로 인하여 오히려 전기 전도도가 감소하고 도금 효율도 감소하는 것으로 나타났다.

시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 선산모사를 수행한 결과, 실린더부의 도금층 두께는 130 micrometer 수준으로 250 ~ 300 g/L 무수 크롬산에 비교하면 약 20 micrometer 낮은 전착 목성이 나타났고, 약실부의 도금층 두께는 90 micrometer 로 대략 중간값을 보였다. (그림 3 22, 23)

Potential Current density & Efficiency 스킨 약급 무수 크롬산과 황산을 이용한 크롬 도금 등 선위 분극 곡선(좌)과 전류 효율(우)



Current density & Potential



Current density & Efficiency

그림 3-21 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용한 크롬 도금 동전위 분극 곡선 (좌)과 전류 효율(우)

* 전산 모사 조건:

Conductivity : 2.28 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

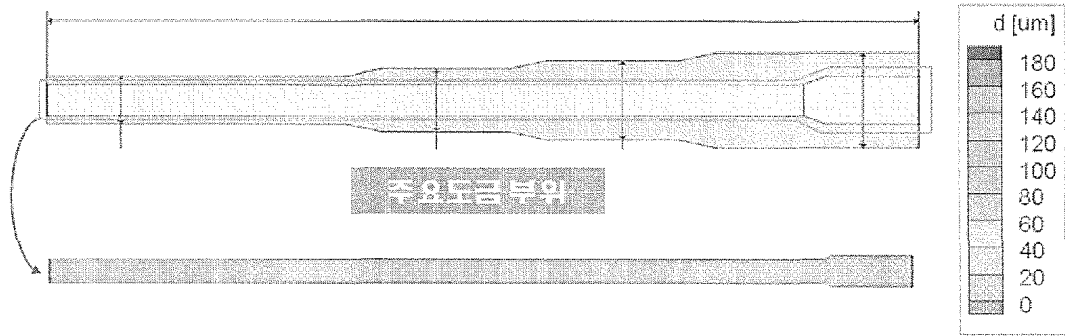


그림 3-22 시약급 도금액(350g/L CrO₃ + 3.5g/L H₂SO₄, 55℃)에서의 실린더 내경 크롬 도금 전산 모사 결과

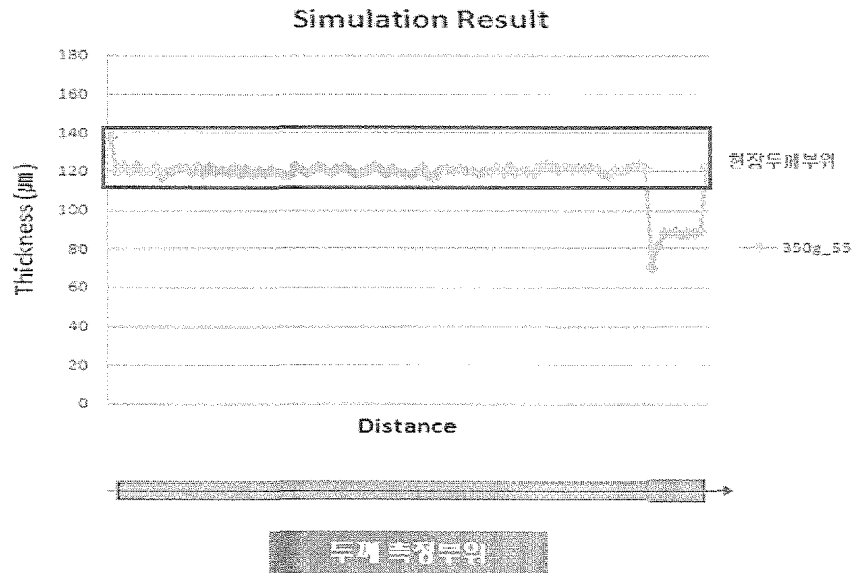
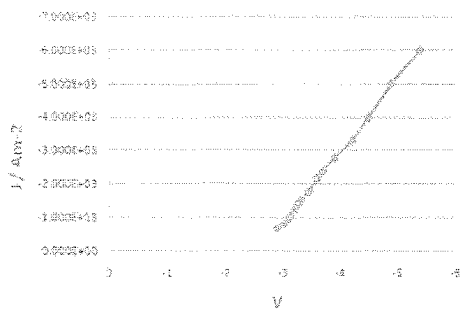


그림 3-23 시약급 도금액 ((350g/L CrO₃ + 3.5g/L H₂SO₄, 55℃)에서의 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

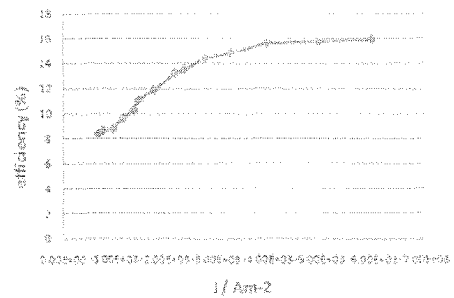
라. (350g/L CrO₃ - 3.5g/L H₂SO₄)로 구성된 용액(55°C) 내에서 도금하였을 때

아래의 그림 3-27은 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 크롬 도금 공정에 대한 동전위 분극 곡선과 전류 밀도 별 전류 효율 곡선을 얻은 것이다. 인가 전류 범위는 4 A/dm²부터 60 A/dm²까지 16단계의 전류 밀도를 설정하였고, 도금 효율은 각 전류 밀도에서 중량법으로 계산하였는데, 인가 전류에 비례하여 약 8.2%에서 16.0%로 증가하는 경향을 나타내었다. 상기 조건 하에서의 용액 전기전도도는 261 mS/cm로 측정되었다.

시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 전산 모사를 수행한 결과, 실린더부의 도금층은 150 micrometer 수준인 반면, 약실부의 도금층 두께는 50 micrometer 로 대략 100 micrometer의 큰 단차가 발생하였다.(그림 3-28, 29)



Current density & Potential



Current density & Efficiency

그림 3-27 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용한 크롬 도금 동전위 분극 곡선 (좌)과 전류 효율(우)

* 전산 모사 조건:

Conductivity : 2.61 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

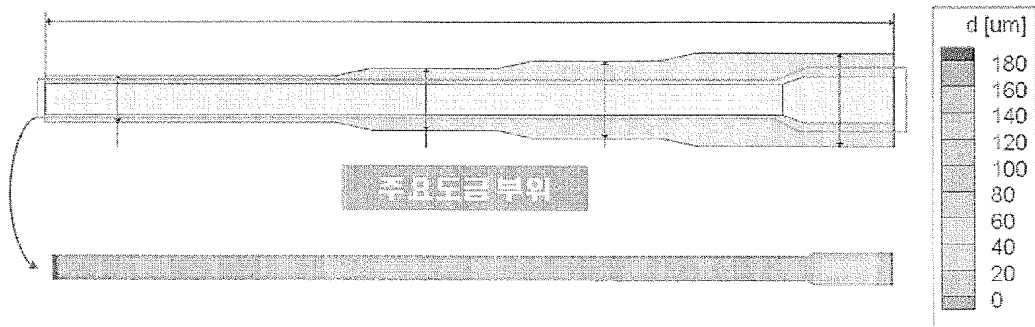


그림 3-28 시약급 도금액 (350g/L CrO3 - 3.5g/L H2SO4, 55°C)에서의 실린더 내경 크롬 도금 전산 모사 결과

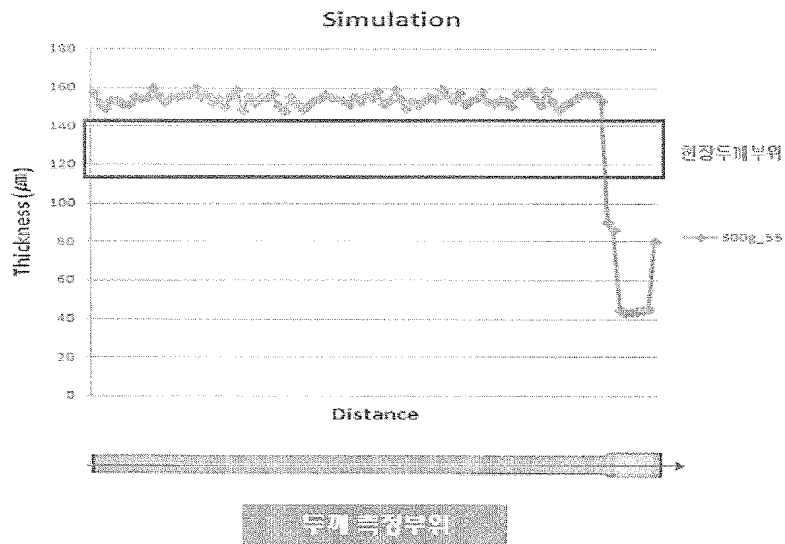
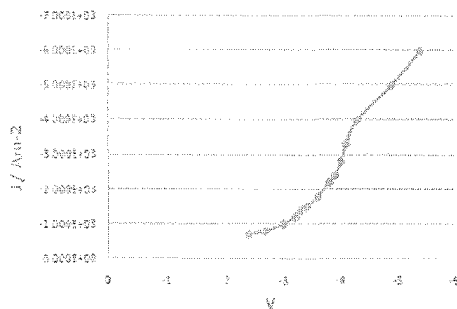


그림 3-29 시약급 도금액 (300g/L CrO3+3.0g/L H2SO4 55°C)에서의 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

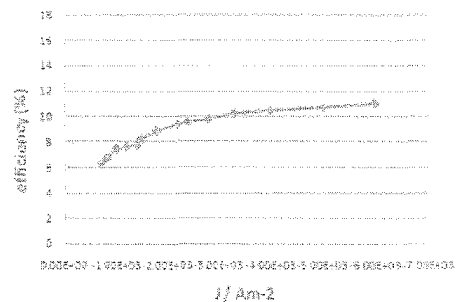
바. (300g/L CrO₃+3.0g/L H₂SO₄)로 구성된 용액(65℃)내에서 도금하였을 때

아래의 그림 3-30은 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용하여 크로 도금 공정에 대 동전위 분극 곡선과 전류 밀도 별 전류 효율 곡선을 얻은 것이다. 인가 전류 범위는 4 A/dm²부터 60 A/dm²까지 16단계의 전류 밀도를 설정하였고, 도금 효율은 각 전류 밀도에서 중량법으로 계산하였는데, 인가 전류에 비례하여 약 6.2%에서 11.2%로 증가하는 경향을 나타내었다. 상기 조건 하에서의 용액 전기전도도는 200 mS/cm로 측정되었다. 이는 55℃에서 도금이 수행된 그림 3-27의 결과와 비교해 볼 때, 도금 효율과 전기 전도도가 현저하게 낮은 값이다, 즉, 도금액의 온도가 높아질수록 경쟁반응으로 일어나는 수소 발생 반응의 기여도가 높아짐에 따라 도금 효율이 감소하는 것으로 추정 된다.

이로 인해 고온(55℃)의 용액에서 형성된 도금층은 저온 및 중온 도금액에서 도금한 결과와 비교할 때, 실린더부의 도금층이 115 micrometer 약실부의 도금층 두께는 83 micrometer로 대략 30 micrometer의 단차가 발생하였다. 이와 같이 도금 편차가 중/저온욕에 비해 작은 것은 고온욕에서의 도금 효율이 낮아 전반적으로 도금 편차가 감소한 것으로 보는 것이 타당하다. (그림 3-31, 32)



Current density & Potential



Current density & Efficiency

그림 3-30 시약급 무수 크롬산과 황산을 이용한 크롬 도금 동전위 분극 곡선 (좌)과 전류 효율(우)

* 전산 모사 조건:

Conductivity : 2.00 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

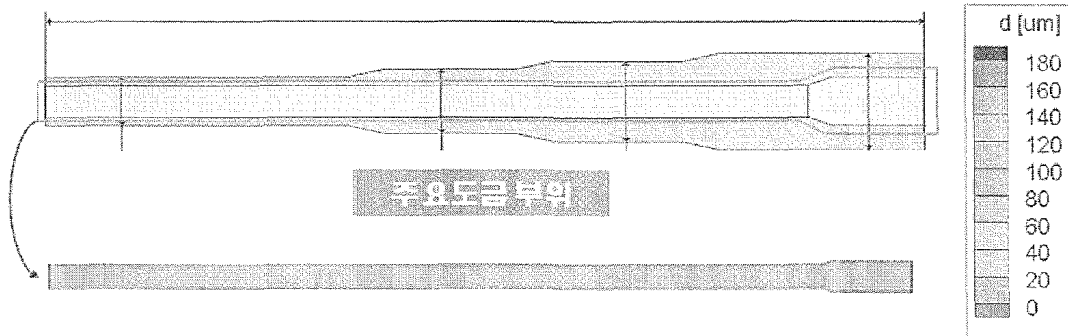


그림 3-31 시약급 도금액 (300g/L CrO₃+3.0g/L H₂SO₄ 65℃)에서의 실린더 내경 크롬 도금 전산 모사 결과

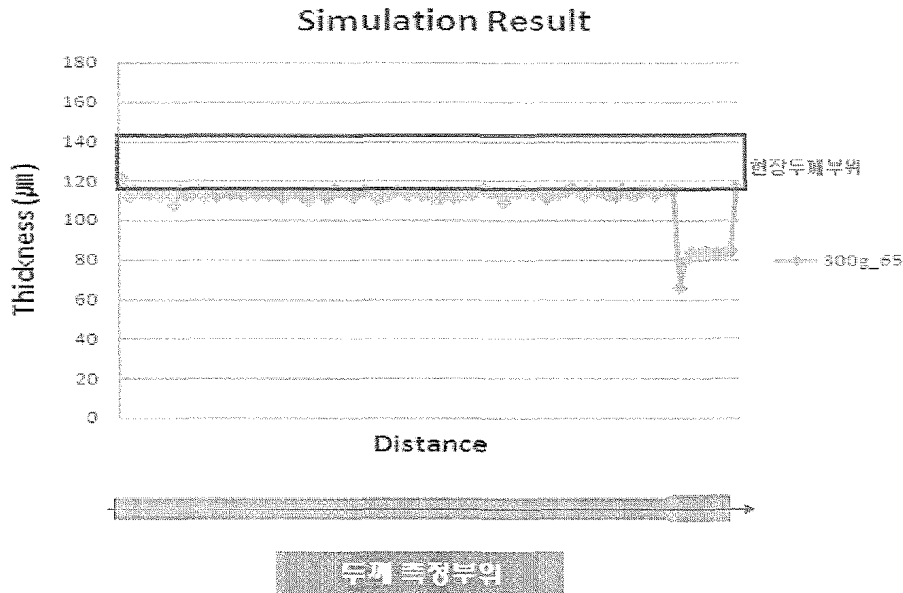


그림 3-32 시약급 도금액 (300g/L CrO₃+3.0g/L H₂SO₄ 65℃)에서의 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

사. 결론

아래의 그림 3-33은 크롬 도금액 내 무수 크롬산의 농도와 용액온도 변화에 따른 크롬 도금층의 두께 분포를 종합한 것이다. 일반적인 경향을 살펴보면, 도금액 내 금속 이온의 농도가 높아질 수록, 혹은 도금액의 온도가 높아질수록 평균적인 도금층(실린더부) 두께는 감소하는 현상을 보였고, 실린더부와 약실부의 편차는 감소하였다. 이러한 현상은 도금 효율의 감소와 연관된 것으로 판단된다.

