(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0097058
(43) 공개일자 2012년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0016373
(22) 출원일자 2011년02월24일
심사청구일자 2011년02월24일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이주열
경상남도 김해시 장유면 장유로288번길 15, 더샵 아파트 104동 1102호
김만
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 기계연구원 재료연구소 아파트 406호 (가음동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김기문

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 철 모재 상에 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액에 있어서, 상기 3가크롬도금액은, 3가크롬화합물 0.4 ~ 0.6M과, 상기 3가크롬화합물이 수용액 중에서 고분자화 반응이 억제되도록 하는 착화제 0.8 ~ 1.2M과, 3가크롬이온의 전기전도도를 높이기 위한 전도보조제 0.8 ~ 1.2M과, 수용액의 수소이온지수를 안정화하는 완충제 0.8 ~ 1.2M과, 3가크롬이온이 2가로 산화되는 것을 억제하는 감극제 8 ~ 12g/l과, Fe 이온과 Co 이온을 포함하여 광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 및 채도를 조절하는 무기색상발현제 20 ~ 70g/l와, 상기 무기색상발현제에 포함된 금속이온을 산화시키는 산화제와, 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정제(KOH)를 포함하여 구성되며, 1A/dm^2 내지 30A/dm^2의 전류밀도 범위 내에서 무광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능한 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1

Bath composition		Electrolysis conditions	
Chemical	Solutions	Temp.	30~56°C
$Cr_2(SO_4)_3$	0.4~0.6M	pH	2~4
HCOOH	0.8~1.2M	Current	0.15~15
NH_4Cl	0.8~1.2M	Cathode	Brass
KOH	0.8~1.2M	Anode	Graphite
H_3BO_3	30~80g/L	Agitation	No
NH_4Br	8~12g/L	Cell	Hull cell (250ml)
ammonium persulfate	5~15g/L		
도금활성첨가제	20~70g/L	Time	5min

(72) 발명자

이상열

경상남도 김해시 장유면 덕정로 108, 부영e그린타운 101동 1205호

강대근

부산광역시 해운대구 좌동순환로217번길 7, 106동 601호 (좌동, 동신아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010-02001-0068-0
부처명	환경부
연구사업명	차세대핵심환경기술개발사업
연구과제명	6가크롬 대체 환경친화형 3가크롬 도금액 개발(3/3)
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

철 모재 상에 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액에 있어서,

상기 3가크롬도금액은,

3가크롬화합물 0.4 ~ 0.6M과,

상기 3가크롬화합물이 수용액 중에서 고분자화 반응이 억제되도록 하는 착화제 0.8 ~ 1.2M과,

3가크롬이온의 전기전도도를 높이기 위한 전도보조제 0.8 ~ 1.2M과,

수용액의 수소이온지수를 안정화하는 완충제 0.8 ~ 1.2M과,

3가크롬이온이 2가로 산화되는 것을 억제하는 감극제 8 ~ 12g/l과,

Fe 이온과 Co 이온을 포함하여 광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 및 채도를 조절하는 무기색상발현제 20 ~ 70g/l와,

상기 무기색상발현제에 포함된 금속이온을 산화시키는 산화제와,

수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정제(KOH)를 포함하여 구성되며,

1A/dm^2 내지 30A/dm^2의 전류밀도 범위 내에서 무광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능한 것을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 무기색상발현제는,

상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위한 명도조절제 10 ~ 35g/l와,

상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위한 채도조절제 10 ~ 35g/l를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 3가크롬화합물은 황산크롬염($Cr_2(SO_4)_3$) 또는 염화크롬염($CrCl_3$)임을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 산화제는 ammonium persulfate가 적용됨을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 착화제는 옥살산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 옥살산 암모늄염, 포름산 암모늄염, 알칼리 금속염 중 하나 이상을 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 전도보조제는 KCl, NH_4Cl, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ 중 하나 이상을 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 감극제는 NH_4Br, NaBr, NaF 중 어느 하나임을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도

금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 상기 완충제는 H_3BO_3가 적용됨을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 9

제 4 항에 있어서, 상기 3가크롬화합물과 착화제의 몰농도 비율은 1:0.5 ~ 1:1.5인 것을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 무기색상발현제는,

$FeCl_2$, $FeSO_4$, FeS 중 어느 하나인 철이온염이 채택되는 명도조절제와,

CoCl2, Co(CN)2, Co(NO3)2, CoSO4 중 어느 하나인 코발트이온염을 포함하는 채도조절제를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 이용한 3가크롬도금액.

