

GOVP1200210480

UCN0130-2476.C



민군겸용기술개발사업

장축고압 실린더내면의 내마멸성코팅 기술개발

Development of Wear Resistant Coating  
on Inner Wall of Cylinder with High Aspect Ratio

한국기계연구원

과학기술부

## 제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “장축고압 실린더내면의 내마멸성 코팅기술 개발”의  
최종보고서로 제출합니다.

2001년 7월

주관연구기관명 : 한국기계연구원

주관연구책임자 : 권 식철 (한국기계연구원, 책임연구원)

참 여 연 구 원 : 남 기석 (한국기계연구원, 책임연구원)

김 만 (한국기계연구원, 책임연구원)

김 동수 (한국기계연구원, 선임연구원)

최 인규 (한국기계연구원, 주임기술원)

박 상언 (한국기계연구원, 위촉연구원)

조 성덕 (동양기전 (주), 책임연구원)

김 동식 (동양기전 (주), 선임연구원)

김 정훈 (동양기전 (주), 선임연구원)

전 익태 (동양기전 (주), 연구원)

권 혁상 (한국과학기술원, 부교수)

엄 지용 (한국과학기술원, 연구원)

신 동수 (국립창원대학교, 부교수)

김 병관 (국립창원대학교, 부교수)

# 요 약 문

## I. 제 목

장축고압 실린더내면의 내마멸성 코팅기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 도금법을 이용하여 장축 실린더 내면에 크롬과 크롬탄화물층을 형성하고, 그 도금층을 이온질화하여 충격, 마모 및 부식에 대한 저항특성이 우수한 새로운 경질 코팅층인 CrN과 Cr(C,N)의 제조공정기술을 개발을 목적으로 함.
- 도금공정의 최적화를 통해 크롬도금층의 미세균열을 줄이고, 또한 이온질화를 통해 크롬도금층을 치밀화하며, 수소를 제거하여 수소취성을 막음으로서 종래의 크롬도금법의 여러 단점을 극복하고 포신 및 총열의 수명을 크게 연장할 수 있음.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

- 실린더내면 크롬도금 및 이온질화 시스템 구축
- 도금액 조성과 첨가제에 따른 물성변화 연구
- Cr-C 합금도금층 제조 및 물성 향상기술 연구
- 크롬도금층 질화속도 고속화기술 연구
- 이온질화 크롬도금층의 물성향상기술 연구
- Cr-C도금층의 이온질화 및 탄화물석출공정 연구
- CrN 및 Cr(C,N)도금층의 특성 시험평가 분석
- 대형 실린더내면 도금 및 이온질화장치 개발
- 도금층 및 이온질화층 균일화기술 개발

#### IV. 연구개발결과

- 경질크롬 및 Cr-C 합금도금기술 개발
  - 실린더내면 크롬도금 시스템 구축
  - 장축 내면 크롬 도금층 균일화기술 연구
  - Cr-C 합금도금을 위한 도금액제조 기술 개발
  - Cr-C 합금도금공정 기술
  - Cr-C 합금도금층 특성연구
- 이온질화기술개발
  - 실린더내면 이온질화장치구축
  - 질화공정기술
  - 플라즈마 질화공정개발
  - 질화층의 특성연구
- 이온질화 예측기술
  - 처리온도, 시간에 따른 질화속도 예측
  - 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 질화층의 형성과정 연구

#### V. 연구개발결과의 활용계획

- Cr 도금층의 이온질화 및 Cr-C 합금 도금기술은 내마모 및 내식성이 매우 우수한 표면처리기술로서 새로운 군수 및 민수용 핵심부품 개발에 기여하고, 적용장치 및 기계의 성능이 크게 향상될 것임.
- 고온내식성이 요구되는 금형이나 고내식용 파이프 등에 여러 분야에 적용 가능

# SUMMARY

## I. Title

Development of wear resistant coating on inner wall of cylinder with high aspect ratio

## II. Objective and Importance of Project

- Cr and Cr-C deposit was formed by electroplating, and then ion nitriding was achieved on them. The aim of the project is to make a hard film such as CrN or Cr(C,N) which is resistant to corrosion, wear and impact.
- The life of gun barrel and rifle can be improved by optimization of electroplating and nitriding process for reduction of cracks and hydrogen embrittlement, fineness of chromium deposit.

## III. Scope and Contents

- Establishment of chromium electroplating and ion nitriding system for inner wall coating of cylinder
- Development of electrolyte of Cr-C alloy plating
- Study on the crystallization process of Cr-C deposit
- Research on the increase of speed of ion nitriding on Cr electrodeposit
- Characterization of CrN or Cr(C,N) layer
- Improvement of uniformity of electrodeposit and ion nitrided layer

## IV. Results

- Study on the hard chromium electroplating and Cr-C alloy plating

- establishment of plating system of inner wall coating in cylinder
- improvement of uniformity of deposit on the cylinder with high aspect ratio
- development of electrolyte and process for Cr-C alloy electrodeposit
- characterization of Cr-C deposit
- Ion nitriding
  - establishment of nitriding system of inner wall coating in cylinder
  - development of nitriding process
  - characterization of nitrated layer on Cr deposit
- Computer simulation of nitriding process
  - estimation of deposition rate with temperature and nitriding time
  - study on the formation process of nitrated layer by computer simulation

## V. Applications

- Contribution to improvement of munitions and civilian industry
- Various potential application fields such as mould, corrosion resistant pipe and so on

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 기술개발의 필요성 및 현황 .....	2
제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과 .....	4
제 1 절 경질 크롬도금 및 Cr-C 합금도금 기술 .....	4
가. 경질 크롬도금 기술	
나. Cr-C 합금도금액 제조 및 특성연구	
제 2 절 이온 질화기술 개발 .....	12
가. 이온질화 장치 구축	
나. 플라즈마 질화공정 개발	
제 3 절 이온질화 예측기술 .....	17
제 4 장 참고문헌 .....	19

## - 부 록 -

- [1] 국내·외 발표 및 게재, 특허출원 목록
- [2] 한국표면공학회 게재 원고
- [3] 특허출원 사본
- [4] 대구경 포신 크롬도금 장비 사양서

## 제 1 장 서 론

일반적으로 크롬도금은 장식도금 뿐만 아니라 경도, 내마모성이 우수하여 자동차나 다른 산업의 기계, 부품 제조에 널리 이용되고 있다. 특히 군수용으로 적용되는 경우는 총열이나 포신의 내면에 크롬도금을 하여 발사시의 고온 부식, 마모, 총열이나 포신의 확관현상을 방지하는 기능을 수행함으로써 수명을 연장시키는 역할을 해 준다고 알려져 있다. 국내에서도 방산업체를 중심으로 크롬도금 설비의 구축과 적용을 검토한지는 오래 되었으나, 총열과 포신은 길이/내경의 비가 커서 두께의 편차가 심하고, 내부 강선에서의 도금불균일 등과 같은 문제점으로 인하여 실제 적용사례는 많지 않다.

일반적으로 크롬 도금욕은 대부분이 크롬산 용액에 황산을 촉매로 첨가한 Sargent 와 Fink 등의 6가 크롬 도금액으로, 이러한 6가 크롬 도금욕에서 형성된 크롬도금은 도금표면에 핀 홀이나 크랙 등의 결함이 발생하며, 이들 결함에 의해 피복력과 균일 전착성이 떨어진다. 또한 외부로부터 유입된 불순물의 영향을 받아 도금욕의 노화현상이 쉽게 일어난다. 그리고, 고온에서 내부 잔류응력의 이완으로 인해 도금층의 경도가 낮아져 내마모성이 떨어지는 단점이 있다. 이를 개선하기 위하여 많은 연구가 수행되었지만, 상용화된 괄목할 만한 성과는 아직 보고되지 못하고 있는 실정이다. 그러나, Eguchi, Yoshida, Hoshino 등은 크롬 도금층에 탄소(C)를 함유한 Cr-C 합금도금층을 형성하는 연구를 수행한 결과, 형성된 Cr-C 합금도금층은 비정질상으로서 광택을 띠며 고온에서 결정화가 발생되어 경도가 증가하는 결과를 보고하였다. 그리고, 이온질화 처리를 통한 표면경화 및 내마모성의 향상에 대한 연구도 계속적으로 보고되고 있으며, 관심도도 증가추세에 있다.

따라서, 본 연구에서는 도금법을 이용하여 장축 실린더 내면에 크롬과 크롬탄화물층을 형성한 다음 그 도금층을 이온질화하여 총격, 마모 및 부식에 대한 저항특성이 우수한 새로운 경질 코팅층인 CrN과 Cr(C,N)의 제조공정기술을 개발하여 민수 및 군수 분야에서 그 응용성을 확립하고자 수행되었다.



## 제 2 장 기술개발의 필요성 및 현황

포탄 또는 소총 발사시 발생하는 고온 및 고속추진가스로 인해 포신 및 총열의 마모가 빠르게 일어나며, 그 현상을 방지하기 위해 일반적으로 가스, 또는 이온질화, 그리고 경질크롬도금을 이용해 수명을 연장시키고 있다.

전기도금에 의한 크롬도금은 균일한 두께의 도금층을 얻을 수 있고 처리비용이 저렴하며, 6~155mm의 소구경에서 대구경에 이르는 포신 및 총열에 적용할 수 있는 등 수 많은 장점을 가지고 있으나, 도금공정에서 모재에 수소취성을 일으킬 수 있으며, 또한 도금층내에 미세균열이 존재하므로 인해 폭발가스가 유입되어 부식을 초래할 우려를 내재하고 있다. 따라서, 전기도금에 의한 크롬도금을 포신 및 총열에 적용하고자하는 경우 도금층 자체의 마모 및 부식에 대한 저항특성을 높이고, 처리공정에서 수소취성 및 도금층내의 미세균열을 억제할 수 있는 기술이 필수적으로 요구된다.

반면, 고경도의 CrN, Cr(C,N)은 고온 내마모성 및 내식성이 우수하며, 또한 크롬도금층은 다른 어느 방법보다 밀착력과 내충격성이 뛰어나므로, 도금공정의 최적화를 통해 크롬도금층의 미세균열을 줄이고, 또한 이온질화를 통해 크롬도금층을 치밀화하며, 수소를 제거하여 수소취성을 막음으로서 종래의 크롬도금법의 여러 단점을 극복하고 포신 및 총열의 수명을 크게 연장할 수 있을 것으로 사료된다.

선진국에서는 70년대 초반부터 기존의 도금방법에서 탈피하여 새로운 개념의 코팅기술이 실용화되고 있는 있으며, 플라즈마를 이용한 표면경화 기술은 자동차 산업, 항공산업, 정밀 금형 및 절삭공구 등에 이미 적용되고 있다.

특히 에리칸포 및 대형 총포 부품의 내면 코팅에 크롬도금을 대체함으로써 환경오염 방지는 물론 정밀 표면처리를 요하는 고품위 포신의 품질을 향상시키고 있다. 내마모성이 요구되는 실린더 등과 같은 부품의 성능을 개선하기 위하여 기존의 크롬도금에서 벗어나 도금/이온질화, 이온질화/PVD, 이온질화/CVD 등의 duplex coating기술이 개발되어 산업현장에서 실용화되고 있다.

반면 국내에서는 내마모용 부품에는 크롬도금이 주류를 이루고 있으며, 그

대체 공정연구는 내마모성 개선을 위한 복합도금 연구로 전기도금법에 의한 [Ni-W], 무전해도금법에 의한 [Ni-B] 도금기술 등의 환경친화적 기술에 대한 가능성 연구가 수행하고 있다. 플라즈마 질화기술은 총포, 포신의 내부 코팅에 사용되는 크롬도금을 가장 적극적으로 대체할 수 있는 기술로서 1984년부터 국내 연구기관에서 기초연구, 응용연구, 산업화 연구가 진행되어 왔으며, 4 m 이상의 장축 처리 기술과 직경 6 mm의 내면을 처리할 수 있는 플라즈마 질화기술이 개발되어 있는 상태이다. 그러나, 아직 소구경의 길이/내경비(aspect ratio)가 큰 부품과 크롬도금층과 같이 질화처리가 어려운 부품에 대한 기술은 확보하고 있지 못하고 있는 실정이다.

크롬도금과 이온질화기술의 경우 그 동안 많은 연구개발 및 산업적 응용을 통해 기술축적이 이루어져 왔으며, 포신 및 총열 등의 방산기계부품 뿐만 아니라 산업용으로 그 수요가 대단히 많은 유공압기기, 자동차 및 플라스틱 사출 금형을 비롯한 각종 기계의 핵심 요소부품에 크게 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

산업용으로 그 수요가 대단히 많은 유공압기기, 자동차 및 플라스틱 사출 금형을 비롯한 각종 기계의 핵심 요소부품에 적용하여 대폭적인 수명연장은 물론, 새로운 기능을 부여함과 동시에 품질을 고급화하여 국산 기계류의 수출 및 수입대체 효과가 지대한 것 등 수 많은 경제 및 사회적 파급효과가 기대되며, 크롬도금의 내마모성, 내열성 및 내식성의 한계를 초월하므로 인해 사용조건이 가혹한 포신 및 총열 외에 전투기의 이착륙 부품, 전차의 피스톤링 및 각종 기어류 등 수많은 방산기계류에 적용하여 수명을 연장함으로써 국방비를 절감하고 전투력이 크게 향상될 것으로 예상된다.

### 제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

#### 제 1 절 경질 크롬도금 및 Cr-C 합금도금기술

##### 가. 경질 크롬도금 기술

본 연구에서는 도금효율향상과 두께 균일화를 위한 역순환방식의 도금조를 제작하여(그림 1) 판상의 시편에 적용하였으며, 시편으로는 철강소재를 적당한 크기로 절단하여 사용하고, 양극으로는 Pb판을 사용하였다. 시편홀더에 음, 양극을 각각 장착하고, 도금조에 설치하여 도금액이 시편의 아랫부분에서 윗쪽으로 흘러 순환될 수 있도록 고안하였다.

이 때의 전류효율 21~23%이었고, 판상시편의 면적비로 계산하여 1:10, 1:20, 1:40의 비를 갖는 시편을 각각 제작하여 실험한 결과, 그림 2와 같이 면적비에 관계없이 두께편차가 10%이내인 도금층을 제조할 수 있었다.

경질 크롬도금시 발생하는 크랙은 도금층의 내식성에 큰 영향을 미치므로, 본 연구에서 공정인자에 따른 크롬도금층의 표면 및 단면을 관찰하여, 생성된 크랙의 형상과 단위면적당 크랙밀도를 측정하여, 경질 크롬도금에서 크랙생성에 대한 기초데이터를 구축하였고, 크랙발생이 적은 최적조건을 확립하였다. 그 결과를 살펴보면, 전류밀도가 증가할수록 크랙밀도가 증가하는 경향을 나타내며, 낮은 전류밀도에서는 소지에서부터 도금층 표면에 이르는 직선적인 크랙이 형성되고, 높은 전류밀도에서는 미소 크랙이 많이 존재하고 있었다. 도금액에 황산첨가량의 영향으로는 황산농도가 증가할수록 크랙밀도가 증가되는 경향을 나타내었고, 도금 온도가 증가할수록 크랙밀도가 증가하다가 50℃에서 최고값을 나타낸 이후 감소하기 시작하고, 생성된 크랙은 직선적인 형상을 나타내는 경향을 보였다.

위의 실험결과를 바탕으로 실린더의 내면에 도금액을 순환시킬 수 있는 장치를 그림 3과 같이 제작하여 직경 5.56mm와 16.1mm의 실린더의 내면에 각각 경질 크롬도금하여 시제품을 제작하였으며, 대형 실린더에의 적용성을 확립하였다.

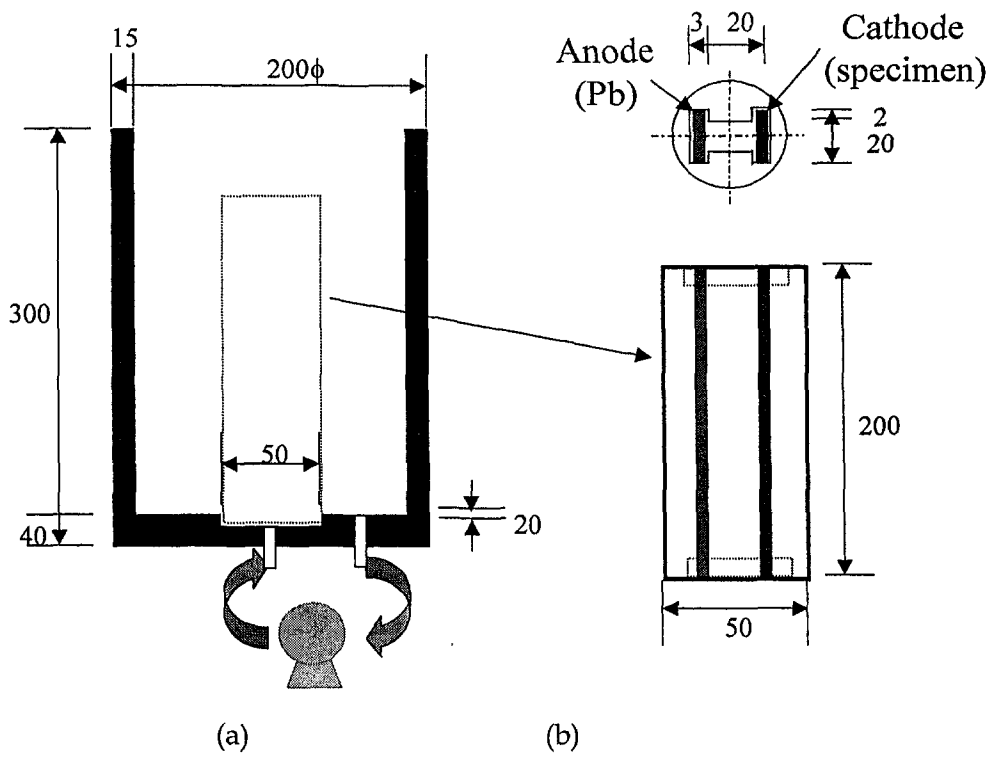


Figure 1. Schematic diagram of flow type plating apparatus  
 (a) plain view, (b) plating cell

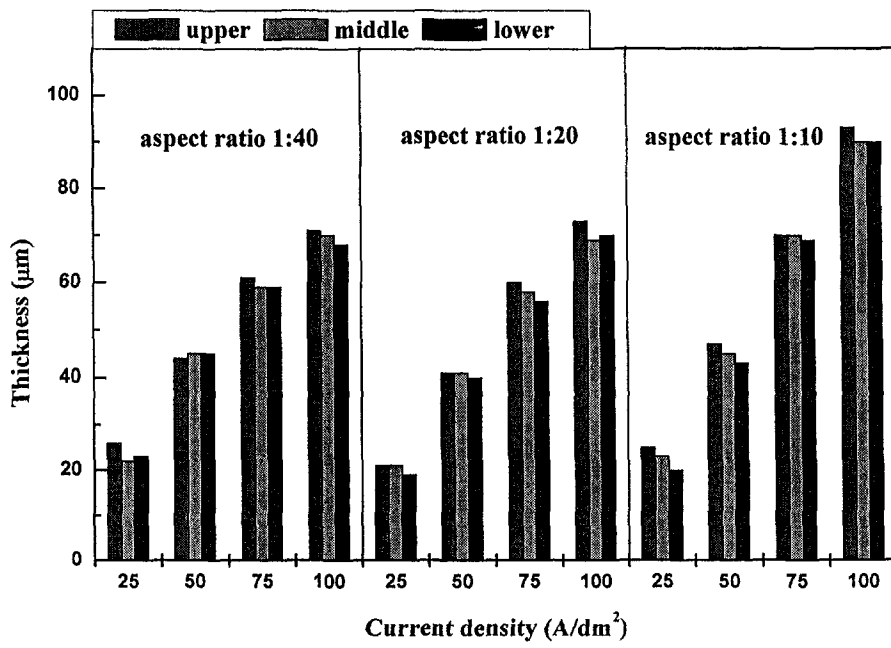


Figure 2. Thickness deviation with the current density in Sargent type bath

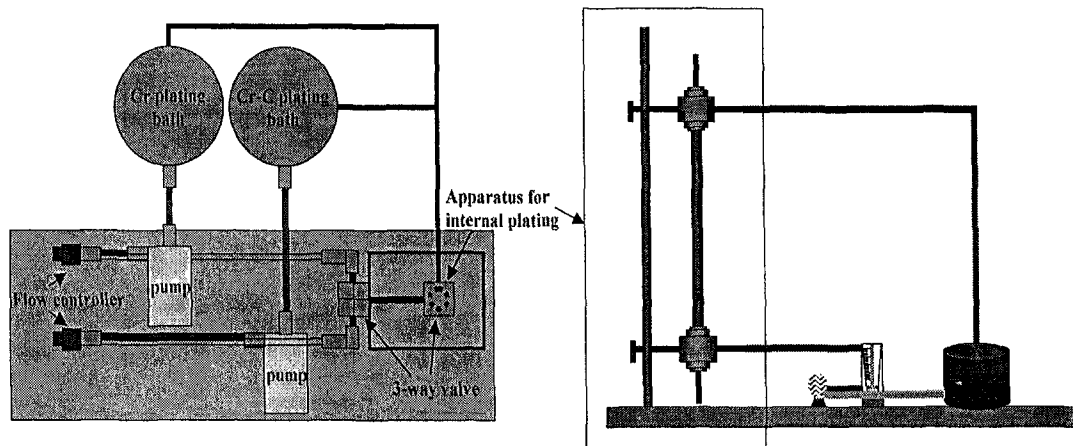


Figure 3. Schematic diagram of internal plating apparatus for cylinder

## 나. Cr-C 합금도금액 제조 및 특성연구

다양한 작용기(-COOH, -CHO, -CONH<sub>2</sub>)를 갖는 유기물을 Sargent-type 크롬도금욕에 첨가하여 도금층 비교하여 보았는데, formic acid(HCOOH), formamide(HCONH<sub>2</sub>)를 첨가한 경우, 광택을 갖는 비정질상의 Cr-C 합금도금층이 형성되는 것을 XRD pattern으로 확인하였고, dielectric constant와 dipole moment가 큰 formamide를 유기첨가제로 선정하였으며, 그림 4에 그 결과를 경질 크롬도금층과 비교하여 나타내었다.

도금층내 탄소의 분포는 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 depth-profile과 line-profile을 통해 확인하였으며, 도금층내에 탄소는 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.(그림 5)

형성된 Cr-C 합금도금층은 크랙이 없는 도금층으로서 염수분무시험을 통해 내식성이 뛰어난 것을 확인하였고, 제조된 Cr-C 합금도금층을 하지층으로 한 초내식성 Cr-C/Cr 이중층 제조에 응용하였다. 그림 6에 나타난 바와 같이 Cr-C 합금도금층은 두께가 5 $\mu$ m이내로서, 형성된 이중층은 크롬도금층의 물성은 그대로 유지하면서 내식성을 향상시킨 것으로 군수 및 민수부품에 적용성이 크나, 개발된 도금욕의 안정성이 부족하여 재현성에 문제점을 가지고 있으며, 첨가된 유기물의 분해 등으로 인한 도금욕 내구성이 떨어지는 단점이 있어 이에 대한 보완이 필요한 실정이다.

