(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0173685
(43) 공개일자 2023년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/06 (2006.01) *C25B 1/01* (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01) *C25D 17/00* (2006.01)
C25D 17/02 (2006.01) *C25D 17/04* (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01) *C25D 21/12* (2006.01)
C25D 21/18 (2006.01) *C25D 3/56* (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/06 (2013.01)
C25B 1/01 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2023-7039391
(22) 출원일자(국제) 2022년04월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년11월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/061036
(87) 국제공개번호 WO 2022/229175
국제공개일자 2022년11월03일
(30) 우선권주장
10 2021 002 197.5 2021년04월27일 독일(DE)

(71) 출원인
파우데에하-베트리브스포르슝스인스티튜트 게엠베하
독일 뒤셀도르프 존슈트라쎄 65 (우편번호 40237)
(72) 발명자
반 안드레아스
독일 40764 라젠펠트 넬리-작스-슈트라쎄 39
(74) 대리인
김태홍, 김진희

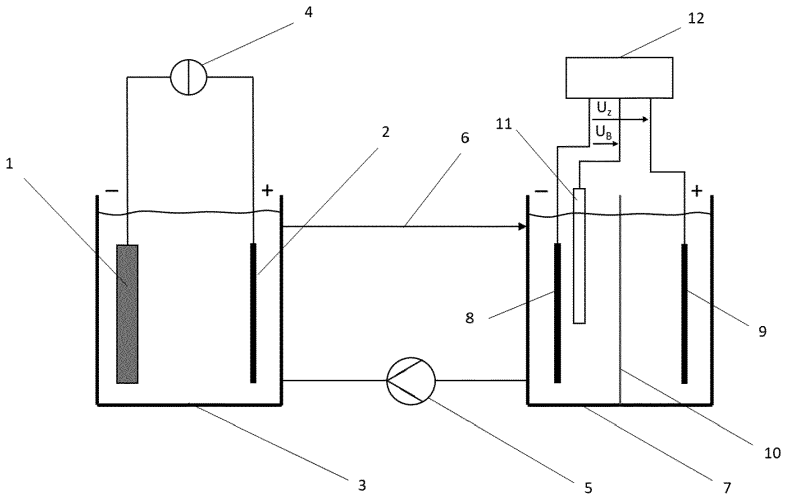
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **구성요소 또는 반제품을 크롬층으로 코팅하는 코팅 디바이스 및 코팅 방법**

(57) 요 약

본 발명은 구성요소 또는 반제품을 크롬층으로 코팅하는 디바이스에 관한 것이며, 상기 디바이스는 애노드가 위치하고, 캐소드식으로 접속된 구성요소를 수용하기에 적합한 비분할형 성막 셀을 포함하며, 성막 셀에는 크롬(Ⅱ) 함유 전해액이 마련되고, 상기 디바이스는, 내부에 배치된 멤브레인에 의해 캐소드가 위치하는 캐소드 챔버와, 애노드가 위치하는 애노드 챔버로 분할되는 전해 셀을 가지며, 캐소드 챔버는 라인과, 이 라인에 배치되는 펌프에 의해 성막 셀에 접속되고, 펌프는 캐소드 챔버에서 성막 셀로 액체를 펌핑할 수 있고/있거나, 성막 셀에서 캐소드 챔버로 액체를 펌핑할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C25B 15/087 (2021.01)
C25D 17/002 (2013.01)
C25D 17/02 (2013.01)
C25D 17/04 (2013.01)
C25D 17/10 (2013.01)
C25D 21/12 (2013.01)
C25D 21/18 (2013.01)
C25D 3/56 (2013.01)
C25D 5/18 (2022.05)

명 세 서

청구범위

청구항 1

애노드(2)가 위치하고, 캐소드식으로 접속되는 구성요소(1) 또는 반제품을 수용하기에 적합한 비분할형 성막 셀(3)을 갖고, 구성요소(1) 또는 반제품을 크롬층으로 코팅하기 위한 코팅 디바이스로서, 크롬(Ⅱ) 함유 전해액이 성막 셀 내에 위치하고, 전해 셀(7)이 내부에 배치된 멤브레인(10)에 의해, 캐소드(8)가 위치하는 캐소드 챔버와, 애노드(9)가 위치하는 애노드 챔버로 분할되며, 캐소드 챔버는 라인과, 이 라인에 배치되는 펌프(5)를 통해 성막 셀(3)에 접속되고, 펌프(5)는 캐소드 챔버에서 성막 셀(3)로 및/또는 성막 셀(3)에서 캐소드 챔버로 액체를 펌핑할 수 있는 것인 코팅 디바이스.