청구항 11

용기에 증류수를 넣어 70℃로 가열하는 증류수가열단계와,

가열된 증류수에 착화제 0.8 ~ 1.2M을 첨가하는 착화제첨가단계와,

완충제 0.8 ~ 1.2M 첨가하여 용해하는 완충제용해단계와,

0.8 ~ 1.2M의 전도보조제를 첨가하여 용해하는 전도보조제용해단계와,

0.4 ~ 0.6M의 3가크롬화합물을 첨가하여 교반하는 3가크롬교반단계와,

금속이온을 산화하기 위한 산화제를 5 ~ 15g/l 첨가하는 산화제첨가단계와,

Fe 이온과 Co 이온을 포함하는 무기색상발현제 20 ~ 70g/l를 첨가하는 무기색상발현제첨가단계와,

수소이온지수조정제(KOH)를 첨가하여 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정단계와,

상기 구성이 혼합된 혼합용액을 12시간 이상 반응시켜 착화하는 착화단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 무기색상발현제첨가단계에서,

상기 산화제는 ammonium persulfate가 적용됨을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액의 제조방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 상기 무기색상발현제첨가단계에서,

상기 무기색상발현제는,

상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위해 Fe 이온을 포함하는 명도조절제 10 ~ 35g/l와,

상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위해 Co 이온을 포함하는 채도조절제 10 ~ 35g/l를 포함하는 것을 특징으로 하는 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3가크롬도금액 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Fe 이온과 Co 이온을 포함하는 무기색상발현제를 첨가하여 무광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능하도록 한 3가크롬도금액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 크롬도금은 각종 도금공정 중에서 가장 일반적이며 공정상 최종 처리에 해당되는 도금공정으로서, 통상 아름다운 광택의 금속 표면을 얻고자 하는 장식도금과 내마모성의 증대를 목적으로 하는 경질도금으로 분류될 수 있다.

[0003] 장식도금의 경우 도금 두께는 2/10,000 ~ 1/1,000mm 로서, 식기, 기타 일회용품에서 황동의 표면 도금에 주로 이용되며, 경질도금은 마모 수명의 요구에 따라 달라지지만 5/1,000 내지 수 분의 1mm 정도로 카메라 렌즈의 나사고정부분, 정밀기계의 끼워맞춤 부분, 주형의 내면, 인쇄용 판면 등에 마모 방지 등을 위해 이용된다.

[0004] 통상 크롬도금은 6가크롬인 크롬산(CrO_3)에 황산(H_2SO_4)을 혼합한 용액을 사용하여 전기도금을 하는데, 양극에는 크롬 금속을 사용하지 않고 납과 같이 황산에 침식되지 않는 것을 사용하고 용액 중의 크롬 감소분은 크롬산으로 보충하여 전착(電着)을 계속한다.

[0005] 또한, 크롬도금에 사용하는 도금액 속의 크롬산 농도에는 고농도와 저농도가 있으며, 액의 온도, 전류의 밀도, 즉 도금 조건에 따라 다양한 형태의 도금을 얻을 수 있다. 이와 같이 6가 크롬 도금은 반사도, 색상, 부식, 내식성이 뛰어날 뿐만 아니라 전류 효율이 높다는 장점이 있다.

[0006] 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 6가크롬도금은 공정 중에 인체에 치명적인 크롬산 증기를 발생하고 6가크롬이온이 지하수나 강으로 유입될 경우 치명적인 환경오염을 유발하기 때문에 반드시 3가로 환원시켜 처리해야 하는 난제를 안고 있다.