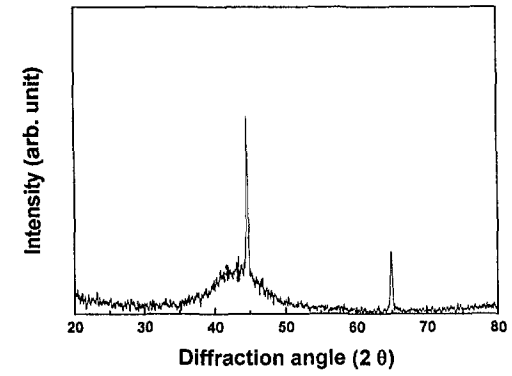
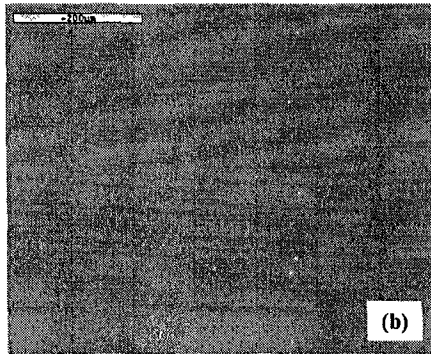
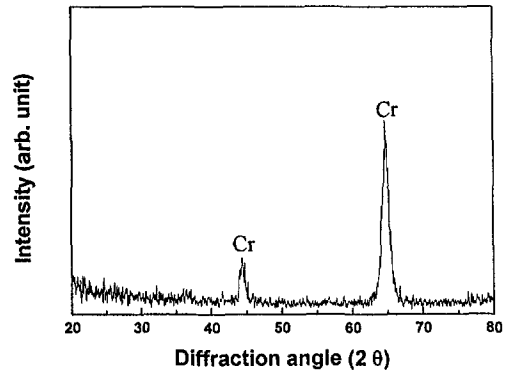
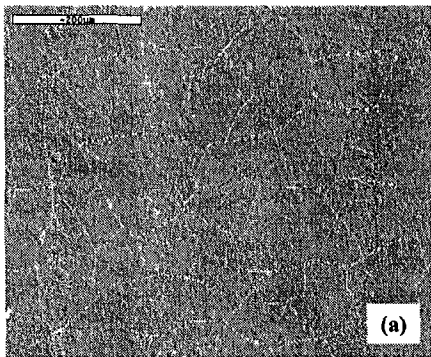


Figure 4. Cr-C deposit obtained from the bath containing formamide  
(a) conventional Cr deposit, (b) Cr-C alloy deposit



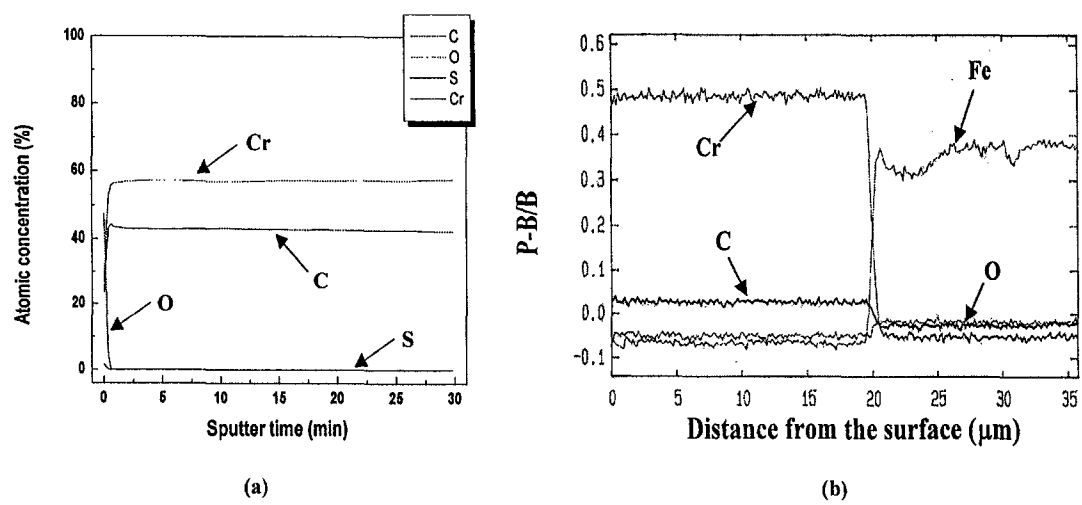


Figure 5. Carbon distribution in Cr-C deposit  
 (a) AES depth-profile, (b) AES line-profile

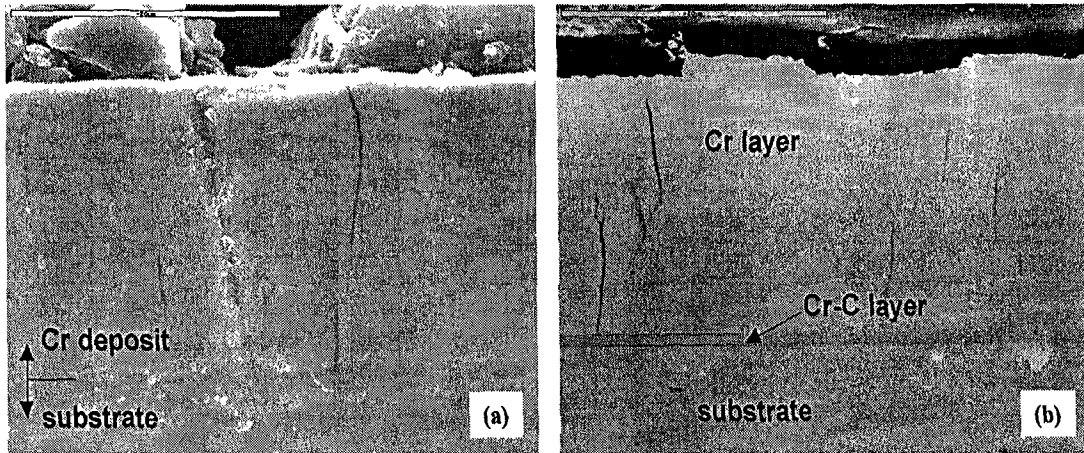


Figure 6. Cross section of Cr layer and Cr-C/Cr double layer  
(a) conventional Cr deposit, (b) Cr-C/Cr double layer

## 제 2 절 이온질화 기술개발

### 가. 이온질화장치 구축

진공배기장치, 가열장치, 전원공급장치, 가스공급장치 및 진공제어장치로 구성된 질화장치를 제작하였다. 냉각자켓에 의한 수냉방식으로 내부에는 반사판을 설치하여 단열하였으며, 보조히터를 사용하여 처리온도로 유지되도록 되어 있다. 표 1에 제작된 장치의 사양을 정리하였으며, 그림 7에 최종 제작된 이온질화 장치의 모습을 나타내었다.

Table 1. Specification of ion nitriding equipment

구 분	사 양
Chamber크기(mm)l	D600 X L1000
도달 진공도(torr)	$10^{-3}$
가열온도(°C)	600
전원형태	DC, 펄스DC
전압(V)/전류(A)	800/35
주파수(Hz)	300~1000
Duty(%)	0~99
B.전압(V)/ 전류(A)	40~300/10~100
Arc S. T.( $\mu$ s)	<1

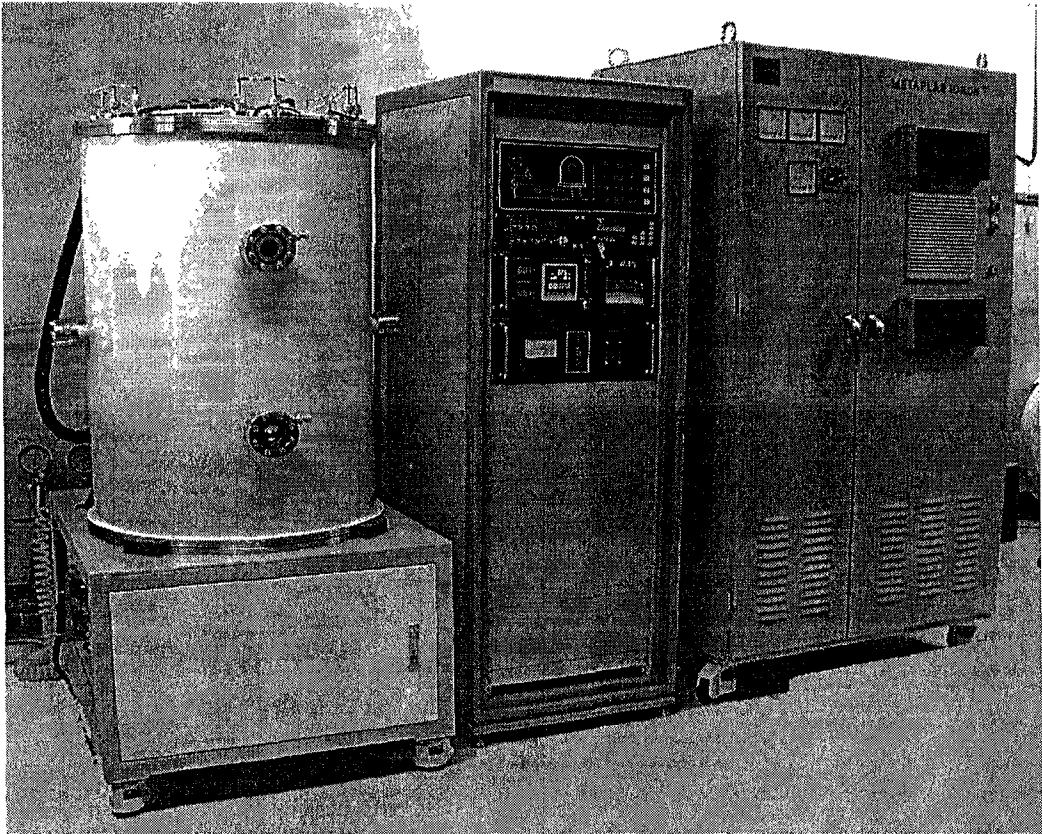


Figure 7. Appearance of ion nitriding system

## 나. 플라즈마 질화공정 개발

플라즈마 질화변수에 미치는 세정조건, 분위기가스, 전원공급조건, 처리압력, 온도 및 시간 등의 영향을 조사하여 크롬도금층의 질화에 적합한 처리조건을 표 2와 같이 도출하였다.

Table 2. Experimental condition of ion nitriding for Cr plating layer.

변 수	조 건
분위기가스	NH <sub>3</sub> : 50~100% N <sub>2</sub> : 50~80% CH <sub>4</sub> : 5~10%
질화압력	3~5 torr
질화온도	450~720 °C
질화시간	9~90hrs
전원조건	500~800V

도금층의 연마여부 및 스퍼터세정조건에 따라 질화속도의 변화가 적었고, 5torr의 처리압력에서 가장 양호한 질화속도를 얻을 수 있었으며, 전압이 높고, 전류밀도가 클수록 질화속도가 크고, 처리시간이 길어지는 경향을 나타내었다. 질화온도가 높을수록 두꺼운 질화층이 얻어지며, 질화시간이 길어지는 경우 최외표면층에서 기공이 발생하는 현상이 발생되었다. 크롬도금층의 질화시 두꺼운 질화층을 얻기 위해서는 처리시간을 길게 하는 것보다는 질화온도를 높이는 것이 효과적이며, 적합한 질화온도는 650°C 이상이 되어야함을 알 수 있었다.

질화속도, 경도 등의 특성면에서 50%NH<sub>3</sub> + 50%N<sub>2</sub>, 5%CH<sub>4</sub> + 95%NH<sub>4</sub>의 분위기가스가 가장 좋았으며, 5%CH<sub>4</sub>가 첨가되는 경우 경도가 높아지는 현상을 보였다. 그림 8에서 보이는 바와 같이 크롬도금층을 질화하는 경우 도금층내에 존재하던 크랙이 제거되고, 도금층과 기지와의 계면에서 크롬탄화물이 형성되며, 그것으로 인해 매우 우수한 내식성을 나타내었다.

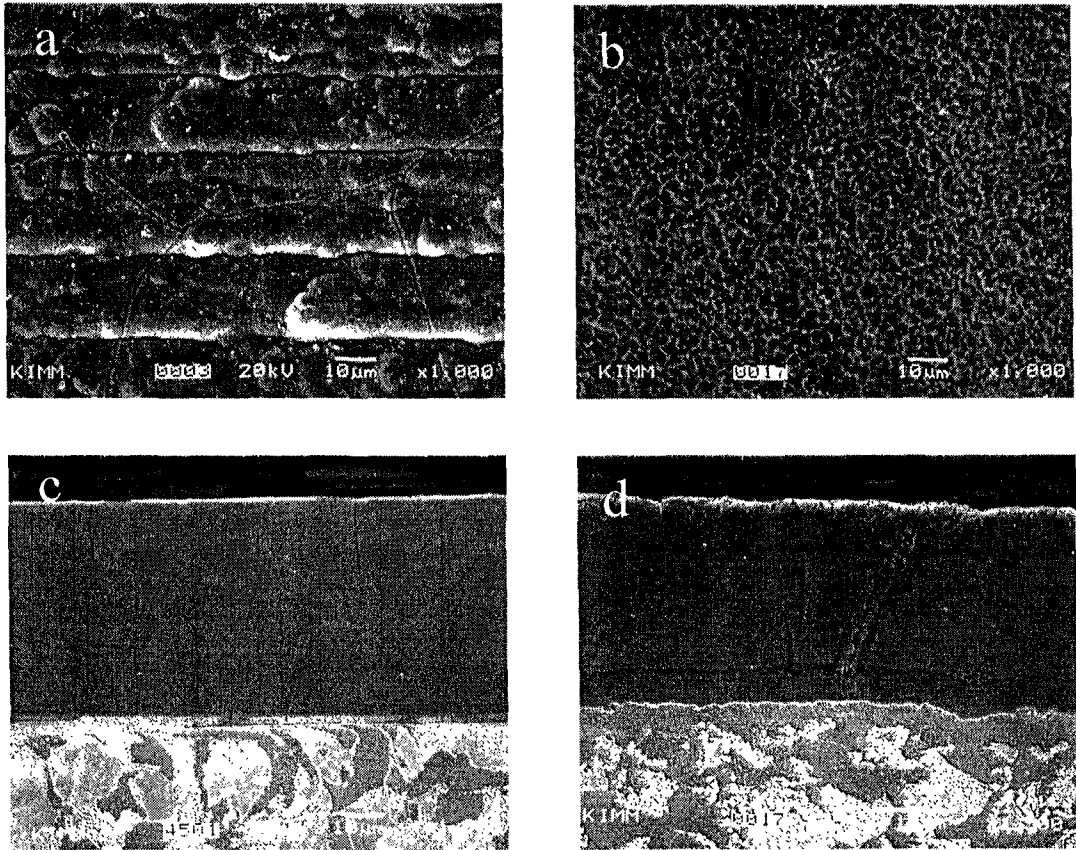


Figure 8. Surface morphologies and cross section of (a, c) Cr plating layer and (b, d) ion nitrided Cr plating layer.

하지만 크롬도금층의 경도는 질화에 의해 높아지는 반면 질화되지 않은 층은 경도가 낮아지며, 질화층은 CrN, Cr<sub>2</sub>N으로 구성되어 있음을 XPS 분석을 통하여 알 수 있었다.(그림 9)

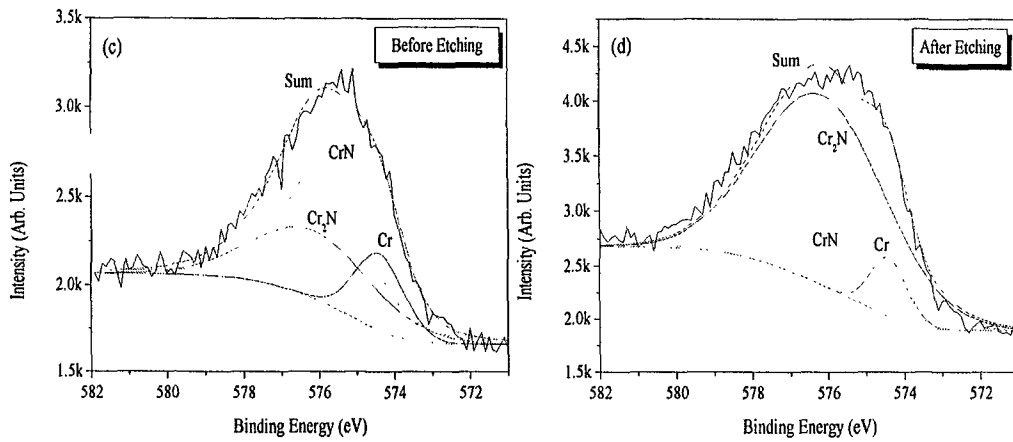


Figure 9. XPS analysis of ion nitrated layer

### 제 3 절 이온질화 예측기술

이온질화 처리시 형성되는 크롬 질화물층의 성장 거동에 대한 모델은 이온 질화 처리 공정 조건 중 질소의 확산에 가장 큰 영향을 주는 처리 온도와 시간을 변수로 하였고, 경질 크롬도금층이나 크롬 질화물층 내에서의 질소의 확산은 Fixed grid FDM을 이용하여 층상으로 형성되는 다층 확산쌍에 대한 모델을 적용하였다.

확산계수는 CrN 층에서  $9.7 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{sec}$ , 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는  $2.46 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{sec}$ 로 계산되었고, 활성화에너지는 CrN 층에서 85.26 KJ/mol, 그리고, Cr<sub>2</sub>N 층에서는 85.36 KJ/mol이 됨을 알 수 있었다. 그림 10에 확산계수를 이용한 크롬도금층위에 형성되는 질화층의 두께와 활성화에너지에 대한 결과를 나타내었다.

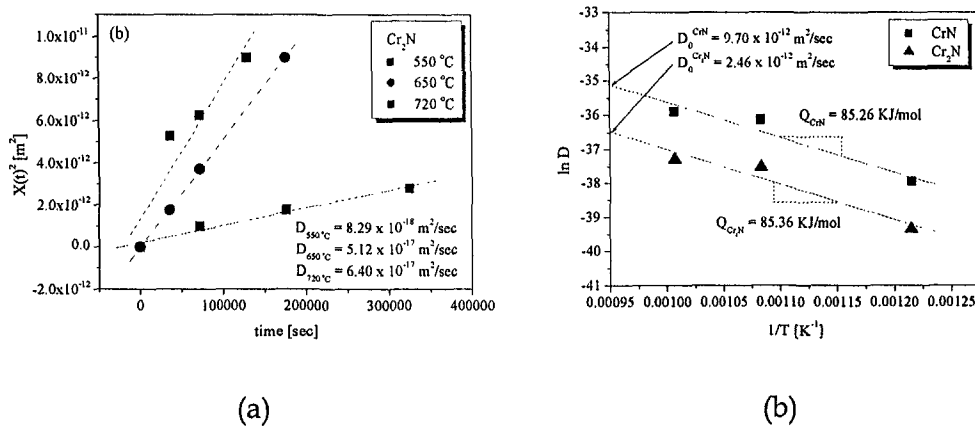


Figure 10. Diffusion coefficient and activation energy of ion nitrided layer



이온 질화 처리의 조건 중 질소의 확산에 가장 큰 영향을 주는 이온 질화 처리 온도와 시간을 변수로 하여 전산 모사를 실시하였는데, 경질 크롬도금 층 위에 550~720℃의 온도에서 10~90 시간 동안 이온 질화 처리를 하였을 때, 형성되는 크롬 질화물층의 성장에 대한 전산 모사 결과는 실험적으로 측정된 결과들과 일치하였다. 이온질화 처리의 초기에는 크롬 질화물층의 성장이 급속히 이루어지다가 시간이 증가할수록 성장의 정도는 점점 감소하는 모습을 나타내었다.(그림 11)

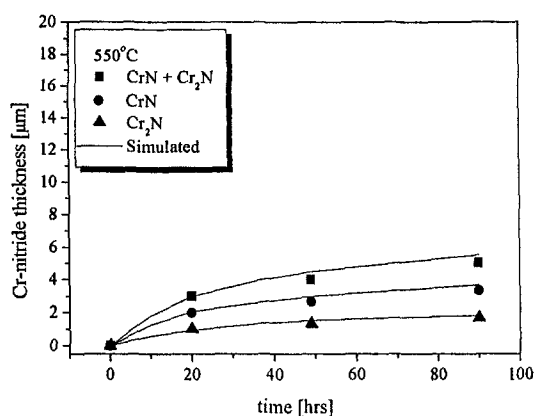
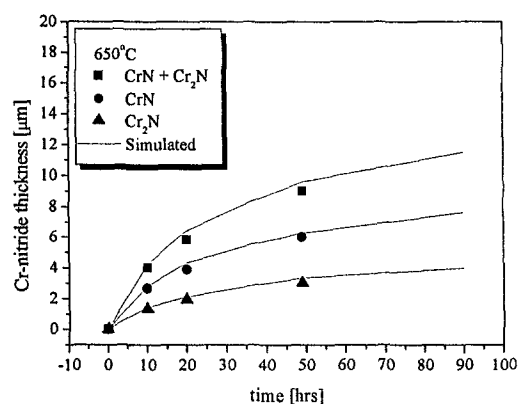


Figure 11. The simulated plot  
[Cr-nitride thickness vs. ion-nitriding time]

## 제 4 장 참고문헌

- 1) G. J. Sargent, *Trans. American Electrochemical Soc.*, 37, 479, (1920).
- 2) C. G. fink, *U.S. Pat. 1, 581, 188* (1926)
- 3) Dubperneil. G., *Trans. American Electrochemical Soc.; Modern Electroplating*, 80, 117, (1942).
- 4) James P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.; Electrochemical science and technology*, 126, No.2, 190, (1979).
- 5) M. McCormick & S. J. Dobson, *J. of applied electrochem.*, 17, 303, (1986)
- 6) Z. A. Solov'eva & B. U. Adzhiev, *Surface Technology*, 23, 57, (1984)
- 7) A. R. Jones, *Plating and Surface Finishing*, 4, 62 (1989)
- 8) J. H. Swisher, *Surface Modification Technologies*, 6, 1 (1993)
- 9) S. Hoshino, H. A. Laitinen, and G. B. Hofuund, *J. of Electrochem. Soc.*, 133, 681 (1986)
- 10) G. B. Hoflund, M. R. Davidson, E. Yngvadottir, H. A. Laitinen and S. Hoshino, *Chem. of Materials*, 1, 625 (1989)
- 11) R. Tsai and S. Wu, *J. of Electrochem. Soc.*, 136, 1341 (1989)
- 12) D. Chin and H. Zhang, *Electrochemical Acta.*, 31, 299 (1986)
- 13) K. G. Budinski, *Surf. Engineering for Wear Resistance.*, 209 (1988)
- 14) G. B. Hoflund, A. L. Grogan, Jr. D. A. Asbury, H. A. Laitinen and S. Hoshino, *Applied Surface Science*, 28, 224 (1987)
- 15) Qiang Fu, J. T. Jiu et al., *Surface & Coatings Technology*, 124, 196 (2000)
- 16) K. R. Newby, *Trans. of the metal finishers' Assoc. of India*, 5, no.4 237 (1996)

- 17) W. H. Safranek, *Plating and Surface Finishing*, 4, 48 (1982)
- 18) L. E. Vaaler, M. F. El-Shazly and E. W. Brooman, *Plating and Surface Finishing*, 8, 50 (1987)
- 19) J. P. Hoare and M. A. Laboda, *J. Electrochem. Soc.; Electrochemical science and technology*, 132, No.4, 798, (1985).
- 20) M Miller and S. K. Pan, *Plating & Surface fishing*, 7, 49 (1992)

여 백

- 부 록 -

[1] 국내·외 발표 및 게재, 특허출원 목록 - 23

[2] 한국표면공학회 게재 원고 - 24

[3] 특허출원 사본 - 59

[4] 대구경 포신 크롬도금 장비 사양서 - 83

- [1] 김 동수 외, "Cr-C 합금도금층 제조 및 특성연구", 한국표면공학회지, Vol. 34, No. 1, p49-55 (2001)
- [2] 엄 지용 외, "이온질화에 의해 크롬도금층위에 형성된 크롬질화물의 성장에 관한 전산모사", Vol. 34, No. 3, p231-239 (2001)
- [3] 남 기석 외, "Microstructure of electroplated Cr nitrided by plasma nitrocarburizing", Frontiers of Surface Engineering 2001
- [4] 김 동수 외, "Duplex coating for improvement of corrosion resistance in chromium deposit", Frontiers of Surface Engineering 2001
- [5] 엄 지용 외, "Computer simulation for growth of the Cr nitrided formed on the electroplated Cr during ion nitriding", Frontiers of Surface Engineering 2001
- [6] 남 기석 외, "크롬도금층의 이온질화 특성", 한국열처리공학회 춘계학술대회, 2001년
- [7] 엄 지용 외, "이온질화에 의해 Cr도금층위에 형성된 Cr-nitride 성장에 관한 computer simulation", 한국표면공학회 춘계학술대회, 2001년
- [8] 김 동수 외, "Cr 및 Cr-C 도금층의 이온질화 효과", 한국표면공학회 춘계학술대회, 2001년
- [9] 남 기석 외, "크롬도금층에 이온질화의 영향", 한국표면공학회 추계학술대회, 2001년
- [10] 김 동수 외, "경질크롬도금에서 유기산 첨가의 영향", 한국표면공학회 춘계학술대회, 2000년
- [11] 박 상언 외, "Aspect ratio에 따른 경질크롬 도금층의 특성변화", 한국표면공학회 춘계학술대회, 2000년
- [12] 김 동수 외, "Cr-C 합금도금액 제조 및 특성연구", 한국표면공학회 추계학술대회, 2000년
- [13] 박 상언 외, "경질크롬도금층의 크랙에 미치는 인자들의 영향", 한국표면공학회 추계학술대회, 2000년
- [14] 특허출원, "크롬도금층의 내식·내마모성을 향상시키는 방법", 제2000-48374호
- [15] 특허출원, "초내식용 Cr/Cr-X 합금도금층의 제조방법", 제2001-12588호

# Cr-C 합금 도금층 제조 및 특성 연구

김 동수, 김 만, 박 상언, 남 기석, 장 도연, 권 식철, 신 동수\*  
한국기계연구원 표면기술연구부  
\*창원대학교 화학과

## The study on Cr-C alloy electroplating and its characteristics

D. Kim, M. Kim, S. U. Park, K. S. Nam, D. Y. Chang,  
S. C. Kwon, D. S. Shin\*

Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, Korea, 641-010

\*Department of Chemistry, Changwon National University, Korea, 641-773

### Abstract

The addition of organic compound containing -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CHO group such as formic acid, formamide, formaldehyde or diethyleneamine to a chromium electroplating bath results in a chromium deposit in which carbon is incorporated. Such deposits have fewer defects than chromium layers produced by a conventional method. It was found that the as-deposited layers were amorphous and auger electron spectroscopy(AES) showed that carbon is distributed uniformly in the deposit. During heat treatment, Cr-C deposits began to crystallize at 400°C, and at 800°C they were crystallized into chromium carbides and oxides. The effects of current density, amount of additives, applied current waveform on Cr-C alloy electroplating were examined.

### 1. 서론

일반적으로 크롬도금은 장식도금 뿐만 아니라 경도, 내마모성이 우수하여 자동차나 다른 산업의 기계, 부품 제조에 널리 이용된다. 지금까지 개발된 크롬 도금욕은 대부분이 크롬산 용액에 황산을 촉매로 첨가한 Sargent<sup>1)</sup> 와 Fink<sup>2)</sup> 등의 6가 크롬 도금액으로, 이러한 6가 크롬 도금욕에서 형성된 크롬도금은 도금표면에 편홀이나 크랙 등의 결함이 발생하며, 이들 결함에 의해 피복력과 균일 전착성이 떨어진다<sup>3)</sup>. 또한 외부로부터 유입된 불순물의 영향을 받아 도금욕의 노화현상이 쉽

게 일어난다. 그리고, 고온에서 내부 잔류응력의 이완으로 인해 도금층의 경도가 낮아져 내마모성이 떨어지는 단점이 있다. 이를 개선하기 위하여 많은 연구가 수행되었지만, 상용화된 괄목할 만한 성과는 아직 보고되지 못하고 있는 실정이다. 그러나, Eguchi<sup>4)</sup>, Yoshida<sup>5)</sup>, Hoshino<sup>6-8)</sup> 등은 크롬 도금층에 탄소(C)를 함유한 Cr-C 합금 도금층을 형성하는 연구를 수행한 결과, 형성된 Cr-C 합금도금층은 비정질상으로서 광택을 띠며 고온에서 결정화가 발생되어 경도가 증가하는 결과를 보고하였다. 특히, Hoshino 등은 6가 크롬도금액에 유기화합물을 첨가하여 실험한 결과 도금층의 특성이 크게 향상되었고, 이것은 첨가된 유기화합물이 도금층에 혼입되어 특성을 향상시키는 역할을 했기 때문이라고 설명하였다.