청구항 2

제1항에 있어서, 크롬(Ⅲ) 함유 액체가 캐소드 챔버에 존재하는 것인 코팅 디바이스.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 기준 전극(11)이 캐소드 챔버에 마련되거나, 전해질 브릿지를 통해 캐소드 챔버 내의 전해액에 접속되는 것인 코팅 디바이스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 캐소드 챔버는 추가의 복귀 라인(6)을 통해 성막 셀(3)에 접속되는 것인 코팅 디바이스.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 정류기 또는 펄스 전류 공급원 또는 펄스 역전류 공급원 형태의 전류 공급원(4)이 마련되는 것인 코팅 디바이스.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 디바이스를 사용하여 크롬층으로 구성요소(1) 또는 반제품을 코팅하는 코팅 방법으로서,

· 코팅 대상 구성요소(1) 또는 반제품이 성막 셀(3)에 존재하는 크롬(Ⅱ) 함유 전해액에 침지되고,

· 코팅 대상 구성요소(1) 또는 반제품이 캐소드식으로 접속되고, 애노드(2)가 애노드식으로 접속되며,

· 크롬 성막이 성막 셀(3)에서 액체로부터 캐소드식으로 접속된 구성요소(1) 또는 반제품에 대해 일어나며,

· 성막 셀(3) 내에 존재하는 액체가 라인을 통해 전해 셀(7)의 캐소드 챔버 내로 펌핑되거나, 캐소드 챔버 내에 존재하는 액체가 라인을 통해 성막 셀(3) 내로 펌핑되는 것인 코팅 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 캐소드 챔버에 위치하는 캐소드의 전위는 캐소드 챔버에 위치하는 기준 전극(11)의 도움으로 캐소드 챔버에서 설정되는 것인 코팅 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 크롬(Ⅲ) 이온은 캐소드(8)에서 크롬(Ⅱ) 이온으로 환원되고, 이렇게 소비된 크롬(Ⅱ) 이온이 보충되는 것인 코팅 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 코팅은 직류에 의해 실행되거나, 코팅은 펄스형 전류나, 간헐적 또

는 펄스형 역전류에 의해 실행되는 것인 코팅 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구성요소 또는 반제품을 크롬층으로 코팅하는 코팅 디바이스에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 구성요소를 크롬층으로 코팅하는 코팅 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 장식용 크롬층과 경질 크롬층이 크롬(VI) 함유 전해액으로부터 구성요소 상에 성막된다는 것이 현장으로부터 잘 알려져 있다. 이 프로세스에서 사용되는 크롬산은 독성과 발암성이 있기 때문에, EU 화학물질 규정(REACH)의 고위험 우려 물질(SVHC) 리스트에 포함되었다. 이러한 이유로, 크롬(VI) 함유 전해액을 크롬(Ⅲ) 함유 전해액으로 대체하려는 시도가 수년 동안 이루어져 왔다.

[0003] 여기에서 근본적인 문제는, 수성 전해액에서 크롬(Ⅲ) 이온과 6개의 물 분자 사이에 헥사아쿠아크롬(Ⅲ) 복합체 - 이 복합체는 크롬(Ⅲ)의 환원을 운동학적으로 억제하여, 크롬의 성막을 억제함 - 이라고 불리는 안정한 복합체가 형성된다는 것이다. 따라서, 포름산염, 옥살산염 또는 글리시딘산염과 같은 착화제가 통상 전해액에 첨가된다. 이러한 크롬 복합체가 형성되면, 크롬이 더 빨리 성막될 수 있다.

[0004] 크롬(Ⅲ) 이온이 환원되는 동안, 크롬(Ⅲ) 이온이 먼저 크롬(Ⅱ) 이온으로 환원되고, 이어서 크롬(Ⅱ) 이온이 금속 크롬으로 환원된다. 크롬(Ⅲ) 이온이 크롬(Ⅱ) 이온으로 환원됨에 따라, 크롬 양이온의 전하 및 이에 따른 크롬아쿠아 복합체의 안정성은 물론 대부분의 다른 크롬 복합체의 안정성도 감소한다. 이에 따라, 크롬 성막의 운동학적 억제는 특히 크롬(Ⅲ) 이온 내지 크롬(Ⅱ) 이온으로의 상류 환원에 의해 야기된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이러한 배경에서, 본 발명은, 크롬(VI) 화합물 함유 전해액을 사용할 필요 없이 또는 적어도 크롬(VI) 함유 용액의 사용을 줄이기 위해, 구성요소에 기술적 스케일로 크롬층을 마련하는 것을 가능하게 하는 디바이스 및 방법을 형성하는 목적을 기초로 하였다.