[0007] 즉 6가크롬은 국제암탐색청(International Agency of Research on the Cancer, LARC)으로부터 암발생 물질로 분류되어 있으며, 향후 6가크롬의 사용금지와 함께 이의 대체 기술이 요구되어 최근에는 전 세계적으로 대체 물질 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0008] 6가 크롬도금을 대체할 수 있는 다양한 시도 중에는 이온질화(ion-nitriding), 용사도금(plasma spraying), 이온도금(ion plating)등이 있으나, 6가크롬도금에 비하여 5~10배의 비용이 추가되는 문제와 대형 제품에는 적용이 어려운 문제점이 있다.

[0009] 이에 따라 3가 크롬을 이용한 크롬도금이 가장 효과적이고 효율적인 것으로 인정받고 있다.

[0010] 그러나, 3가크롬도금액에 포함되는 3가크롬이온은 수용액중에 매우 복잡한 배위 화학적 구조를 가지며, 낮은 반응성으로 인하여 크롬도금층 형성이 어려운 문제점이 있다.

[0011] 이에 따라, 다양한 첨가제를 첨가하여 고광택, 고강도를 가지는 3가크롬도금층의 형성이 가능하도록 한 3가크롬도금액이 개발되고 있다.

[0012] 예컨대, 대한민국 등록특허 제0572486호에는 도금활성첨가제에 미량의 금속 성분을 선택적으로 포함시켜 밀착성이 향상되도록 한 "3가 크롬도금액 조성물과 그 제조방법"이 개시되어 있다.

[0013] 그러나, 상기 발명은 20~40A/dm^2의 좁은 전류밀도 범위 내에서 3가 크롬 도금층의 형성이 가능하므로 도금 효율이 저하되는 문제점이 있다.

[0014] 또한, 논문 "Renewable Energy 30(2005) 2163"에는 코발트 또는 철을 첨가제로 사용할 수 있는 것으로 기재되어 있으나, 실시예에서는 도금의 불균일을 해소하기 위하여 코발트만을 사용하였다.

[0015] 한편, 종래의 흑색 크롬 도금액의 경우 phosphate 또는 hypophosphite 등 인(P) 성분을 포함하고 있고, 산성도(acidity)는 강산성인 0.5 ~ 1 사이로 매우 협소하며, 20~40A/dm^2 또는 60~80A/dm^2의 좁은 전류밀도 범위 내에서만 흑색 도금이 가능한 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 저-중전류밀도 범위에서 도금액 반응성을 높여 넓은 영역(Coverage)의 고밀착성 무광택 도금이 가능하도록 함으로써 경제성이 향상되도록 한 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액 및 이의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은, 인(P) 성분을 포함하지 않으며, Fe 이온과 Co 이온을 포함하는 무기색상발현제를 첨가하여 무광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능하도록 함으로써 태양열 흡수체의 표면코팅 재료로 적용 가능한 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액 및 이의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은 철 모재 상에 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액에 있어서, 상기 3가크롬도금액은, 3가크롬화합물 0.4 ~ 0.6M과, 상기 3가크롬화합물이 수용액 중에서 고분자화 반응이 억제되도록 하는 착화제 0.8 ~ 1.2M과, 3가크롬이온의 전기전도도를 높이기 위한 전도보조제 0.8 ~ 1.2M과, 수용액의 수소이온지수를 안정화하는 완충제 0.8 ~ 1.2M과, 3가크롬이온이 2가로 산화되는 것을 억제하는 감극제 8 ~ 12g/l과, Fe 이온과 Co 이온을 포함하여 광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 및 채도를 조절하는 무기색상발현제 20 ~ 70g/l와, 상기 무기색상발현제에 포함된 금속이온을 산화시키는 산화제와, 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정제(KOH)를 포함하여 구성되며, 1A/dm^2 내지 30A/dm^2의 전류밀도 범위 내에서 무광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능한 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 무기색상발현제는, 상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위한 명도조절제 10 ~ 35g/l와, 상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위한 채도조절제 10 ~ 35g/l를 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0020] 상기 3가크롬화합물은 황산크롬염($Cr_2(SO_4)_3$) 또는 염화크롬염($CrCl_3$)임을 특징으로 한다.