한편, 시약급도금액의 경우, 도금 효율과 균일 도금의 측면에서 최적의 도금 상태는 250g/L 무수 크롬산 농도와 55℃의 중온 용액 상태에서 이루어졌다. 즉, 적절한 농도의 크롬과 함께, 적절한 온도의 도금액 상태 유지가 도금 효율과 균일 도금에 주요 요인임을 알 수 있다.

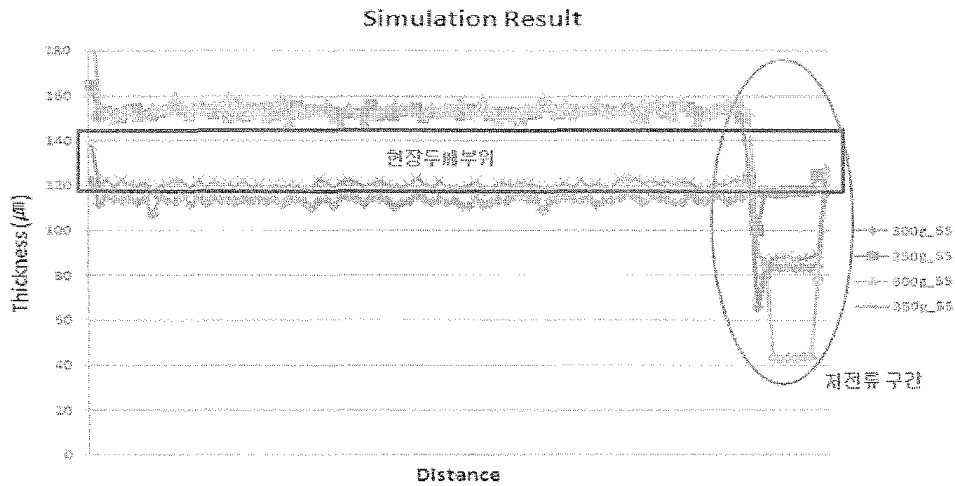


그림 3-33 시약급도금액의 용액 조성 및 온도에 따른 실린더 내경 크롬 도금 두께 분포

4. 양극의 구조적 특성에 따른 실린더 내경 도금 전산 모사

앞서 결과에서 언급된 바, 시약급도금액의 경우, 도금 효율과 균일 도금의 측면에서 최적의 도금 상태는 250g/L 무수 크롬산 농도와 550℃의 중온 용액 상태에서 이루어졌다. 용액의 농도와 도금 공정 변수 제어에 의한 도금 두께 균일화에는 어느 정도 한계가 있으므로, 양극의 형상 및 실린더 내 위치 변화가 3차원적 도금 형상에 미치는 효과를 살펴보았다. 양극 형상 및 위치 변화는 아래 그림 3-34와 같이 구분하여 이루어졌다.

양극 전장(길이) 변화가 균일 도금에 미치는 영향

Case 1 : 현재 양극 형상을 유지한 채 양극 길이만 변화

Case 2 : 양극 형상을 단순화 시킨 후 양극 길이 변화

Case 3 : 양극 형상을 부분적으로 재설계 후 양극 길이 변화

약실부 내 양극 위치 및 직경 변화가 균일 도금에 미치는 영향

Case 1 : 약실부 내 양극 위치 변화

Case 2 : 약실부 내 양극 직경 변화

그림 3-34 양극 구조적 특성 변화 방법

가. 양극 전장(길이) 변화가 균일 도금에 미치는 영향

그림 3-35는 현재 공정에 적용 중인 양극의 형상을 도시한 것이다. 양극의 길이는 보다 길어서, 도금 작업 시 양극은 실린더 양단 바깥까지 돌출되게끔 설계되어 있다. 서는 양극 전장 변화가 균일 도금에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 세 가지 경우 - 즉, 양극 형상 유지 상태로 길이 변화, 양극 형상 단순화 후 길이 변화, 양극 형상 재설계 후 길 구분한 양극설계도를 도시하였다.

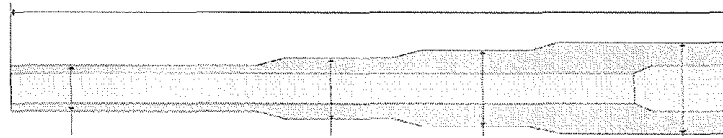


그림 3-35 공정에 적용 중인 실린더(상) 및 양극 형상(하)

Case 1: 현재 양극 형상을 유지한 채, 양극 길이를 변화



Case 2: 현재 양극 형상을 cylinder 형상으로 단순화시킨 후, 양극 길이를 변화



Case 3: 현재 양극 형상을 재설계 후, 양극 길이를 변화



그림 3-36 양극 구조 변화 방법

<Case 1>의 현재 양극 형상을 유지한 채, 양극 길이를 일정한 비율로 비례적으로 감소시키는 방법은 아래 그림 3-37과 같다.

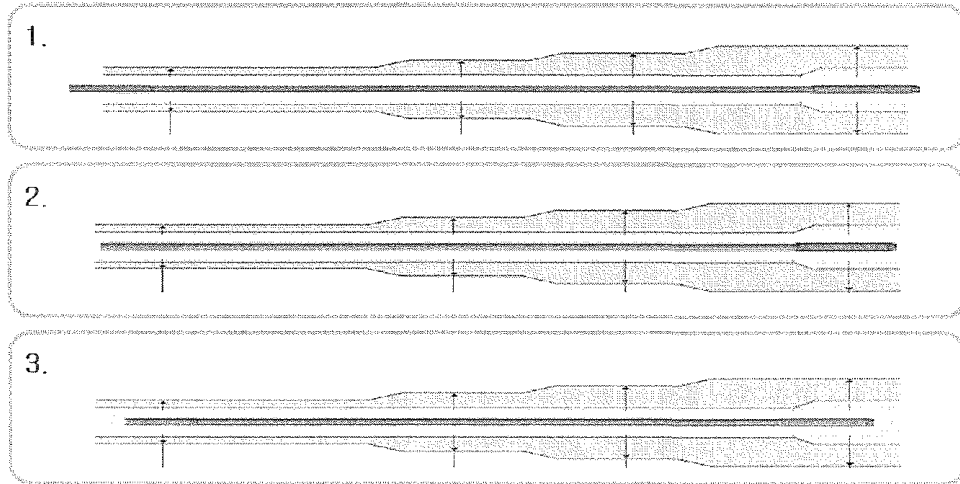
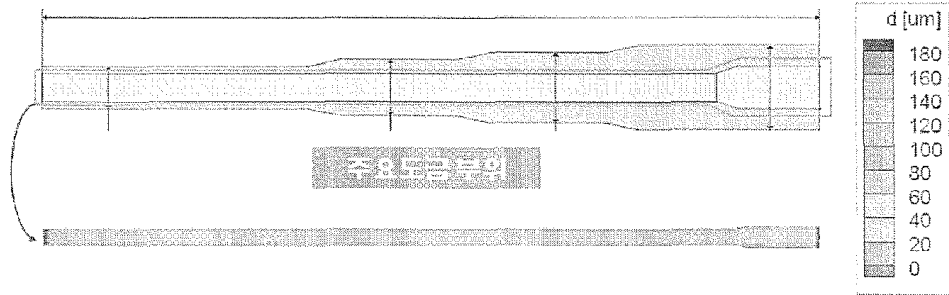


그림 3-37 Case 1의 양극 길이 변화 방법

현재 공정에 적용 중인 양극 시스템과 근사한 Case 1-1의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-38과 같다.

* 전사 모사 조건:

Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours



Simulation Result

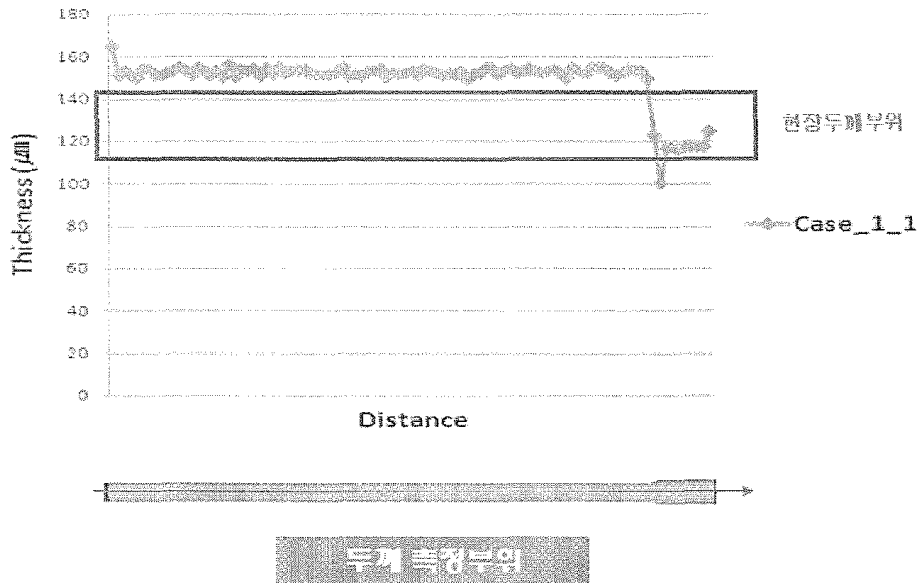


그림 3-37 Case 1-1의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

현재 공정에 설치된 실린더의 전장과 유사한 길이의 양극 시스템이 적용된 Case 1-2의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-38과 같다.

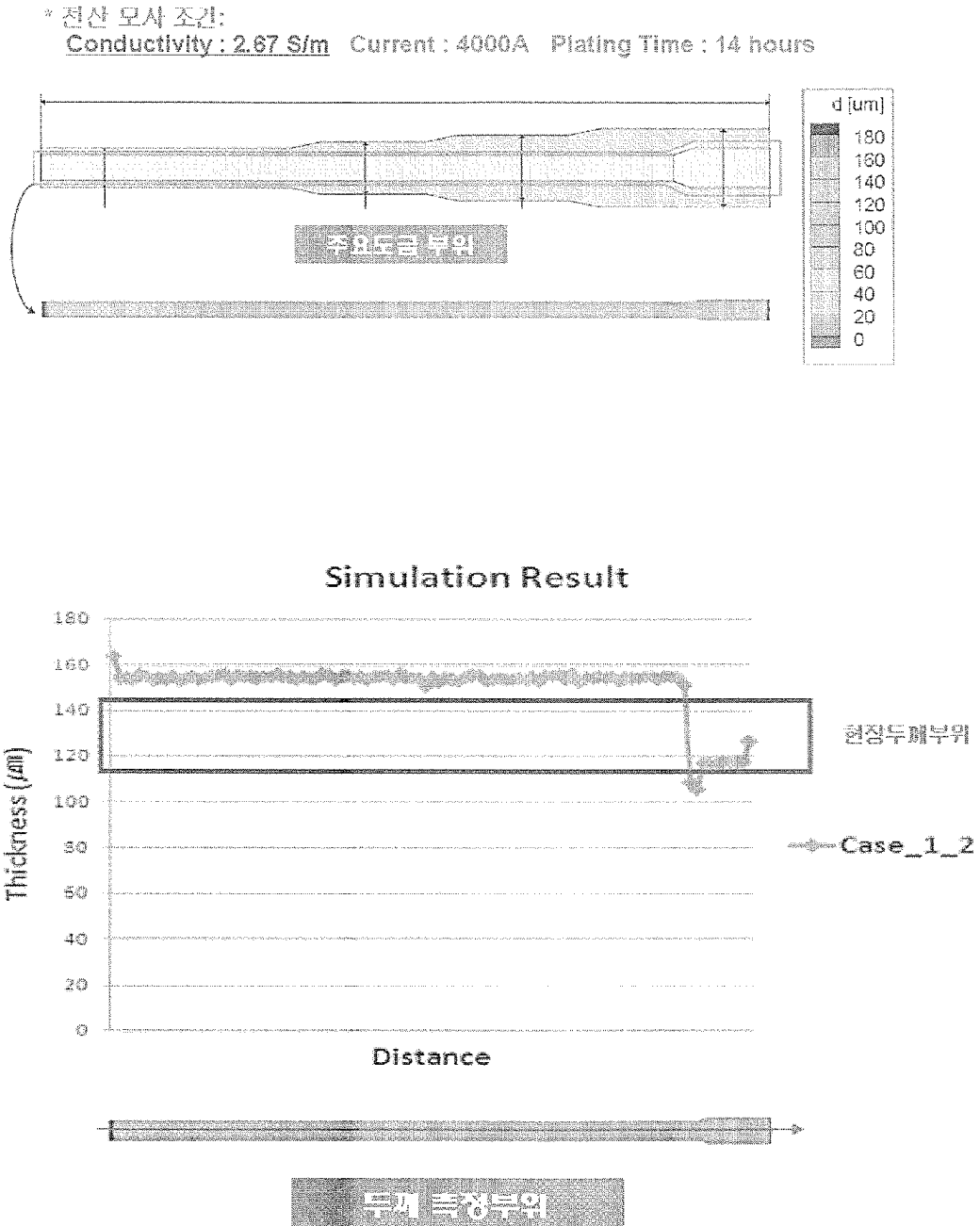


그림 3-38 Case 1-2의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

현재 공정에 설치된 실린더의 전장보다 짧은 길이의 양극 시스템이 적용된 Case 1-3의 경우 모사 결과는 그림 3-39와 같다.