과제의 해결 수단

[0006] 이러한 목적은 청구항 1에 따른 디바이스와 청구항 5에 따른 방법에 의해 해결된다. 유리한 실시예는 독립 청구항과 아래 설명에서 설명된다.

[0007] 본 발명의 기본적인 사상은, 2개의 상이한 전기화학 셀에서 크롬(Ⅲ) 이온을 크롬(Ⅱ) 이온으로 환원하고, 크롬(Ⅱ) 이온을 금속 크롬으로 환원하는 것이며, 전기화학 셀들의 전해액들은 순환 시스템을 통해 상호 교환된다.

[0008] 본 발명에 따른 디바이스는 애노드가 위치하고, 캐소드식으로 접속된 구성요소를 수용하기에 적합한 비분할형 성막 셀을 갖는다. 단일 애노드 대신, 다수의 애노드 및 추가적으로 보다 소형의 보조 애노드가 셀에 배치될 수 있다. 이것은 특히 구성요소의 코팅의 양호한 균일성을 달성한다. 성막 셀은 침지 수조일 수 있다. 침지 수조의 사용으로 인해, 하나의 또는 다수의 부품이나 심지어는 더 많은 개수의 부품이 드럼 내 또는 랙에 침지될 수 있다. 그러나, 성막 셀은 또한, 재료가 하나 이상의 수직, 수평 또는 방사상으로 배열된 애노드를 지나 수조를 통과하는 연속적인 셀일 수 있다. 더욱이, 성막 셀은 또한, 특히 구성요소와 애노드 사이에서, 전해액의 양호한 혼합을 보장하기 위해 회로에 전해액을 펌핑하는 저장조 및 펌프와 조합될 수 있다. 성막 셀은 또한, 수조에 구성요소나 반제품 및/또는 애노드가 없는 상태에서 애노드와 구성요소 표면, 또는 반제품 표면 사이에 전해액이 공급되는 코팅 셀일 수 있다. 이 경우, 셀은 또한 전해액을 위한 펌프 및 저장조와 조합된다.

[0009] 본 발명은, 종래 코팅 셀이 개별 부품의 코팅뿐만 아니라 대량 생산 상품 및 반제품 코팅에도 사용될 수 있다는 장점을 제공한다. 대량 생산 상품의 코팅을 위해서는, 랙 및 배럴 프로세스의 사용이 바람직하다. 와이어, 스트립 및 튜브와 같은 반제품 코팅을 위해, 연속적인 라인을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명은 또한, 예컨대 컨테이너, 튜브 및 보어를 위한 내부 코팅 프로세스에 의해 실행될 수 있다. 여기에서, 전해액은 컨테이너나 튜브 내로 충전되고 애노드가 도입된다.

[0010] 성막 셀은 비분할형 셀이다. 비분할형 성막 셀은 액체가 위치하는 공간인 것으로 이해되고, 이에 의해 상기 공간은 멤브레인에 의해 서브 셀 - 이 서브 셀은 멤브레인을 통해서만 서로 접속됨 - 로 분할되지 않는다.

[0011] 성막 셀은 크롬(Ⅱ)-함유 물질이 용해되는 액체를 포함한다. 사용되는 크롬염에 따라, 액체는 용해된 크롬(Ⅱ) 이온 외에, 염화물, 황산염, 황산수소, 불화물, 포름산염, 옥살산염, 메탄술폰산염, 글리시네이트, 구연산염 또는 아세트산염과 같은 음이온을 더 포함할 수 있다. 또한, 액체는 물, 에틸렌 글리콜, 아세트산, 디메틸 술폭시드, 포름아미드, 디메틸 포름아미드 또는 에틸렌 카보네이트와 같은 적어도 하나의 용매를 포함할 수 있다. 어느 정도, 특히 바람직하게는 성막 공정 동안, 크롬(Ⅱ) 이온이 성막 셀의 애노드에서 산화될 때에 크롬(Ⅲ) 이온이 액체에도 존재할 수 있다. 더욱이, 액체는 산 완충제 및/또는 황산나트륨, 염화나트륨, 메탄술폰산나트륨, 황산칼륨, 염화칼륨, 황산칼륨, 황산알루미늄 및 붕산과 같은 하나 이상의 전도성 염 또는 암모니아, 글리신, 티오황산염, 디에탄올아민, 티오유레아 요소 및 폴리에틸렌 글리콜과 같은 첨가제를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명에 따르면, 상기 디바이스는 추가로 전해 셀을 구비한다. 전해 셀은 전해 셀에 배치된 멤브레인에 의해 캐소드가 위치하는 캐소드 챔버와, 애노드가 위치하는 애노드 챔버로 분할된다.