본 연구에서는 Cr 도금층의 물성을 향상시키기 위하여 -CHO, -COOH, -CONH<sub>2</sub> 등의 작용기를 포함한 formic acid, oxalic acid, formamide, formaldehyde, diethylenetriamine 등의 유기화합물을 도금액에 첨가시켜 Cr-C 합금도금을 수행하였으며, 이에 대한 기초 조건은 일반적인 Sargent액을 이용하여 얻었다. 첨가한 유기화합물 중에서 formamide에 대하여 전류밀도, 온도, 첨가량의 공정변수를 변화시켜 가면서 전류효율, 탄소 함량 및 분포, 표면형상, 열처리효과 등을 조사하여 Cr-C 합금도금층의 기초특성을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Cr-C 합금도금액은 첨가된 유기화합물이 화학적 반응을 통하여 6가 크롬을 3가 크롬으로 환원시키는 역할을 하므로, 액제조시에 반응이 평형에 도달할 때까지 일정 시간 방치하는 것이 중요하다. 도금액 제조 조건은 크롬산 150 g/l에 황산 1.5 g/l를 첨가한 후, 유기화합물을 첨가하여 30 분이상 방치시킨 후에 10 A/dm<sup>2</sup>으로 1시간정도 역전해 반응을 시켰고, 양극으로는 Pb판을 사용하였다. 본 실험에 사용한 Cr-C 합금도금액 조성을 표 1에 나타내었다.

시험편은 steel plate를 도금면적(2×8 cm)외의 부분은 masking하여 준비하고, 전처리로서 철강용 탈지제를 사용하여 탈지하고 수세한 후 도금을 행하였다.

공정변수의 최적화를 위하여 batch type에서 인자를 변화시켜가면서 전류효율 및 표면형상, XRD 패턴을 조사한 후, 시료의 표면을 따라 액이 순환되도록 자체 제작한 flow type의 도금조(그림 1)에서 실험을 수행한 결과, batch type에서 보다 전류효율이 더 증가되었으며, 시편의 edge부분에서의 불균일한 도금현상도 해소되었다.<sup>9)</sup>

도금 후 얻어진 Cr-C 합금도금층의 결정구조는 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku Co. Ltd., Japan)를 사용하였으며, 도금층내 탄소의 분포는 AES를 이용하여 표면의 depth profile(Physical Electronics, USA)과 단면의 line profile(VG scientific LTD., UK)을 통해 확인하였다. 표면형상은 SEM(Jeol Co., Japan)으로 관



찰하여 일반 경질크롬 도금층과 비교하고, 200~800℃까지 진공 열처리하여 온도에 따른 결정화도와 크롬카바이드의 형성을 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 유기첨가제의 영향

저농도 Sargent욕에 작용기가 다른 유기화합물을 첨가한 단순욕을 제조하여 50 A/dm<sup>2</sup>, 50℃에서 30 분간 도금하여 표면형상 및 XRD pattern을 확인하였다. 그림 2는 경질 크롬도금과 유기산을 첨가한 비정질 Cr-C 합금도금의 XRD 측정결과로, 대부분의 유기첨가제에서 Cr-C 합금도금층이 비정질 형태의 회절패턴을 나타내었다. 회절 패턴과 피크폭으로 비교하여 볼 때, formic acid와 formamide에서 전형적인 비정질상이 존재함을 확인할 수 있었으며, 단순욕 조건에서 oxalic acid나 무전해도금시 탄소의 혼입을 위해 사용되는 diethylenetriamine의 경우에는 비정질상을 볼 수 없었다. Formic acid와 formamide를 첨가하였을 때, Cr-C층을 형성하는 것은 두 유기물질의 dielectric constant와 dipole moment가 다른 화합물에 비해 크기때문에 음극으로 끌리기 쉬우므로, 도금시 크롬과 함께 탄소가 석출되기 용이할 것으로 사료된다.<sup>10)</sup> 특히 dipole moment가 크면 분자내에서 (+)와 (-)로 하전되고, electrophilicity가 큰 양전하를 갖는 부분이 음극으로 이동하여 공유결합이 끊어지면서 탄소가 도금층에 혼입이 될 것으로 사료된다.

특히 formamide는 탄소를 포함하는 유기물질 중에서 dielectric constant( $\epsilon=109$ )와 dipole moment( $\mu=3.73D$ )가 매우 큰 극성용매로서 탄소의 혼입이 더 유리할 것으로 사료된다. 표면형상에 있어서 유기첨가제를 사용한 경우, 경질크롬 도금층과 비교하여 광택을 띠는 것을 알 수 있었다. 그림 3에서 보는 바와 같이 비정질상이 지배적인 양상을 띠는 두 유기첨가제(formic acid, formamide)의 경우, 표면에 크랙도 존재하지 않으며, 조도가 상당히 향상된 표면을 나타내었다. 표면조도의 향상은 탄소의 혼입으로 인한 levelling효과로 보여지며, 본 연구에서는 formamide를 첨가제로 하여 공정변수 변화 및 열처리 효과를 살펴보았다.

#### 3.2 Cr-C 합금도금층의 제조

##### 3.2.1 전류밀도의 영향

경질 크롬도금 조건과 비교하기 위하여 전류밀도를 25 A/dm<sup>2</sup>에서 100 A/dm<sup>2</sup>로 변화시키면서 formamide를 첨가한 도금욕에서 전류효율 및 도금층의 XRD패턴을 조사하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 전류밀도 25 A/dm<sup>2</sup>와 100 A/dm<sup>2</sup>에서는 Cr 도금층과 같은 결정상태의 회절패턴을 나타내었고, 전류효율에 있어서는 전류밀도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내며, 비정질상의 Cr-C 층을 이루는 50 A/dm<sup>2</sup>과 75 A/dm<sup>2</sup>의 영역에서는 거의 비슷한 값을 나타내고 있어 적

정 전류밀도를 50 A/dm<sup>2</sup>로 선정하였다.

### 3.2.2 유기첨가제 첨가량의 변화

첨가제인 formamide를 10~40 ml/l로 변화시켜가면서 50 A/dm<sup>2</sup>에서 30분간 도금하여 전류효율 및 도금층의 XRD 패턴을 조사하였다. 첨가제의 양을 증가시킴에 따라서 비정질상에서 비정질과 결정질이 혼합된 구조로 변화됨을 알 수 있었다. 그림 5에서 보는 바와 같이 전류효율은 첨가제 양의 증가와 더불어 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 40 ml/l에서는 5%정도를 나타내었다. 따라서, formamide는 10~20 ml/l를 첨가하는 것이 적당함을 알 수 있다.

### 3.2.3 flow type과 pulse전원의 영향

그림 6에 기계적 교반을 이용하는 batch type, 액을 순환시키는 flow type, DC와 pulse 전원을 사용한 경우에 대하여 각각의 전류효율의 변화 및 표면형상을 나타내었다.

최적화된 도금조건에서 기계적 교반을 이용하는 batch type 보다 액을 순환시키는 flow type에서 전류효율이 더 높아졌으며, 도금층의 두께편차도 상당히 감소하였다.<sup>9)</sup> 이는 flow type에서 발생가스의 제거효과가 크므로, 핵생성이 원활해져 전류효율이 증가된 것으로 사료된다. 발생가스의 저감과 동시에 전기이중층의 두께를 감소시킬 수 있는 방안의 하나로 펄스전원을 인가하여 시험을 수행한 결과, duty를 80%로 한 경우 50Hz에서 전류효율이 향상되었으나, 100Hz이상에서는 오히려 전류효율이 급격히 감소하고 도금층의 표면상태도 저하되는 것을 확인하였다. 100Hz이상의 펄스전원을 인가한 경우에는, 전압의 상승과 더불어 도금시편에 burning현상이 동반되어 전류효율이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

### 3.2.4 도금층내 탄소의 분포

저농도의 Sargent욕에 formamide를 20 ml/l 첨가한 Cr-C 합금도금욕을 제조하고, 변수실험에서 얻어진 전류밀도 50 A/dm<sup>2</sup>, 온도 50℃에서 도금하여 얻어진 시편을 AES 분석을 통하여 도금층내 탄소의 분포를 조사하였다. Survey spectrum에서 as-plated 상태의 시편에서는 경질 크롬도금시 표면에 S가 흡착되어 있는 것을 볼 수 있었고, oxygen peak가 뚜렷하게 나타나 표면이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 형성되어 있는 반면 Cr-C 합금도금층에서는 Cr과 C peak만이 나타났다.

도금층의 두께를 20μm정도로 하여 단면을 관찰한 후, AES를 이용하여 line-scan을 통하여 탄소의 상대적인 분포를 그림 7에 나타내었다. 도금층의 단면에서는 경질 크롬도금시 계속적으로 문제가 되고 있는 크랙이 보이지 않았으며, 도금층에 탄소가 일정하게 혼입되어 있음을 알 수 있었다. 경질 크롬도금에 비하여 전류효율이 다소 낮은 반면, 표면 및 단면상에 크랙이 거의 존재하지 않았고 도금층내 탄소는 일정하게 분포함을 알 수 있었다.

### 3.2.5 열처리에 의한 Cr-C 합금도금층의 결정화

Formamide를 첨가한 도금욕에서 얻어진 도금층을 진공 조건에서 200, 400, 600,

800℃에서 각각 열처리하여 도금층의 구조변화를 XRD를 이용하여 관찰하였다. 그림 8에서 보는 바와 같이 비정질상을 나타내던 Cr-C 합금도금층은 열처리 온도가 증가함에 따라 200℃부터 크롬의 피크가 나타나기 시작하였다. 400℃에서는 비정질패턴이 거의 사라지고 크롬의 피크가 지배적인 모습을 나타내다가 600℃에서 크롬카바이드가 형성되기 시작하여, 800℃에서는 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 등의 다양한 형태의 크롬카바이드가 생성되었다.

### 3.2.6 도금욕의 내구성평가

첨가된 formamide는 유기용매로서 실험결과에서 보는 바와 같이, 분해되어 음극에 탄소가 혼입되고 부반응으로서 양극에서도 산소에 의한 산화가 일어날 가능성이 있으므로, 실험을 계속할 경우 도금용액내 남아있는 양을 짐작하기 어렵다. 따라서, 정량적이진 않지만 한 도금욕에서 실험을 연속적으로 진행하여, 시편표면을 XRD로 조사한 후 Cr-C의 비정질 패턴이 크롬의 결정질로 바뀌는 전하량을 구하여 대략적인 도금욕 수명을 예측할 수 있었다.

그림 9에서 보는 바와 같이 14400 coulomb(50 A/dm<sup>2</sup>) 단위의 전하량으로 계속 실험을 진행하였을 때, 129600 coulomb에 이르면 Cr의 결정질 구조로 변화됨을 확인할 수 있었다. 다시 말하면 탄소의 공급원인 formamide가 분해되어 도금욕내에서 거의 소모되어 129600 coulomb이상이 되면, 크롬만이 도금되며 이후에는 formamide를 첨가하여 보충하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있다.

## 4. 결론

Sargent 크롬도금욕에 여러 가지 유기화합물 첨가에 따른 도금층에 미치는 영향을 고찰하여, Cr-C 합금도금욕의 제조 및 특성에 관하여 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- (1) -COOH, -CHO, -CONH<sub>2</sub> 등의 작용기를 갖는 유기화합물의 첨가시 C가 석출되어 Cr-C 합금도금층을 형성하는 것을 알 수 있었다.
- (2) 형성된 도금층의 표면은 첨가제에 따라 다르고, XRD패턴에서 보는 바와 같이 전형적인 비정질상을 나타내거나, 결정질과 비정질의 혼정구조를 나타내기도 하였다. 특히 formic acid나 formamide와 같은 첨가제의 경우는, 다른 합금도금에서의 공석반응처럼 비정질상을 이루면서 광택면을 갖는 Cr-C 합금도금층이 형성되었다.
- (3) Cr-C 합금도금층은 전류밀도와 유기화합물의 첨가량에 크게 영향을 받았으며, 펄스파형을 인가해준 경우는 Duty 80%에서 100Hz이상이 되면 도금효율과 표면상태가 모두 저하되는 경향을 나타내었다. 따라서, 최적 도금조건은 저농도 Sargent욕에 formamide 20 ml/l, 전류밀도 50 A/dm<sup>2</sup>(DC), 온도 50℃였다.
- (4) 1ℓ의 도금욕을 기준으로 통전량 129600 coulomb이상이 되면 첨가제가 모두

분해되어 크롬만이 도금되었다.

## References

1. G. J. Sargent, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 37, 479 (1920)
2. C. G. fink, *U.S. Pat.* 1, 581, 188 (1926)
3. J. H. Swisher, *Surface Modification Technologies*, 6, 1-17 (1993)
4. T. Morikawa, S. Eguchi, *金屬表面技術*, 37, 7, 341-345 (1986)
5. S. Eguchi, T. Yoshida, *金屬表面技術*, 33, 6, 272-277 (1982)
6. S. Hoshino *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 681-685 (1986)
7. S. Hoshino *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4, 26-30 (1986)
8. S. Hoshino *et al.*, *Applied Surface Science*, 28, 224-234 (1987)
9. D. Kim *et al.*, 2000년 한국표면공학회 춘계학술대회 초록집, 61 (2000)
10. Qiang Fu, J. T. Jiu *et al.*, *Surface & Coatings Technology*, 124, 196-200 (2000)

## List of tables

Table 1. Bath composition

## List of figures

Fig. 1. Schematic diagram of flow type plating apparatus ((a) plain view, (b) plating cell)

Fig. 2. XRD patterns of layers with different organic additives

Fig. 3. Surface morphology of Cr and Cr-C deposits

Fig. 4. Current efficiency(a) and XRD patterns(b) with varying current densities

Fig. 5. Current efficiency(a) and XRD patterns(b) with varying concentrations of formamide

Fig. 6. Current efficiency(a) and surface morphology(b) with flow type and applied current waveforms

Fig. 7. AES line profile of cross-section of Cr-C deposit

Fig. 8. Crystallization of a Cr-C deposit on heat treatments

Fig. 9. Endurance of plating solution

Table 1. Bath composition

chemical	condition
CrO <sub>3</sub>	150g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5g/l
HCOOH	10~30ml/l
HCONH <sub>2</sub>	10~20ml/l
HCHO	5~20ml/l
HOCCOOH	10~30ml/l
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	10~20ml/l

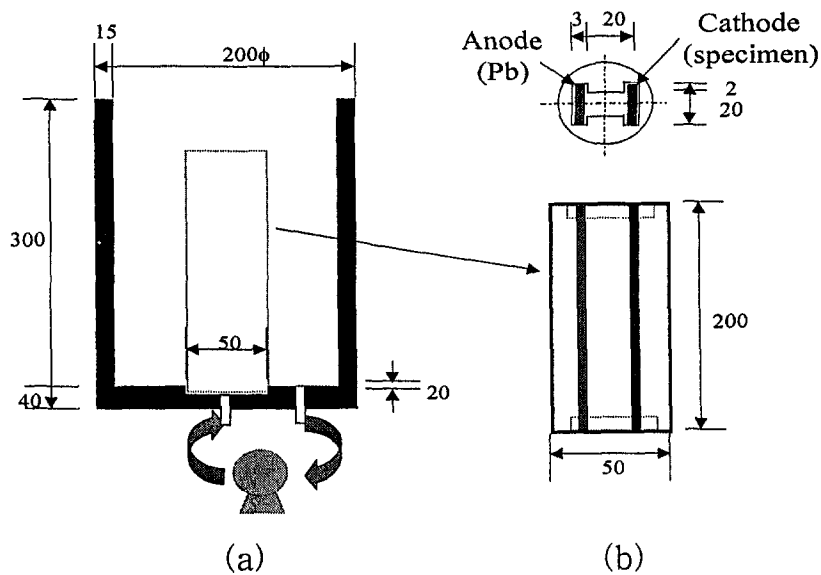


Fig. 1. Schematic diagram of flow type plating apparatus ((a) plain view, (b) plating cell)

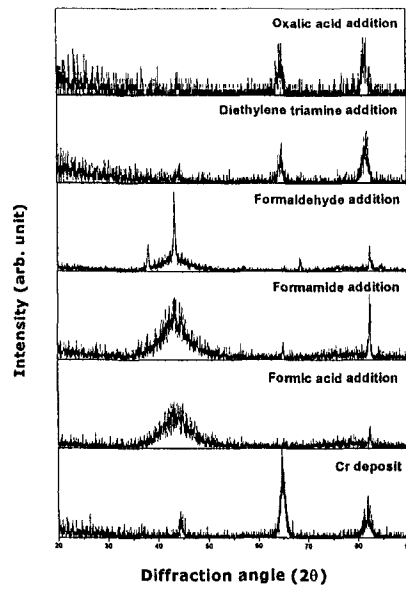


Fig. 2. XRD patterns of layers with different organic additives

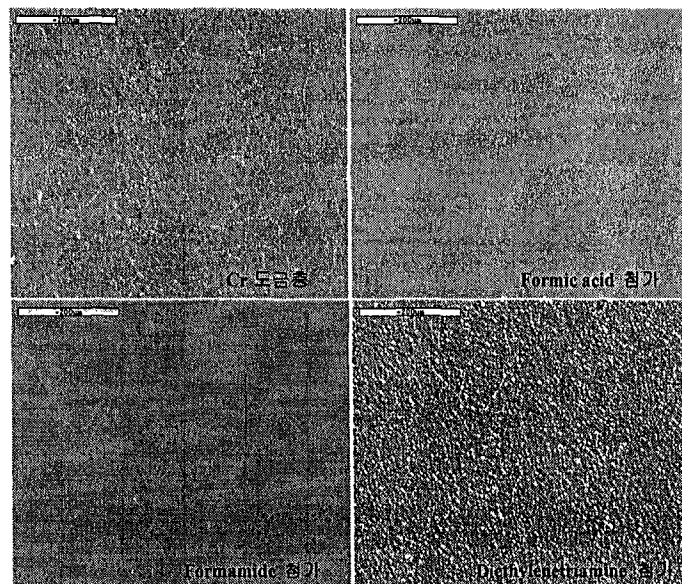
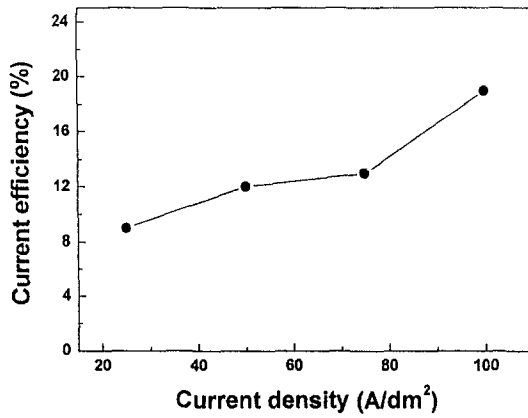
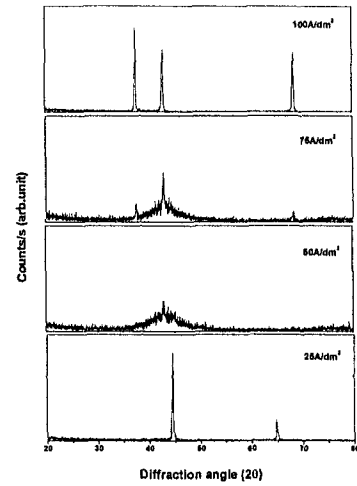


Fig. 3. Surface morphology of Cr and Cr-C deposits

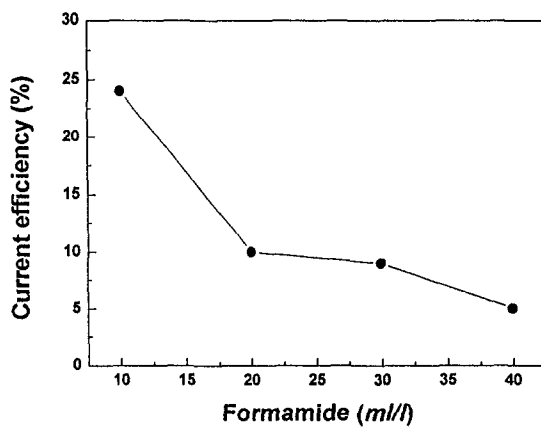


(a)

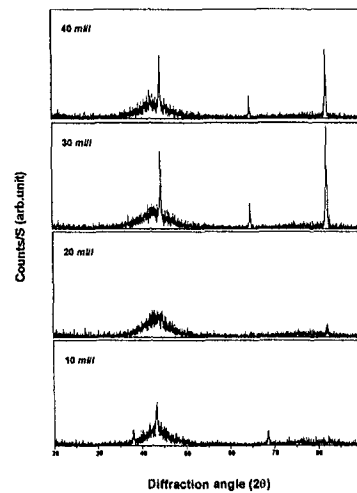


(b)

Fig. 4. Current efficiency(a) and XRD patterns(b) with varying current densities



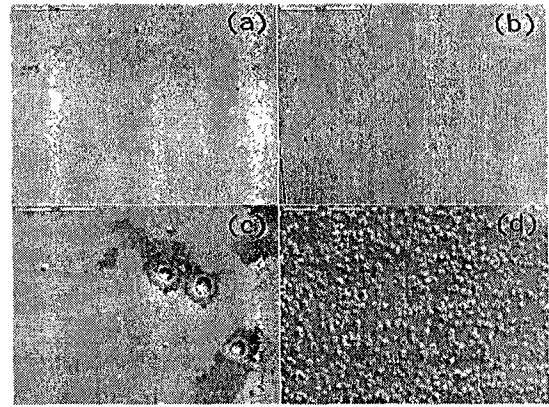
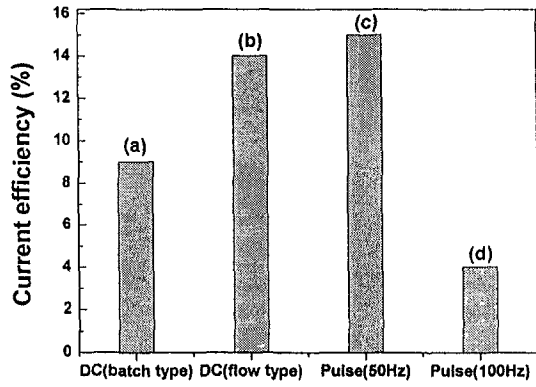
(a)



(b)

Fig. 5. Current efficiency(a) and XRD patterns(b) with varying concentrations of formamide





(a)

(b)

Fig. 6. Current efficiency(a) and surface morphology(b) with flow type and applied current waveforms

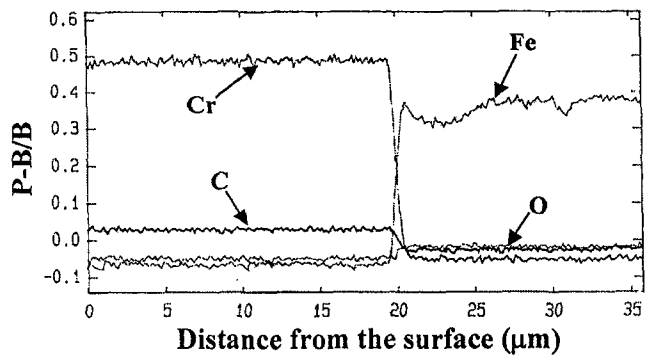
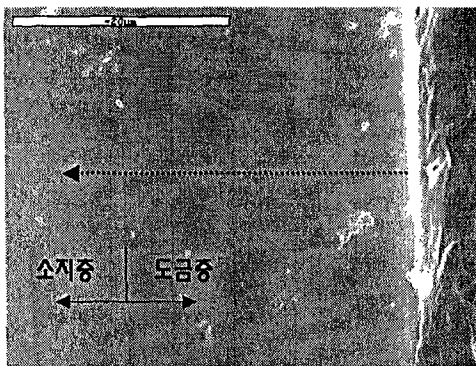


Fig. 7. AES line profile of cross-section of Cr-C deposit

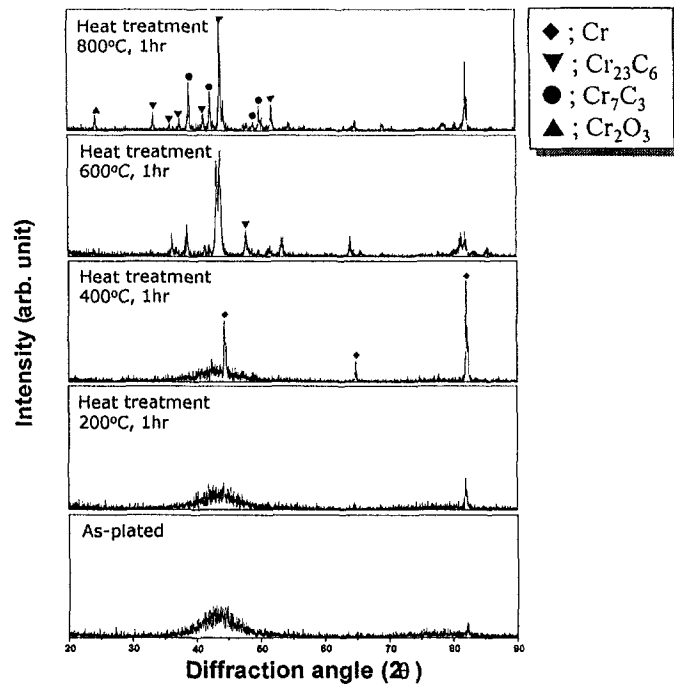


Fig. 8. Crystallization of a Cr-C deposit on heat treatments

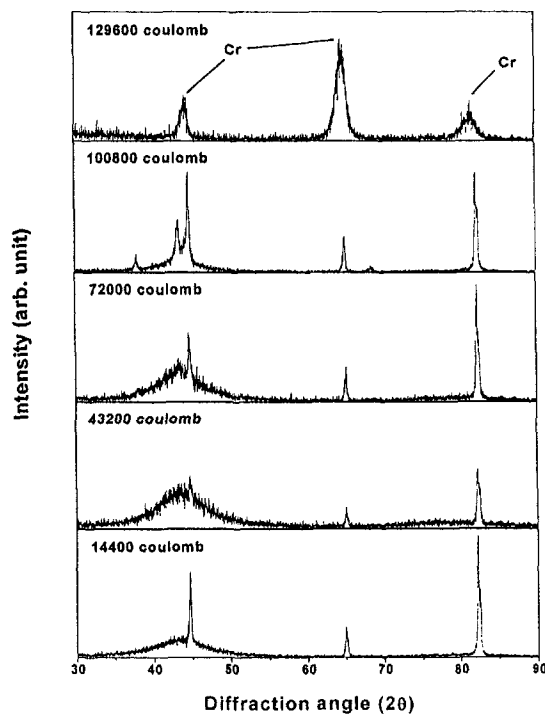


Fig. 9. Endurance of plating solution

이온 질화에 의해 크롬 도금 층 위에 형성된 크롬 질화물의

성장에 관한 전산 모사

엄지용, 이병주\*, 남기석\*\*, 권식철\*\*, 권혁상

한국과학기술원 재료공학과

\*한국표준과학연구원 물질량표준부

\*\*한국기계연구원 표면기술연구부

### **Computer Simulation for the Growth of Cr-nitride Formed on Electroplated Cr during Ion-Nitriding**

J. Y. Eom, B. J. Lee\*, K. S. Nam\*\*, S. C. Kwon\*\* and H. S. Kwon

Dept. of Material Sci. & Eng., Korea Advanced Institute of Science & Technology, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea

\*Divi. of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute of Standard and Science, P.O. Box 102, Yusong-gu, Taejon 305-600, Korea

\*\*Dept. of Surface Eng., Korea Institute of Machinery & Materials, 66, Sangnam-dong, Changwon, Kyounghnam 641-010, Korea

#### **Abstract**

The structure and composition of Cr-nitrides formed on an electroplated hard Cr layer during an ion-nitriding process was analyzed, and the growth kinetics of the Cr-nitrides was examined as a function of the ion-nitriding temperature and time in order to establish a computer simulation model predicting the growth behavior of the Cr-nitride layer. The Cr-nitrides formed during the ion-nitriding at 550 ~ 770 °C were composed of outer CrN and inner Cr<sub>2</sub>N layers. A nitrogen diffusion model in the multi-layer based on fixed grid FDM (Finite Difference Method) was applied to simulate the growth kinetics of Cr-nitride layers. By measuring the thickness of each Cr-nitride layer as a function of the ion-nitriding temperature and time, the activation energy for growth of each Cr-nitride was determined; 85.26 KJ/mol for CrN and 85.36 KJ/mol for Cr<sub>2</sub>N. Further, the nitrogen diffusion constant was determined in each layer;  $9.70 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s

in CrN and  $2.46 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s in Cr<sub>2</sub>N. The simulation on the growth kinetics of Cr-nitride layers was in good agreements with the experimental results at 550 ~ 720 °C.