* 전산 모사 조건:

Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

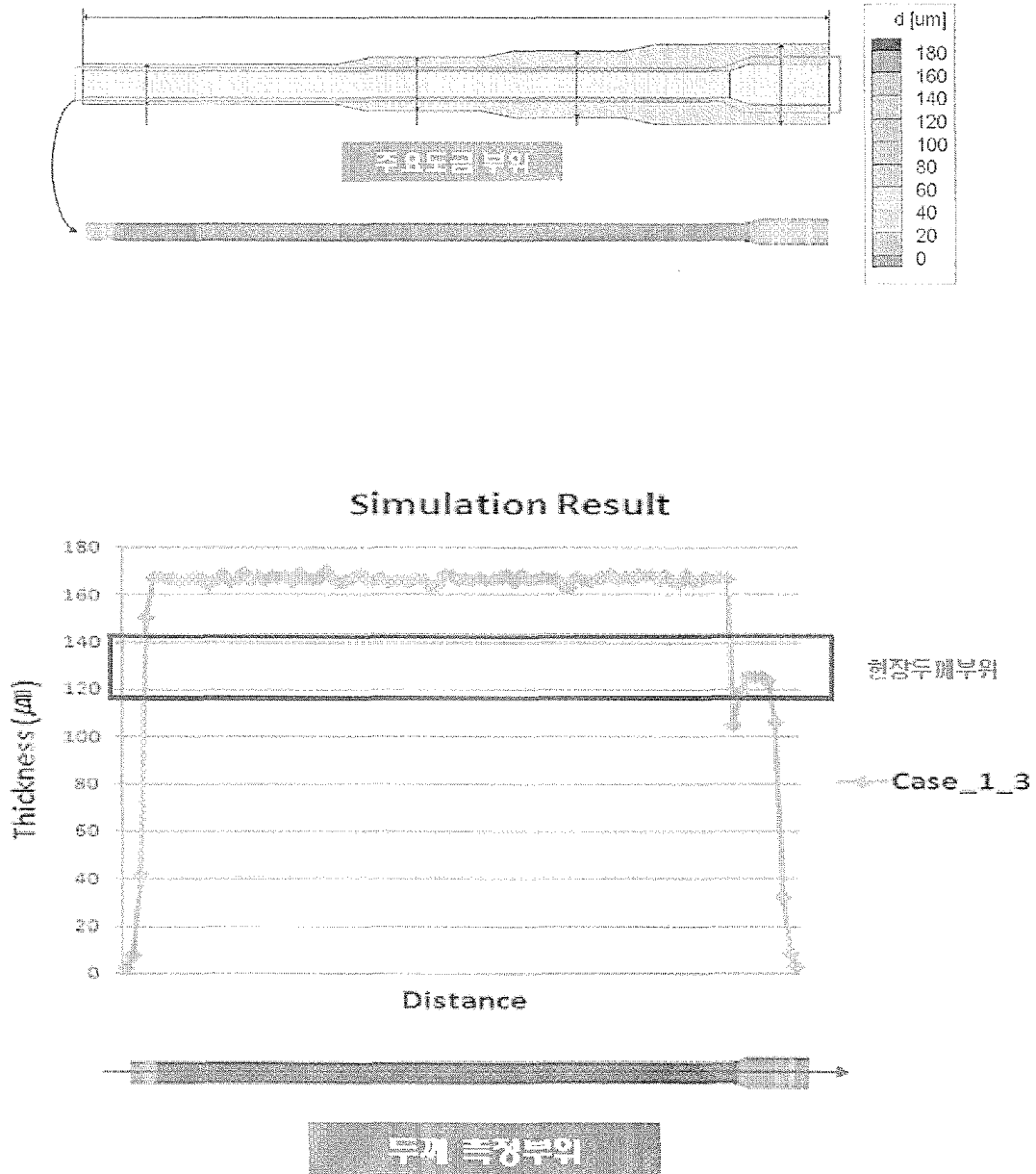


그림 3-39 Case 1-3의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

<Case 2>는 현재 공정에서 적용 중인 양극의 형상을 cylinder 형상으로 단순화시킨 후, 아래 그림 3-40의 1, 2, 3 과 같이 <Case 1>과 같은 방법으로 비례적으로 양극 전장을 감소시키면서 실린더 내경 표면에서의 크롬 도금을 전산모사하였다.

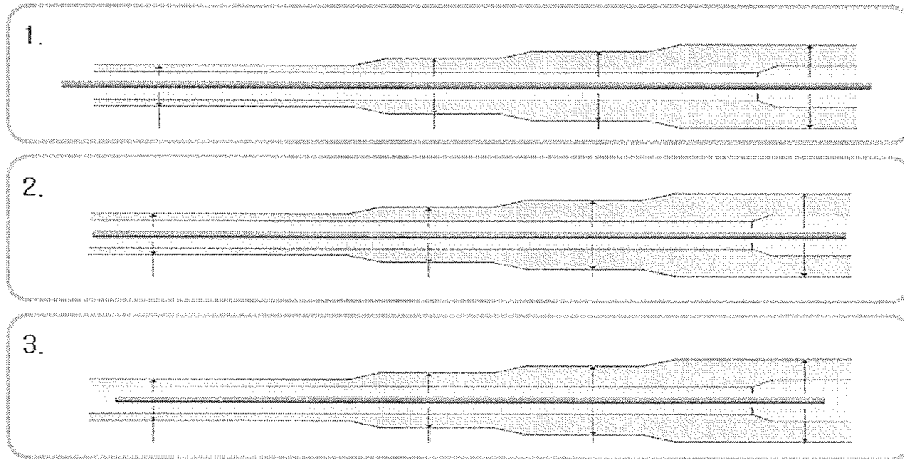


그림 3-40 Case 2의 양극 길이 변화 방법

현재 공정에 설치된 양극 시스템과 유사한 길이의 cylinder 형상 양극 시스템인 Case 2-1의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-41과 같다.

* 전사 모사 조건:
 Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

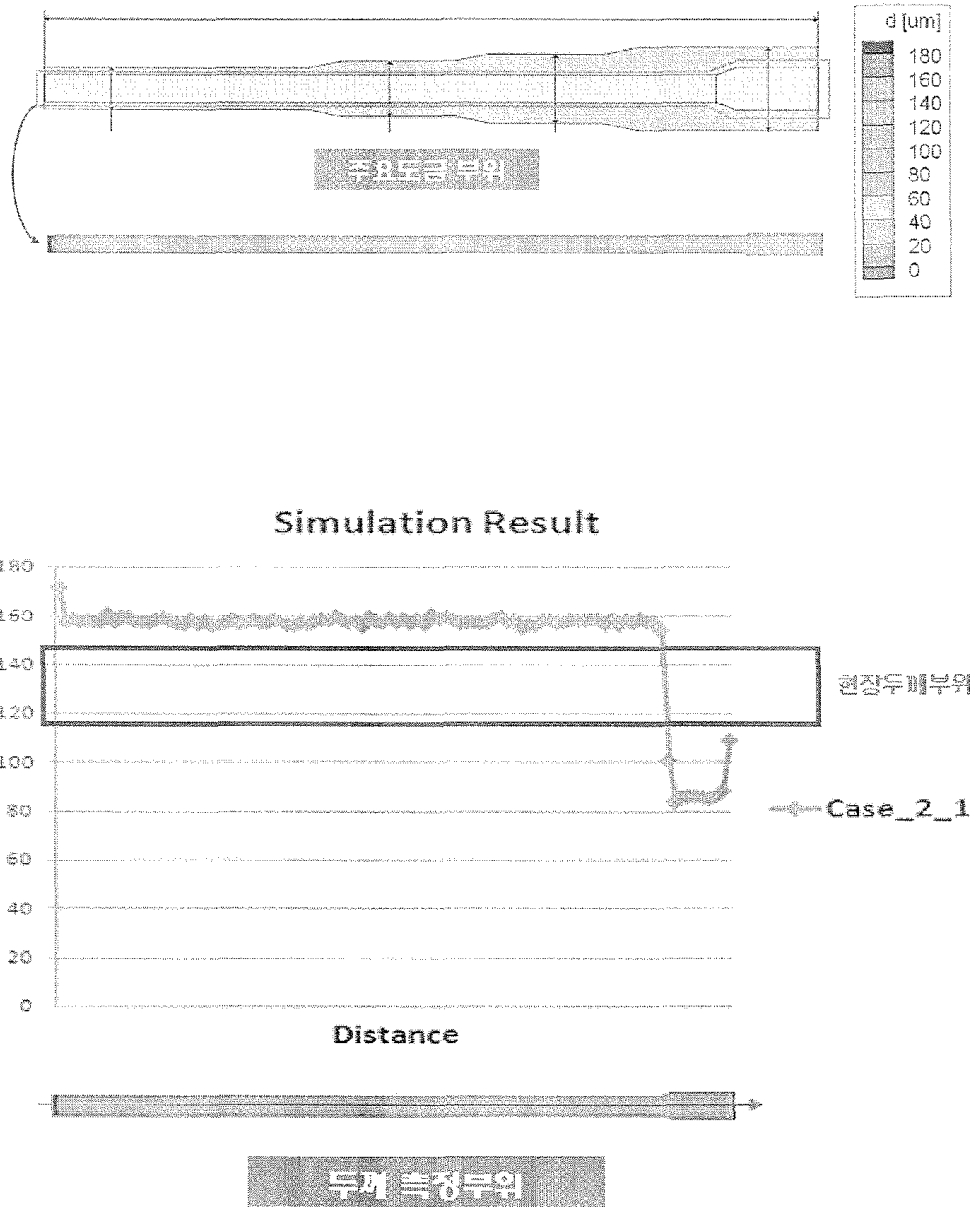


그림 3-41 Case 2-1의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

현재 공정에 설치된 실린더의 전장과 유사한 길이의 cylinder 형상 양극 시스템인 Case 2-2의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-42와 같다.

* 전사 모사 조건:

Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

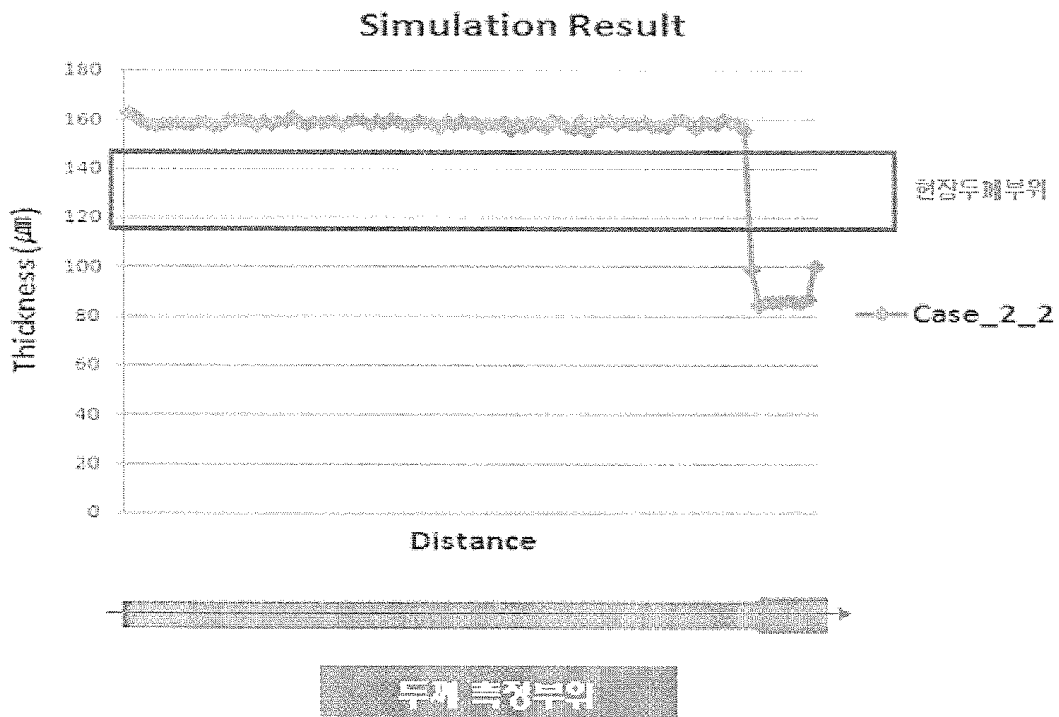
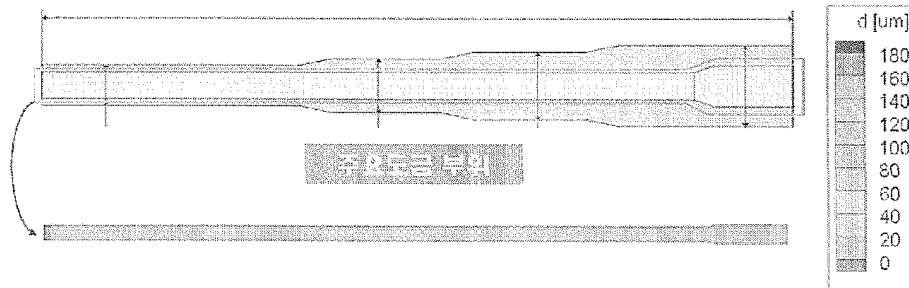


그림 3-42 Case 2-2의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

현재 공정에 설치된 실린더의 전장보다 짧은 길이의 cylinder 형상 양극 시스템인 Case 2-3의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-43과 같다.

* 전사 모사 조건:

Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

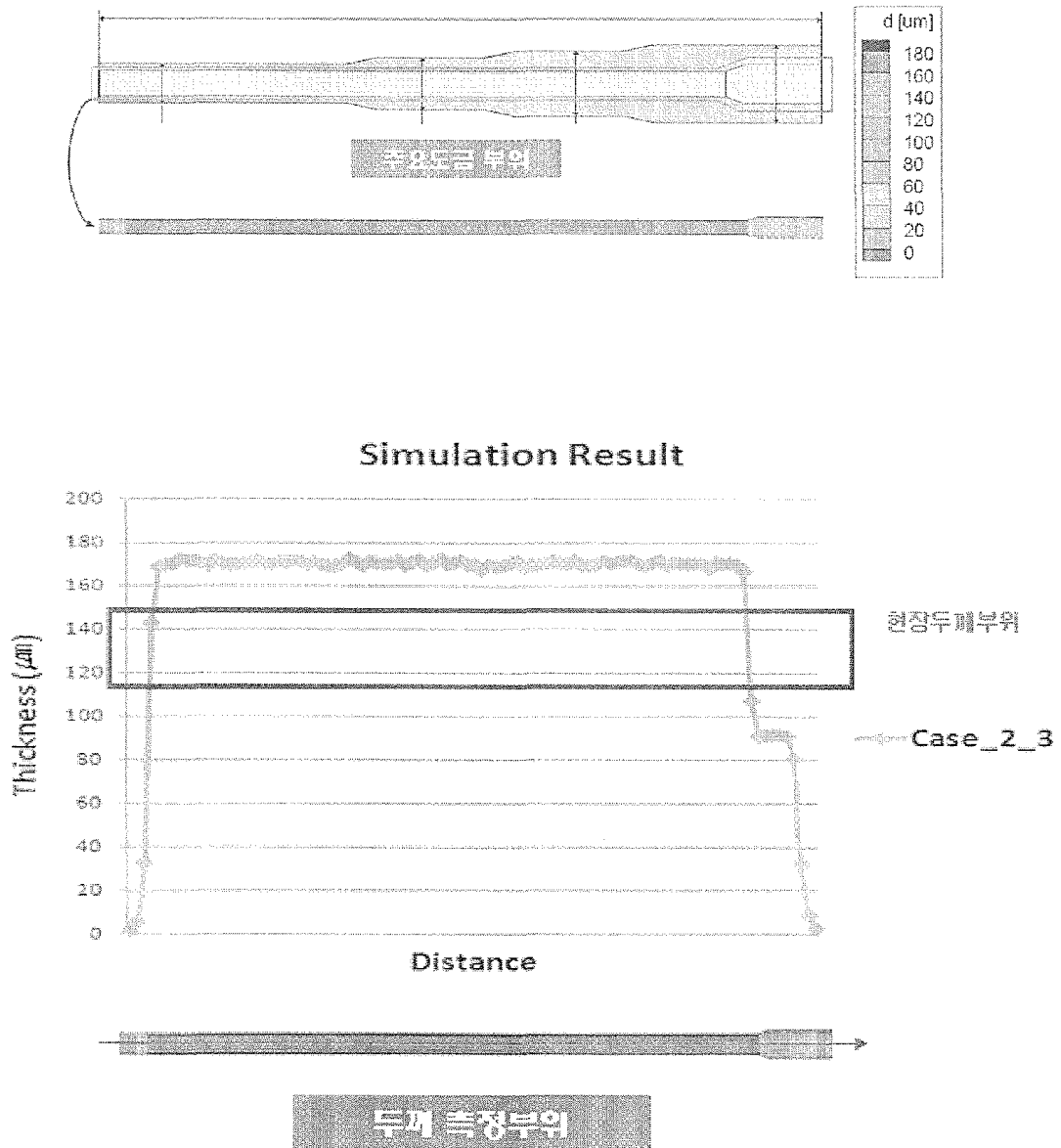


그림 3-43 Case 2-3의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

<Case 3>은 현재 양극 설계를 변화시킨 후, 양극 길이를 비례적으로 감소시킨 것이다. 양극 재설계 방법은 약실부 내 위치하는 양극의 길이를 종전의 길이보다 100mm 정도 감소시켰고, 직경은 20mm 정도 더 크게 설계 수정하였으며, 양극 전장을 300mm 정도 짧게 한 것을 표준으로 삼았다. 이를 reference로 하여 아래 그림 3-44의 1, 2, 3 과 같이 <Case 1>과 같은 방법으로 비례적으로 양극 전장을 감소시키면서 실린더 내경 표면에서의 크롬 도금을 전산모사하였다.