[0013] 전해 셀은 수조로서 구성될 수 있다. 바람직한 구성에서, 캐소드 및 애노드는, 서로로부터의 거리가 모든 부위에서 동일하고 멤브레인이 대략 중심에 배치되도록 기하학적으로 구성되고 정렬된다. 특히 바람직한 구성에서, 캐소드, 멤브레인 및 애노드는 서로 면평행하게 형성되고, 캐소드와 멤브레인 및 애노드와 멤브레인 사이에서 2 ㎜ 내지 5 ㎝ 범위의 짧은 거리가 선택된다. 짧은 거리가 선택되면, 캐소드 챔버와 애노드 챔버 모두를 관류 셀로서 구성하는 것이 유리하다. 이 경우, 애노드 챔버 내의 전해액은 또한 펌프에 의해 순환될 수 있다. 전해질 회로에는 전해질 저장조도 또한 마련될 수 있다. 다수의 셀이 조합되어 별도의 유입구와 유출구를 지닌 셀 스택도 또한 형성할 수 있다.

[0014] 애노드 챔버로부터 캐소드 챔버를 분리하는 멤브레인은 바람직하게는 음이온 교환체이다. 그러나, 양이온 교환체나 다이어프램에 의한 작동도 또한 고려 가능하다. 예컨대, 폴리에테르에테르케톤, 폴리술폰, 폴리페닐렌 에테르, 폴리벤즈이미다졸, 플루오로폴리머 또는 폴리스티렌 코폴리머에 기초한 폴리머 백본을 지닌 음이온 교환 멤브레인이 사용될 수 있다. 트리메틸암모늄, 피리디늄, 술포늄, 포스포늄, 구아니디늄, 이미다졸륨 또는 피페리디늄은 양이온성 작용기로서 폴리머 백본에 결합될 수 있다.

[0015] 캐소드 챔버에 위치하는 캐소드는 바람직하게는 캐소드 물 분해를 위한 높은 과전압을 특징으로 하는 전기 전도성 재료로 형성된다. 구리, 납, 주석, 티타늄, 납-안티몬 합금 또는 탄소로 만들어진 캐소드가 특히 적합하다. 금속 발포체 또는 탄소 타일과 같은 고상의 다공성 전극이 사용될 수 있다. 예컨대 구리 또는 탄소 플리스로 이루어진 코팅도 고려 가능하다. 예컨대, 비스무트, 인듐, 납, 비스무트-납, 은-납, 금-납 또는 구리-납이 적합하다.

[0016] 애노드 챔버 내에 위치하는 애노드는 바람직하게는 이리듐 혼합 산화물로 코팅된 티타늄 애노드이다. 그러나, 백금화된 티타늄, 납, 납-안티몬, 탄소 또는 스테인리스강과 같은 다른 전극 재료도 또한 사용될 수 있다. 애노드 챔버에 도입되는 액체는 바람직하게는 캐소드 챔버의 액체와 동일한 용매와, 음이온이 캐소드 챔버의 전해액에 존재하는 음이온과 동일한 산을 포함한다.

[0017] 본 발명에 따르면, 캐소드 챔버는 라인과 이 라인에 배치된 펌프를 통해 성막 셀에 접속되고, 이 경우에 펌프는 캐소드 챔버에서 성막 셀로 및/또는 성막 셀에서 캐소드 챔버로 액체를 펌핑할 수 있다. 본 발명에 따르면, 라인을 통한 흐름 방향이 변경되는, 본 발명에 따른 디바이스에 의해 실행될 수 있는 방법이 고려 가능하다. 본 발명에 따른 방법은

[0018] 제1 작동 상태에서는, 액체가 펌프에 의해 라인을 통해 캐소드 챔버에서 성막 셀로 이송되고,

[0019] 제2 작동 상태에서는, 액체가 펌프에 의해 라인을 통해 성막 셀에서 캐소드 챔버로 이송되도록 하는 방식으로 실행될 수 있다.