## 1. 서론

전해 경질 크롬 도금 층은 높은 경도와 부식 저항성, 그리고 낮은 마찰 계수의 특성 때문에 피스톤과 총신, 그리고 포신 내부의 내마모성을 향상시키기 위해 사용하고 있다. 그러나 350 °C 이상의 고온에서는 전해 경질 크롬 도금 층에 발생하는 미세 균열로 인하여 마모 저항성과 내식성이 급격히 감소된다.<sup>1)</sup> 그러므로 전해 경질 크롬 도금 층의 표면에 이온 주입<sup>2)</sup>이나 이온(플라즈마) 질화<sup>3)</sup> 처리를 하여 내열 및 내마모성을 더욱 향상시키기 위한 연구가 요구된다. 이온 질화 처리 시 주입된 질소는 크롬과 반응을 하여 CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 크롬 질화물을 형성하며, 형성된 크롬 질화물은 전해 경질 크롬 도금 층에 비해 경도 및 내열성이 높고 마찰 계수가 낮기 때문에 전해 경질 크롬 도금 층의 표면 성질을 향상시킨다.<sup>2,4)</sup>

이온 질화 처리 시 형성되는 크롬 질화물의 성장 거동은 이온 질화 처리의 공정 조건(질소 가스 압력과 기판의 전압, 그리고 질화 처리의 온도와 시간)에 따라 영향을 받게 된다. 이온 질화 처리의 여러 공정 변수에 따른 크롬 질화물의 성장 거동을 조사하기 위한 실험을 하기 전에 전산 모사를 통하여 크롬 질화물의 성장 거동을 예측할 수 있다. 철에 이온 질화 처리 시 형성되는 철 질화물의 성장 거동에 대해서는 많은 연구들을<sup>5-7)</sup> 통하여 철 질화물의 성장 거동에 대한 모델들과 전산 모사 결과들이 발표되었으며, 실제 실험 결과와도 잘 일치함을 나타내었다.<sup>8-10)</sup> 하지만 아직까지 크롬 질화물에 대해서는 전산 모사는 이루어지지 않았다.

크롬 질화물의 성장 거동에 대한 정확한 전산 모사를 위해서는 여러 이온 질화 처리 조건에 따라 형성되는 크롬 질화물의 종류와 모양을 정확히 알아야 한다. 그리고 크롬 질화물의 성장은 이온 질화 처리 시 주입되는 질소의 확산에 의해 이루어지기 때문에 정확한 전산 모사를 위해서는 크롬 질화물 내에서의 질소의 확산과 관련한 데이터를 알아야 한다. 이온 질화 처리의 공정 조건을 다르게 했을 때 형성되는 크롬 질화물의 종류에 대한 연구는 Menthe<sup>1)</sup>나 Ensinger<sup>4)</sup> 등에 의해 이루어졌지만, 크롬 질화물의 구조에 관한 연구나 크롬 질화물 내에서의 질소의 확산에 대한 데이터에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

그러므로 본 연구에서는 이온 질화 처리의 공정 변수 중 질소의 확산에 가장 큰 영향을 미치는 공정 온도와 시간에 따라 경질 크롬 도금 층 내에 형

성되는 크롬 질화물의 종류와 모양을 관찰하여 크롬 질화물의 성장 거동에 관한 모델을 만들고, 이 때 형성되는 크롬 질화물의 두께를 측정하여 각 크롬 질화물에서의 질소의 확산 계수 값을 실험적으로 측정하였다. 크롬 질화물의 성장 거동에 대한 실험 결과들과 모델을 바탕으로 하여 크롬 질화물의 성장 거동을 예측할 수 있는 전산 모사를 실시하여 실제 측정된 값과 비교하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 SM45C 강재를 사용하여 직경 18 mm, 그리고 두께를 5 mm로 한 디스크 형태의 시편을 제작하여 250 g/L CrO<sub>3</sub> + 2.5 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 30 ~ 50 A/dm<sup>2</sup>의 조건으로 약 20 μm 두께의 전해 경질 크롬 도금 층을 형성하였다. 전해 경질 크롬 도금 층을 형성한 시편에 이온 질화 처리를 하였다. 이온 질화 처리는 Fig. 1과 같은 펄스 전원 방식의 이온 질화 장치를 사용하였다. 이온 질화 장치는 반응 챔버와 반응 가스, 그리고 컨트롤러와 진공 펌프로 구성되어 있다. 챔버 내에는 이온 질화 처리의 온도를 유지하는 히터가 있으며, 컨트롤러는 챔버 내의 반응 가스의 압력과 반응 온도, 그리고 기판의 전압과 전류를 조절하는 장치로 구성되어 있다. 이온 질화 처리 시 전원은 펄스 지속 시간을 80 μs, 그리고 주기는 9 kHz로 하였다. 전압과 전류는 각각 800 V, 1.3 ~ 1.6 A 범위 내로 유지하였으며, 처리 온도는 보조히터를 사용하여 조절하였고 챔버 내 압력은 5 torr로 하고, 5 CH<sub>4</sub> + 95 NH<sub>3</sub>로 구성된 플라즈마 분위기 중에서 이온 질화 처리를 하였다. 처리 온도는 550 ~ 720 °C로 하고, 시간은 10 ~ 90 시간 범위 내에서 조절하였다.

이온 질화 처리 시 형성된 크롬 질화물의 종류를 분석하기 위하여 XRD와 AES, 그리고 XPS를 이용하였다. XRD는 Cu-Kα를 사용하여 θ-2θ 방법으로 40 kV, 80 mA 조건에서 4°/min의 속도로 측정하였고 AES는 5 kV, 300 nA의 입사 빔으로 분석하였다. XPS는 Al-Kα를 사용하여 15 kV, 20 mA의 조건으로 측정하였다. 이온 질화 처리 시 형성된 크롬 질화물 층의 두께가 너무 두껍기 때문에 XPS를 이용하여 크롬 질화물 층의 깊이에 따른 조성 분석을 할 수 없어 크롬 질화물 층이 형성된 시편을 HCl 용액에서 에칭을 하면서 크롬 질화물의 깊이에 따른 조성을 측정하였다. 에칭 속도는 대략 0.1 μm/min이었다. SEM을 이용하여 크롬 질화물 층의 모양과 두께를 관찰하였고 두께 측정은 SEM 사진을 Matrox Inspector Image<sup>®</sup> analysis software를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 크롬 질화물 층의 종류와 모양

Fig. 2는 550 ~ 720 °C의 온도에서 20 시간 동안 이온 질화 처리한 시편의 XRD 결과를 나타낸다. 전해 경질 크롬은 결정질 구조를 나타내었고, 이온 질화 처리의 각 온도 조건에서 모두 동일하게 CrN과 Cr<sub>2</sub>N이 형성되었다. 이온질화처리 온도가 증가함에 따라 크롬 피크의 강도는 감소하는 반면 CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 피크의 강도는 증가하였다. Menthe 등<sup>1)</sup>의 연구에 의하면 560 °C에서 4 시간 동안 전기 도금된 크롬 층 위에 이온 질화 처리한 시편의 경우에 CrN과 Cr<sub>2</sub>N이 형성됨을 나타내었다. 하지만, 그의 연구에서는 형성되는 각각의 크롬 질화물이 어떤 모양으로 성장하는지는 밝히지 않았다. 철 위에 이온 질화 처리한 경우에 대한 많은 연구들에 의하면 형성되는 철 질화물 층인  $\epsilon$ (Fe<sub>2</sub>N)과  $\gamma'$ (Fe<sub>4</sub>N)는 층상으로 성장함을 나타내었다.<sup>5-7)</sup> 그러므로 형성되는 크롬 질화물 층이 어떤 모양으로 성장하는지 알아보기 위하여 SEM을 이용하여 단면을 관찰하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이온질화처리 시 형성되는 크롬 질화물 층은 층상의 모양을 가지고 성장하였고 이온질화처리 온도가 증가할수록 크롬 질화물 층의 두께가 증가하였다. 그러나 XRD 결과에서 나타난 CrN과 Cr<sub>2</sub>N이 SEM 사진으로 구분되지 않아 크롬 질화물에 대하여 AES와 XPS 분석을 실시하였다.

AES 분석 결과(Fig. 4)에 의하면 크롬 질화물 층에서는 질소와 크롬의 농도가 일정하게 유지되는 층이 관찰되었고, 크롬과 질소의 농도가 일정하게 유지되는 층은 크게 두 부분으로 구별되었다. 그리고 이온질화처리 온도가 증가할수록 두 층의 두께는 증가하였다. 전해 경질 크롬 층의 표면 쪽에는 질소의 농도와 크롬의 농도가 비슷하게 나타났고, 전해 경질 크롬 도금 층의 내부 쪽은 크롬의 농도가 질소의 농도보다 대략 2 배 가량 크게 나타났다. 이것으로부터 이온 질화 처리 시 질소의 농도가 상대적으로 높은 전해 경질 도금 층의 표면 쪽은 CrN이, 그리고 질소의 농도가 상대적으로 낮은 내부 쪽은 Cr<sub>2</sub>N이 형성됨을 확인할 수 있다. 좀 더 정확한 분석을 위하여 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 5 (a)는 550 °C, 20 시간 이온 질화 처리된 시편에서 에칭을 하여 XPS 분석을 한 위치를 나타낸다. Fig. 5 (b)에 HCl에 에칭 전의 크롬 질화물 층의 XPS 피크가 에칭 후에는 이동되었다. 에칭 전과 후의 피크를 분리해서 분석한 결과(Fig. 5 (c), (d)), AES 분석 결과로부터 예측하였듯이 표면에는 CrN이 형성되고, 내부에 Cr<sub>2</sub>N이 형성되었다.

그러므로 본 실험의 이온 질화 처리 조건(550 ~ 720 °C, > 20 시간)에서 전해 경질 크롬 층 위에 형성되는 크롬 질화물은 시편 표면의 CrN과 시편 내부의 Cr<sub>2</sub>N이 층상 형태로 형성된다. 그리고 이온 질화 처리 시간이 길어짐에

따라 이 두 크롬 질화물 층은 계속해서 성장하였다.

### 3. 2. 크롬 질화물 층의 성장에 관한 모델

이온질화처리 시 형성되는 크롬 질화물에 대한 분석의 결과로부터 크롬 질화물 층은 CrN과 Cr<sub>2</sub>N이 층상으로 성장하였다. 이온 질화 공정 중 형성되는 크롬 질화물의 성장에 대한 모델은 기본적으로 질소의 전해 경질 크롬 도금 층으로의 확산 모델에 바탕을 두었다. 이 모델에 적용된 가정은 다음과 같다.

- ① 계면의 이동은 1 차원적인 평형 이동이다.
- ② 다른 상에서 질소의 확산 계수는 질소의 농도와 무관하게 일정하다.
- ③ 이온 질화 처리 공정 중 시편 내의 온도는 일정하다.
- ④ 확산 모델에서 고려되는 모든 점에서 국부적인 평형 상태가 이루어진다.

본 모델에서 적용한 전해 경질 크롬 도금 층 내에서의 질소의 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이온 질화 처리 시 형성되는 각각의 크롬 질화물 층 계면(Fig. 6 - ①, ②, ③)에서 질소의 농도는 평형 상태에서의 각각의 상 경계의 질소 농도가 유지된다고 가정하였다.

### 3. 3. 크롬 질화물 층의 성장에 관한 전산 모사

#### 3. 3. 1. Fixed grid FDM(Finite Difference Method)

이온 질화 시 형성되는 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사는 앞에서 세운 모델을 바탕으로 하여 질소의 확산 식에 Fixed grid FDM(Finite Difference Method)을 적용하여 다층 확산 쌍에서의 온도와 시간에 따른 질소의 농도 변화에 대해서 실시하였다.<sup>11)</sup>

Fig. 7에 본 연구의 전산 모사에서 사용한 Fixed grid FDM(Finite Difference Method)에서의 질소의 농도 변화를 나타내었다. 각 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사는 정해진 각각의 grid(m과 m+1사이)에서 이루어지고, 각각의 grid에서 질소의 농도 변화와 크롬 질화물 층의 두께가 측정된다. 각 크롬 질화물 층에서의 질소 농도의 변화( $C_k^{R/L}, C_k^{L/R}$ )는 mass balance equation(Eq. (1))으로 표현되고, 각 크롬 질화물 층의 성장( $\Delta\xi$ , 크롬 질화물 층 계면의 이동)은 flux balance equation(Eq. (2))로 표현된다.

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k = \sum_{j=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_j^n \nabla C_j) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$v^R C_k^{R/L} - v^L C_k^{L/R} = J_k^{R/L} - J_k^{L/R} \quad \text{Eq. (2)}$$

여기서,  $C$ 는 질소의 농도이고,  $J$ 는 질소의 유속,  $v$ 는 계면의 이동 속도,

그리고  $R$  과  $L$  은 계산되어지는 grid 점의 오른쪽과 왼쪽을 나타낸다.

### 3.3.2. 전산 모사를 위한 입력 데이터

이온 질화 처리 시 고려되는 여러 가지 공정 조건 중에서 본 전산 모사에서는 질소의 확산에 가장 큰 영향을 주는 질화 처리 시의 온도와 시간을 변수로 하였다. 그러므로 위에서 세운 모델로부터 전산 모사에서 필요한 입력 데이터는 질화 처리 온도와 시간, 그리고 전해 경질 크롬 도금 층과 각 크롬 질화물 층에서의 질소의 확산 계수( $D$ ) 값과 각 크롬 질화물 층의 계면에서 질소의 평형 농도이다. 각 크롬 질화물 층 계면에서 질소의 평형 농도는 Cr-N의 평형 상태도에서 CrN은 49.5 ~ 50 at.%를 가지고 Cr<sub>2</sub>N은 30 ~ 33 at.%의 조성을 가진다.<sup>12)</sup> 일반적으로 이온 질화 처리는 500 ~ 800 °C 사이에서 이루어지는데<sup>8)</sup>, Cr-N의 평형 상태도에서 이 온도 범위에서의 크롬 질화물 층 계면에서의 질소 농도는 거의 일정하다. 그러므로 정확한 전산 모사를 위해서는 전해 경질 크롬 도금 층과 각 크롬 질화물 층에서 질소의 확산 계수 값을 알아야 한다. 확산 계수 값은 온도에 따라 변하기 때문에 전산 모사에서 필요한 확산 계수( $D$ ) 값에 대한 입력 데이터는 온도에 무관한 확산 상수( $D_0$ ) 값과 활성화 에너지( $Q$ )이다. 이 두 값들은 온도와 시간을 달리하여 이온 질화 처리한 시편에서 형성된 각각의 크롬 질화물 층의 두께를 측정함으로써 실험적으로 구할 수 있다. Eq. (3)으로부터 각 온도에서의 확산 계수( $D$ )를 구할 수 있고, Eq. (4)로부터 확산 상수( $D_0$ )와 활성화 에너지( $Q$ ) 값을 구할 수 있다.<sup>13)</sup>

$$X(t) = \sqrt{Dt} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Eq. (4)}$$

여기서,  $X$ 는 Cr-nitride의 두께를 나타내고,  $t$ 는 질화 시간,  $T$ 는 질화 온도 (절대 온도),  $Q$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체 상수,  $D$ 는 확산 계수, 그리고  $D_0$ 는 확산 상수를 나타낸다. 여기서 구하는 활성화 에너지( $Q$ )와 확산 상수( $D_0$ ) 값들은 모두 겹보기 값들이다.

본 전산 모사에서 필요한 입력 데이터인 활성화 에너지( $Q$ )와 확산 상수( $D_0$ ) 값들을 얻기 위하여 550 ~ 720 °C, 10 ~ 90 시간 범위 내에서 이온 질화 처리하였다. 그 때 형성된 크롬 질화물 층의 전체 두께는 SEM 사진을 Matrox Inspector Image<sup>®</sup> analysis software을 이용하여 측정하였고, CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 두께는 CrN과 Cr<sub>2</sub>N의 비율이 대략 2 : 1 정도라고 가정하여<sup>6)</sup> 측정하였다. 각 온도에서의 전해 경질 크롬 도금, CrN과 Cr<sub>2</sub>N 층 내에서의 질소의 확산 계수



( $D$ )는 Eq. (3)을 이용하여 구하였다.(Fig. 8) 이렇게 구한 확산 계수( $D$ )를 온도와 함께 Eq. (4)를 이용하여 나타내면, 그 때의 기울기로부터 활성화 에너지( $Q$ )를 구할 수 있고, 절편으로부터 확산 상수( $D_0$ )를 구할 수 있다.(Fig. 9) 실험적으로 구한 질소 확산에 대한 겉보기 활성화 에너지( $Q$ )는 CrN 층에서 85.26 KJ/mol, 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는 85.36 KJ/mol이 나왔다. Du 등의 연구에 의하면<sup>6)</sup> 질소 확산에 대한 활성화 에너지( $Q$ )는 층 내에서의 질소의 농도가 클수록 작게 나타난다. 각 층에서 활성화 에너지( $Q$ )는 큰 차이는 없었지만, CrN 층이 Cr<sub>2</sub>N 층보다 포함하는 질소의 농도가 크기 때문에, CrN 층의 활성화 에너지( $Q$ )가 Cr<sub>2</sub>N 층의 경우보다 작게 나타났다. 그리고 확산 상수( $D_0$ )는 CrN 층에서  $9.70 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/sec, 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는  $2.46 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/sec이 나왔다. 크롬 질화물 층에서의 질소의 확산에 관한 데이터가 보고된 적이 없기 때문에 본 연구에서 실험적으로 구한 질소의 확산에 관한 데이터는 직접적으로 비교할 수 없었다. 하지만, 전해 경질 크롬 도금 층과 같은 BCC 구조를 가지는  $\alpha$ -철에서의 철 질화물에서 질소의 활성화 에너지( $Q$ ) 값은<sup>6)</sup> 크롬 질화물에서의 값과 거의 유사하였고, 질소의 확산 상수( $D_0$ ) 값은<sup>6)</sup> 크롬 질화물 층에서의 값이  $10^2$  정도로 낮았다.

### 3. 3. 3. 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사의 결과와 실험적으로 측정된 결과의 비교

위에서 구한 입력 데이터를 이용하여 전해 경질 크롬 도금 층 위에 550 ~ 720 °C의 온도에서 10 ~ 90 시간 동안 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 크롬 질화물의 성장 거동에 대한 전산 모사를 실시하였다.

Fig. 10은 650 °C에서 질화 처리를 했을 때 시간이 증가함에 따른 질소 농도의 변화와 크롬 질화물 층의 두께 성장 거동을 나타낸다. 본 전산 모사를 위한 모델에서 예상하였듯이 크롬 질화물 층의 성장은 표면으로부터 CrN/Cr<sub>2</sub>N/질소의 확산 층으로 분리되어 성장하였다. 그리고 크롬 질화물 층 계면에서의 질소의 농도의 변화도 Cr-N 평형 상태도에서 질소의 농도 변화와 일치하였다.

Fig. 11에 각 이온 질화 처리 온도에서의 크롬 질화물 층의 두께에 대한 전산 모사의 결과를 본 연구에서 실험적으로 측정한 두께와 비교하였다. 본 전산 모사의 결과는 실험적으로 측정한 결과와 잘 일치하였다. 각 온도에서 크롬 질화물 층의 성장은 이온 질화 처리 초기에는 아주 급격히 증가하다가 시간이 증가할수록 그 성장의 정도는 감소하였다. 일반적으로 철에 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 철 질화물 층의 성장 정도는 이온 질화 처리 시간이 대략 10 시간이 지나면 점점 감소한다고 본 보고되고 있다.<sup>5,8)</sup> 하지만 전산 모사의 결과나 실험적으로 측정한 크롬 질화물 층의 성장에 대한 결과

를 보면 크롬 질화물 층의 경우는 철 질화물 층보다 성장이 늦었다. 이것은 크롬 질화물 층에서의 질소 확산이 철 질화물 층에서의 질소 확산보다  $10^{-2}$  정도 늦기 때문이다.

#### 4. 결 론

1. 전해 경질 크롬 도금 층 위에 800 V, 1.3 ~ 1.6 A, 5 CH<sub>4</sub> + 95 NH<sub>3</sub> 가스를 5 torr로 유지하여 형성시킨 플라즈마 내에서 550 ~ 720 °C의 온도에서 10 ~ 90 시간 동안 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 크롬 질화물 층은 표면 바깥쪽 층에 CrN이 형성되고 표면 안쪽 층에 Cr<sub>2</sub>N이 층상으로 형성되었다.
2. 전산 모사를 위해 필요한 기본 입력 데이터인 질소의 확산에 대한 활성화 에너지( $Q$ )와 확산 상수( $D_0$ ) 값들을 실험적으로 구하였으며, 활성화 에너지( $Q$ )는 CrN 층에서 85.26 KJ/mol, 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는 85.36 KJ/mol로 나타났다. 또한 확산 상수( $D_0$ )는 CrN 층에서  $9.70 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/sec, 그리고 Cr<sub>2</sub>N 층에서는  $2.46 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/sec으로 나타났다.
3. 전해 경질 크롬 도금 층 위에 550 ~ 720 °C의 온도에서 10 ~ 90 시간 동안 이온 질화 처리를 하였을 때 형성되는 크롬 질화물 층의 성장에 대한 전산 모사 결과는 실험적으로 측정된 결과들과 일치하였다. 이온 질화 처리의 초기에는 크롬 질화물 층의 성장이 급속히 이루어 지다가 시간이 증가할수록 성장 속도는 점차 감소하는 것으로 나타났다.

#### 후 기

본 연구는 과기부에서 시행한 "민군 겸용 사업"의 지원으로 이루어졌습니다.

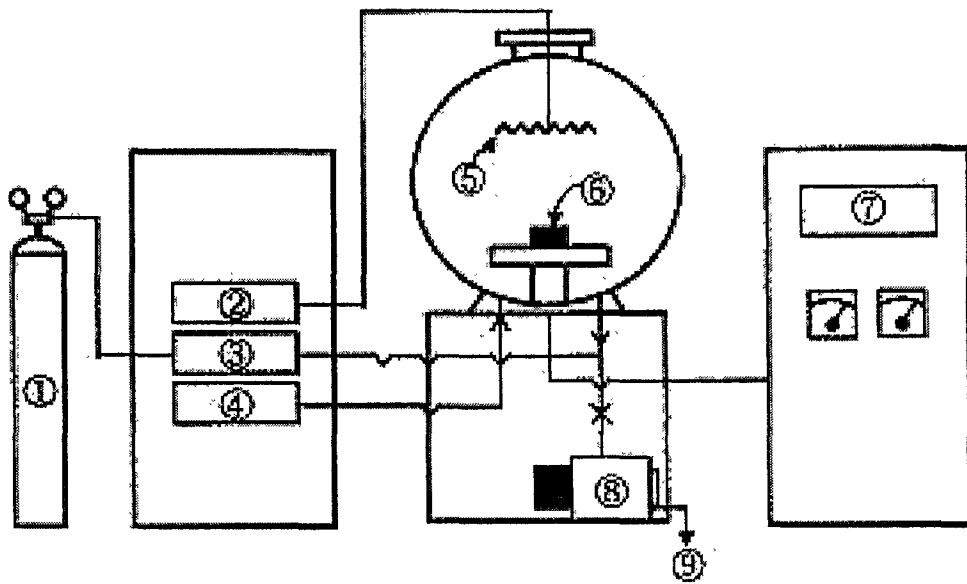
#### REFERENCE

1. E. Menthe and K.-T. Rie : Surface & Coating Tech., 112 (1999), 217.
2. R. Alexander : Plating Surface Finishing, 7 (1996), 9.
3. J. P. Ge : Plating Surface Finishing, 5 (1996), 146.
4. W. Ensinger and M. Kiuchi : Surface & Coating Tech., 94 (1999), 433.

5. E. Metin and O. T. Inal : J. Materials Sci., 22 (1987), 2783.
6. M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer : Surface Eng., 3, 2 (1987), 123.
7. T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien : Surface Eng., 9, 1 (1993), 69.
8. X. Lifang and Y. Mufu : Acta Metallurgica, 2, 1 (1989), 18.
9. H. Du and J. Agren : Z. Metallkd., 8, 86 (1995), 522.
10. Y. Sun and T. Bell : Mater. Sci. & Eng., A 244 (1997), 33.
11. B. J. Lee : Metals and Materials, 5, 1 (1999), 1.
12. T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Materials Park, OH: ASM Intl., 1986, 2, 1293.
13. D. A. Porter and K. E. Eastering : Phase Transformations in Metals and Alloys, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman & Hall, 1980, 68.