[0021] 상기 산화제는 ammonium persulfate가 적용됨을 특징으로 한다.

[0022] 상기 착화제는 옥살산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 옥살산 암모늄염, 포름산 암모늄염, 알칼리 금속염 중 하나 이상을 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0023] 상기 전도보조제는 KCl, NH_4Cl, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ 중 하나 이상을 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0024] 상기 감극제는 NH_4Br, NaBr, NaF 중 어느 하나임을 특징으로 한다.

[0025] 상기 완충제는 H_3BO_3가 적용됨을 특징으로 한다.

[0026] 상기 3가크롬화합물과 착화제의 몰농도 비율은 1:0.5 ~ 1:1.5인 것을 특징으로 한다.

[0027] 상기 무기색상발현제는, $FeCl_2$, $FeSO_4$, FeS 중 어느 하나인 철이온염이 채택되는 명도조절제와, CoCl2, Co(CN)2, Co(NO3)2, CoSO4 중 어느 하나인 코발트이온염을 포함하는 채도조절제를 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명에 의한 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액의 제조방법은, 용기에 증류수를 넣어 70℃로 가열하는 증류수가열단계와, 가열된 증류수에 착화제 0.8 ~ 1.2M을 첨가하는 착화제첨가단계와, 완충제 0.8 ~ 1.2M 첨가하여 용해하는 완충제용해단계와, 0.8 ~ 1.2M의 전도보조제를 첨가하여 용해하는 전도보조제용해단계와, 0.4 ~ 0.6M의 3가크롬화합물을 첨가하여 교반하는 3가크롬교반단계와, 금속이온을 산화하기 위한 산화제를 5 ~ 15g/l 첨가하는 산화제첨가단계와, Fe 이온과 Co 이온을 포함하는 무기색상발현제 20 ~ 70g/l를 첨가하는 무기색상발현제첨가단계와, 수소이온지수조정제(KOH)를 첨가하여 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정단계와, 상기 구성이 혼합된 혼합용액을 12시간 이상 반응시켜 착화하는 착화단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 무기색상발현제첨가단계에서, 상기 산화제는 ammonium persulfate가 적용됨을 특징으로 한다.

[0030] 상기 무기색상발현제첨가단계에서, 상기 무기색상발현제는, 상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위해 Fe 이온을 포함하는 명도조절제 10 ~ 35g/l와, 상기 무광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위해 Co 이온을 포함하는 채도조절제 10 ~ 35g/l를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0031] 위에서 상세히 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 무광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액에서는, 무

기색상발현제로서 Fe 이온과 Co 이온이 포함되며, 저-중전류밀도 범위에서 도금액 반응성을 높여 넓은 무광택 영역(Coverage)의 도금이 가능하다.

[0032] 따라서, 경제성이 향상되며 bath 수명 안정화로 부가가치가 향상되는 이점이 있다.

[0033] 또한, 도금층 형성이 보다 용이하며, 두께가 고르면서도 밀착성이 높은 도금층의 형성이 가능한 이점이 있다.

[0034] 뿐만 아니라, 도금층의 형성 속도가 빨라지므로 생산성이 향상되는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액의 조성 및 전해도금 조건을 보인 표.

도 2 는 본 발명에 의한 3가크롬도금액의 제조방법을 나타낸 공정순서도.

도 3 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Fe 이온의 함량 변화에 따른 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과.

도 4 는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과.

도 5 는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 20g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 25g/l로 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 나타낸 실험 결과.

도 6 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 25g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과.

도 7 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 30g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과.

도 8 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 35g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 상기와 같은 3가크롬도금액의 제조방법을 첨부된 도 1 및 도 2를 참조하여 설명한다.

[0037] 도 1에는 본 발명에 의한 3가크롬도금액의 조성 및 전해도금 조건을 보인 표가 도시되어 있고, 도 2 는 본 발명에 의한 3가크롬도금액의 제조방법을 나타낸 공정순서도가 도시되어 있다.