[0020] 상기 방법은 2개 작동 상태의 시퀀스로 구성될 수 있다. 그러나, 라인을 통해 액체가 이송되지 않는 다른 작동 상태도 또한 마련될 수 있다.

[0021] 다른 실시예에서, 내부에 펌프가 배치되는 라인만이 액체를 일방향으로 이송하는 데 사용된다. 액체가 펌프에 의해 라인을 통해 캐소드 챔버에서 성막 셀로 이송되는 실시예도 고려 가능하다. 상기한 실시예에서, 캐소드 챔버는 추가의 복귀 라인을 통해 성막 셀에 연결될 수 있고, 이때 상기 복귀 라인을 통해 액체가 성막 셀에서 캐소드 챔버로 흐른다. 액체가 펌프에 의해 라인을 통해 성막 셀에서 캐소드 챔버로 이송되는 실시예도 고려 가능

하다. 상기한 실시예에서, 성막 셀은 추가의 복귀 라인을 통해 캐소드 챔버에 연결될 수 있고, 이때 상기 복귀 라인을 통해 액체가 캐소드 챔버에서 성막 셀로 흐른다.

[0022] 라인과 펌프를 통해 저장조에 연결되는 성막 셀을 위해, 멤브레인 셀의 캐소드 챔버와 저장조 사이에서 전술한 전해액의 교환도 또한 일어날 수 있다.

[0023] 라인은 또한 채널일 수 있다.

[0024] 본 발명은 고농도의 크롬(Ⅱ) 이온이 비분할형 성막 셀에서 유지될 수 있게 한다. 이러한 방식으로, 운동학적으로 강력히 억제되는 크롬 성막이 가속될 수 있고, 성막 셀에서의 크롬 성막을 위한 전류 요건(킬로그램 단위의 성막된 크롬 질량당 암페어-시간 단위의 전하량)이 감소된다. 분할형 성막 셀이 생략될 수 있기 때문에, 복잡한 형상의 부분들도 또한, 특히 추가적인 보조 애노드들의 사용으로, 크롬(Ⅱ)를 함유하는 전해액에서 코팅될 수 있다. 또한, 크롬 함유 전해액은 비분할형 성막 셀에서도 또한 사용될 수 있는데, 그 이유는 크롬(Ⅱ) 이온의 보다 낮은 산화 전위로 인해 단지 크롬(Ⅱ) 이온이 성막 셀의 애노드에서 크롬(Ⅲ) 이온으로 산화되어, 염화물이 독성 염소로 산화되는 것을 방지하기 때문이다. 이러한 이유로, 크롬(Ⅲ) 이온이 크롬(Ⅵ)로 산화되는 것도 또한 방지된다. 성막 셀에서 높은 펄스 전류 밀도로 크롬(Ⅱ) 함유 전해액으로부터 크롬을 펄스 전류 성막하는 것이 가능해지는 것도 또한 특별한 장점이다. 이 방법은 이전에 독성 크롬(Ⅵ) 함유 전해액으로부터만 생성될 수 있는 미세 균열 형성 크롬층을 성막하는 데에도 사용될 수 있는 것으로 고려 가능하다.

[0025] 바람직한 실시예에서, 크롬(Ⅲ) 함유 액체가 캐소드 챔버에 존재한다. 크롬(Ⅲ) 함유 액체는 크롬(Ⅲ) 이온을 함유한다. 캐소드 챔버 내의 액체는, 특히 액체들이 지속적으로 교환되는 경우, 성막 셀 내의 액체와 동일한 성분들을 함유할 수 있다. 크롬(Ⅱ) 이온의 농도는 음극액(catholyte)에서 약간 더 높을 수 있다. 또한, 음극액에서의 pH(산 농도)와 성막 셀에서의 pH(산 농도)는 상이할 수 있다.

[0026] 바람직한 실시예에서, 기준 전극이 캐소드 챔버에 마련된다. 이러한 기준 전극은 캐소드 챔버 외측에도 또한 위치할 수 있다. 이 경우, 기준 전극의 전해액은 모세관, 소위 Haber-Luggin 모세관을 통해 캐소드 챔버에 있는 전해액에 결합될 수 있다. 캐소드 챔버 내의 모세관의 개구는 바람직하게는 캐소드 표면의 바로 근처에 위치 설정된다. 적합한 기준 전극들은 은-염화은 전극, 칼로멜 전극, 황산납 전극 또는 황산수은 전극을 포함한다.