## Figure Caption

- Fig. 1. Schematic diagram of ion-nitriding system.
- Fig. 2. XRD pattern of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550 °C, 650 °C and 720 °C for 20 hrs.
- Fig. 3. SEM image of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550 °C, 650 °C and 720 °C for 20 hrs.
- Fig. 4. AES concentration profile in depth of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550 °C, 650 °C and 720 °C for 20 hrs.
- Fig. 5. XPS analysis of Cr-nitride formed on electroplated Cr by ion-nitriding at 550 °C for 20 hrs: (a) SEM image indicated sample condition for XPS analysis, (b) XPS peak before etched and after etched surface, (c) XPS peak deconvolution before etched, (d) XPS peak deconvolution after etched surface.
- Fig. 6. Schematic of nitrogen concentration profile in Cr-nitride during ion-nitriding.
- Fig. 7. Schematic changes of concentration profile and interface position during one time step in a fixed grid FDM.
- Fig. 8. Plot of the square of the Cr-nitride thickness vs. ion-nitriding time as ion-nitriding temperature: (a) CrN, (b) Cr<sub>2</sub>N.
- Fig. 9. Plot of the logarithm of the nitrogen diffusivity in Cr-nitride vs. the reverse of ion-nitriding temperature.
- Fig. 10. The simulated nitrogen concentration profile in Cr-nitride during ion-nitriding on Cr at 650 °C for: (a) 10 hrs, (b) 90 hrs.
- Fig. 11. The simulated plot of the Cr-nitride thickness vs. ion-nitriding time compared with the experimental measurements at: (a) 550 °C, (b) 650 °C, (c) 720 °C.



- ① Gas(Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)
- ② Temperature Controller
- ③ Vacuum Controller
- ④ Gas Controller
- ⑤ Heater
- ⑥ Specimen
- ⑦ Power Controller
- ⑧ Vacuum Pump
- ⑨ Exhaust

Fig. 1

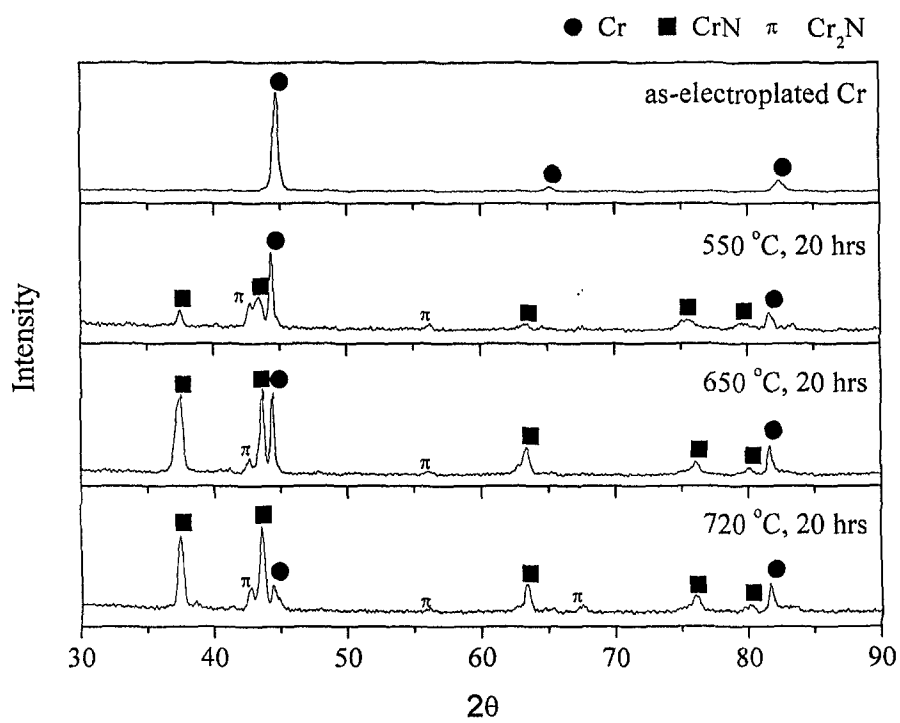


Fig. 2

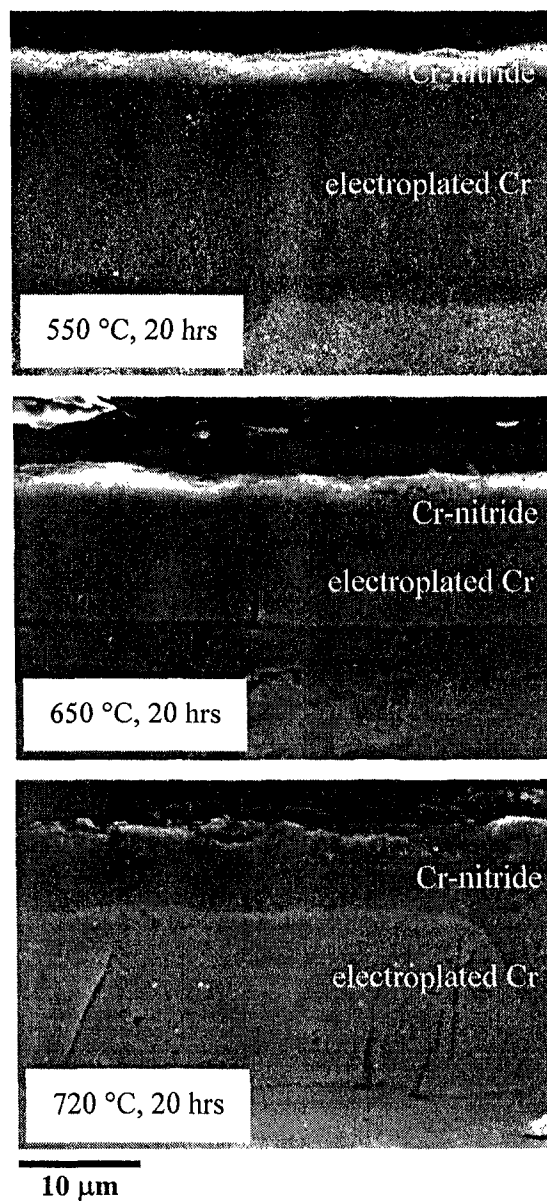


Fig. 3

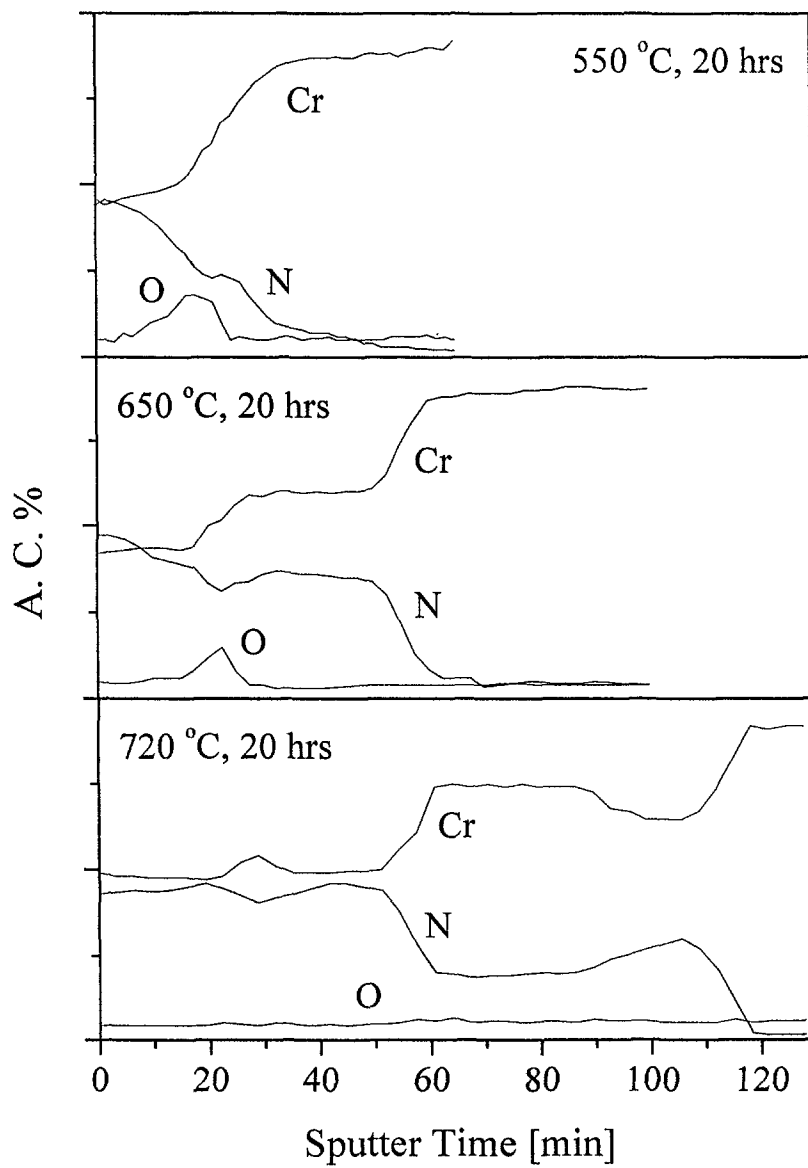


Fig. 4



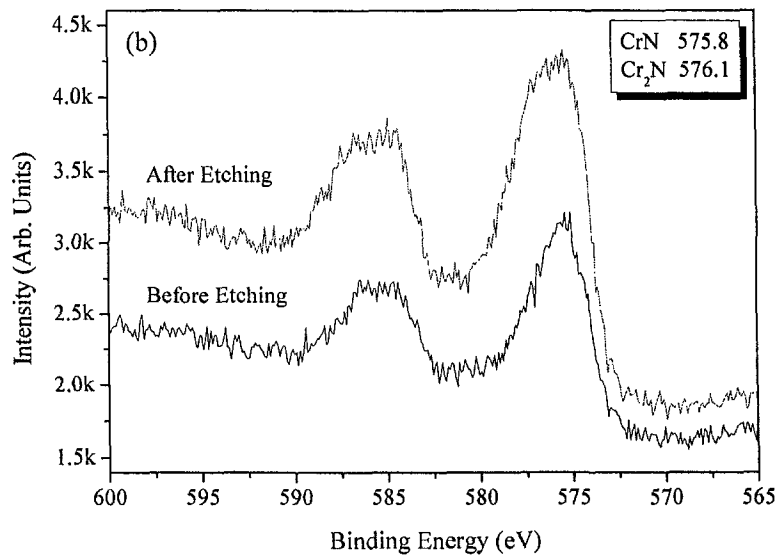
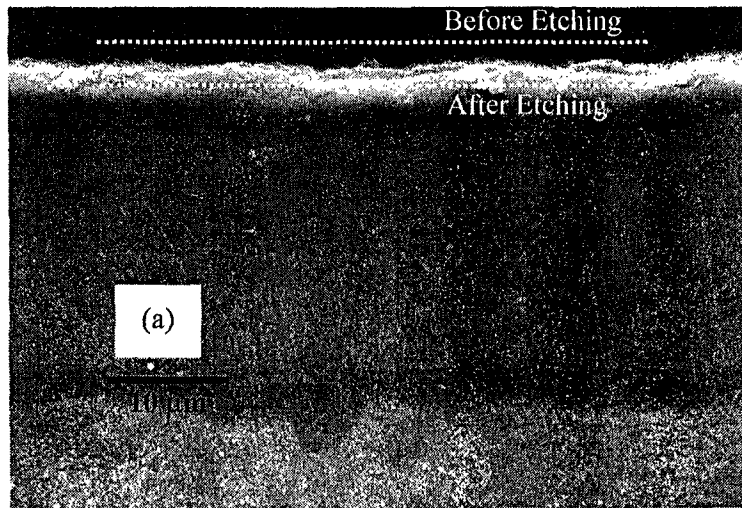


Fig. 5

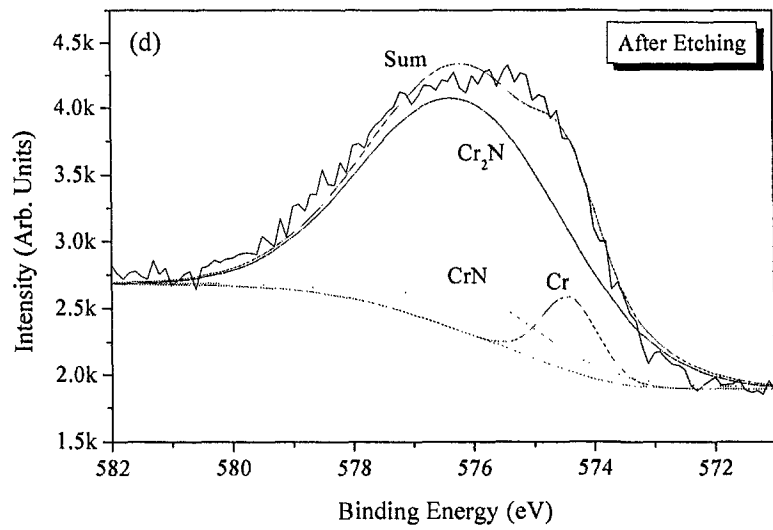
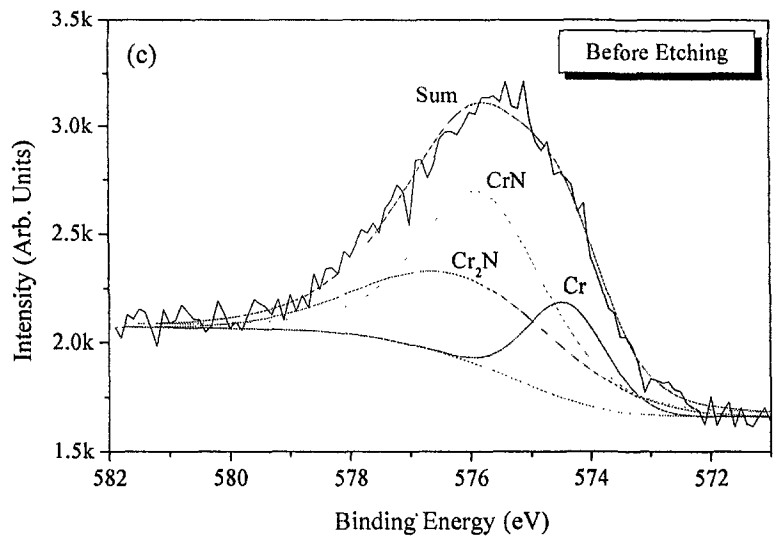


Fig. 5

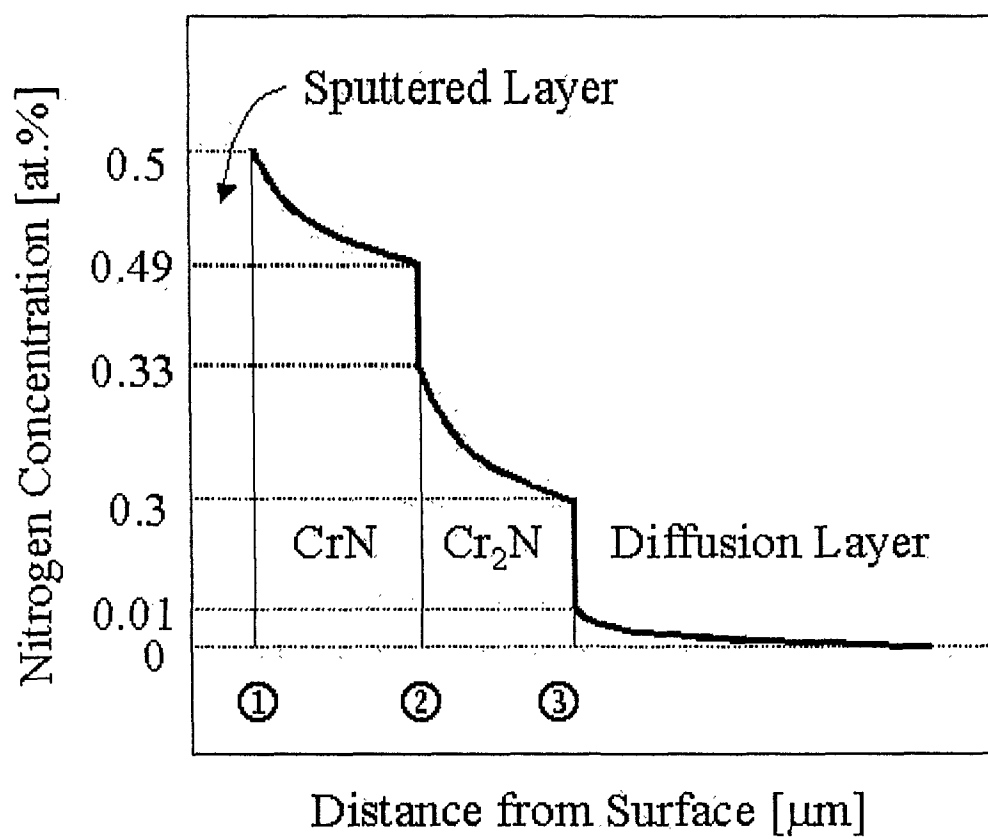


Fig. 6

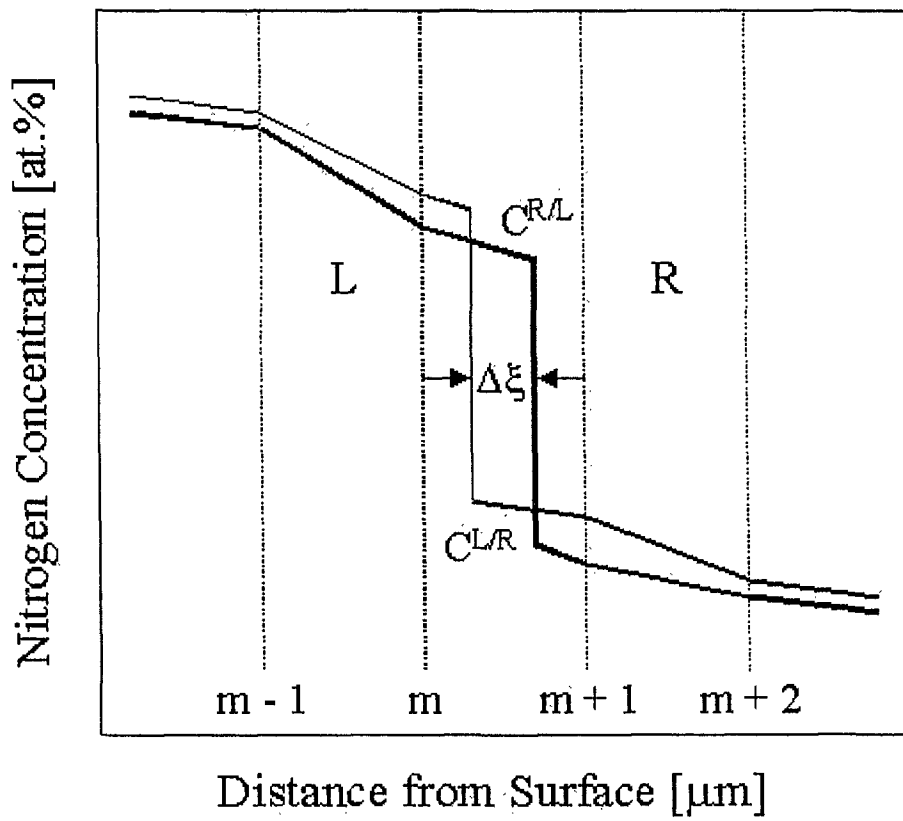


Fig. 7

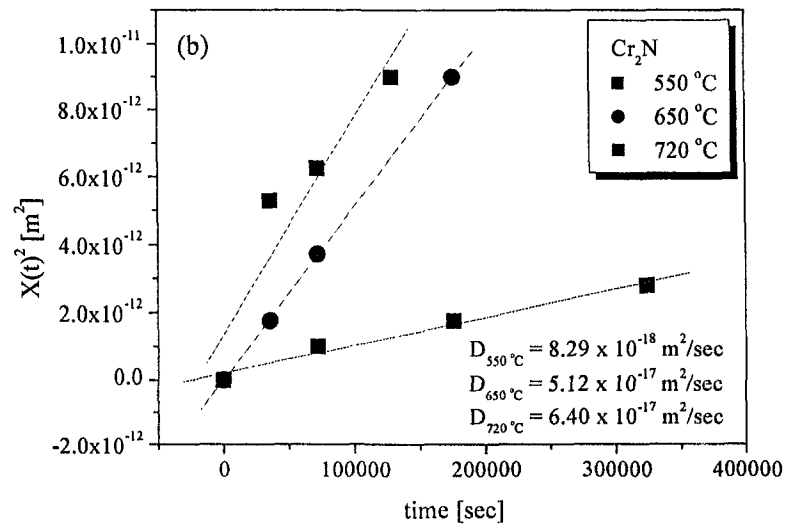
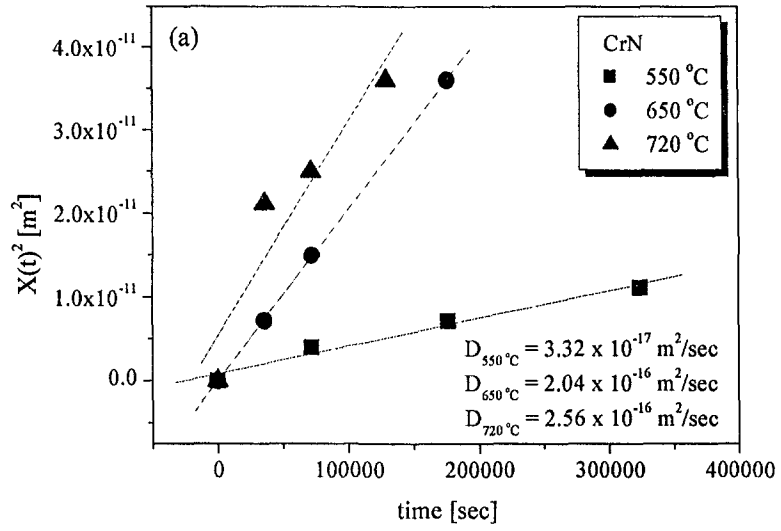


Fig. 8

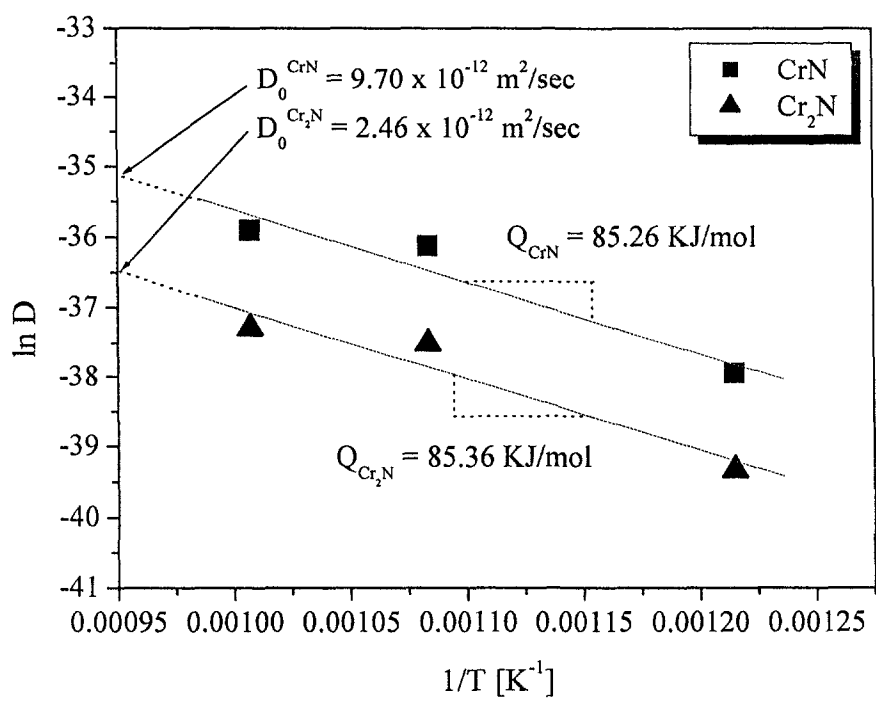


Fig. 9

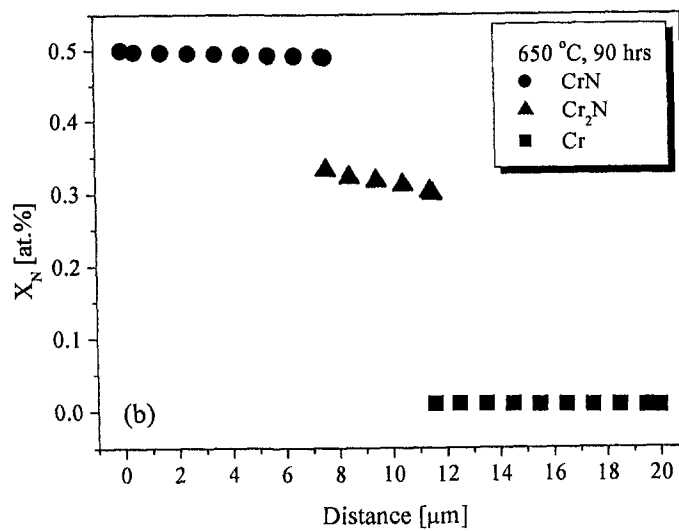
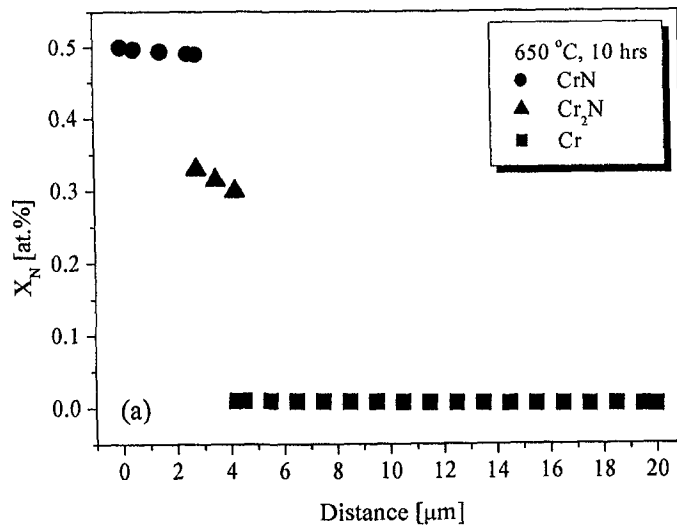