[0038] 본 발명에 따른 3가크롬도금액은 철(Fe) 모재에 무광택을 가지는 흑색(bright dark black color) 3가크롬도금층을 형성하기 위한 것으로, 본 발명의 실시예에서 3가크롬화합물은 $Cr_2(SO_4)_3$, 착화제로 옥살산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 옥살산 암모늄염, 포름산 암모늄염, 알칼리 금속염 중 하나 이상, 전도보조제로 NH_4Cl, 완충제로는 H_3BO_3, 감극제로는 NH_4Br, 산화제는 5~15g/l의 ammonium persulfate가 적용되었다.

[0039] 그리고, 상기 3가크롬도금액에는 무기색상발현제가 더 포함된다. 상기 무기색상발현제는 Fe 이온과 Co 이온을 포함하여 3가크롬도금층의 명도와 채도를 결정할 수 있도록 하는 구성이다.

[0040] 즉, 상기 무기색상발현제는 3가크롬도금층의 명도를 조절하기 위한 명도조절제와, 채도를 조절하기 위한 채도조절제를 포함하여 구성되며, 상기 명도조절제에는 Fe 이온이 포함되고, 채도조절제에는 Co 이온이 포함된다.

[0041] 보다 구체적으로는, 상기 무기색상발현제는 $FeCl_2$, $FeSO_4$, FeS 중 어느 하나인 철이온염이 채택되는 명도조절제와, CoCl2, Co(CN)2, Co(NO3)2, CoSO4 중 어느 하나인 코발트이온염을 포함하는 채도조절제를 포함하여 구성된다.

[0042] 본 발명의 실시예에서 상기 무기색상발현제는 10~35g/l의 $FeCl_2$와 10~35g/l의 $CoCl_2$ 가 포함된다.

[0043] 이하 상기와 같이 구성되는 3가크롬도금액을 제조하는 방법을 첨부된 도 2를 참조하여 설명한다.

[0044] 먼저, 용기에 증류수 400ml를 넣어 70℃로 가열하는 증류수가열단계(S100)를 실시한다. 이후 가열된 증류수에 착화제(포름산)을 46g 첨가한 후 40 내지 50℃까지 냉각시킨다(착화제첨가단계:S200)

[0045] 이때 상기 3가크롬화합물과 착화제의 몰농도 비율은 1:0.5 ~ 1:1.5인 것이 바람직하다.

[0046] 그런 다음 완충제(H_3BO_3)를 60g 첨가한 후 70℃로 가열하여 완전히 용해시킨다.(완충제용해단계(S300))

[0047] 상기 완충제가 용해되면 전도보조제(NH_4Cl) 53.5g, 및 KCl 74,5g 을 첨가한 후 용해시킨다(전도보조제용해단계:S400).

[0048] 상기 전도보조제가 용해된 용기에 3가크롬화합물을 첨가하여 16 내지 24시간 동안 교반하는 3가크롬교반단계(S500)를 실시하게 된다.

[0049] 이후 금속이온을 산화하기 위한 산화제를 5 ~ 15g/l 첨가하는 산화제첨가단계(S600)를 실시하게 된다.

[0050] 상기 산화제는 ammonium persulfate가 채택되었다.

[0051] 이후 본 발명의 요부 구성인 무기색상발현제를 첨가하는 무기색상발현제첨가단계(S700)가 실시된다.

[0052] 상기 무기색상발현제의 구성인 명도조절제는 10~35 g/l의 $FeCl_2$, 채도조절제는 10~35 g/l의 $CoCl_2$가 첨가되었다.

[0053] 이때 도금액은 수소이온지수조정제에 의해 수소이온지수(pH)가 조정된다(수소이온지수조정단계:S800).

[0054] 마지막으로 상기한 구성들을 12시간 이상 반응시켜 착화하는 착화단계(S900)를 실시하여 3가크롬도금액의 제조를 완료하게 된다.

[0055] 이하 상기와 같은 과정에 따라 제조된 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 첨가량의 변화에 따른 3가크롬도금층의 색상 및 무광택 변화를 실험하였다.