[0027] 바람직한 실시예에서, 디바이스는 코팅 대상 구성요소에 전기 접속될 수 있고 구성요소에 전위를 인가할 수 있는 커넥터를 갖는다. 커넥터는, 예컨대 단자일 수 있다. 성막 프로세스에 따라, 전기 접촉은 또한 구성요소를 위한 리셉터클을 갖는 랙(랙 프로세스)을 통해, 드럼 내의 방전 전극을 통해(드럼 프로세스), 연속 프로세스에서의 전류 롤러를 통해, 슬라이딩 접촉 또는 기타 접촉 형성 방전 전극들을 통해 이루어질 수 있다.

[0028] 바람직한 실시예에서, 디바이스는 제1 극 및 제2 극을 갖는 (제1) 전류 또는 전압 공급원을 포함한다. 바람직한 실시예에서, 성막 셀의 애노드는 제1 전압 공급원의 제1 극에 전기 접속된다. 바람직한 실시예에서는, 코팅 대상 구성요소에 접속 가능하고, 상기 구성요소에 전위를 인가하는 데 사용되며, 제1 전압 공급원의 제2 극에 전기 접속되는 커넥터가 마련된다.

[0029] 바람직한 실시예에서, 디바이스는 제1 극 및 제2 극을 갖는 (제2) 전류 또는 전압 공급원을 포함한다. 바람직한 실시예에서, 애노드 챔버의 애노드는 제2 전압 공급원의 제1 극에 전기 접속된다. 바람직한 실시예에서, 캐소드 챔버의 캐소드는 제2 전압 공급원의 제2 극에 전기 접속된다.

[0030] 크롬층으로 구성요소를 코팅하는, 본 발명에 따른 방법에서는,

[0031] · 코팅 대상 구성요소가 본 발명에 따른 디바이스의 전해 셀에 존재하는 크롬(Ⅱ) 함유액에 침지되고,

[0032] · 코팅 대상 구성요소가 캐소드식으로 접속되고, 애노드가 애노드식으로 접속되며,

[0033] · 크롬 성막이 성막 셀에서 액체로부터 캐소드식으로 접속된 구성요소에 대해 일어나며,

[0034] · 성막 셀 내의 액체가 라인을 통해 캐소드 챔버 내로 펌핑되거나, 캐소드 챔버 내의 액체가 라인을 통해 성막 셀 내로 펌핑된다.

[0035] 성막 셀의 애노드에서, 크롬(Ⅱ) 양이온이 크롬(Ⅲ) 양이온으로 산화될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 크롬(Ⅱ) 양이온이 고갈되고 크롬(Ⅲ) 양이온으로 농축된 성막 셀 내의 전해액이, 캐소드 챔버 내로 펌핑될 수 있다. 일정한 액체 흐름 및 전해액의 간헐적 공급 또는 배출 모두가 적용 가능하다. 바람직한 실시예에서는, 액체 흐름 또는 교환되는 액체의 양은 성막 셀 내의 크롬(Ⅱ) 이온의 농도가, 전해 셀의 캐소드 챔버에서보다 약간만 낮도록, 치수가 정해질 수 있다.

[0036] 전해 셀 내의 크롬(III) 양이온의 감소를 위해, 캐소드의 캐소드 전위가 기준 전극에 대해 측정되고 조정될 수 있다. 캐소드 전위는 셀 전압 또는 전류를 제어하는 것에 의해 조정될 수 있다. 따라서, 캐소드 전위는 크롬(Ⅲ) 이온을 크롬(Ⅱ) 이온으로 환원시키기에 충분할 정도로 작게 그리고 전해 셀의 캐소드 상에 크롬 성막을 방지하기에 충분할 정도로 크게 설정될 수 있다.