Fig. 10

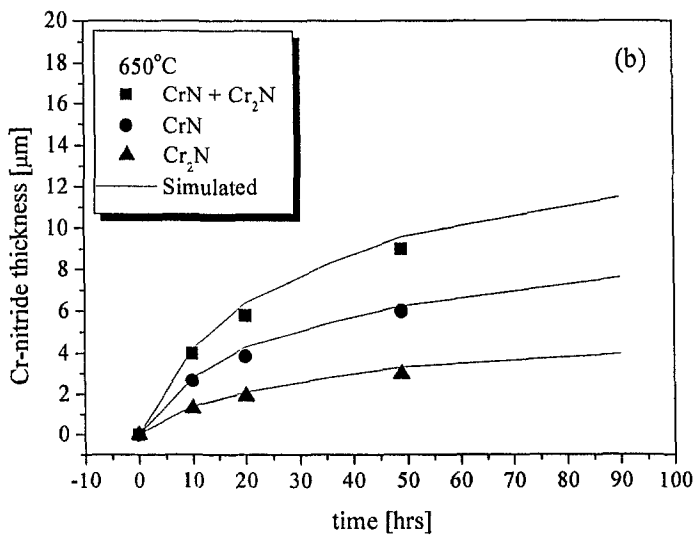
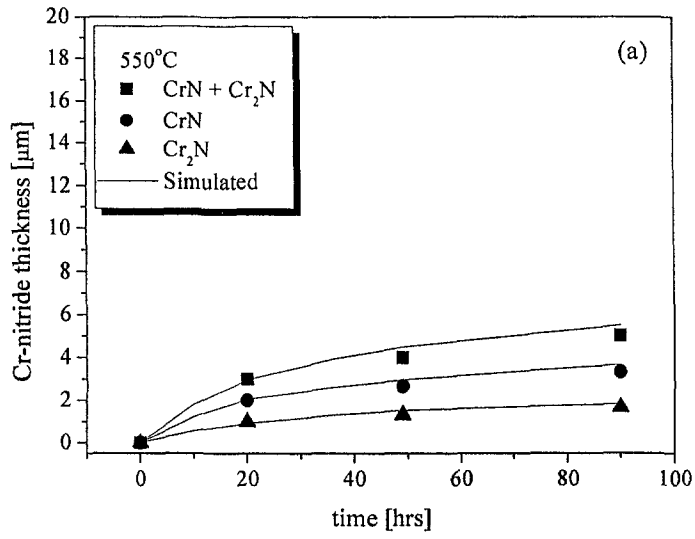


Fig. 11



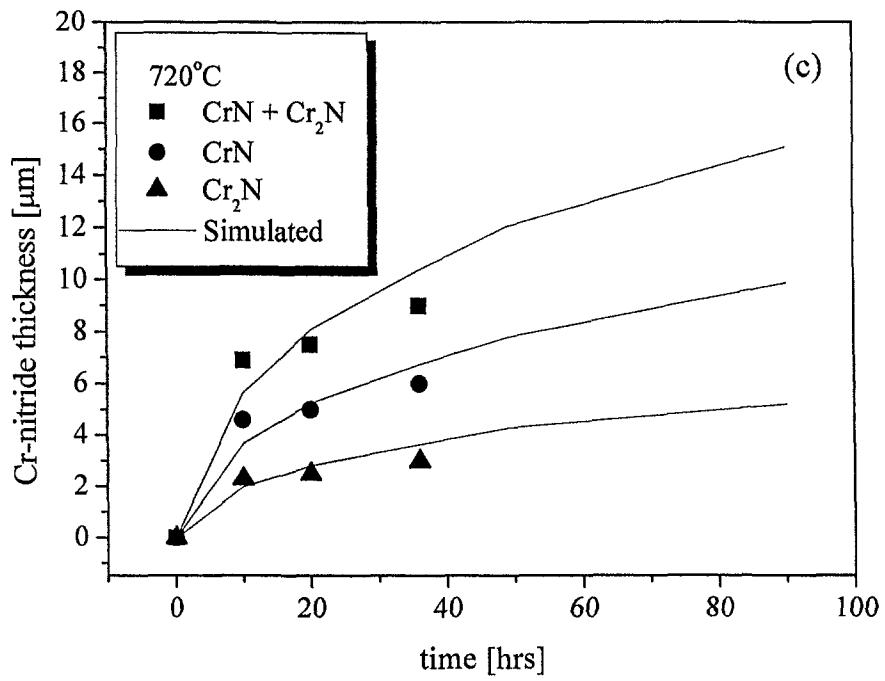


Fig. 11

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 크롬도금층의 내식, 내마모성을 향상시키기 위한 방법에 관한 것으로, 크롬도금된 처리물을 반응용기에 넣고  $10^{-2}$  torr 이하로 진공배기시키고, 10~70 vol.%의 수소, 나머지 가스로 알곤을 공급하여 진공도를 1~5 torr로 유지시키킨 다음, 처리물을 음극으로하고, 반응용기를 양극으로하여 300~2000V의 직류 또는 펄스 직류전원을 인가하여 발생시킨 플라즈마 분위기중에서 약 10~60분간 스퍼터 세정하는 제1단계와; 상기 제1단계 후 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소, 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소, 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~50 vol.% 수소 + 나머지 알곤 중에서 선택된 어느 하나의 조건으로 바꾸어 압력을 1~10 torr로 유지시키고 300~2000V의 직류 또는 펄스직류전압을 인가하여 발생시킨 플라즈마, 또는 그 플라즈마외에 별도의 보조가열장치를 사용하여 처리물을 150~900℃의 온도범위로 가열하고 그 온도에서 30분~200시간 동안 탄소, 질소 또는 질소 및 탄소를 크롬도금층 표면에 확산침투시켜 크롬질화물, 또는 크롬탄화물, 또는 크롬탄질화물을 형성하고 크랙을 제거하는 제2단계를 포함하여 구성된다.

이러한 본 발명은 월등히 향상된 내식성 및 내마모성을 갖는 고품위의 크롬도금제를 제공하는 효과가 있다.

## 【명세서】

**【발명의 명칭】**

크롬도금층의 내식성 및 내마모성 향상방법{METHOD FOR IMPROVING THE WEAR RESISTANCE AND CORROSION RESISTANCE OF CHROME PLATING LAYER}

**【발명의 상세한 설명】**

**【발명의 목적】**

**【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

본 발명은 크롬도금층의 내식, 내마모성을 향상시키기 위한 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 크롬도금층에 존재하는 크랙을 특수한 진공분위기 하에서 제거함으로써 도금층의 두께는 얇으면서도 내식성 및 내마모성은 현저히 향상될 수 있도록 한 크롬도금층의 내식성 및 내마모성 향상방법에 관한 것이다.

일반적으로, 크롬도금은 내식, 내마모, 내열성이 우수하여 장식용 및 공업용 도금제품의 최종도금으로 널리 사용되어지고 있다.

공업용 크롬도금은 내식 및 내마모성이 특히 우수하여 현재에도 널리 이용되고 있으며, 장식용으로 사용되는 크롬도금은 다른 도금에 비교하여 탁월한 내식성을 나타내고 있으나, 크롬도금의 특성상 도금층 자체에 미세한 크랙이 존재하여 그 크랙을 통해 소지금속이 발청되어 부식이 진행되는 현상을 가진다.

이러한 부식현상을 방지하기 위해 매우 두꺼운 크롬도금층을 형성(일반적으로 100 $\mu$ m이상)하여 제품에 활용하고 있으나, 크롬도금은 전류효율이 매우 낮아(통상 10-20%) 작업시간이 많이 소요되어 인건비 부담이 증가하며, 도금피복력이 나빠 도

금층 두께의 불균일성이 매우 크므로 제품의 가장자리는 매우 두꺼운 도금층이 형성되는 반면에 중앙부는 상대적으로 도금층이 얇아 부분적으로 발청하는 현상도 나타나고, 정밀도를 요구하는 제품에는 무한정 두꺼운 도금층을 형성시킬수도 없다는 단점이 있다.

비록 두꺼운 도금층을 형성하더라도 수명은 어느 정도 연장할 수 있으나 기본적으로 크랙이 존재하므로 그 수명에는 한계가 있다. 특히 해안이나 공업지대와 같이 염수분위기나 아황산가스와의 염수가 혼합된 지역에서도 다른 어느 도금층보다 우수한 내식성을 나타내고 있음에도 불구하고 도금층 자체의 미세한 크랙으로 인하여 그 수명이 한정되어 초내식성을 요구하는 제품의 경우에는 그 대체기술 개발이 시급하게 요구되고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명은 상술한 바와 같은 종래 기술이 갖는 제반 문제점을 감안하여 이를 해결하고자 창출한 것으로, 크롬도금층 자체는 내식성이 매우 우수하지만 도금층에 크랙이 존재하여 크랙을 통하여 소지금속이 발청하여 부식이 진행되므로 크롬도금에 존재하는 크랙을 특수한 진공분위기 하에서 제거함으로써 소지에서 크랙을 통하여 발청되어 부식이 진행되는 것을 방지하여 두께는 얇되 내식성은 월등하게 향상되도록 함은 물론 도금층 표면에 크롬질화물, 크롬탄화물, 크롬탄질화물 중에서 선택된 어느 하나를 확산침투시킴으로서 내마모성도 현저히 향상시킬 수 있도록 한 크롬도금층의 내식성 및 내마모성 향상방법을 제공함에 그 목적이 있다.

본 발명의 상술한 목적은 크롬도금된 처리물을 반응용기에 넣고  $10^{-2}$  torr 이

하로 진공배기시키고, 10~70 vol.%의 수소, 나머지 가스로 알콘을 공급하여 진공도를 1~5 torr로 유지시키킨 다음, 처리물을 음극으로하고, 반응용기를 양극으로하여 300~2000V의 직류 또는 펄스직류전원을 인가하여 발생시킨 플라즈마 분위기중에서 약 10~60분간 스퍼터 세정하는 제1단계와; 상기 제1단계 후 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소, 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소, 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~50 vol.% 수소 + 나머지 알콘 중에서 선택된 어느 하나의 조건으로 바꾸어 압력을 1~10 torr로 유지시키고 300~2000V의 직류 또는 펄스직류전압을 인가하여 발생시킨 플라즈마, 또는 그 플라즈마외에 별도의 보조가열장치를 사용하여 처리물을 150~900℃의 온도범위로 가열하고 30분~200시간 동안 탄소, 질소 또는 질소 및 탄소를 크롬도금층 표면에 확산침투시켜 크롬질화물, 또는 크롬탄화물, 또는 크롬탄질화물을 형성하고 크랙을 제거하는 제2단계를 포함하여 수행함으로써 달성된다.

#### 【발명의 구성】

이하에서는, 본 발명에 따른 바람직한 일 실시예를 첨부도면에 의거하여 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 기존 크롬도금층을 그대로 활용하면서 크랙을 제거하여 내식성을 월등하게 향상시킨 것으로, 크롬도금의 액조성 및 작업조건에 따라 크롬도금에 존재하는 크랙이 커지거나 작아지거나 또는 크랙밀도가 증가하거나 감소하지만 기본적으로 크랙은 도금층에 존재하므로 공업용으로 활용되는 크롬도금한 제품을 특수한 진공분위기에서 처리함으로써 기존 공정을 바꾸지 않고도 내식성 및 내마모성이 현

저히 향상된 크롬도금된 제품을 생산할 수 있어 생산원가 절감과 생산성을 극대화시킬 수 있도록 한 것이다.

도 1은 일반적인 크롬도금층에 존재하는 크랙의 단면사진과 본 발명에 의하여 크랙을 제거한 후 단면사진을 비교한 것이다.

도 1(a)에서와 같이, 크롬도금층에 존재하는 크랙은 소지부분에서 도금층의 표면에 이르기까지 불연속적으로 존재하고 있으며 크랙을 통하여 염수가 침투하면 크랙을 따라 소지까지 침투하여 소지금속이 발청하게 된다.

발청된 소지금속은 다시 크랙을 통하여 표면에 노출되게 되므로 크롬도금한 표면이 부식되게 되며, 크롬도금한 도금층이 두껍거나 크랙밀도를 조절하여 어느정도 부식시간을 연장할 수는 있으나 크랙이 연결된 부분이 존재하는 경우 발청하게 된다.

그러나 도 1(b)에서와 같이, 크롬도금한 부분의 일정두께까지 크랙을 제거하여 염수가 크랙을 통하여 소지금속에 이르는 경로를 원천적으로 차단함으로써 내식성을 월등하게 향상시킬 수 있다.

즉, 비록 크롬도금층 아래부분에는 크랙이 존재하더라도 윗부분에 있는 크랙을 전부 차단함으로써 부식분위기를 차단함과 동시에 소지에서 발청되어 나오는 부식생성물도 차단할 수 있는 것이다.

크롬도금층의 크랙을 차단하는 두께는 약10~25 $\mu$ m정도라도 기존 크롬도금층의 3~4배 부식시간을 연장할 수 있다.

이러한 크랙제거와 함께 크롬도금층에 질소, 또는 탄소, 또는 탄소 및 질소를

침투시켜 화학적으로 매우 안정하고, Hv1600~2400의 매우 높은 경도값을 갖는 CrN, Cr<sub>2</sub>N, Cr(C,N), Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 등의 크롬질화물, 크롬탄화물 또는 크롬 탄질화물이 형성되는 경우 수많은 크랙을 함유하지만 Hv400~800의 낮은 경도값을 갖는 크롬도금층에 비해 아주 우수한 내식성 및 내마모성을 가질 수 있게 된다.

그 방법은 탄소, 질소, 또는 질소 및 탄소를 이온화하여 크롬도금층에 침투시켜 크롬도금층을 크롬질화물, 크롬탄화물, 또는 크롬탄질화물을 형성하고 도금층과 플라즈마의 반응간에 예상되는 이온충격, 증착, 확산 등의 과정을 거쳐 크랙을 제거함으로써 달성될 수 있으며 상세내용은 다음과 같다.

먼저, 크롬도금된 처리물을 반응용기에 넣고 10<sup>2</sup>torr 이하로 진공배기시킨다.

이어, 10~70 vol.%의 수소 그리고 나머지 가스로 알곤을 공급하여 진공도를 1~5 torr로 유지시킨다.

그런 후에, 처리물을 음극으로하고, 반응용기를 양극으로하여 300~2000V의 직류 또는 펄스직류전원을 인가하고 방전시켜 플라즈마를 발생시키고, 그 플라즈마 분위기 중에서 약 10~60분간 스퍼터 세정한다.

스퍼터 세정이 완료되면 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소; 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소; 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~50 vol.% 수소 + 나머지 알곤가스 중에서 선택된 어느 하나의 분위기 조건으로 바꾸어 압력을 1~10 torr로 유지시키고 300~2000V의 직류 또는 펄스직류전압을 인가하여 플라즈마를 발생시킨다.

여기에서, 탄소함유가스는 CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO 중에서 선택된 어느 하나

혹은 이들의 혼합가스를 사용함이 바람직하다.

이어, 플라즈마 또는 보조가열장치를 사용하여 150~900℃의 온도범위로 처리물을 가열하고 30분~200시간 동안 탄소, 질소 또는 질소 및 탄소중에서 선택된 어느 하나를 크롬도금층 표면에 확산침투시켜 크롬질화물, 크롬탄화물 또는 크롬탄질화물을 형성시킨다.

[실시에 1]

본 실시예는 30 vol.% H<sub>2</sub> + 70 vol.% Ar으로 이루어진 플라즈마 분위기중에서 약 30분간 스퍼터세정하고, 70 vol.% N<sub>2</sub> + 30 vol.% H<sub>2</sub> 분위기가스에 1000V의 전압을 인가하여 발생시킨 플라즈마중에서 약 450℃로 가열하여 60시간 동안 처리한 것으로 도금상층부의 크랙이 제거되고 크롬층이 CrN, Cr<sub>2</sub>N이 형성되었다.

그리고, 크롬도금후 크랙제거처리 전후의 염수분무시험한 결과를 표1에 요약하였다.

【표 1】

크롬도금층 크랙제거 전후의 염수분무시험 결과		
	크롬도금층 크랙제거 전	크롬도금층 크랙제거 후
발청시간	72시간	300시간

상기 표 1에서와 같이, 본 발명의 방법에 따라 크랙을 제거한 후 발청시간을 측정한 결과 크랙제거전에 비해 발청시간이 현저히 길어짐을 알 수 있었다.

이는, 도금층에서 부식 발생시간이 현저하게 연장됨으로서 부식발생이 단시간이 진행되지 못하므로 내식성이 급격히 향상됨을 의미하는 것이며, 특히 크랙제거시 도금층 표면에 본 발명의 특수한 조건하에서 화학적으로 안정하고 높은 경도값



을 갖는 크롬질화물, 크롬탄화물 또는 크롬탄질화물을 확산 침투시킴으로써 고경도의 크롬도금제를 생산할 수 있음을 확인시켜 준다.

#### 【발명의 효과】

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 크롬도금층의 내식성 및 내마모성 향상방법은 다음과 같은 효과를 제공한다.

첫째, 특수한 진공분위기 하에서 도금층 내에 존재하는 크랙을 제거함으로써 월등히 향상된 내식성을 갖는 고품위의 크롬도금제를 제공할 수 있는 장점이 있다.

둘째, 크랙제거와 동시에 화학적으로 안정되고 높은 경도값의 내마모성이 우수한 크롬질화물, 크롬탄화물 또는 크롬탄질화물 크롬도금제를 생산/제공할 수 있는 장점이 있다.

#### 【특허청구범위】

##### 【청구항 1】

크롬도금된 처리물을 반응용기에 넣고  $10^2$ torr 이하로 진공배기시키고, 10~70 vol.%의 수소, 나머지 가스로 알곤을 공급하여 진공도를 1~5 torr로 유지시키킨 다음, 처리물을 음극으로하고, 반응용기를 양극으로하여 300~2000V의 직류 또는 펄스직류전원을 인가하여 발생시킨 플라즈마 분위기중에서 약 10~60분간 스퍼터 세정하는 제1단계와;

상기 제1단계 후 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소, 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~70 vol.% 질소 + 나머지 수소, 1~10 vol.% 탄소함유가스 + 10~50

vol.% 수소 + 나머지 알곤 중에서 선택된 어느 하나의 조건으로 바꾸어 압력을 1~10 torr로 유지시키고 300~2000V의 직류 또는 펄스직류전압을 인가하여 발생시킨 플라즈마, 또는 그 플라즈마외에 별도의 보조가열장치를 사용하여 처리물을 150~900°C의 온도범위로 가열하고 그 온도에서 30분~200시간 동안 탄소, 또는 질소, 또는 질소와 탄소를 동시에 크롬도금층 표면에 확산침투시켜 크롬질화물, 또는 크롬탄화물, 또는 크롬탄질화물을 형성하고 크랙을 제거하는 제2단계를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 크롬도금층의 내식성 및 내마모성 향상방법.

#### 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 제2단계에서 사용되는 탄소함유가스는  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  중에서 선택된 어느 하나 혹은 이들의 혼합가스인 것을 특징으로 하는 크롬도금층의 내식성 및 내마모성 향상방법.

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 종래 경질 크롬도금층에서 발생하는 크랙으로 인해 내식성이 저하되는 것을 개선하기 위한 크롬합금도금층의 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 크롬과 다른 비금속원소가 결합된 Cr-X(X=C, N, P, C-N)층을 0.1~20 $\mu$ m 정도의 두께로 제조하여 합금도금층으로 사용함으로써, 내식성, 내마모성 등의 물성을 크게 향상시키는 것을 특징으로 하며, 이와 같이 형성된 Cr-X층은 크랙이 전혀 발생되지 않으므로 종래 Cr도금층보다 얇으면서도 10배 이상의 내식성을 나타낸다.

Cr-X층은 습식 및 건식 표면처리방법으로 제조가 가능하며, 이 층 자체만으로도 Cr도금층보다 월등한 내식성을 나타내고, Cr-X층의 두께도 크게 할 필요가 없어 매우 경제성이 높다. Cr-X층의 두께를 5 $\mu$ m 미만으로 하여 내식성을 보완하면서 Cr도금의 물성을 그대로 유지하는 Cr도금의 하지도금으로서의 적용도 가능하며, Cr/Cr-X 또는 Cr-X/Cr 도금층과 같이 이중층 또는 다중층으로 제조하면, 종래 Cr보다 내식성을 10배 이상 향상시키는 초내식성 Cr도금층이 형성된다.

이 초내식성 Cr도금은 종래에 Cr도금하는 모든 제품에 적용이 가능할 뿐만 아니라, 고내식·고내마모 제품에 적용시 제품수명이 연장되는 효과가 있다.

### 【대표도】

도 1

### 【색인어】

크롬도금, 도금층, 내식성, Cr-X층, 비금속원소, 이중층, 다중층

## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

초내식용 크롬/크롬-엑스 합금도금층의 제조방법{A Method of Cr/Cr-X Layer for Corrosion Resistance}

### 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 초내식용 크롬도금의 모식도이고,

도 2의 (a)와 (b)는 Cr 도금층과 Cr-X 합금도금층의 단면 비교도이며,

도 3의 (a)와 (b)는 Cr도금층과 Cr-X 합금도금층을 하지층으로 한 이중층의 단면 비교도이고,

도 4의 (a)와 (b)는 Cr도금층과 Cr-X 합금도금층의 이중층 형성후 염수분무시험의 표면상태 단면 비교도이다.

### 【발명의 상세한 설명】

### 【발명의 목적】

### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 크롬도금층에 발생하는 크랙으로 인해 내식성이 저하되는 것을 방지하기 위한 크롬합금도금층의 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 크롬과 다른 비금속원소가 결합된 Cr-X(X=C, N, P, C-N)층을 0.1~20 $\mu$ m 정도의 두께로 제조하여 Cr도금층과 함께 도금층으로 사용함으로써, 도금제품의 내식성, 내마모성 등의 물성을 크게 향상시킬 수 있는 초내식용 크롬도금층의 제조방법에 관한 것이다.

크롬도금은 내식, 내마모, 내열성이 우수하여 장식용 및 공업용 도금제품의

최종도금으로서 일반적으로 널리 사용되어지고 있다. 경질 크롬도금은 단단하고 치밀하며, 다른 금속보다 낮은 마찰계수와 내식성, 내마모성을 가지므로 항공산업, 자동차산업 및 기계, 부품 제조 등 다양한 분야에서 이용되고 있다.

그런데, 크롬도금을 위해 지금까지 개발된 크롬도금욕은 대부분이 무수크롬산 용액에 황산을 촉매로 첨가한 6가크롬 도금욕으로서, 피복력과 균일전착성이 나쁠 뿐만 아니라 외부로부터 유입된 불순물의 영향을 받아 도금욕의 노화현상이 쉽게 일어난다.

또한, 상기 크롬도금욕에 의해 형성된 크롬도금층은 핀홀이나 크랙 등의 결함발생으로 인해 소지를 완전히 피복시키는 것이 곤란하고, 경도는 온도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 상기 크롬도금층에 형성된 크랙은 내식성의 저하에 직접적인 원인이 되고 있어, 이를 보완하기 위해 도금층의 두께를 두껍게 형성시켜 수명을 연장시킬 수는 있으나, 기본적으로 크랙이 존재하고 있으므로 그 수명에는 한계가 있다.

특히, 해안이나 공업지대와 같이 염수분위기나 아황산가스과 염수가 혼합된 지역에서도 크롬도금층이 다른 어느 도금층보다 우수한 내식성을 나타내고 있음에도 불구하고, 도금층 자체의 미세한 크랙으로 인하여 그 수명이 한정되어 초내식성을 요구하는 제품의 경우에는 그 대체기술 개발이 시급하게 요구되고 있다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명은 상기한 바와 같은 종래 Cr도금층의 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 크롬과 다른 비금속원소가 결합된 Cr-X(X=C, N, P, C-N)층을 0.1~20

μm 정도의 두께로 제조하여 Cr도금층과 함께 도금층으로 사용함으로써, 내식성, 내마모성 등의 물성을 크게 향상시키는 것을 특징으로 하며, 이와 같이 형성된 Cr-X층은 크랙이 전혀 발생되지 않으므로 종래 Cr도금층보다 얇으면서도 10배 이상의 내식성을 향상시킬 수 있는 초내식용 Cr도금층의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

### 【발명의 구성】

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 초내식용 Cr도금층의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은 습식 및 건식 표면처리를 통해 크롬과 다른 비금속원소가 결합된 Cr-X(X=C, N, P, C-N)층을 도금층으로 형성시킴으로써 종래 크롬도금의 우수한 물성을 유지하면서 내식성과 경도를 향상시킨 것으로서, Cr-X(X=C, N, P, C-N)층을 단독으로 제조하거나, 크롬도금과 이중층 또는 다중층으로 제조하여 그 물성을 월등히 증가시킬 수 있다.

특히, 크롬도금을 할 때 발생하는 크랙에 의한 내식성의 한계를 Cr-X(X=C, N, P, C-N)층에서 보완하고, 열처리를 통해 결정화를 유도하여 경도를 향상시킬 수 있는 공정으로서, 두께를 크게 할 필요도 없으므로 생산성도 높일 수 있다.

그 한 예로, 종래 크롬도금욕에 -CHO, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -N=N-, -N<sub>3</sub>, -PH<sub>2</sub> 등의 작용기를 포함한 formic acid, oxalic acid, formamide, formaldehyde 등의 유기화합물을 도금욕에 첨가하여, 적절한 조건에서 도금을 함으로써 탄소가 함유된 Cr-C 합금의 비정질 도금층을 형성시킨다.

이와 같이 형성된 Cr-C 합금도금층은 그 두께를  $20\mu\text{m}$  미만으로 하여 내식성을 보완할 수 있는 크롬도금의 하지층으로 사용하거나, Cr도금층 위에 Cr-C 합금도금층을 형성시켜 내식성 및 내마모성을 증가시키거나, 두 층을 교대로 형성시키는 다중층으로 초내식성을 갖는 도금층을 형성시키는 방식에 대한 상세내용은 다음과 같다.

도금액은 우선 크롬산과 황산을 함유한 크롬도금욕을 제조하고, 유기화합물을 첨가하여 30분 이상 방치시킨 후에 역전해를 행하여 준비한다. dielectric constant와 dipole moment가 큰 유기용액들은 음극으로 끌리기 쉽고, 특히, dipole moment가 크면 분자 내에서 (+)와 (-)로 하전되어 electrophilicity가 큰 (+)-charge를 갖는 부분이 음극으로 이동하여, 공유결합이 끊어지면서 탄소가 도금층에 혼입될 가능성이 매우 크므로 formic acid와 formamide가 유리하다.