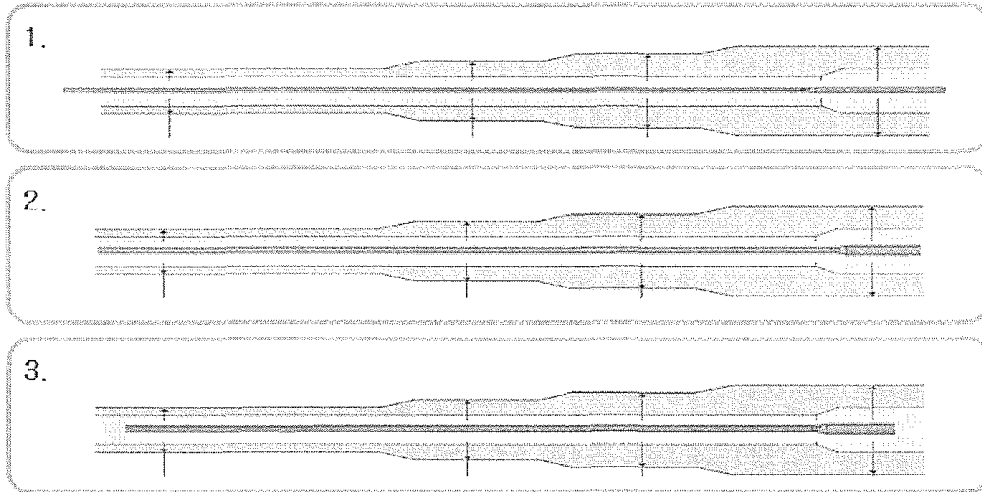


그림 3-44 Case 3의 양극 길이 변화 방법

현재 공정에 적용 중인 양극 시스템의 전장과 근사한 길이를 갖는 변형된 양극 시스템인 3-1의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-45와 같다.

* 전사 모사 조건:

Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

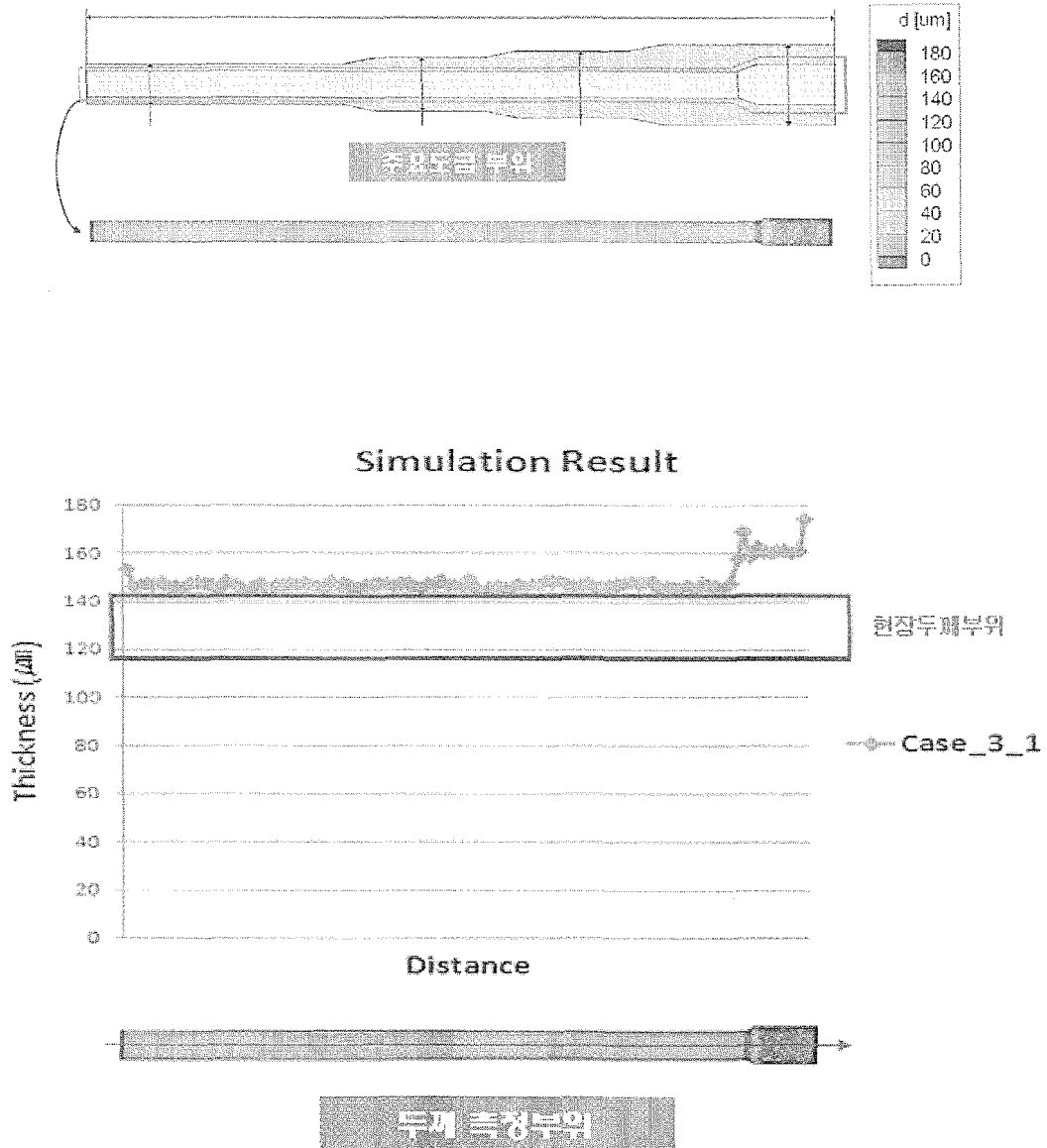


그림 3-45 Case 3 1의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

현재 공정에 설치된 실린더의 전장과 유사한 길이의 변형된 양극 시스템인 Case 3-2의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-46과 같다.

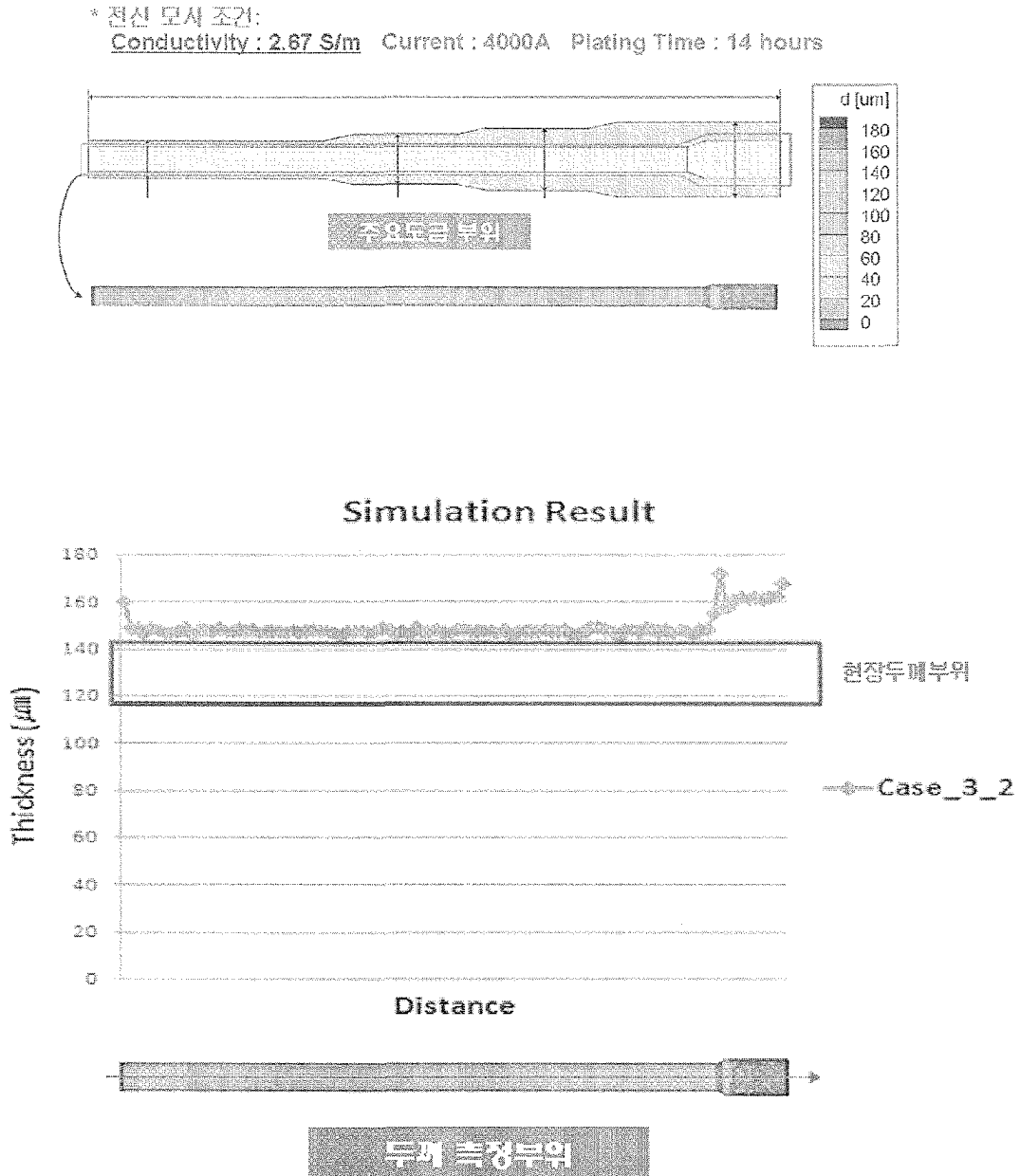


그림 3-46 Case 3-2의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

현재 공정에 설치된 실린더의 전장보다 짧은 길이를 갖는 변형된 형상의 양극 시스템인 Case 3-3의 경우 전사 모사 결과는 그림 3-47과 같다.

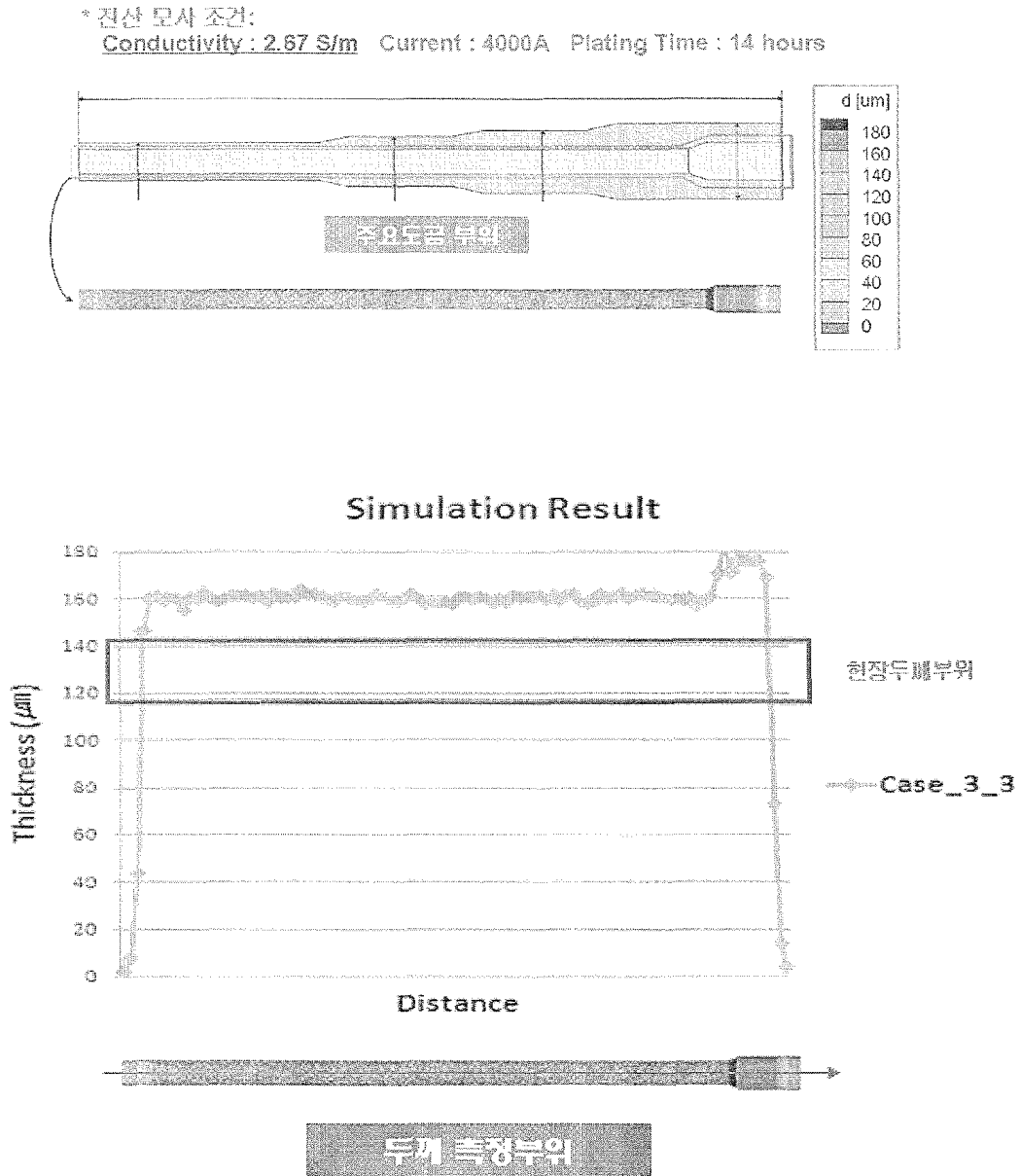
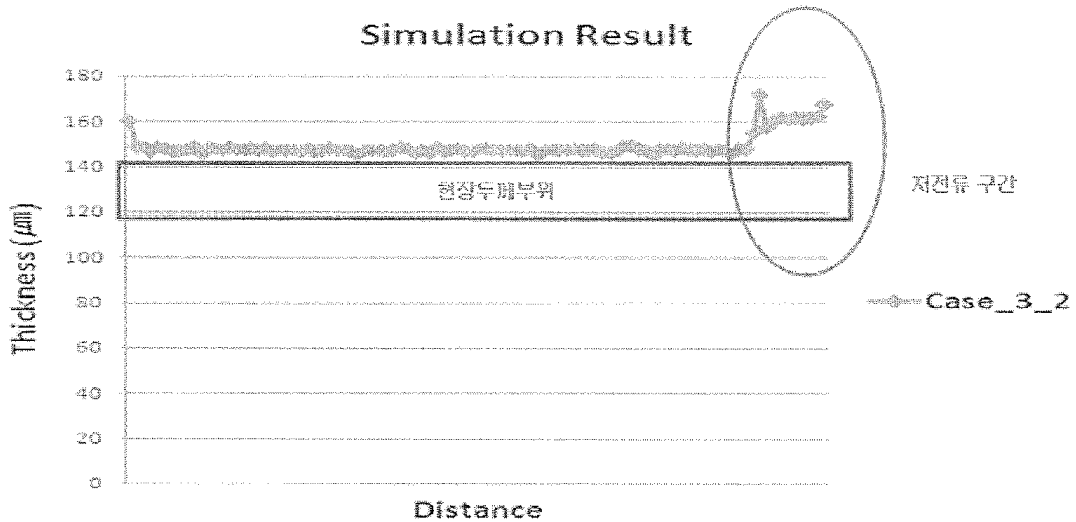


그림 3-47 Case 3-3의 양극 길이 변화에 따른 전극 모사 결과

결론

양극 전장 변화가 균일 도금에 미치는 영향을 살펴보기 위해 세 가지의 경우 - 즉, 양극 형상 유지 상태로 길이 변화, 양극 형상 단순화 후 길이 변화, 양극 형상 재설계 후 길이 변화로 구분하여 실린더 내경 도금 두께 분포를 전산 모사한 결과, Case 3-2가 가장 균일한 두께 분포를 나타내었다. Case 3-2는 현재 공정에서 사용 중인 양극 구조를 일부 수정한 구조로써, 약실부 내 위치하는 양극의 길이를 종전 길이보다 100mm 정도 축소시키고, 직경은 20mm 정도 더 크게 설계 변경하되, 양극 전장은 전체 실린더 몸체와 유사한 길이로 된 구조이다.