[0037] 시작 재료로서 사용되는 크롬염에 따라, 양이온 교환 멤브레인 또는 음이온 교환 멤브레인을 사용하는 것이 적절할 수 있다. 이는, 전해질 순환 시스템에서 전해질 농도 및 pH를 일정하게 유지하거나, 애노드에서 독성 물질에 대한 산화를 방지하는 것을 더 용이하게 한다. 크롬(Ⅲ) 이온 및 크롬(Ⅱ) 이온은 통상 복합 크롬 양이온으로서 용액에 존재한다. 크롬 양이온에 결합되는 음이온의 개수 및 전하 개수에 따라, 복합체의 전하는 양성, 중성 또는 음성이다. 크롬(Ⅱ) 및 크롬(Ⅲ) 복합체가 완전히 또는 주로 양전하로 하전된 경우, 애노드 챔버 내로의 크롬 이온의 전달을 방지하거나 최소화하기 위해 음이온 교환 멤브레인이 사용될 수 있다. 크롬 복합체가 주로 음전하 이온으로서 존재하는 경우, 양이온 교환 멤브레인도 또한 사용될 수 있다. 염화물 함유 시작 염이 사용되지 않는 경우, 멤브레인 전해 셀 대신에 다이어프램 전해 셀이 또한 사용될 수 있다. 음이온 및 양이온 교환 멤브레인에 의해 3개의 챔버로 분할되는 멤브레인 전해 셀을 사용하는 것도 또한 가능하다. 캐소드 챔버에 있는 전해액의 음이온이, 독성 물질로 산화될 수 있는, 애노드 챔버 내의 애노드에 도달하는 것이 허용되지 않는 경우에는, 캐소드 챔버, 애노드 챔버 및 전극이 없는 중앙 챔버를 갖는 3개 챔버 셀이 적합하다. 예컨대, 캐소드 챔버에 있는 전해액의 염화물은 애노드 챔버 내의 애노드에 도달하면, 독성 염소 가스로 산화된다. 이는, 중앙 챔버가 음이온 교환 멤브레인에 의해 캐소드 챔버로부터 분리되고, 중앙 챔버가 양이온 교환 멤브레인에 의해는 애노드 챔버로부터 분리되는 3개 챔버 셀에 의해 회피될 수 있다. 이러한 방식으로, 염화물은 음이온 교환 멤브레인을 통해 중앙 챔버 내로 통과할 수 있지만, 양이온 교환 멤브레인의 사용에 의해 애노드 챔버로의 이송이 거의 완전히 방지된다.

[0038] 본 발명은 아연-크롬 또는 크롬-철 전극 성막과 같은 크롬 함유 합금의 전극 성막에도 또한 적용될 수 있다. 또한, 본 발명은 철을 전기 도금하거나 철 함유 합금을 도금하는 데 사용될 수 있다. 상기 방법은 또한 염 용액으로부터 이러한 금속의 갈바닉 크롬 및 철 추출 또는 회수를 위해 사용될 수 있다. 이러한 목적으로, 전해액은 용매 내에 적절한 금속염을 포함해야만 한다:

[0039] · 아연-크롬 성막의 경우: 아연을 함유하는 적어도 하나의 추가적인 염이 요구된다.

[0040] · 크롬-철 성막의 경우: 추가로, 적어도 하나의 제일철염(ferrous salt).

[0041] · 철 성막의 경우: 적어도 하나의 제일철염이 크롬 함유 물질 대신 사용되어야 한다.

[0042] · 철 합금: 크롬 함유 물질 대신에, 적어도 하나의 제일철염 및 합금 파트너의 염이 사용되어야만 한다.

[0043] 본 발명은, 본 발명의 예시적인 실시예를 보다 상세하게 단지 예시하는 도면을 참조하여 이하에 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명에 따른 디바이스의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 크롬 도금 대상 구성요소(1)가 성막 셀(3)의 전류 공급원(4)과 애노드(2)에 의해 크롬(Ⅱ) 이온을 함유하는 전해액에 캐소드식으로 접속되어, 크롬 성막이 일어난다. 거의 독점적으로 복합 크롬 양이온으로서 존재하는 크롬(Ⅱ) 및 크롬(Ⅲ) 이온은 예시적인 실시예에서, 단지 Cr^{2+} 및 Cr^{3+} 이온(양이온)으로만, 단순화된 형태로 각각 도시된다. 성막 셀 내의 그리고 전해 셀의 캐소드 챔버 및 애노드 챔버 내의 전해질 용액의 음이온도 또한 포함되지 않았다.

[0046] 크롬 도금 대상 구성요소(1) 상에서는, 바람직하게, 크롬(Ⅱ) 이온을 금속 크롬(반응식 1)으로, 그리고 2차적 반응(반응식 2)으로서, 수소의 방출에 따른 물 감소가 일어난다.