도금액이 안정화된 후, 납을 양극으로 하여 flow type의 도금조에서 10분간 도금을 하면 약  $5\mu\text{m}$  정도의 Cr-C 합금도금층이 형성되고, 세척 후 그 위에 원하는 두께의 경질 크롬도금층을 형성시킨다. 또는, 경질 크롬도금층을 제조한 후 그 위에 Cr-C 합금도금층을 제조하거나, 두 층을 교대로 하여 다중층을 제조한다.

도 1은 본 발명에 따른 초내식성 크롬도금의 모식도이고, 도 2는 일반적인 Cr도금층에 존재하는 크랙의 단면사진(a)과 Cr-X 합금도금층의 단면사진(b)을 비교한 것으로서, 도 2의 (a)에 도시한 바와 같이,

크롬도금층의 크랙은 도금층 내부 혹은 소지부분에서 도금층의 표면까지 불연속적으로 존재하고 있으며, 이 크랙을 통하여 염수가 침투하면 크랙을 따라 소지

까지 침투하여 소지금속이 발청하게 된다. 발청된 소지금속은 다시 크랙을 통하여 표면에 노출되게 되므로 크롬도금한 표면이 부식되게 되며, 크롬도금한 도금층을 두껍게 하거나 크랙밀도를 조절하여 어느 정도 부식시간을 연장시킬 수는 있으나, 크랙이 연결된 부분이 존재하는 경우 발청하게 된다.

그러나, 도 2의 (b)에 도시한 바와 같이, Cr-X 합금도금층에서는 크랙이 전혀 존재하지 않으므로, 소지층을 부식분위기와 차단함으로써 내식성을 월등히 향상시킬 수 있다. Cr-X에서 X의 함량은 0.1~10wt% 함유되도록 하고, Cr-X 합금도금층의 두께는 20 $\mu$ m 미만으로 하여 크롬도금의 하지층으로 적당하게 되도록 하면, Cr-X 합금도금층 자체의 내식성은 종래 크롬도금층의 10배 이상을 나타낸다. 이러한 방식으로 경질 크롬도금을 할 경우, 그 물성은 변함이 없으며 내식성을 월등히 향상시킬 수 있어 경질 크롬도금을 두껍게 해야 할 필요가 없으므로 경제성이 아주 높다.

#### 실시예1

본 실시예는 Cr-X(X=C, N, P, C-N)층의 한 예로서, 전기도금법에 의하여 C를 혼입시킨 Cr-C 합금도금층의 형성방법 및 제조된 Cr-C 합금도금층과 Cr 도금층의 염수 분무시험을 통한 내식성을 비교한 결과이다,

경질크롬 도금욕은 일반적으로 널리 알려진 Sargent욕( $\text{CrO}_3$  250g/ℓ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.5g/ℓ)을 사용하였고, Cr-C 합금도금욕은  $\text{CrO}_3$  150g/ℓ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5g/ℓ를 혼합한 Cr 도금욕에 탄소의 혼입을 위한 유기화합물로  $\text{HCONH}_2$  10~20ml/ℓ를 첨가하여 제조하였다. 이와 같이 제조된 Cr-C 합금도금욕은 액의 안정성을 위하여 30분 이상 방치하는 것이 필요하다. 양극으로는 납(Pb)을 사용하였고, 10A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에



서 1시간 동안 역전해시킨 후, 전류밀도 40~60A/dm<sup>2</sup>, 온도 45~55℃의 도금조건에서 다양한 두께를 갖는 Cr 도금층과 Cr-C 합금도금층을 각각 제조하였다. 각 시험편에 대한 염수 분무시험 결과를 다음의 표 1에 요약하여 나타내었다.

【표 1】

Cr 도금층과 Cr-X 합금도금층의 염수 분무시험 결과

도금두께(μm)	Cr 도금층					Cr-X 합금도금층				
	1.5	5.5	14	32	100	0.3	1.5	5.2	10.5	19.2
발청시간(시간)	48	72	72	72	96	800	800이상	800이상	800이상	800이상

실시예2

본 실시예는 실시예1과 동일한 도금욕과 도금조건에서, 철강소지 위에 Cr-X 합금도금층을 먼저 형성시킨 후, Cr 도금층을 형성시킨 이중층과 Cr 도금층 위에 Cr-X 합금도금층을 형성시킨 이중층을 각각 제조하여, 종래 Cr 도금층과의 염수 분무시험한 결과로 다음의 표 2에 요약하여 나타내었다.

【표 2】

Cr-X/Cr 도금층과 Cr/Cr-X 도금층의 염수 분무시험 결과

Cr/Cr-X 혹은 Cr-X/Cr 도금두께 (μm)	Cr-X 합금도금층과 Cr 도금층의 이중층(Cr-X/Cr)					Cr 도금층과 Cr-X 합금도금층의 이중층(Cr/Cr-X)				
		0.3/10	1.5/10	4.8/10	32/10	100/10	10/0.3	10/1.5	10/5.2	10/10.5
발청시간(시간)	800	1000	1000 이상	1000 이상	1000 이상	800	1000	1000 이상	1000 이상	1000 이상

실시예3

본 실시예는 실시예1과 동일한 도금욕과 도금조건에서, 철강소지 위에 Cr-X 합금도금층과 Cr 도금층을 교대로 형성시키는 방식으로 다중층을 제조하여, 종래 Cr

도금층과의 염수 분무시험한 결과로 다음의 표 3과 표 4에 요약하여 나타내었다.

【표 3】

Cr/Cr-X 다중층의 염수 분무시험 결과

	Cr/Cr-X 다중층				
Cr/Cr-X/Cr/Cr-X 다중층 도금두께(μm)	3.2/1.5/ 5.5/0.5	5.5/0.6/ 2.5/0.8	8.5/3.5/ 12.5/5.5	15/10.2/ 22/3.5	25/18/ 8.4/6.5
발청시간(시간)	1000 이상	1200 이상	1200 이상	1200 이상	1200 이상

【표 4】

Cr-X/Cr 다중층의 염수 분무시험 결과

	Cr-X/Cr 다중층				
Cr-X/Cr/Cr-X/Cr 다중층 도금두께(μm)	1.3/7.5/ 1.6/10.5	2.2/15.5/ 1.8/10.3	3.5/11.4/ 5.5/12.5	12.5/16/ 4.5/25	18/27/ 7.5/10.4
발청시간(시간)	1000 이상	1200 이상	1200 이상	1200 이상	1200 이상

실시예4

본 실시예는 철강소지 위에 건식도금방법에 의한 Cr-X(X=N) 합금도금층과 Cr 도금층을 형성시킨 이중층과 두 층을 교대로 하여 형성시킨 다중층을 각각 제조하여, 종래 Cr 도금층과의 염수 분무시험한 결과로 다음의 표 5에 요약하여 나타내었다.

【표 5】

Cr층과 Cr-X(X=N)층의 이중층 및 다중층의 염수 분무시험 결과

	Cr 도금층	Cr 층과 Cr-X(X=N)의 이중층	Cr 층과 Cr-X(X=N)의 다중층
발청시간(시간)	72	800	900

실시예5

본 실시예는 철강소지 위에 건식도금방법에 의한 Cr-X(X=C-N) 합금도금층과

Cr 도금층을 형성시킨 이중층과 두 층을 교대로 하여 형성시킨 다중층을 각각 제조하여, 종래 Cr 도금층과의 염수 분무시험한 결과로 다음의 표 6에 요약하여 나타내었다.

【표 6】

Cr층과 Cr-X(X=C-N)층의 이중층 및 다중층의 염수 분무시험 결과

	Cr 도금층	Cr 층과 Cr-X(X=C-N)의 이중층	Cr 층과 Cr-X(X=C-N)의 다중층
발청시간(시간)	72	800	1000

【발명의 효과】

이상과 같은 목적과 구성으로 이루어진 본 발명의 초내식용 Cr도금층의 제조 방법에 의하면, 종래 Cr도금층에 비해 10배 이상의 내식성을 갖는 새로운 도금층으로서 그 응용성이 매우 크고, 초내식용 Cr 도금의 하지 도금처리로서 적용이 가능하며, Cr 도금의 물성을 유지하면서 우수한 내식성을 요구하는 제품에 적용할 수 있게 된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

크롬도금층과 함께 습식 또는 건식도금방법에 의해 Cr-X(X는 비금속원소) 합금도금층이 형성되도록 한 것을 특징으로 하는 초내식용 Cr/Cr-X 합금도금층의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

크롬도금층 형성후 상기 Cr-X 합금도금층이 형성되는 Cr/Cr-X 도금층의 이중층으로 이루어지도록 한 것을 특징으로 하는 초내식용 Cr/Cr-X 합금도금층의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

Cr-X 합금도금층 형성후 크롬도금층이 형성되는 Cr-X/Cr 도금층의 이중층으로 이루어지도록 한 것을 특징으로 하는 초내식용 Cr/Cr-X 합금도금층의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

크롬도금층과 Cr-X 합금도금층이 교대로 형성되는 다중층으로 이루어지도록 한 것을 특징으로 하는 초내식용 Cr/Cr-X 합금도금층의 제조방법.

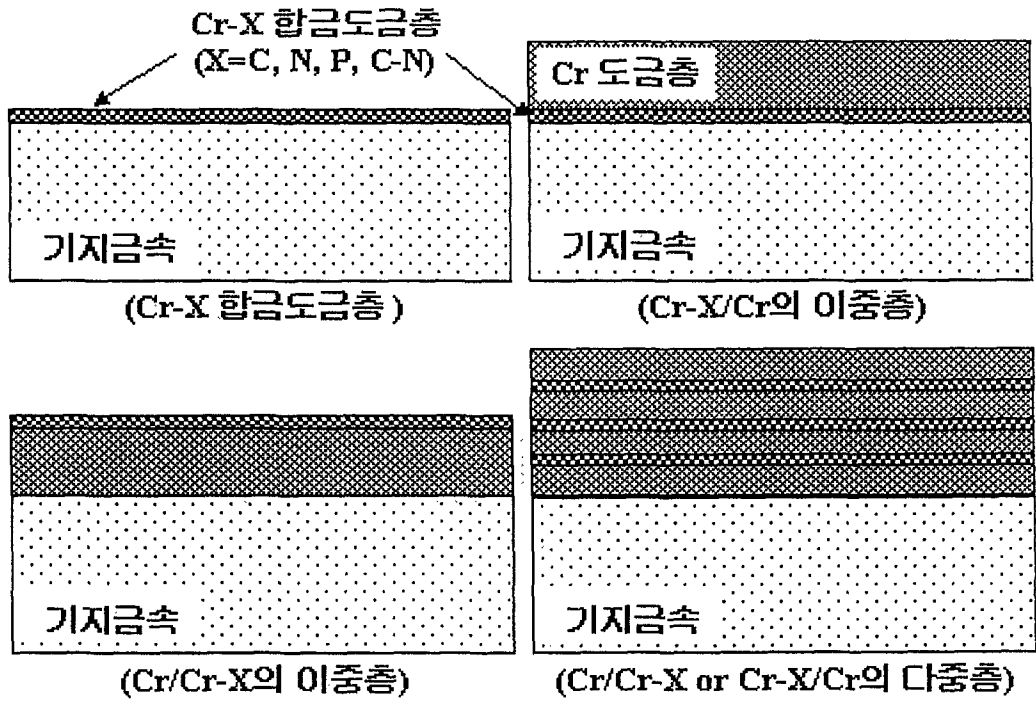
【청구항 5】

제1 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서

Cr-X 합금도금층에서 X는 C, N, P, C-N 중의 하나이고, X의 함량은 0.1~10wt%이며, Cr-X의 두께는 0.1~20 $\mu$ m로 제조하는 것을 특징으로 하는 초내식용 Cr/Cr-X 합금도금층의 제조방법.

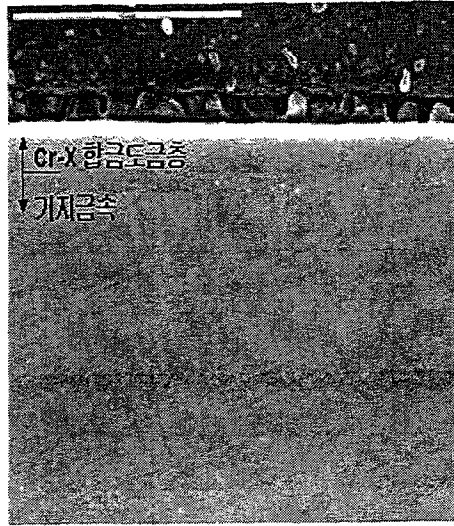
【도면】

【도 1】





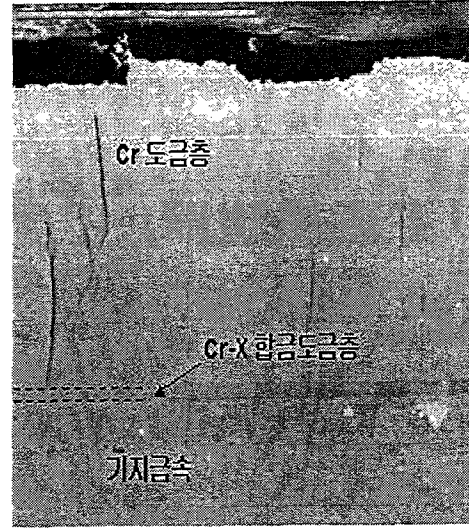
(a) 경질크롬도금층



(b) Cr-X 합금도금층



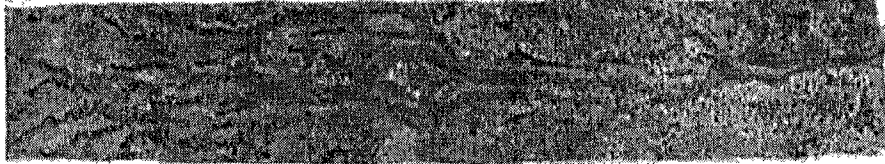
(a) 경질크롬도금층



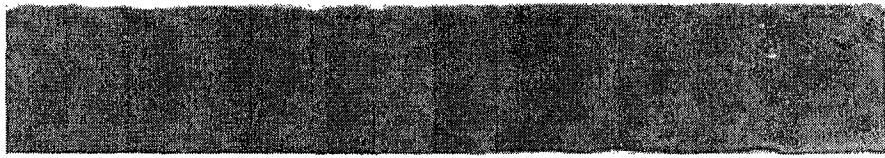
(b) Cr-X, Cr의 이중층



【도 4】



(a) Cr 도금층의 염수 분무시험 : 72시간후



(b) 이종층의 염수분무시험 : 1000시간후

# 발 주 사 양 서

발주명 : 대구경 포신 크롬도금 설비제작

1. 도금조 제작
2. 용액 공급장치 제작
3. 가열냉각장치 제작
4. 도금용 치구 제작
5. 기초공사 및 설치
6. 도금조 가대 제작
7. 대형 튜브 제조
8. 컨트롤 시스템 제작

한국 기계 연구원

# 1. 적용 범위

## 1.1 적용

본 발주 사양서는 민군겸용과제 사업인 장축실린더 내경 도금을 하기 위한 설비 제작 및 설치에 적용한다.

- 1) 본 도금 설비는 길이 5.3~6.6m, 내경 60~155mm 전구간에 크롬 도금과 크롬카바이드 도금을 수행할 목적이다.
- 2) 내경 전구간 도금두께는 100 $\mu$ m 이상이며 도금두께 편차는 10 % 이내가 되도록 설비를 구성한다.
- 3) 도금 및 주요 전처리 용액의 온도는  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 관리되어야 한다.
- 4) 도금의 밀착성을 위해 도금 구간 전체에 전해연마를 50~60 $\mu$ m 실시할 수 있어야 한다.
- 5) 도금시 전류는 리플 1%, 전처리 2% 이내이며, 전류 조절범위는 1A로 한다.
- 6) 도금 및 전처리의 용액은 세라믹 필터링 되어야 하며 5 $\mu$ m 이하 필터링을 기준으로 한다.
- 7) 양극은 순구리봉에 납90 + 주석10 비율로 500 $\mu$ m 도금코팅 후, 직경이 70mm로 지시된 직진과 표면이 폴리싱되어야 한다.
- 8) 도금후 수소취성제거를 위한 도금전 191 $\pm$ 14 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간, 도금후 3시간 BAKING을 할 수 있어야 한다.
- 9) 장축 실린더와 포신을 각각 도금수행되어야 한다.
- 10) 장축 실린더와 포신을 도금시 각각 시편을 동일 재질 및 직경으로 50mm의 두께로 양쪽에 설치할수 있어야 한다.
- 11) 도금후 제품의 내경치수는  $\pm 0.05$ 이내 이며 100mm 간격 X 90 $^{\circ}$  마다 측정한다.

## 1.2 전체 설비 현황 및 개요

### 1) 정류기(SCR RECTIFIER)

-도금 및 전처리를 SCR TYPE 고정밀 도금 정류기 2개

### 2) 도금조

-전해탈지탱크, 전해연마탱크, DISMUT 탱크, 에칭탱크, 수세탱크 5조, 예비집수탱크, OVER FLOW 탱크 3조, 크롬보조탱크, 크롬도금 OVER

FLOW 탱크, 화학박리 탱크로 구성한다.

3) 용액 공급장치

-각 전처리 및 도금탱크에 용액 공급 및 배출관련 배관 및 밸브, 역류 방지장치 등으로 구성한다.

4) 가열 냉각장치

-각 전처리 및 보조탱크에 정해진 온도를 유지하기 위한 열공급장치와 냉각장치로 구성되어 있다.

5) 열교환 장치

-각 전처리 및 보조탱크에 간접 열교환하는 장치로 가열 및 냉각라인으로 구성한다.

6) 도금용 치구

-대형튜브와 포신도금용을 각각 제작하되 전기절연 및 도금이 용이하게 SET-UP이 될 수 있도록 한다.

7) 부스바 장치

-정류기로부터 각 도금 및 전처리탱크에 고전류를 공급하기 위한 라인으로 구성한다.

8) 양극(ANODE) 장치

-전처리용과 크롬도금용으로 각각 2개씩 제작하되 반드시 납90 + 주석10의 비율로 도금하고 표면이 폴리싱되도록 구성한다.

9) 건욕비

-각 전처리 및 크롬도금의 용액 조성시 필요한 약품

10) 내산 PUMP

-도금 및 전처리용 용액의 원활한 공급과 순환, 배출 등을 위한 펌프로써 충분한 용량의 사용과 사용되는 용액에 대한 내구성이 있어야 한다.

11) 기초 공사 및 설치대

-지하 콘크리트 구조로 구성되고 각 전처리와 도금탱크 및 펌프가 설치되어야 한다.

12) 도금조 가대

-지하 3층 구조로서 각층마다 작업용과 보전용, 발판으로 구성되고 정류기와 부대시설의 하중 및 사용에 대해 안전하여야 한다.

13) 대형 튜브

-포신도금전에 동일크기의 대형튜브를 사용하여 도금공정을 개발할수 있는 기구가 되어야 한다.

14) DRY OVEN

-도금후 수소취성을 제거하기 위하여 포신을 장입후 온도가  $200\pm 5^{\circ}\text{C}$  로 유지되고 기록이 되어야 한다.

15) 도금 두께 측정기

-도금후 도금편차를 측정하기 위한 것으로  $1\mu\text{m}$ 까지 측정이 가능하여야 하고 내경 깊이 6.6M 이상 측정이 가능하여야 한다.

16) 콘트롤 시스템

-각 전처리 및 보조탱크, 도금 탱크에 전류, 전압과 가열냉각장치, 용액 공급펌프의 기타 부대시설의 모든 콘트롤이 이루어지도록 설계되어야 한다.

17) 집진 장치

-도금 및 전처리시 발생하는 유해 대기 가스를 산업안전규격 이하로 집진, 정화되어야 한다.

18) 폐수저장 처리 시설

-도금시 발생하는 폐수를 중간집수하여 공급되어지고 최종말 집수에서 폐수처리가 되어야 한다.

19) 용액 정화 장치

-도금 및 전처리의 용액이 내구성을 가지고 사용할수 있도록 필터링 및 환원장치로 구성되어야 한다.

20) 순수 제조 장치

-각 용액이 순수가 공급될수 있도록 적당한 량의 순수가 제조되어 별도 탱크에 저장되어야 한다.

### 1.3 발주 범위

- 1) 도금조 제작 및 설치 : 1.2 2)항의 수세탱크 2개, 화학박리탱크, 예비 집수탱크 제외
- 2) 용액 공급장치 제작 및 설치 : 1.2 3)항
- 3) 가열 냉각장치 제작 및 설치 : 1.2 4)항
- 4) 도금용 치구 제작 : 1.2 6)항
- 5) 기초 공사 및 설치대 공사 : 1.2 11)항
- 6) 도금조 가대 제작 및 설치 : 1.2 12)항
- 7) 대형 튜브 제조 : 1.2 13)항
- 8) 콘트롤 시스템 제작 및 설치 : 1.2 16)항

## 2. 일반 사항

### 2.1 요구 사항

#### 2.1.1. 입찰 및 납품 자격

- 1) 기존 도금업을 운용하는 업체로서 군납안전진단필증을 득하고 도금 설비업을 겸한 업체여야 한다.
- 2) 기존 도금업을 운용하는 업체로서 군납안전진단필증을 득하였으나, 도금 설비업이 없는 경우 도금 설비업체와 컨소시엄을 구성할 수 있다.
- 3) 기존 도금업을 운영하는 업체는 설비가 설치된 후 시운전을 할 수 있는 기술을 보유한 업체여야 한다.
- 4) 운용 업체는 반드시 1급 방위 산업 제품의 적용에 따라 방산 규정에 의거 군납안전진단필증을 득한 업체로 제한하며 입찰자는 제작사양서와 동시에 관련 방산지정 또는 보안 승인된 확인 서류를 제출하여야 한다.
- 5) 도금업 운영업체는 품질 확보를 위해 ISO 9000계열 인증을 획득한 업체여야 한다.

#### 2.1.2. 제작 사양 확인

- 1) 본 발주사양서에 의거, 업체는 세부제작사양서, 상세제작도면, 규격 및 제조회사가 명기된 부품 LIST를 제출하여 적합한 사양여부를 발주자에 의거 입찰전 승인을 득하여야 한다.
- 2) 사양의 누락, 오기, 부적합등 품질에 영향을 줄수 있는 요소를 사전에 배제하여 올바른 견적산출을 얻기 위한 목적이다.
- 3) 최종 제출은 3부 작성 제출한다.

#### 2.1.3. 제작 일정

- 1) 제작 및 설치, 시운전까지의 기간은 발주후 5개월 이내로 한다.
- 2) 수급자는 제작일정표를 발주 즉시 3부 제출하여 발주자의 승인을 득하여야 하고 반드시 일정을 준수하여야 한다.
- 3) 본 제작과정에 대한 중간검사를 받아야한다.

#### 2.1.4. 기기 및 재료

- 1) 모든 기기 및 자재는 도면과 사양서에 명기된 것을 사용하고 부득

이한 경우 발주자의 승인을 득한후 변경하여 사용할수 있으며 KS 또는 MIL, JIS등의 공인된 규격품을 우선 사용하여야 한다.

2) 규격 표시품이 없는 경우는 시중품의 최고품을 사용하여야 하며 사용품의 자료를 제출하여야 한다.

### 2.1.5. 검사 및 시험

1) 제작중에 검사 및 시험이 필요한 사항은 3일전 발주자에게 통보후 입회하여 행한다.

2) 사양서 및 도면에 의거 검사 및 시험을 실시하고 각각의 성적서 원본 1부, 사본 2부를 제출한다.

## 2.2 기타 사항

### 2.2.1. 설치 장소

1) 2.1.1 항의 설치될 도금업체로 설치 지역은 경남 창원 현장 설치도

2) 설치 LAY-OUT : 첨부그림 참조

### 2.2.2. 주위 온도

1) 대기온도 -10℃에서 +40℃의 범위내에서 시스템의 정상운전이 가능 하여야한다

### 2.2.3. 타설비와의 관계

1) 1.2항의 전체 설비 현황 중 발주범위에 속하지 않은 타설비(정류기, 부스바, 펌프 등)와 연결 설치되어야하며, 이에 따른 호환성, 작동성, 컨트롤시스템은 이상이 없어야 한다.

### 2.2.4. 라벨 부착

1) 시설 및 장치는 구성별로 발주자가 지정한 라벨을 부착하여야 한다.

### 2.2.5. 안전관리

1) 수급자는 제작 및 설치시 안전보호장구 및 안전시설 대책을 강구, 준비후 시행하여야 한다.

2) 일일 안전관리 일지를 비치, 기록, 유지하여야 한다.

3) 안전대책 소홀 및 부주의에 의한 사고는 수급자의 책임이다.

#### 2.2.6. 접지

1) 모든 전기기구 및 기계, 판넬은 반드시 규격이상의 접지를 하여야 한다.

#### 2.2.7. 도장

1) 각 발주범위별 제작사양에 준하여 도장을 실시하여야 한다.

2) 별도 지시가 없으면 SUS 재질과 비철금속류, 도금부위를 제외하고는 아래와 같이 도장을 실시하여야 한다.

- 하도 : 에폭시 프라이머 1회 - 40 마이크론 이상
- 상도 : 에폭시 프라이머 2회 - 80 마이크론 이상
- 색상 : 추후 지정

3) 전처리 : 샌드 블라스트 또는 페이퍼 폴리싱을 행할 것.

### 2.3 첨부

- 1) 공장 배치도 1매 ----- 도 1
- 2) 전체 LAY OUT 4매 ----- 도 2, 도 3, 도 4, 도 5
- 3) 층별 배치도 4매 ----- 도 6, 도 7, 도 8, 도 9



### 3. 각 발주 사양

#### 3.1 도금조

##### 3.1.1. 개요

도금조는 포열 도금을 하기 위하여 전처리 및 도금시 필요한 것으로 강산 및 강알칼리를 저장하며 사용 상용온도가 80℃이기 때문에 내열성 및 내약품성, 내구성을 동시에 갖추어야 한다.