즉, 균일 도금을 위해서는 양극 전장이 실린더 전장과 유사해야 하며, 실린더 내경 형상과 같은 형상으로 설계하되, 약실부 내 양극 직경을 현재보다 크게 해서 실린더와 양극 간의 거리를 좁혀 주는 것이 난일 도금 측면에서 더 유리함을 의미한다.



* 전산 모사 조건:
Conductivity : 2.67 S/m **Current : 4000A** **Plating Time : 14 hours**

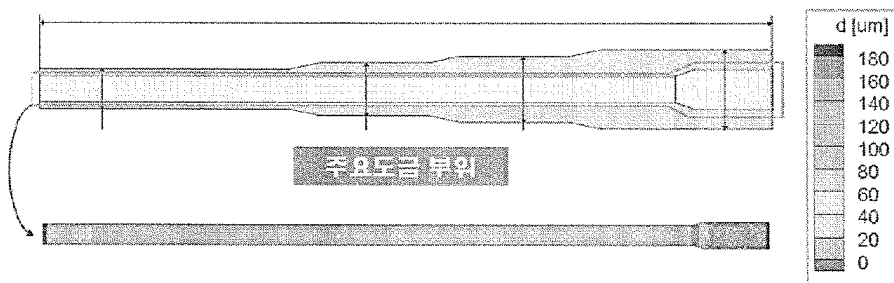


그림 3-48 양극 형상 및 길이 변화에 따른 최적 전극 모사 결과 (Case 3-2)

나. 약실부 내 양극 위치 및 직경 변화가 균일 도금에 미치는 영향

@@전산 모사 결과를 고찰해 보면, 현재 공정에 설치된 실린더 내 양극 형상을 비례적으로 확대 혹은 축소시키는 것보다는 약실 내 양극 형상을 조정하는 것이 필요함을 알 수 있다. 이러한 관점에서 전산 모사 수행은, 첫째는 현재의 양극 형상과 전체 길이는 유지한 채 약실부 내 양극의 위치를 조정함으로써 도금 균일도의 변화를 관찰하였으며, 둘째는 약실 내 양극 전체 길이와 위치는 고정시킨 채 양극 직경의 변화를 통해 - 즉, 양극과 실린더 몸체간의 이격 거리에 따라 - 실린더 내경 도금 두께 변화를 관찰하였다.

그림 3-49는 약실 부 내 양극 위치 및 직경 변화 방법을 도시한 것이다.

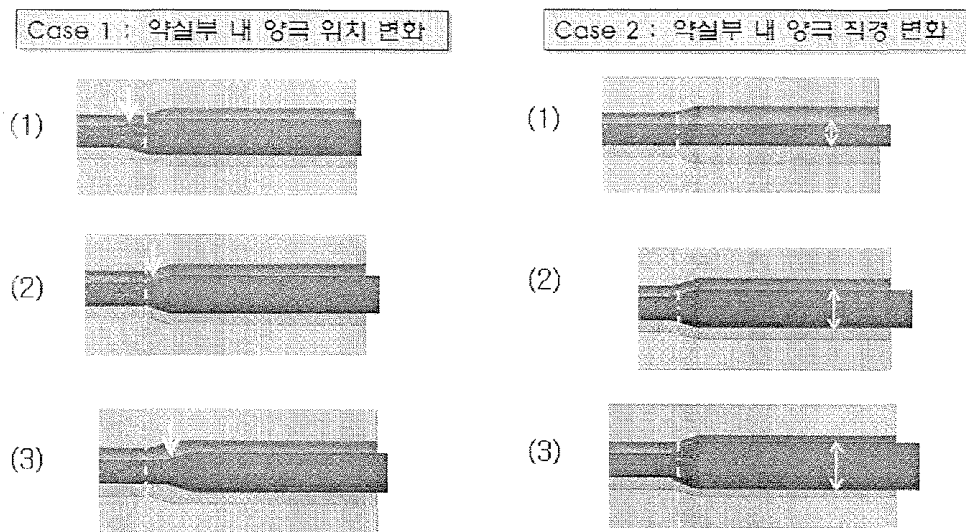
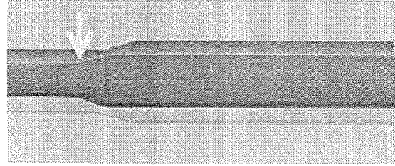
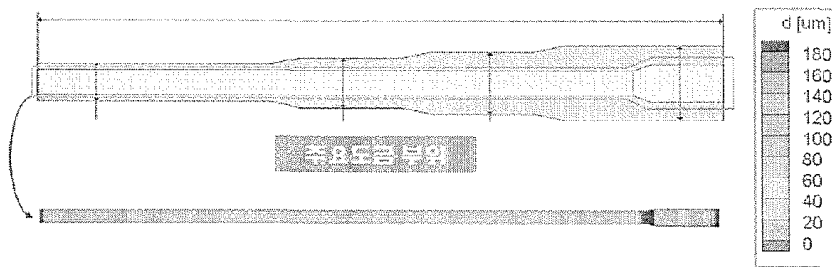


그림 3-49 약실 부 내 양극 위치 및 직경 변화 방법

<Case 1-1>은 현재 양극 형상을 유지하면서, 실린더의 약실부 개시점을 양극의 변곡부보다 뒤에 둔 경우이며, 이를 전산 모사한 결과는 아래 그림 3-50과 같다.



* 전산 모사 조건:
 Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours



Simulation Result

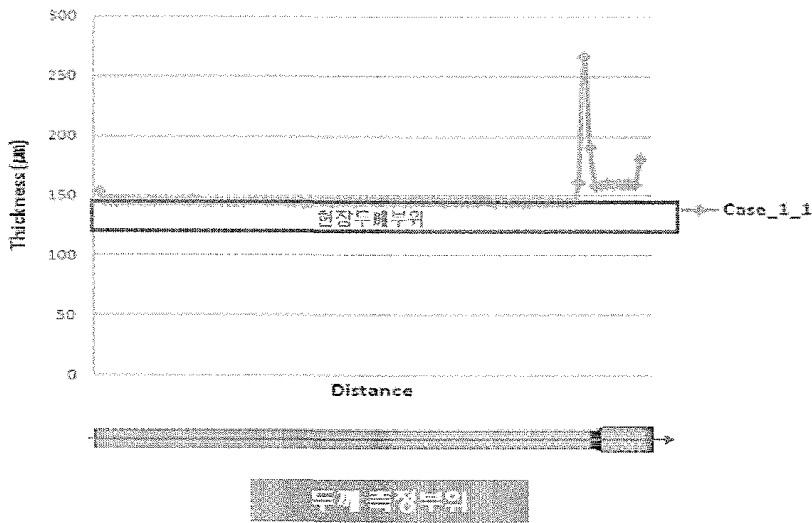
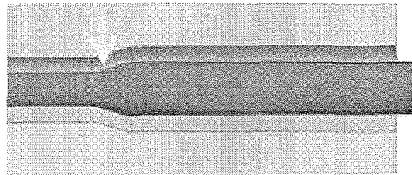


그림 3-50 Case 1-1의 약실 부 내 양극 위치 변화에 따른 전극 모사 결과

<Case 1-2>는 현재 양극 형상을 유지하면서, 실린더의 약실부 개시점을 양극의 변곡부와 거의 일치시킨 경우이며, 이를 전산 모사한 결과는 아래 그림 3-51과 같다.



* 전산 모사 조건:
 Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

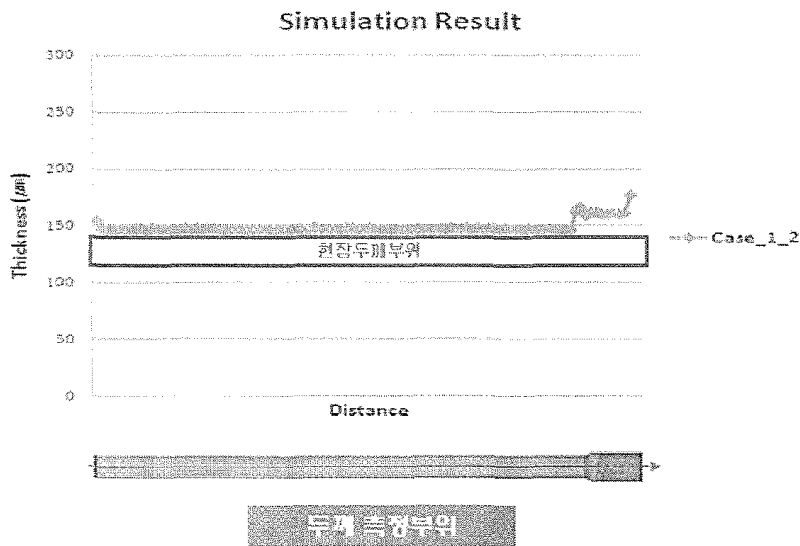
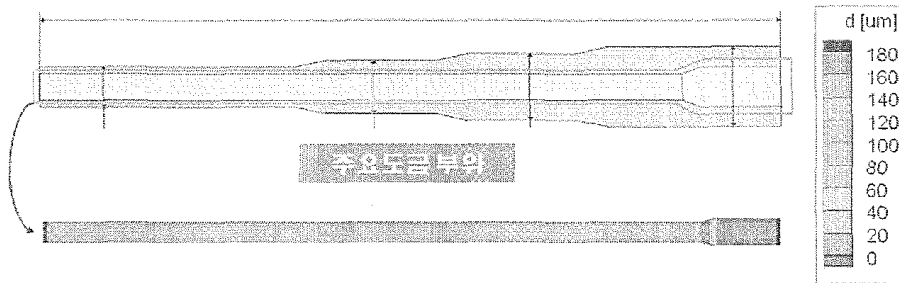
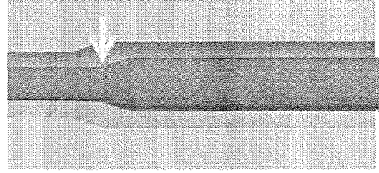
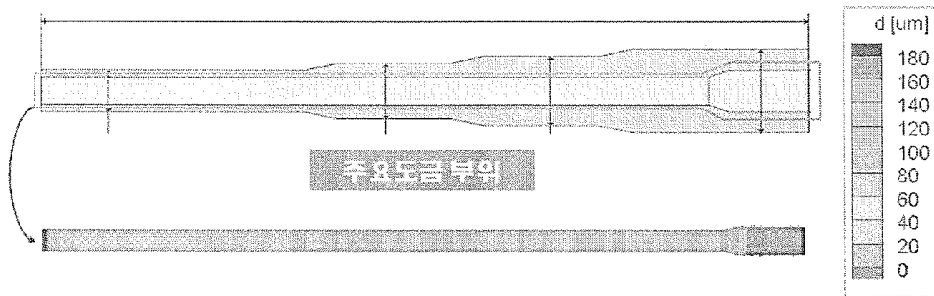


그림 3-51 Case 1-2의 약실 부 내 양극 위치 변화에 따른 전극 모사 결과

<Case 1-3>은 현재 양극 형상을 유지하면서, 실린더의 약실부 개시점을 양극의 변곡부보다 앞에 둔 경우이며, 이를 전산 모사한 결과는 아래 그림 3-52와 같다.



▶ 전산 모사 조건:
 Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours



Simulation Result

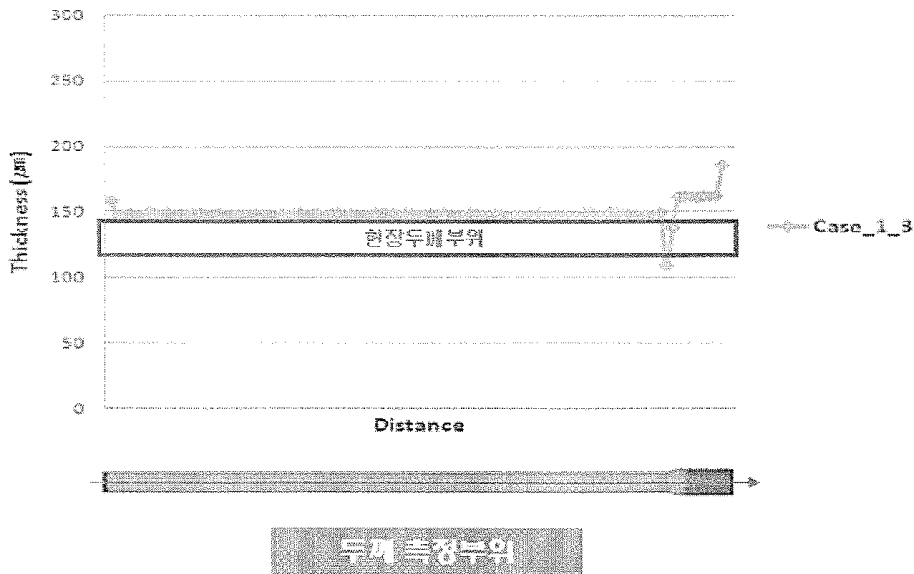


그림 3-52 Case 1-3의 약실 부 내 양극 위치 변화에 따른 전극 모사 결과

아래 그림 3-53은 Case 1의 약실부 내 양극 위치에 따른 크롬 도금 균일도를 정리한 결과이다. 전산 모사 결과, 약실부 내 양극 변곡부 위치는 실린더 약실부의 개시점 위치와 거의 일치한 경우가 가장 나은 결과를 보였다. 즉, 약실부의 개시점과 양극의 변곡부가 일치하게끔 양극을 위치시키는 것이 가장 균일한 전기장의 분포를 가져옴을 알 수 있다.