[0047] 1) $Cr^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cr(0)$
2) $H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,H_2 + OH^-$

[0048] 성막 셀(3)의 애노드(2)에서, 주로 크롬(Ⅱ) 이온 - 이 이온은 쉽게 산화됨 - 은 크롬(Ⅲ) 이온으로 산화된다

(반응식 3).

[0049] 3) $2\ Cr^{2+} \rightleftharpoons 2\ e^{-} + 2\ Cr^{3+}$

[0050] 크롬염은 크롬(Ⅱ) 또는 크롬(Ⅱ)염으로서 전해 셀(7)의 전해질 용액에 첨가되며, 크롬(Ⅲ) 양이온은 다음 반응식 4에 따라 분할된 전해 셀(7)의 캐소드(8)에서 크롬(Ⅱ) 양이온으로 환원된다.

[0051] 4) $2\ Cr^{3+} + 2\ e^{-} \rightleftharpoons 2\ Cr^{2+}$

[0052] 전해 셀(7)의 캐소드 챔버로부터의 전해액은 펌프(5)에 의해 라인을 통해 성막 셀(3)로 전달되며, 그리고 그로부터 복귀 라인(6)을 통해 전해 셀(7)의 캐소드 챔버로 복귀된다. 반응 1) 및 반응 3)에 요구되는 크롬(Ⅱ) 양이온의 농도는 전해액의 연속적 또는 반복적인 재순환에 의해 성막 셀(3)에서 유지될 수 있다. 크롬이 캐소드(8)에 성막되지 않는 것을 보장하기 위해, 전압 공급원(12)의 전압(U_Z)은, 캐소드(8)와 기준 전극(11) 사이의 전압 차이(U_B)가 크롬(Ⅲ)을 크롬(11)으로 환원시키지만 금속 크롬은 환원시키지 않는 목표 전압에 대응하도록 제어되어야 한다. 그러한 전압 제어의 실현 가능성은, 반응식 1)에서의 반응의 표준 전위가 -0.913 V이고, 반응식 3)에서의 반응의 표준 전위가 단지 -0.41 V라는 사실에 기인한다.

[0053] 전해 셀(7) 내의 멤브레인(10)은 양이온 또는 음이온 교환 멤브레인일 수 있거나, 단순 다이어프램이 사용된다. 크롬염의 선택에 따라, 양이온 또는 음이온 교환 멤브레인을 사용하는 것이 적절할 수 있다. 예컨대, 크롬(Ⅲ) 황산염이 시작 재료로서 사용되는 경우, 크롬(Ⅲ) 황산염으로 공급되는 황산염 음이온이 음이온 교환 멤브레인에 의해 전해질 회로로부터 제거되기 때문에, 애노드 챔버로 이송되기 때문에 음이온 교환 멤브레인을 사용하는 것이 타당하다. 이러한 방식으로, 크롬 황산염의 일정한 보충에도 불구하고 전해질 농도가 일정하게 유지될 수 있다. 이와 동시에, 크롬 양이온은 음이온 교환 멤브레인에 의해 거의 완전히 유지되며, 애노드(9)에서의 크롬 양이온의 독성 크롬(Ⅵ)으로의 산화가 방지된다. 전해 셀(7)의 애노드 챔버 내의 애노드(9)에서, 물은, 산소의 방출 및 다음 반응식 5)에 따른 산 농도의 증가에 의해 산화될 수 있다:

[0054] 5) $H_2O \rightleftharpoons ½\ O_2 + 2\ H^{+} + 2\ e^{-}$

[0055] 크롬 황산염이 방법을 위한 크롬염으로서 사용되는 경우, 애노드 챔버 내에 황산을 도입하는 것이 편리하다. 이어서, 애노드 챔버 내에서 생성되는 황산은, 크롬 함유 전해질 용액의 pH를 조절하기 위해 사용될 수 있다. 크롬염뿐만 아니라, 포름산염, 글리시네이트 또는 옥살산염 및 다른 첨가제와 같은 복합제들이 코팅 전해질에 첨가될 수 있다.

[0056] 크롬층의 펄스 전류 성막도 또한 코팅 셀에서 가능하다. 이를 위해, 단순히 펄스 전류 공급원 또는 펄스 역전류 공급원이 직류 공급원(4) 대신에 사용되어야 한다. 간헐적 또는 펄스 전류 역전에 의한 크롬 성막도 또한 이 디바이스에 의해 실행될 수 있다.

도면

도면1