##### 3.1.2. 종류 및 수량

NO	품명	규격	재질	수량	온도	도번	비고
1	전해 탈지 탱크	φ1400 x 8000L	SUS316L 6t	1	60~80℃	도10	보온
2	전처리 탱크	φ1400 x 8000L	SS41 6t + PP 6t	1x3	80℃	도11	보온 라이닝
3	수세 탱크	φ1000 x 8000L	SUS316L 6t	3	상온	도12	-
4	OVER FLOW 탱크	1500 x 2000 x 1500H	SS41 6t + PP 6t	1x3	80℃	도13	보온 라이닝
5	크롬 도금 보조 탱크	1500 x 2000 x 1500H	SS41 6t + CPVC 6t	1	80℃	도14	"
6	크롬 OVER FLOW 탱크	1500 x 1000 x 1500H	"	1	80℃	도15	"

##### 3.1.3. 재질 및 규격

- 스테레스 스틸 : 열간 압연 스테레스 강판  
KSD 3705-85 SUS 316L
- 철 : 일반 구조용 압연 강재  
KSD 3503-82 2종 SS41
- CPVC : POLYVINLY DICHRORIDE

(내열성 경질 염화비닐) ASTM CODE 의거 제품  
- PP : POLY-PROPYLENE ASTM CODE 의거 제품

### 3.1.4. 제작 사양

#### 1) 전해 탈지 탱크

가. 규격 :  $\phi 1400 \times 8000L$ , 1개

나. 형상 : 도10 참조

- 탱크의 몸체는 용접부위가 최소화 될 수 있는 소재의 가공, 조립에 의해 제작하며 각 POINT 용접후 사상하여 내부표면층으로 돌출되지 않도록 제작하여야 한다.

다. 종류 : SUS 316L 6t 탱크

라. 용접 : 내,외면 용접 (ASME SECTION I 및 VIII에 따른다.)

마. 보온 : 현장 설치후 보온 마감 처리한다.

- GLASS-WOOL 50T
- SUS 박판 1T 마무리 외장

#### 2) 전처리 탱크

가. 규격 :  $\phi 1400 \times 8000L$  , 3개

나. 형상 : 도11 참조

- 탱크의 몸체는 용접부위가 최소화 될 수 있는 소재의 가공, 조립에 의해 제작하며 각 POINT 용접후 사상하여 내부표면층으로 돌출되지 않도록 제작하여야 한다. 또한 내부 라이닝작업의 접착효율을 높이기 위하여 내부 유분을 세척에 의해 완전제거한 후 SAND BLAST 등에 의한 표면 처리를 행한 후 라이닝을 시공하며, 라이닝은 내부용접에 의해 조립하되 완전 밀폐형으로 제작, 시공한다.

다. 종류 : SS41 6t 탱크 + PP 6t LINING

라. 용접

- 철판 : 내,외면 용접(ASME SECTION I 및 VIII에 따른다.)
- PP LINING : 내면 밀착 용접

마. 탱크 외부 도장

- 방청도장 KSM 3511-3종 (일반 방청용)
- 2회 도장, 두께 80 $\mu$ m 이상

바. 보온 : 현장설치후 보온마감 처리한다.

- GLASS-WOOL 50T
- SUS 박판 1T 마무리 외장

### 3) 수세탱크

가. 규격 :  $\phi$ 1000 x 8000L , 3개

나. 형상 : 도12 참조

- 탱크의 몸체는 용접부위가 최소화 될 수 있는 소재의 가공, 조립에 의해 제작하며 각 POINT 용접후 사상하여 내부표면층으로 돌출되지 않도록 제작하여야 한다.

다. 종류 : SUS 316 6t 탱크

라. 용접 : 내,외면 용접 (ASME SECTION I 및 VIII에 따른다.)

### 4) OVER FLOW 탱크

가. 규격 : 1500 x 2000 x 1500H, 3개

나. 형상 : 도13 참조

다. 종류 : SS41 6t 탱크 + PP 6t LINING

라. 용접

- 철판 : 내,외면 용접 (ASME SECTION I 및 VIII에 따른다.)
- PP LINING : 내면 용접

마. 탱크 외부 도장

- 방청도장 KSM 3511-3종 (일반 방청용)
  - 2회 도장, 두께 80 $\mu$ m 이상
- 바. 보온 : 현장설치후 보온마감 처리한다.
- GLASS-WOOL 50T
  - SUS 박판 1T 마무리 외장

#### 5) 크롬 도금 보조 탱크

- 가. 규격 : 1500 x 2000 x 1500H, 1개
- 나. 형상 : 도14 참조
- 다. 종류 : SS41 6t 철탱크 + CPVC 6t LINING
- 라. 용접
- 철탱크 : 내,외면 용접 (ASME SECTION I 및 VIII에 따른다.)
  - CPVC LINING : 내면 용접
- 마. 탱크 외부 도장
- 방청도장 KSM 3511-3종 (일반 방청용)
  - 2회 도장, 두께 80 $\mu$ m 이상
- 바. 보온 : 현장설치후 보온마감 처리한다.
- GLASS-WOOL 50T
  - SUS 박판 1T 외장

#### 6) 크롬 도금 OVER FLOW 탱크

- 가. 규격 : 1500 x 1000 x 1500H, 1개
- 나. 형상 : 도16 참조
- 다. 종류 : SS41 6t 탱크 + CPVC 6t LINING
- 라. 용접
- 철탱크 : 내,외면 용접 (ASME SECTION I 및 VIII에 따른다.)
  - CPVC LINING : 내면 용접

마. 탱크 외부 도장

- 방청도장 KSM 3511-3종 (일반 방청용)
- 2회 도장, 두께 80 $\mu$ m 이상

바. 보온 : 현장 설치후 보온마감처리한다.

- GLASS-WOOL 50T
- SUS 박판 1T 외장

### 3.1.5. 최종검사

#### 1) 외관검사

- 용기의 표면에 찍힘, 돌출면, 날카로운면, 스파크 등 사용에 유해한 결함이 없어야 하며 중요 부분은 100X 확대경 검사를 실시한다.

#### 2) 치수검사

- 도면에서 요구하는 치수 공차를 만족하여야 하며 전체적인 형상 공차 검사를 병행 실시한다.

#### 3) 두께검사

- 코팅층 두께, 용기 두께 검사를 비파괴 시험으로 실시하며 부분적으로 얇은 면은 없어야 한다.

#### 4) 비파괴검사

- 철(카본) 용기 검사는 ASME SECTION VIII DIV.1 UW-51 규정에 의거 FULL RT를 실시한다.
- 비철(SUS 316L) 용기 검사는 NOZZLE TO SHELL과 EXTERNAL 용접부에 PT를 실시하여야 한다.

### 5) 수압검사

- 용기에 95%이상 공업용수를 채우고 온도 90℃ ± 10℃에서 48시간 이내에 누수가 없어야 하며 모든 사항은 제작사에서 검사하도록 한다.

## 3.2 용액 공급 장치

### 3.2.1. 개요

포열 내부 표면에 균일한 반응이 일어나도록 하기 위해서는 용액의 미세한 온도 CONTROL 및 순환이 대단히 중요하며 이를 해결하기 위한 방법으로 OVER FLOW SYSTEM을 적용하여 PUMP 및 배관으로 액을 순환하고자 한다.

### 3.2.2. 종류 및 수량

NO	품명	재질	수량	도면
1	크롬액 순환 LINE	C-PVC	1식	도 17
2	폐액 배수 LINE	"	1식	도 18
3	전처리 탱크 FLOW	"	1식	도 19

### 3.2.3. 재질 규격

- CPVC (SCH #80) ASTM CODE 의거 제품

### 3.2.4. 제작 및 설치사양

- 1) 탱크와 배관은 모두 FLANGE TYPE으로 한다.
- 2) PACKING은 PTFE COATING GASKET으로 하다.
- 3) BOLT, NUT는 SUS 304로 한다.
- 4) 배관 고정은 지지대를 철골에 부착하여 U-BOLT로 고정한다.

- 5) 온도가 관계되는 배관은 모두 GLASS-WOOL 25T 배관 보온 및 함석마감처리를 한다.
- 6) PUMP의 흡입측과 출구측에는 충격 완화 배관을 한다.
- 7) 밸브는 FLANGE TYPE의 볼밸브를 사용한다.
- 8) 크롬 보조 탱크 배관은 OVER FLOW 배관을 한다.
- 9) 크롬 보조 탱크 배관은 PUMP를 이중으로 설치한다.
- 10) PUMP 밑 액받침을 설치하고 DRAIN 배관을 하여 밸브를 설치한다.
- 11) CPVC 배관 접합은 CPVC본드를 사용한다.
- 12) 유체의 저항을 최소화하기 위하여 굴곡회수를 작게 하여 짧고 곧게 설치한다.
- 13) 전해연마 탱크, DISMUT 탱크, 에칭 탱크 배관은 OVER FLOW 배관을 한다.
- 14) 위치별에 따른 자연 수압으로 액흐름의 정지 또는 운행중 역류가 없어야 한다.

### 3.2.5. 최종검사 및 시험

- 1) 외관검사
  - 육안검사
  - 배관상태
  - 마감처리
- 2) 압력시험
  - 용액의 온도가 90℃상태에서 24시간 순환시켜 액의 누수가 없어야 한다.
  - 배관이 흔들리거나 떨어지는 부분이 없어야 한다.

### 3.3 가열냉각장치

#### 3.3.1. 개요

도금 작업은 소재의 탈지부터 도금까지 여러 공정을 거치게 되는데 공정마다 용액의 온도를 관리하여 반응 최상의 상태를 유지하게 하여야 한다. 이때 공정에 따라 기본 온도가 필요하기도 하지만 반응 시 발열, 반응에 의하여 용액의 온도가 상승하게 되는 것도 있다. 그러므로 가열 장치 및 냉각 장치가 필요하다.

#### 3.3.2. 종류 및 수량

NO	품명	규격	재질	수량	MAKER	비고
1	가열장치				미우라	
	관류형 증기보일러	EX1000K		1		
	응축수 탱크	1000x1000x1000	SUS304	1		
	감압밸브	삼 양		1		
	스팀헷다	250Ax100L		1식		
	연수기	MS-22N		1		
	약주장치	CPI-30		1		
	연통	φ350		1		
	경유탱크	400L		2		
	LINE STEAM 배관			1식		
	응축수 회수 배관			1식		
2	냉각장치				현대	
	왕복동식 냉동기	40 RT, 공냉식 일체형		1		
	냉수 순환 PUMP	5HP		2		
	냉수 탱크	2500 x 1800 x 2100		1		
	CONTROL PANEL			1		
	냉수 배관 설치			1		

#### 3.3.3. 작업범위

- 보일러 및 냉동기에서 각 탱크별 열교환기까지 전공정
- 기기설치, 배관 및 보온



### 3.3.4. 재질 규격

#### 1) 가열장치

- ① 배관 : KSD 3557-85 SUS 304
- ② 부품 : 삼양 (Y-스트레너, 기수분리기, 감압변, 트랩)
- ③ 보온 : GLASS-WOOL 25T

#### 2) 냉각장치

- ① 배관 : KSD 3557-85 SUS 304
- ② 보온 : GLASS-WOOL 25T

## 3.4 도금용 치구

### 3.4.1. 개요

VESSEL 도금 방식에 있어 도금 치구는 도금액이 누액없이 순환시키는 것과 양극을 고정하여 도금 편차를 최소화하는데 목적이 있다.

### 3.4.2. 종류 및 수량

NO	품명	규격	재질	표면처리	수량	도면
1	포신 도금 치구					
	포신 도금 치구 상	φ200x610	SUS 316L	PTFE	1SET	도 23
	포신 도금 치구 하	φ270x430	"	"	1SET	도 24
2	대형튜브 도금 치구					
	대형튜브 도금 치구 상	φ250x610	SUS 316L	PTFE	1SET	도 25
	대형튜브 도금 치구 하	φ250x430	"	"	1SET	도 26

### 3.4.3. 재질 규격

- 몸체 : KSD 3705-85 SUS 316L
- COATING : PTFE 300 μm

### 3.4.4. 제작사양

- 1) 형 상 : 개략도 참조

- 2) 가 공 : 날카로운 모서리와 흠집이 없도록 가공
- 3) 용 접 : 용접 후 가공 또는 사상으로 표면을 평활면으로 조정
- 4) SAND : 밀착성을 높이기 위하여 내부 전면을 SAND BLAST 처리 (# 180)
- 5) PTFE COATING 절차
  - 내부 돌기 부분이 없도록 사상
  - 하소 : 350 ~ 420℃
  - 연마 : #200 이상
  - COATING 횟수 : 5 ~ 6회 (50 ~ 60 $\mu$ m/회)
  - PTFE 분말 용융 처리 : 온도 340 ~ 385℃

### 3.5 기초공사 및 설치

#### 3.5.1. 개요

6.6m의 포신을 도금하려면 탱크 설치 및 양극, 도금 치구를 장착하여야 하는데 지상에 설치시 높이가 20m 이상 되어야 하는 어려움이 있어 지하에 PIT 공사를 하여 도금 탱크 및 도금 부대 설비를 지하에 설치하고 지상에서 양극 조립 및 포신 이동을 원활히 하기 위함이다.

#### 3.5.2. 공사범위

NO	품명	규격	재질	수량	비고
1	PIT	12,000 x 15,000 x 8000	철근, 콘크리트	1식	

#### 3.5.3. 일반사항

- 1) 본 공사는 토목공사 시방서에 준하며 일반사항은 건설부제정 '표준시방서'에 따른다.
- 2) 건축공사 착수 전에 대지에 관한 제반사항을 조사하여 감독자에게 제출하여야 하며 굴토공사로 인한 위해 방지대책을 세워 감

독자의 승인을 받은 후 시공한다.

- 3) 토공사 계획도 및 장비투입계획 등에 관한 공정표를 작성하여 감독자의 승인을 받는다.
- 4) 지층별 토질구성의 상이, 상수면 레벨의 상승변화 등 예기치 못한 상황 등으로 흠막이 또는 물막이 공사 등이 시행될 경우에는 시행자는 공사현장에 적합한 공법으로 과기처에 등록된 용역업체의 토질기술사에 의해 작성된 도면, 시방서, 구조계산서 등을 제출 감독원의 승인을 얻어 시행해야 하며, 이로 인한 계약금액 또는 계약기간의 조정은 감독자와 협의 결정한다.
- 5) 토공사기간 전반에 걸쳐 지반의 이상여부를 판단할 수 있는 계측기기를 설치하고, 전문 점검자를 현장에 상주시켜 정기적으로 점검하여 그 결과를 감독자에게 보고해야 한다.
- 6) 공사기간 중 토질별 지층구조의 변화에 따른 계약금액 및 계약기간은 조정되지 않는다.
- 7) 토공사 진행에 따른 각종 민원발생 및 피해복구, 보상, 법적인 제반 책임은 시공자가 지며 건축주 및 감독자, 감리자는 모든 책임에서 면제된다.

#### 3.5.4. 도장공사

##### 1) 도장사양

가. 바닥-에폭시 우레탄 2t 이상 도장시공

나. 벽체-높이 1m까지 에폭시 우레탄 1t 이상 도장시공하며 기타 벽체는 일반도장

다. 색상-추후 지정

※ 용도에 따라 NON SLIP 도장, LINE 작업, 내약품성도료도장 가능

##### 2) 작업시 유의사항

- 가. 기온이 5℃이하이거나 상대습도가 85%이상에서는 도장 시공을 할 수 없다.
- 나. 도료는 통풍이 잘되고 직사광선 및 화기를 피할 수 있는 장소에 저장하여야 하며 도장시 화기에 주의하고 환기에 유의하여야 한다.
- 다. 도장 작업자는 규정 건조도막에 유의하여야 하며 항상 습도막 게이지로 도장된 부위를 검사하면서 도장한다.
- 라. 혼합된 도료는 가사시간 이내에 사용하여야 한다.
- 마. 건조과정 중 이물질 접촉이 예상될 때는 적당한 보호 커버를 설치해야한다.

### 3) 작업관리

- 가. 관리책임자를 선정하여 고객 사정을 감안 작업상 혼선을 피하기 위하여 매일 작업 시작전에 담당자와 협의 후 작업에 임한다.
- 나. 작업 착공 전 작업계획서를 작성하여 주위에 화기엄금, 도장 중 팻말을 부착하고 일반인의 출입을 통제하며 도장 후 가능한 통풍이 되도록 조치한다.

### 4) 검사

- 가. 표면처리 완료 후 반드시 담당자의 확인을 받고 하도도장을 시행하여야 한다.
- 나. 재도장 가능 시간을 확인한 후 다음 공정을 진행한다.
- 다. 상도 완료 후 최종외관 검사를 실시한다.

## 3.6 도금조 가대

### 3.6.1. 개요

지하에 도금 탱크 및 도금 부대 설비 설치시 탱크 지지대, 부대 설비 받침대, 포신 도금 지지대, 지상 발판, 계단 등을 제작 설치

하는 일체의 공사를 말한다.

### 3.6.2. 공사범위

NO	품명	규격	재질	수량	비고
1	PIT층 상부	12000x15000	용접 구조용 압연강재	1식	도참조
2	PIT층 지하1층	7500x15000	"	1식	"
3	PIT층 지하2층	7500x15000	"	1식	"
4	도금 가대	300x300x8250	"	1식	"

### 3.6.3. 제작사양

#### 1) PIT층 상부

- ① 형상 : 12000 x 15000 (참조 : 도 33)
- ② 철골
  - 하중 : 3 TON
  - H-BEAM : 350 x 175 x 7 x 11  
250 x 125 x 6 x 9
  - 철판 : 12T x 4' x 8'
  - 가공 및 조립 : 조립형으로 제작
- ③ 도장 시공마감 할 것.

#### 2) PIT층 지하1층

- ① 형상 : 7500 x 15000 (참조 : 도 34, 도 36)
- ② 철골
  - 기둥 : H-BEAM 350 x 175 x 7 x 11
  - 가로 : H-BEAM 250 x 125 x 6 x 9
  - 발판 : 철판 6T x 4' x 8'
  - 계단 : 철판 3T x 4' x 8'
- ③ 도장 시공마감 할 것.

#### 3) PIT층 지하2층

- ① 형상 : 7500 x 15000 (참조 : 도 35, 도 36)

② 철골

- 기둥 : H-BEAM 350 x 175 x 7 x 11
- 가로 : H-BEAM 250 x 125 x 6 x 9
- 발판 : 철 판 6T x 4' x 8'
- 계단 : 철 판 3T x 4' x 8'

③ 도장 시공마감 할 것.

4) 도금 가대

- ① 형상 : 300 x 300 x 8250 (참조 : 도 42)
- ② 철골 : H-BEAM
- ③ 고정대 : 1식 가공

### 3.6.4. 일반사항

1) 적용범위

본 시방서는 구체공사 중 철골구조체의 가공제작, 세우기, 조립, 방청도장, 검사, 시험 등에 적용한다.

2) 시공상세도 작성

시공자는 착수하기 전에 도면 및 시방서에 준하여 시공상세도를 작성하고 감독자의 승인을 받아야 하며, 이로 인하여 철골제작 및 후속 공사에 지장을 주지 않아야 한다. 시공도의 제출부수는 부수용으로 2부(이 중 1부는 승인 날인 후 반환되어야 함), 결정도 3부로 한다.

3) 원칙도 작성 및 형판제작

시공상세도에 의해 원칙도와 본뜨기, 형판 등을 제작하여 감독자의 승인을 받아야 한다.

4) 철골제작 및 작업계획서

가. 시공자는 철골제작 착수 30일 전에 제작공정표, 시공계획서, 현장시공요령서 등을 작성하여 감독자의 승인을 받아야 한다.

나. 각 공사별 공정에 도달하였을 때는 감독자의 검사를 받아 승

인을 얻은 후 다음 공정에 임한다.

5) 재료의 보관 및 정리

모든 재료는 지면에 닿지 않도록 받침목을 깔고 규격별 재료별로 구분정리하여 오손 및 파손이 없도록 해야 한다.

### 3.6.5. 재료규격

1) 일반사항

가. 사용재료는 도면 및 건설부제정 '표준시방서'에 의한 K.S규격품으로서 형상이 올바르고 유해한 흠이나 녹이 심하지 않은 것으로 한다.

나. 주요재료의 종류 및 재질규격

① 구조용 강재

KS D 3515 용접 구조용 압연강재

② 고장력 볼트(BOLT),너트(NUT) 및 와셔(WASHER)

JIS G 1186 마찰접합용 고장력 6각 볼트, 6각 너트, 평 와셔의 세트

③ 용접봉

JIS Z 3212 고장력 강용 피복 아크 용접봉

2) 재료검사 및 시험

가. K.S 규격품

규격품으로서 K.S 마크가 표시가 있는 것 또는 규격증명서가 있는 재료는 감독자의 승인을 받아 재료시험을 생략할 수 있다.

나. 규격품 이외의 강재

규격품 이외의 재료를 주요 구조부에 사용할 때에는 반드시 KS 및 JIS 규격에 의하여 인장시험 및 상온 굽힘시험을 시행하고, 감독자의 승인을 받은 후 사용해야 한다.

#### 다. 재료 시험

- ① 강재의 검사총칙 JIS G 0303  
인장시험편 JIS E 2201  
인장시험 방법 JIS 2241  
절곡(BENDING) 시험 JIS 2248
- ② 재료시험은 감독자가 승인하는 시험소에서 한다.
- ③ 강재의 시험편수는 단면이 다를 때마다 3개씩 또는 그  
중량이 20ton 이 넘을 때는 20ton 마다 1개씩 더한다.
- ④ 고장력 볼트  
고장력 볼트에 대해서는 본 시방서 고장력 볼트 접합에  
준한다.
- ⑤ 이 밖의 기타사항은 건설부제정 표준시방서 ‘철골공사’  
에 준한다.

#### 3) 재료의 보관 및 정리

재료가 지면에 닿지 않도록 적당한 받침 각목을 설치한 후 적재  
하며 변형 및 오물, 유분 등 이물질에 오염되지 않도록 유의하여  
보관한다. 규격 또는 재질이 상이한 것은 기호 또는 색채로 구별  
하여 혼동이 없도록 주의하여 정리한다.

### 3.7 대형튜브

#### 3.7.1. 개요

장축실린더 도금 개발을 위한 SYSTEM 설치 후 본품 자체로 개  
발 도금 시험을 해볼 수 없으므로 이와 유사한 대형 튜브를 이용  
하여 공정간 작업성 및 도금에 필요한 공정을 확정하고, 도금의  
밀착성, 경도, 도금 상하 편차 등을 검사하여 사전 자료로 삼고자  
함이다.



### 3.7.2. 종류 및 수량

NO	품명	규격	수량	비고
1	대형튜브	내경 $\phi 120 \times 6600 \times 8T$	10 EA	
2	튜브 고정용 FLANGE	$\phi 374 \times 50T$	10 SET	2EA/SET

### 3.7.3. 제질 규격

- 대형튜브 : STKM 13C
- 대형튜브 고정용 FLANGE : S45C

### 3.7.4. 제작 사양

- 1) 대형 튜브-호닝 된 PIPE- 구매 및 가공 : 도 43 참조
- 2) 내부 방청처리
- 3) FLANGE 가공 : 도 43 참조
- 4) FLANGE 표면 도금 처리 할 것 : Ni-50 마이크론 이상

## 3.8 컨트롤 시스템

### 3.8.1. 개요

본 CONTROL SYSTEM은 포신 도금을 실시하기 위해 HEATER, PUMP, 정류기, 기타 부대설비(HOIST, COMPRESSOR, 냉동기, 보일러 등) 및 CONTROL SOL' V/V, SENSOR 등에 전원 공급 및 제어를 목적으로 한다.

### 3.8.2. 종류 및 수량

NO	품명	규격	재질	도장색상	수량	비고
1	도금기기 제어반	850x1800x450	STEEL 2T	아이보리(32871)	1	
2	정류기 분전반	600x1800x450	"	"	1	
3	집진기 제어반	700x1000x450	"	"	1	
4	OPERATION BOX	600x600x300	"	"	1	
	CABLE TRAY	300x150	용융아연도	백색	1식	
	CABLE DUCT	200x200	"	백색	1식	

### 3.8.3. 전원 공급 사양

#### 1) 일반 공급 사양

각 회로의 전압, 주파수는 하기 사양과 같이한다.

- ① 공급전압 : 3 $\phi$  AC 440V 60Hz
- ② 동력회로 : 3 $\phi$  AC 440V 60HZ
- ③ 제어회로 : AC 220V 60HZ
- ④ SOLENOID V/V : AC 220V 60HZ
- ⑤ PILOT LAMP회로 : LAMP는 220V 전구를 사용
- ⑥ 제어반내 조명 (형광등)회로 : AC 220V 60 HZ

주) 부하점의 공급전압 변동범위 : AC 440V  $\pm$  10%

2) PART별 공급 사양

※ STEEL 배관, 단말 방수 후렉시블

NO	품명	규격	CABLE	수량	비고
1	BOILER	1TON	VCT 3C x 8SQ	1	
2	냉동기	40RT	"	1	
3	크롬 도금액 순환 PUMP	15HP	VCT 4C x 8SQ	1	
4	전해 연마 순환 PUMP	7.5HP	VCT 4C x 5.5SQ	1	
5	DISMUT 순환 PUMP	"	"	1	
6	엣칭 순환 PUMP	"	"	1	
7	크롬액 여과용 이송 PUMP	"	"	1	
8	폐액 집수 PUMP	"	"	1	
9	크롬 폐액 이송 PUMP	3HP	VCT 4C x 3.5SQ	1	
10	지하 PIT 누수액 이송 PUMP	"	"	1	
11	전해 탈지 제어전원	AC220	VCT 3C x 1.25SQ	1	HEATING & COOLING SOL SENSOR
12	전해 연마 제어전원	"	"	1	"
13	DISMUT 제어전원	"	"	1	"
14	엣칭 제어전원	"	"	1	"
15	크롬 도금액 제어전원	"	"	1	"
16	화학 박리 제어전원	"	"	1	"
17	HOIST	5TON	CV 4C x 8SQ	1	
18	COMPRESSOR	10HP	CV 4C x 8SQ	1	
19	DRY OVEN	30KW		1	
20	순수장치	10KW		1	
21	SPARE				
22	정류기	5000Ax15V	EV 3C x 100SQ	1	
23	"	10000Ax15 V	EV 3C x 100SQ	1	
24	"	5000Ax15V	EV 3C x 100SQ	1	
25	"	1000Ax10V	EV 3C x 60SQ	1	
26	집진기	50HP	EV 6C x 22SQ	1	
27	용액 정화장치	10HP	CV 4C x 8SQ	1	