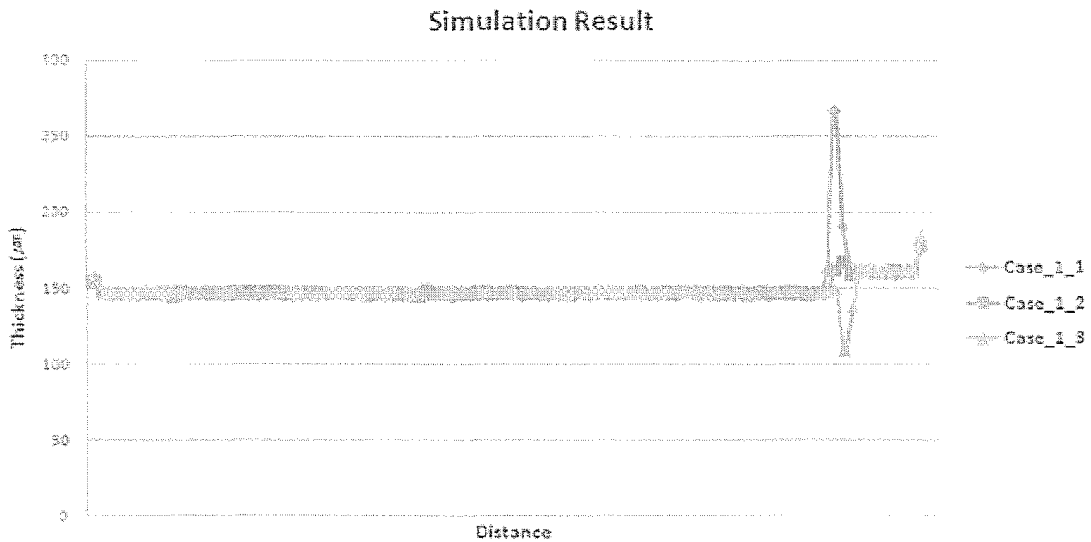
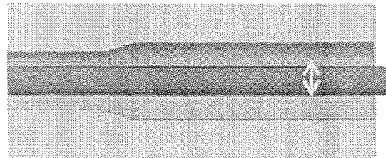


그림 3-53 Case 1의 약실 부 내 양극 위치 변화에 따른 전극 모사 결과

<Case 2-1>은 실린더의 약실부 개시점을 양극의 변곡부와 일치시킨 상태에서, 약실부 내 양극의 직경을 현재 공정에 사용되는 양극의 직경보다 약 20mm 정도 작게 한 경우이다. 이 상태에서 전산 모사한 결과를 아래 그림 3-54에 도시하였다.



* 전산 모사 조건:
 Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

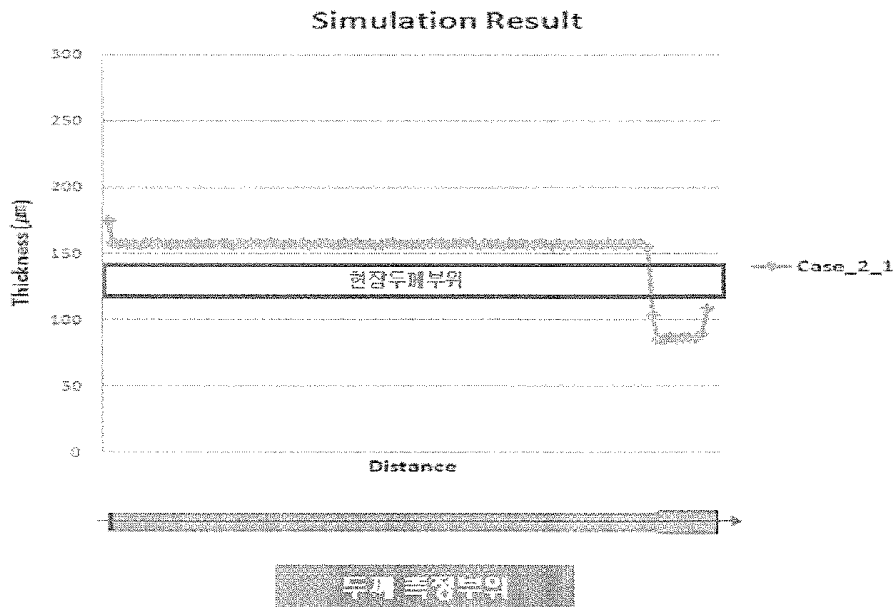
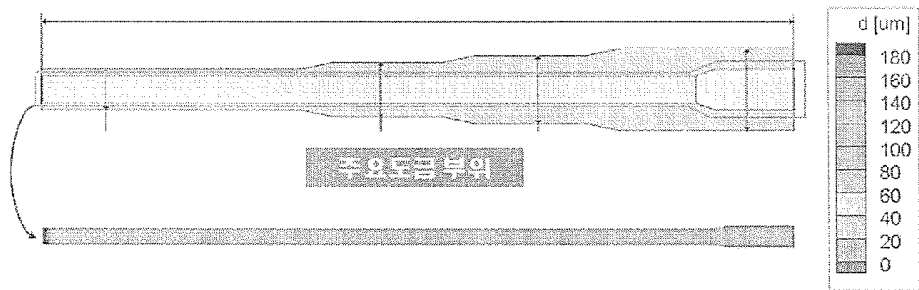
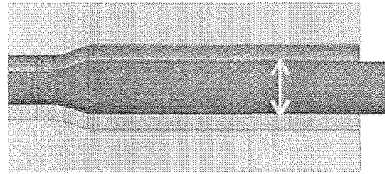


그림 3-54 Case 2-1의 약실 부 내 양극 직경 변화에 따른 전극 모사 결과

<Case 2-2>는 실린더의 약실부 개시점을 양극의 변곡부와 일치시킨 상태에서, 약실부 내 양극의 직경을 현재 공정에 사용되는 양극의 직경보다 약 10mm 정도 크게 한 경우이다. 이 상태에서 전산 모사한 결과를 아래 그림 3-55에 도시하였다.



* 전산 모사 조건:
 Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

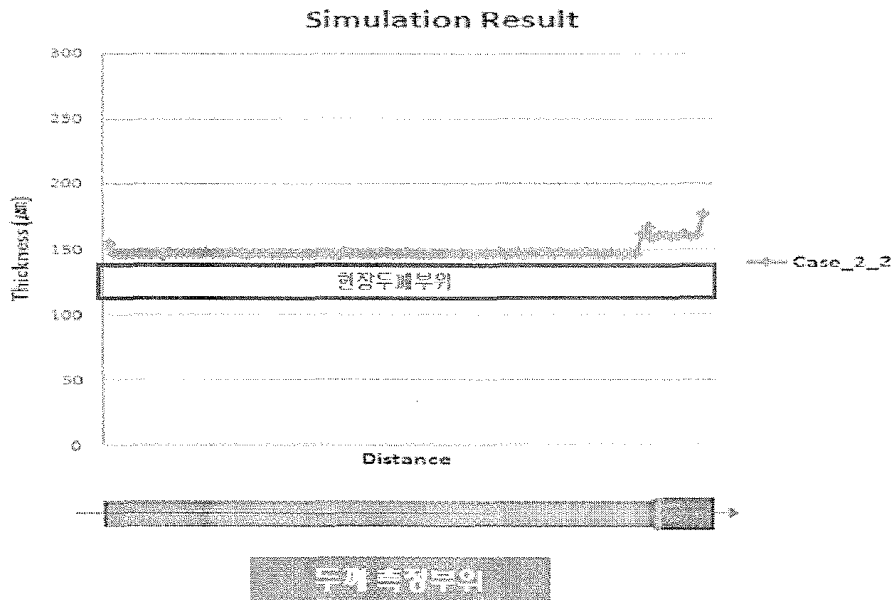
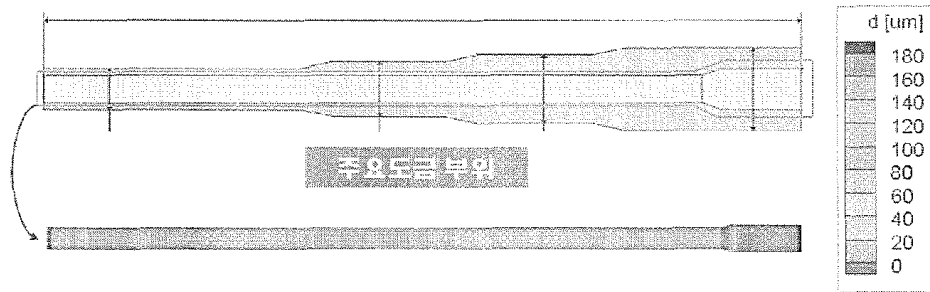
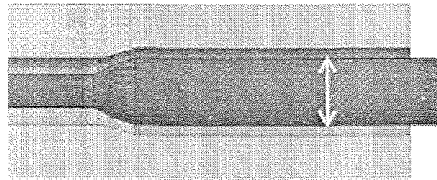


그림 3-55 Case 2-2의 약실 부 내 양극 직 경 변화에 따른 전극 모사 결과

<Case 2-3>은 실린더의 약실부 개시점을 양극의 변곡부와 일치시킨 상태에서, 약실부 내 양극의 직경을 현재 공정에 사용되는 양극의 직경보다 약 30mm 정도 크게 한 경우이다. 이 상태에서 전산 모사한 결과를 아래 그림 3-33에 도시하였다.



* 전산 모사 조건:
 Conductivity : 2.67 S/m Current : 4000A Plating Time : 14 hours

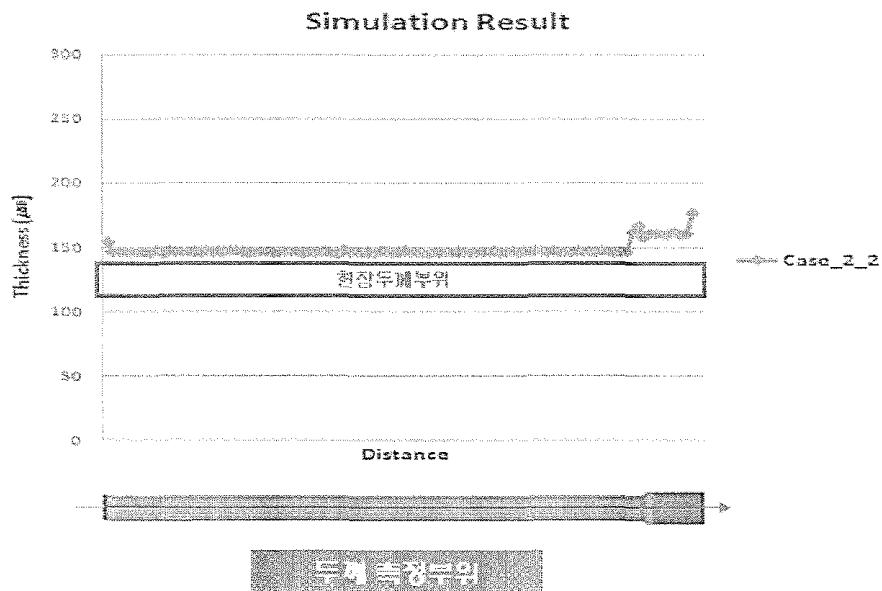
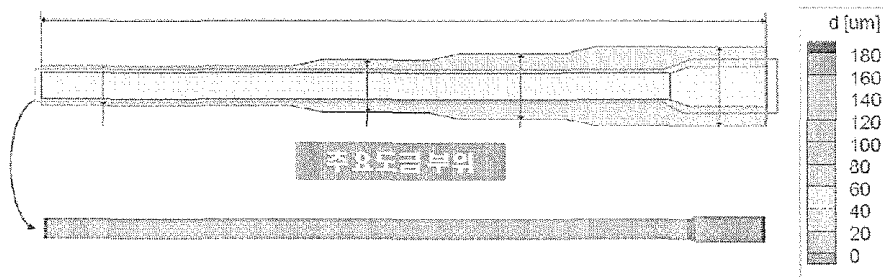


그림 3-56 Case 2-3의 약실 부 내 양극 직경 변화에 따른 전극 모사 결과

아래 그림 3-57은 Case 2의 약실부 내 양극 직경 변화에 따른다. 전산 모사 결과, 약실부 내 양극 직경의 그기는 현재보다 약 10mm정도 크게 가공한 상태가 균일 도금 측면에서 더 유리함을 보여준다

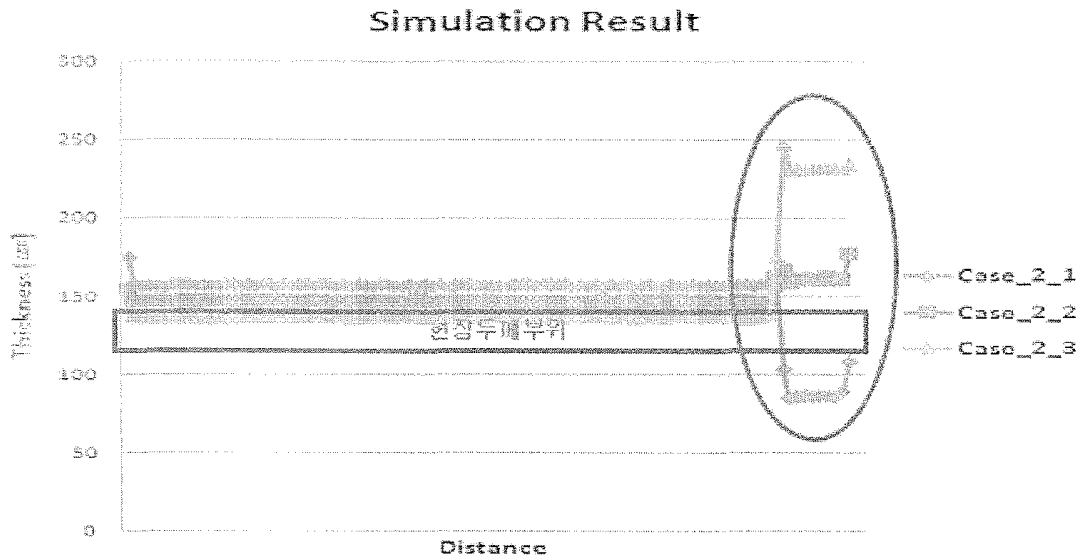


그림 3-57 Case 2의 약실 부 내 양극 직경 변화에 따른 전극 모사 결과

결론

그림 3-53과 그림 3-57의 결과를 통해 양극 구조의 최적 상태를 유추해 보면, 양극의 positioning은 양극 변곡점 위치를 실린더 약실부 개시점의 위치와 매우 근사한 위치에서, 그리고 약실부 내 양극의 직경은 현재 공정에 사용하는 양극 직경보다 15-20mm 정도 큰 크기로 새워치·재설계하는 것이 균일 도금 측면에서 효과적임을 알 수 있다. 상기 전산 모사 결과에서 볼 수 있듯이 실린더 몸체부와 약실부 경계에서 다소 높은 도금 두께가 지속적으로 형성되고 있는데, 이는 양극 위치와 양극 직경의 변화를 좀 더 미세한 치수로 조절을 하면 상당 부분 해결될 것으로 예상된다.