[0056] 보다 구체적으로는, 상기한 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 3가크롬도금액에 철 시편을 담지한 후 음극을 연결하게 된다. 그리고, 상기 도금조에는 양극을 인가하여 전류를 흘리게 된다.

[0057] 이때, 상기 도금조에서 양극과 연결되는 부위는 graphite 및 불용성양극이 사용됨이 바람직하다. 보다 상세하게는, 상기 불용성 양극은 Ir,Ta, Pt 중 하나 이상을 포함하는 복합체가 적용된다.

[0058] 그리고, 상기 전류인가시에 유효전류 인가범위는 1 내지 30A/dm^2 범위 내에서 실시하였으며, 착화제로서 옥살산(oxalic acid)이 적용되었다. 상기 착화제는 포름산(formic acid)이 채택되어도 무방하다.

[0059] 도 3과 같이, 상기 첨가제로서 옥살산(oxalic acid)이 적용되고, 전도보조제로서 SO_4염+Cl염과 Cl염을 각각 적용하였으며, 전류밀도는 0.1A/dm^2에서 30A/dm^2로 변화시켰을 때 도금층의 명도 및 채도 변화를 살펴보았다.

[0060] 먼저, 도 3 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Fe 이온의 함량 변화에 따른 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과로서, 도 1과 같이 구성된 3가크롬도금액을 도금조 내부에 준비한 다음 다수 시편을 동일한 크기로 잘라 준비하게 된다. 이때 상기 명도조절제인 Co이온은 10g/l로 고정하고 Fe 이온은 15g/l 또는 20g/l로 서로 다르게 적용하였다.

[0061] 그 결과, Co이온의 농도가 10g/l 로 낮을 때에는 무광택 흑색의 색상이 나타나지 않고, 옅은 흑색을 띄는 도금층이 형성되었다. 그리고, Fe 이온의 농도가 증가함에 따라 흑색도가 증가하였다.

[0062] 즉, 도 3의 결과와 같이 Fe 이온의 함량이 증가함에 따라 흑색 도금 영역이 확대되었으며, 이런 결과로 Fe 이온은 명도조절제로서 사용되고 있음을 알 수 있다.

[0063] 도 4는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교하여 나타낸 실험 결과로서, Co 이온은 15g/l로 고정하고, Fe 이온은 각각 10g/l, 15g/l를 포함하도록 하였다.

[0064] 그 결과, Co 이온 함량이 조금 더 증가하였음에도 불구하고 무광택 흑색 도금층은 나타나지 않고 옅은 흑색이 생성되었으며, Co 이온 농도가 10g/l일 때와는 다르게 저전류 영역에서 gray color가 형성되었다.

[0065] 따라서, Fe 이온은 함량이 증가함에 따라 3가크롬도금액을 이용한 3가크롬도금층을 형성하는데 있어서 도금 가능한 전류밀도 범위를 확대하는 것을 알 수 있다.

[0066] 도 5는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 20g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량은 25g/l로 첨가하였을 때 3가크롬도금층의 외관을 살펴보았다.

[0067] 그 결과, Co 이온의 함량이 20g/l로 높아졌을 때, 흑색도가 증가하여 저전류 밀도 구간에 bright black color가 발현하였다.

[0068] 도 6은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 25g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과로서, Co 이온의 농도를 25g/l로 높이게 되면 무광택 흑색(dark black)이 발현되고 Fe 이온의 농도가 25g/l 이상인 경우 넓은 전류 밀도 구간에서 무광택 dark black을 띄는 3가크롬도금층이 형성됨을 알 수 있다.

[0069] 도 7은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 30g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과로서, Co 이온의 함량을 30g/l로 고정하고 Fe 이온 함량을 각각 30g/l, 35g/l로 서로 상이하게 적용하였다.

[0070] 그 결과, Co 이온의 함량이 30g/l로 높게 첨가된 상태에서는 무광택 dark black, 구간이 감소하기 시작했으며, Fe 이온 농도가 35g/l로 다소 높으면 dark black 구간의 감소 속도가 느려짐을 알 수 있다.