5. 6가크롬 도금층 물성

가. 크롬 도금층의 전착 형상

아래의 그림 4-1은 전류 인가 방식 즉, DC 전류와 Pulse 전류 - 및 도금액의 온도 (30°C~ 80°C) 재어 수준에 따른 6가크롬 전기도금의 전류효율을 측정된 결과이다. 전류 인가 방식에 무관 하게 전류 밀도가 증가함에 따라 도금 효율은 증가하는 양상을 나타내었다. 특히, Pulse 전류의 경우 저전류 밀도 구간에서는 DC 전류 방식에 비해 상대적으로 높은 도금 효율을 보였고, 중전류 밀도 구간에서는 DC 방식과 유사한 효율을, 그리고 고전류 밀도 구간에서는 DC 전류 방식보다 높은 전류 효율을 나타내 DC 방식보다 높은 도금 효율을 나타내었다. 하지만, Pulse 전류의 경우 DC전 보다 높은 도금 효율을 가지는 반면, duty cycle에 따라 DC 전류보다 수 배의 도금 시간을 요구하게 되므로 도금 시간이 길어지는 단점을 안고 있다. 따라서, 실제 6가크롬 도금에서는 특수한 목적을 제외하고는 DC 전류를 적용하고 있다. 본 공성에서는 DC 방식으로 전류를 인가하였으며, @@가 전류 수준은 DC 25 ~50A/dm² 수준으로 하였다.

도금액의 온도에 따른 크롬 도금 두께 변화는 25A/dm² 수준에서 100분간 도금한 결과를 나타낸 것이다. DC 전류를 인가한 경우 온도 변화에 상대적으로 더 민감하게 변화하는 것을 볼 수 있으며, 도금액의 온도를 고온으로 유지할수록 도금 효율이 감소하는 현상을 나타냈다. 이는 도금 과정에서 부반응으로 발생하는 수소 발생 반응이 고온에서는 더욱 활발하게 진행되기 때문인 것으로 생각된다.

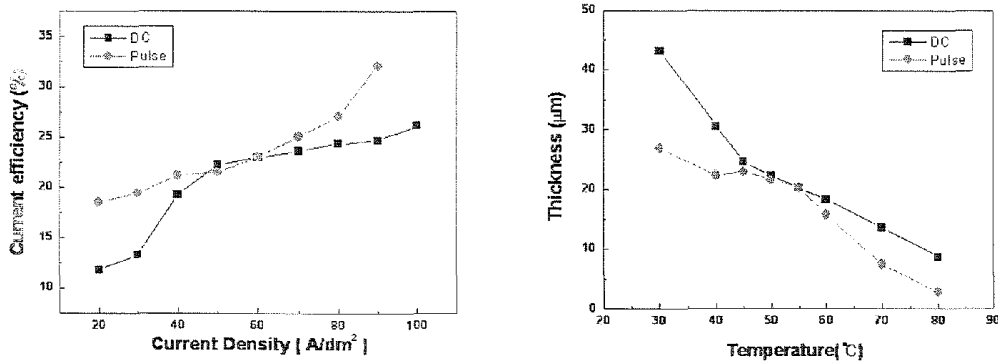


그림 4-1 전류 밀도 및 도금액 온도에 따른 도금 효율 변화

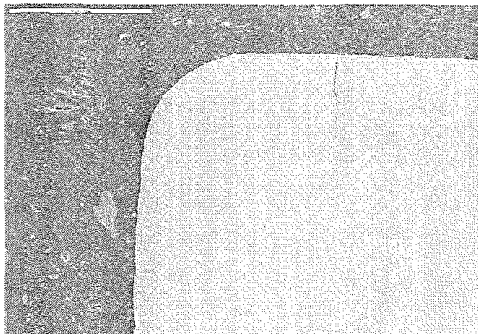
표준 크롬 도금 조건에서 실린더 내경부의 경질 6가크롬 도금 후 실린더 내경부의 도금 두께와 형상을 SEM으로 관찰/측정하였다. 크롬 도금 측정은 실린더 내경부의 원주 방향으로 0°, 90°, 180°, 270°, 지점에서, 그리고 길이 방향으로 5mm, 50mm, 100mm, 150mm 지점에서 이루어졌으며, 내경 두께를 측정된 결과 데이터는 아래 표 3-1과 같다.

측정 결과, 나선부의 최대 도금 두께는 145 micrometer, 최소 두께는 125 micrometer 인 반면, 계곡부에서는 최대 두께 108 micrometer, 최소 두께 95 micrometer로 측정되었다.

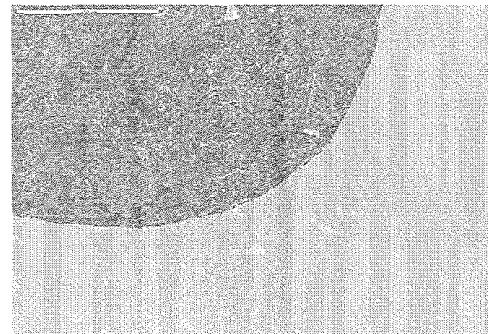
표 4-1 내경 두께 측정 결과

원주 길이	0°		90°		180°		270°	
	나선부	계곡부	나선부	계곡부	나선부	계곡부	나선부	계곡부
5mm	130	103	130	108	135	103	130	98
50mm	135	105	140	105	130	98	125	98
100mm	135	100	135	100	130	100	130	95
150mm	140	108	145	105	125	95	125	100

한편, 나선부의 상하/원주 도금 두께는 135 ± 10 micrometer로써, 오차 범위 7.5% 수준이었으며, 나선부 계곡부의 도금 두께는 135-40 micrometer로써, 오차 범위 30% 수준이었다. 아래 그림은 SEM을 이용하여 나선 부모서리와 계곡부에서의 도금 형상 이미지를 얻은 것이다.



(a) 나선부 모서리



(b) 계곡부 코너

그림 4-2 SEM을 이용한 나선부 및 계곡부도금 단면 관찰 이미지

나. 크롬 도금층의 크랙 밀도

크롬 도금층의 크랙 밀도는 전류 밀도와 도금액 온도에 따라 변화한다. 아래 그림 4-3은 전류 밀도와 도금액 온도에 따른 크랙 밀도 변화를 도시한 것으로 크롬 도금 시간은 60분으로 고정하였다. 대체로 전류 밀도가 증가함에 따라 크랙 밀도는 증가하는데, 특히 DC 전류인가시에는 40A/dm²에서 가장 낮은 크랙 밀도를 보인 반면, 도금액 온도에 있어서는 중전류 밀도에서 비교적 높은 크랙 밀도를 보였으나, 목표치 이하로 제어할 수 있는 수준이었다.

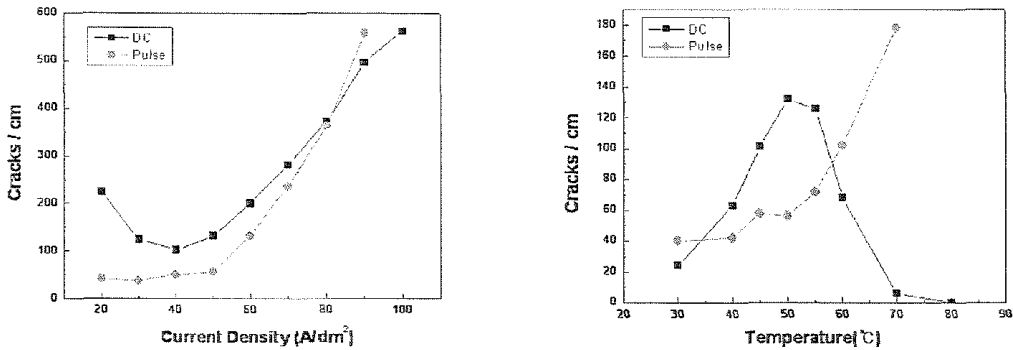
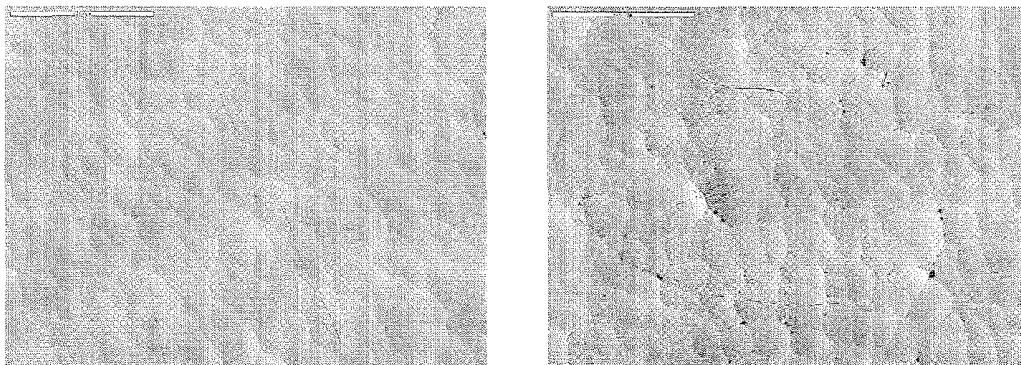


그림 4-3 전류밀도 및 도금액 온도에 따른

표준 크롬 도금 조건에서 크롬 도금층의 표면 형상을 관찰한 결과, 표면 크랙 밀도는 부위에 따라 다르게 측정되었다. 측정 결과 최소 크랙 밀도는 166 cracks/cm, 최대 크랙 밀도는 233cracks/cm로 나타나, 크랙 밀도 분포는 대략 200±35 cracks/cm 수준이었다. 최소 및 최대 크랙 밀도가 나타난 부위의 SEM 이미지는 아래 그림 4-2에 나타내었다.



(a)최소 크랙밀도 영역 표면사진

(b)최대 크랙밀도 영역 표면사진

그림 4-2 SEM을 이용한 나선부 및 계곡부도금 단면 관찰 이미지

다. 크롬 도금층의 경도

크롬 도금은 탈지(50℃, 30분), 애칭(30℃, 60분), 크롬 도금(55℃, 25A/dm², 60분)의 순서로 진행되었다. 크롬 도금층의 경도 측정은 하중 100gf 조건 하에서 비커스 경도로 측정되었으며, 10 points에서의 측정 결과는 아래 표 4-2와 같다. 평균 경도는 Hv 800 수준이었고, 최대 Hv 845, 최소 Hv 770으로, 경도값 편차는 Hv 800±50으로 측정되었다.

표 4-2 내경 두께 측정 결과

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
경도값 (Hv)	769.9	788.5	832.7	791.1	769.9	773.8	845.1	832.7	819.4	772.8
하중:100gf	평균: 799.6, 최소:769.9, 최대:845.1									

제2절 기술지원 성과

1. 기술지원 추진 일정

기술지원의 내용	추진 일정												비고
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
축방향 두께편차 전류분포 시뮬레이션	■	■	■	■	■	■	■	■	■				
원주방향 두께편차 전류분포 시뮬레이션	■	■	■	■	■	■	■	■	■				
나선/계곡부 두께편차 전류분포 시뮬레이션		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
도금층 물성향상				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
보고서작성												■	

2. 기술지원 내용

일 시	2007.07.19
방문장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방문자	박상언 (코텍), 제우성, 황양진
면담자	김 만, 이 주 열, 이상열
지원내용	<p>6가크롬 도금 전류 분포 모사를 위한 공정 설명 및 과제 추진 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 지원업체의 6가크롬 도금 공정 능력 파악 및 6가크롬 도금 공정 및 변수 설명 - 전산 모사를 위한 전류 효율 데이터 및 분극자료 수집 협의
비 고	

일 시	2007.08.21
방문장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방 문 자	박상언 (코텍), 제우성, 황양진
면 담 자	김 만, 이 주 열, 이상열
지원내용	<p>전류 분포 모사 프로그램 설명</p> <ul style="list-style-type: none"> - ElsycaTM을 이용한 기존 타 도금 전류 분포 모사 결과 발표 - 실제 6가크롬 도금 공정 적용시 내부 도금 결과 예측 및 모사 프로그램 구동/시현 - 향후 업무 계획 토의
비 고	

일 시	2007.09.06
방문장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방문자	박상언 (코텍), 황양진
면담자	이주열
지원내용	<p>6가크롬 도금욕 물성 전산 모사 협의</p> <p>- 6가크롬 도금욕의 물성을 전산 모사 방법 협의</p> <p>- 전산 모사를 위한 크롬층 두께 측정 방법 논의(특히, Hull cell 테스트 및 실 제품의 낮은 전류 밀도 부위)</p>
비고	

일 시	2007.11.08
회선 장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방 문 자	박상언 (코텍), 황양진
출 발 자	이주열
지원내용	<p>실린더 내 균일 크롬 도금을 위한 전산모사용 data 수집 방법 협의</p> <p>- 시뮬레이션용 도금 조건 논의</p> <p>A. CrO3 농도 조건 변화:</p> <p>(i) 250g/L, 300g/L, 350g/L (KIMS에서 시약급으로 테스트)</p> <p>(ii) 300g/L (Cotec에서 KIMS에 제공-Reference로 설정)</p> <p>: 액 농도 변화에 관한 실험 결과를 KIMS가 TMU에 제공 (~1/18)</p> <p>B. 온도 조건 변화: 300g/L CrO3 기준</p> <p>(i) 50도, 55도, 60도</p> <p>: 액 온도 변화에 관한 실험 결과를 KIMS가 TMU에 제공</p> <p>- 포열의 경우, 먼저 120mm 포열과 76mm 포열에 관한 simulation을 먼저 진행(TMU: ~1/18)</p>
비 고	

일 시	2007.12.20
방문장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방문자	박상언, 강용석(코텍), 제우성, 황양진
면담자	김만, 이주열, 이상열
지원내용	<p>실린더 내 균일 크롬 도금을 위한 전산모사 방법 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 크롬 도금 현장 도금 조건을 반영한 전산 모사 방법 협의 <ul style="list-style-type: none"> (i) 크롬 도금액 농도 별 도금효율/도금두께 DB 작성 (ii) 크롬 도금액 온도 별 도금효율/도금두께 DB 작성 (iii) 현장 용액과 lab 용액간 도금 차이 보정 방안 협의 - 도금 작업과 전산 모사 일정 논의 <ul style="list-style-type: none"> ~12/31: 120 mm 포열 도면화 작업 (TMU) <ul style="list-style-type: none"> Cotec 크롬액 및 도면 data 제공(Cotec) ~ 1/31: 6가크롬 용액 조성파 온도 변화별 효과 simulation ~ 2/28: 양극 구조변화 효과 및 극간 거리 효과 simulation - 연구소-업체-대학간의 의사 전달 및 자료 전달 체계 결정
비고	

일 시	2008.01.30
방문장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방 문 자	박상연(코텍)
면 담 자	김만, 이주열, 이상열
기월내용	<p>실린더 내 균일 크롬 도금을 전산모사용 용액 테스트</p> <ul style="list-style-type: none"> - 포열 도면 전달 - 현장 6가크롬 도금액 전달 및 도금 형상 정보 전달 - 도금액 조성 별 테스트
비 고	

일 시	2008.02.27
방문장소	(주)코텍 2층 회의실
방 문 자	이주열
면 담 자	박상연(코텍)
지원내용	<p>실린더 내 균일 크롬 도금을 전산모사 1차 결과 협의</p> <p>현장 6가크롬 도금액 테스트를 전산 모사 입력 데이터로 한 중간 결과 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cotec 6가 크롬 도금액(기준 용액)을 이용한 전산 모사 수행 결과, 도금 두께가 현장 결과보다 20um 작은 값이 도출됨 (현장: 140-160um) - 전산모사 상의 차이에 관한 의견 교환: 전산 모사 상 입력 데이터는 교반 효과가 배제된 것이므로, 현장에서 실제로 얻은 결과보다 낮을 수밖에 없음 - 이 오차에 대해서는 프로그램적으로 보정할 필요가 있음
비 고	