[0071] 도 8은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 35g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과로서, Co 이온의 함량이 35g/l 이상이 되면 무광택 dark black, 구간이 국부적으로 좁은 전류 밀도 구간에서 발생하였다.

[0072] 상기와 같은 실험 결과에 따라 Fe 이온과 Co 이온은 흑색을 발현하는 매체로서 작용함을 알 수 있으며, 두 이온의 비에 의해 color의 명도 및 채도 변화가 결정됨을 알 수 있다.

[0073] 이러한 본 발명의 범위는 상기에서 예시한 실시예에 한정하지 않고, 상기와 같은 기술범위 안에서 당업계의 통상의 기술자에게 있어서는 본 발명을 기초로 하는 다른 많은 변형이 가능할 것이다.

부호의 설명

[0074] S100. 증류수가열단계

S200. 착화제첨가단계

S300. 완충제용해단계

S400. 전도보조제용해단계

S500. 3가크롬교반단계

S600. 산화제첨가단계

S700. 무기색상발현제첨가단계

S800. 수소이온지수조정단계

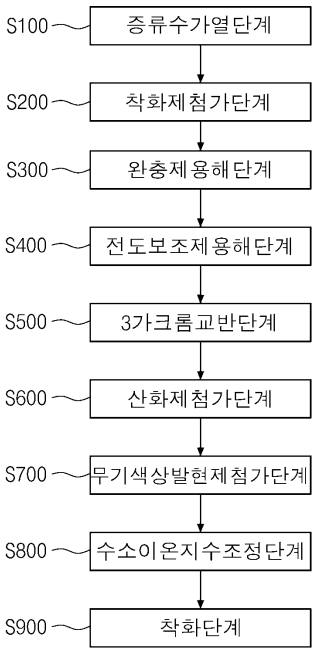
S900. 착화단계

도면

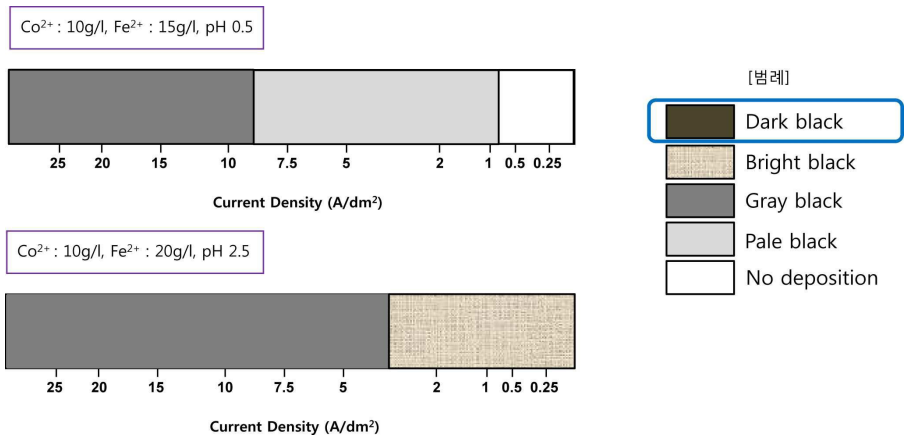
도면1

Bath composition		Electrolysis conditions	
Chemical	Solutions	Temp.	30~56°C
$Cr_2(SO_4)_3$	0.4~0.6M	pH	2~4
HCOOH	0.8~1.2M	Current	0.15~15
NH_4Cl	0.8~1.2M	Cathode	Brass
KOH	0.8~1.2M	Anode	Graphite
H_3BO_3	30~80g/L	Agitation	No
NH_4Br	8~12g/L	Cell	Hull cell (250ml)
ammonium persulfate	5~15g/L		
도금활성첨가제	20~70g/L	Time	5min