일 시	2008.03.10
방문장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방 문 자	박상언(코텍)
면 담 자	이주열
지원내용	<p>시약급의 크롬산 농도 변화에 따른 전산모사 1차 결과 협의</p> <p>시약급 6가크롬 도금액 테스트를 시뮬레이션 결과 논의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 시약급 6가 크롬 도금액 내 CrO₃/H₂SO₄의 농도비를 100:1로 하고, CrO₃의 농도를 각각 250g/L, 300g/L, 350g/L로 함. 인가전류를 달리했을 때 전압/도금액/전류효율을 계산하고, 용액 전도도를 입력 자료로 하여 시뮬레이션 한 결과를 협의함. - 전산모사 결과: 기존에 수행된 현장 도금액에서의 전산모사 결과와 큰 차이가 발생함. 시약급 6가크롬도금액의 효율이 매우 낮음. 역전해 혹은 시편 준비 및 측정에 고도의 주의가 필요함. 특히, 전류 효율 부분에서 기존 결과와 많은 차이가 발생하므로, 현장 도금액 시뮬레이션 모형에 직접 도입하기 힘들.
비 고	

일 시	2008.04.29 15시 00분~04.29 18시 00분
방문장소	KIMS 표면기술연구부 2층 회의실
방문자	박상언(코텍)
면담자	이주열
지원내용	<p>시약급 6가크롬 도금액 테스트 결과와 현장용 6가크롬 도금액 테스트 결과의 상이성 원인 분석/논의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 시약급 6가 크롬 도금액 내에 3가크롬 이온 및 철 이온의 농도 부족으로 현장 용액 모사가 제대로 안되는 것으로 추정함. - 시약급 6가크롬의 역전해를 1시간/3시간으로 달리하여 도금 효율 테스트를 다시 시험해 볼 것을 협의함. - 6가크롬 도금의 전류 효율이 낮으므로, 도금량을 많이 하여 측정해 볼 필요가 있음: 기존의 10분 도금 기준을 30분 도금하는 것으로 변경함. - 재현성 테스트의 중요성: 일정 개수 이상의 dataset이 필요하지만, dataset의 개수를 좀 줄이더라도, dataset 각각의 신뢰성 확보가 더 중요함. 이를 위해 3회 이상의 반복 테스트가 요구됨.
비 고	

일 시	2008.04.29 10시 00분~ 12시 00분
방문장소	(주)코텍 2층 회의실
방 문 자	김만
편 답 자	박상언(코텍)
지원내용	<p>대형실린더 크롬도금 기술지원</p> <ul style="list-style-type: none"> -현장에 설치된 대형 실린더 내부 크롬 도금의 균일 전착성을 위한 첨가제 정보 제공 -경질 크롬 도금의 물성 측정 방법 협의 -실험실 시편에 의한 물성 측정 결과와 현장 크롬 도금층의 물성 일치성 관련 협의
비 고	

일시	2008년 5월 7일 15시 00분~5월 7일 18시 00분
방문장소	(주)코텍 2층 회의실
방문자	이상열
면담자	박상언
지원내용	<p>1) 경질 크롬도금 조건별 실험 내용 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 온도별 도금층 두께 변화 추이 (35℃, 40℃, 45℃, 50℃, 55℃, 60℃) - 전류 밀도별 도금층 두께 변화 추이 (30A/dm², 35A/dm², 40A/dm², 45A/dm²) <p>2) 현장 사용 도금용액과 실험실 제조 용액과의 비교 실험</p> <ul style="list-style-type: none"> - 온도별, 전류밀도별 도금층 두께 변화 관찰
비고	

일 시	2008.05.13 10시 00분~ 12시 00분
방문장소	(주)코텍 2층 회의실
방 문 자	김만
던 답 자	박상언(코텍)
지원내용	<p>크롬도금층 전류분포 기술지원</p> <ul style="list-style-type: none"> - 대형 실린디 내 양극 위치에 따른 크롬 도금 시 전류 분포에 관한 기술 협의 - 크롬 도금 공정 중 mass transfer를 위한 액 유동 기술 자문 (액 순환 방법)
비 고	

일 시	2008.05.22
방문장소	코텍 2층 회의실
방문자	박상언(코텍)
면담자	이주열
지원내용	<p>전산모사를 위한 시약급 CrO3 농도별 전류 효율 변화 결과 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 시약급 6가 크롬 도금액을 이용하여 아래의 3가지 다른 CrO3 농도에 대해 인가 전류 밀도에 따른 전류 효율 실험 데이터를 분석/논의함. <p style="text-align: center;">[CrO3] = 250 g/L [CrO3] = 300 g/L [CrO3] = 350 g/L</p> <ul style="list-style-type: none"> - [CrO3] = 250 ~ 300 g/L에서는 거의 유사한 전류 밀도별 전류 효율 결과가 나타났으며, 350g/L에서는 전류 효율이 약 3~5 % 감소하는 현상이 발생하였음. 이와 더불어 용액 전도도도 감소하였음. - 상기 결과는 현장 도금액의 전류 효율에 상응하는 결과로써, 의미있는 결과로 판단함. - 상기 결과를 전류 모사 의뢰하며, 도금 용액 온도에 따른 전류 효율 변화를 관찰하기로 함.
비고	

일 시	2008년 5월 29일 16시 00분 ~5월 29일 18시 00분
방문장소	코텍 2층 회의실
방문자	이상열
면담자	박상언(코텍)
지원내용	<p>1) 6가 크롬 도금액 안정성 관련 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 주기적인 액 분석을 통하여 6가 크롬 도금액 속의 크롬, 황산성분 변화 관찰 - 작업 생산량 변화에 따른 액의 보충 적정 시기 및 보충량 협의 <p>2) 현장 사용 도금용액과 실험실 제조 용액과의 비교 실험 결과 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> - 온도별, 전류밀도별 도금층 두께 실험 결과 협의
비고	

일 시	2008년 6월 5일 14시 00분~6월 5일 17시 00분
방문장소	코텍 2층 회의실
방 문 자	이상열
면 담 자	박상언(코텍)
지원내용	<ol style="list-style-type: none"> 1) 실험실 제조용액에서의 적정 3가크롬 성분 생성을 위한 에칭조건의 설정 2) 6가 크롬 도금액 조건별 전류효율 관련 협의 <ul style="list-style-type: none"> - 온도별 전류효율 실험 결과 - 전류밀도별 전류효율 실험 결과 3) 현장 사용 도금용액과 실험실 제조 용액과의 조건별 전류효율 비교 실험 협의 <ul style="list-style-type: none"> - 온도별, 전류밀도별 도금층 두께 실험 변화 관찰
비 고	

일시	2008년 6월 11일 14시 00분~6월 11일 17시 00분
회의장소	코텍 2층 회의실
주최자	이주열
주요담당자	박상인(코텍)
지원내용	<p>크롬 도금 불순물 관리 및 도금 효율 관련 협의</p> <ul style="list-style-type: none"> -크롬 도금 시 용출/유입되는 금속 불순물 관리 기술 협의 -불순물 함량과 도금 효율 변화에 따른 전산 모사 data 왜곡 부분에 대한 논의 -도금 효율의 정밀 측정을 위한 전기화학적 기술 기법 자문
비고	

일 시	2008년 6월 13일 14시 00분 ~6월 13일 17시 00분
방문장소	코텍 2층 회의실
방 문 자	이주열
면 담 자	박상언(코텍)
지원내용	<p>균일 도금을 위한 크롬 도금조 및 설비 설계 논의</p> <p>-실린더 내 균일 도금을 위한 양극 구조 제안 : 현재 약실부 내 양극 직경을 10mm 정도 상향 조정할 필요가 있음.</p> <p>-실린더 내 균일 도금을 위한 양극의 길이 및 위치 제안 : 양극의 약실 부 변곡점에 양극의 약실부를 최대한 일치시키면, 실린더의 길이와 양극의 길이를 유사하게 가져가는 것이 균일 도금에 도움이 됨.</p>
비 고	

제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 목표달성도

기술지원목표	세부목표	달성도(%)
축 방향 두께편차 감소	현장 용액을 이용한 축 방향 도금 두께 및 전류 분포 양태 도출	100
	도금액 내 크롬 농도 변화에 따른 축 방향 도금 두께 및 전류 분포 양태 도출	100
	도금액 온도 변화에 따른 축 방향 도금 두께 및 전류 분포 양태 도출	100
	도금액 전기전도도 변화에 따른 도금 두께 및 전류 분포 양태 도출	100
	축 방향 두께편차 제어: $\pm 10\%$ 이내	100
원주 방향 두께편차 감소	현장 용액을 이용한 원주 방향 도금 두께 및 전류 분포 양태 도출	100
	도금액 공정 변수 따른 원주 방향 도금 두께 및 전류 분포 양태 도출	100
	원주 방향 두께편차 제어 : $\pm 10\%$ 이내	100
나선부/계곡부 두께편차 감소	약실 변곡부 두께 편차 전류분포 시뮬레이션	100
	약실 변곡부 내 양극 형상과 위치에 따른 전류 분포 양태 도출	100
	나선부/계곡부 두께편차 제어 : 30% 이내	100
도금층 물성향상	경도 Hv. 750~850	100
	크랙밀도 150~300 cracks/cm	100

2. 관련분야 기여도

- 고압 실린더의 요구 특성 중에서 가장 주요한 것은 실린더 치수의 정밀도임. 이러한 실린더 치수의 정밀도는 실린더 몸체의 가공 기술과도 연관되어 있으나, 궁극적으로는 실린더 내경에 전기 도금된 크롬 코팅층의 균일 전착성과 직접적인 관련을 갖고 있음.
- 실린더의 규모가 클수록 정밀도의 중요성은 더욱 강조되는 반면, 크롬 도금층의 균일 전착성은 현저하게 감소함. 따라서 현재 고정밀도를 요구하는 제품에 도금 공정 적용 시 많은 애로점을 겪고 있는 상황임.
- 상기 축 방향/ 원주 방향/ 곡선부 전류 분포 시뮬레이션 결과는, 직접적으로는 산업적으로 가장 광범위하게 적용되고 있는 6가크롬 도금의 거의 모든 공정 변수 금속 이온 농도, 도금액의 온도, 도금액의 전기전도도 - 변화에 따른 크롬 도금 전착 형상 변화를 가시적으로 보여주고 있다. 상기 결과를 현장에서 얻기 위해서는 양극설계/가공 및 현장 적용에 엄청난 경제적/인적 자원이 소요될 수밖에 없으니, 전산 모사 결과로써 최적에 가까운 양극 구조설계와 위치 제어에 관한 기준을 도출할 수 있었음.
- 본 기술 지원 결과는 6가크롬 도금 뿐만 아니라, 타 금속 도금(3가크롬, 아연, 구리도금 등)에도 확대 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 특히 양극 구조와 전착 특성에 관한 이해는 도금 공정 설계에 있어 공통적으로 적용될 수 있는 유용한 기술로, 미세 부품부터 대형 제품에 이르기까지 활용할 수 있을 것으로 활용도가 매우 높을 것으로 기대됨.

제5장 기술지원결과의 활용계획

- 상기 기술 지원 결과는 기존의 장축 실린더의 품질 향상과 불량률 감소를 위해, 즉, 실린더 내부의 균일 크롬도금층 형상을 얻기 위해, 양극 구조 변경과 위치 재조정을 위한 표준 시침으로 활용될 것임. 따라서, 전산모사결과는 현재 생산 중인 장축 실린더 설비 제조용 양극의 형상변경으로 실린더 내부 도금층의 정밀도 향상에 기여하여 제품 품질의 고도화를 이루는데 사용함.

또한, 120mm 실린더 뿐만 아니라 나선 가공된 20mm, 30mm, 76mm 장축 실린더의 내경 도금 기술로 활용 확대함 예정임.

- 향후, 장축 실린더 외 산업용 스쿠류 도금 기술로서의 적용 확대가 기대됨.

제6장 참고문헌

- [1] Lindsay J. H, Plat, and Surf. Fin., 1997, 84:50.
- [2] Mandich N. V, Plat, and Surf. Fin., 1997, 84 : 108.
- [3] Basolo F, Pearson R G, Mechanisms of Inorganic Reaction, John Wiley & Sons, New York. NY (1967) pp.141–145.
- [4] Bozhkov C, Petrova M, Rashkov, S, J. Appl. Electrochem., 1990, 20: 17.
- [5] Wiart R, Cachet C, Bozhkow C, Rashkov S, J. Appl. Elcctrochem., 1990, 20: 381.
- [6] Cachet C, Wiart R, J. Appl. Eledrochem., 1990, 20: 1009.
- [7] Akiyama T, Kobayashi S, Ki J, Ohgai T, Fukushima H, J. Appl. Electrochem., 2000, 30: 817.
- [8] Vykhodtseva L N, Edigaryan A A, Lubmin E N, Polukarov Yu M, Safonov V. A, Russian J. Electrochem., 2004, 40: 387.
- [9] Safonov V A, Vykhodtseva L N, Edigaryan A A, Aliev A D, Molodkina E B, Danilov A I, Lubnin E N, Polukarov Yu M, Russian J. Electrochem., 201, 37 : 127.
- [10] Hwang J Y, Plat, and Surf. Fin.; 1991, 76:118.
- [11] Ibrahim S K, Watson A, Gawne D T, Trans IMF, 1997, 75(5) : 181.
- [12] Tu Z, Yang Z, Zhang J, An M Z, Li W L, Plat, and Surf. Fin., 1993, 78: 79.
- [13] Hong G, K. Siow S, Zhiqiang G, Hsieh A K, Plat, and Surf. Fin., 2001. 88: 69.
- [14] McDougall J, El-Sharif M, Ma S, J. Appl. Electrochem., 1998, 28 : 929.
- [15] Kuznetsov V V, Vinokurov G G, Kudryavtsev V N, Russian J. Electrochem., 2000, 36: 756.
- [16] Berkh O, Eskin S, Zahavi J, Plat, and Surf. Fin., 1994, 81: 62.
- [17] El-Sharif M, McDougall J, Chisholm C U, Trans IMF, 1999, 77(4) : 139.
- [18] El Rehim S S, Ibrahim M A M, Dankeria M M, Trans LVIF, 2002, 80(1) : 29.
- [19] Danilov F I, Protsenko V S, Butyrina T E, Russian J. Elcctrochem, 2001, 37: 704.
- [20] Lee, J Y, Kim J W, Lee M K, Shin J J, Kim H T, Park S M, J. Electrochem. Soc., 2004, 151 : C25.
- [21] Kim, J. Y, Lee, J Y, Park, S M, Langmuir, 2004, 20 : 459.

- [22] Chug, SC, Cheng, J R, Chiou, SD, Shih, H C, Corr. Sci, 2000, 42 : 1249.
- [23] J. O'M. Bockris, A. K. N Reddy, Modern Electrochemistry(2nd edition), Plenum Press, N. Y.(1998)
- [24] J. K. Dennis, T. E. Such, Nickel and Chromium Plating(3rd edition), Woodhead Publishing Limited, Cambridge England(1993)
- [25] Nasser Kanani, Electroplating, Elsevier(2004)
- [26] 도금 표면 처리, 강희택, 이규성, 문운당(1989)
- [27] 전기화학, 백운기, 박수문, 청문각(2001)

주 의

1. 이 보고서는 지식경제부에서 시행한 부품·소재전문기업 기술지원사업의 기술지원 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 지식경제부에서 시행한 부품·소재전문기업기술지원사업의 지원결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.