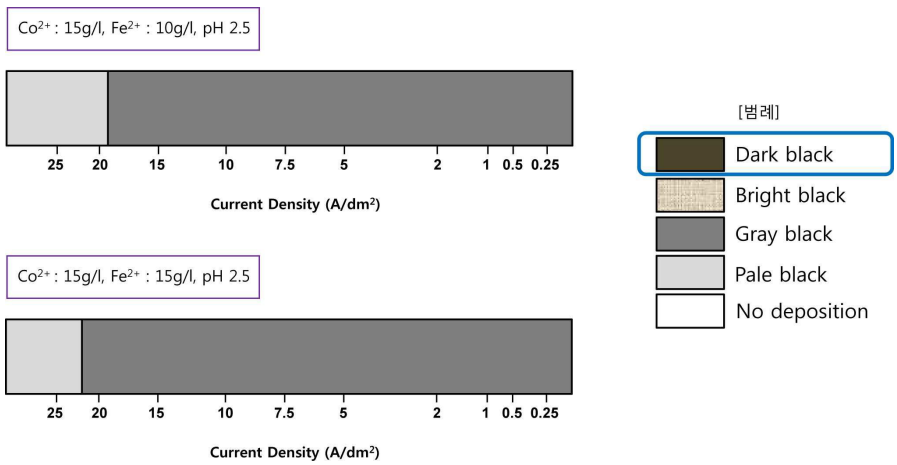
도면2


S100
증류수가열단계
S200
착화제첨가단계
S300
완충제용해단계
S400
전도보조제용해단계
S500
3가크롬교반단계
S600
산화제첨가단계
S700
무기색상발현제첨가단계
S800
수소이온지수조정단계
S900
착화단계

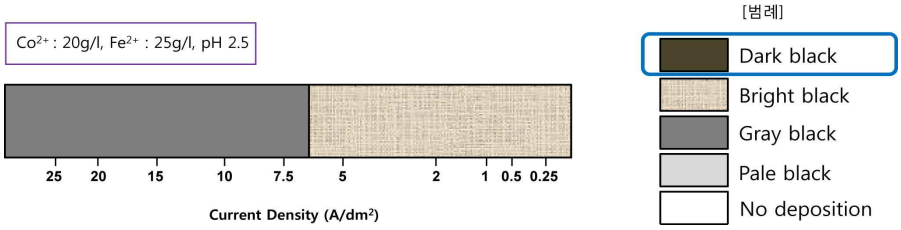
도면3


Co2+ : 10g/l, Fe2+ : 15g/l, pH 0.5
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 10g/l, Fe2+ : 20g/l, pH 2.5
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
[범례]
Dark black
Bright black
Gray black
Pale black
No deposition

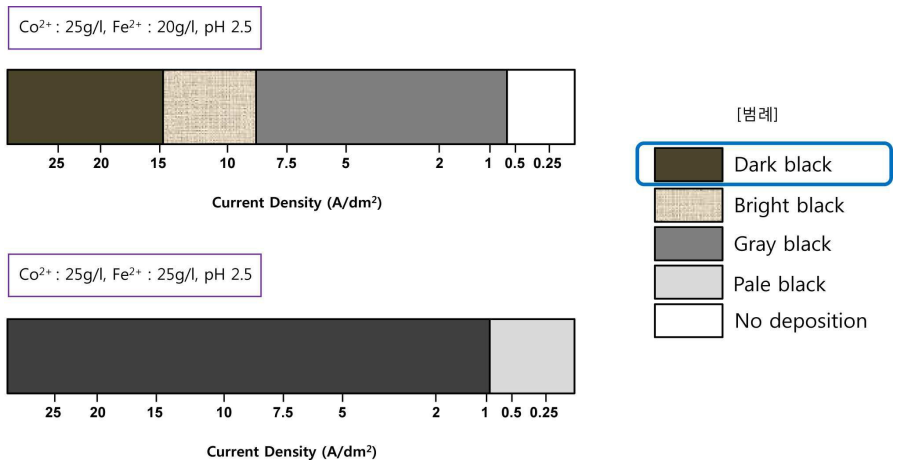
도면4


Co2+ : 15g/l, Fe2+ : 10g/l, pH 2.5
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 15g/l, Fe2+ : 15g/l, pH 2.5
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
[범례]
Dark black
Bright black
Gray black
Pale black
No deposition

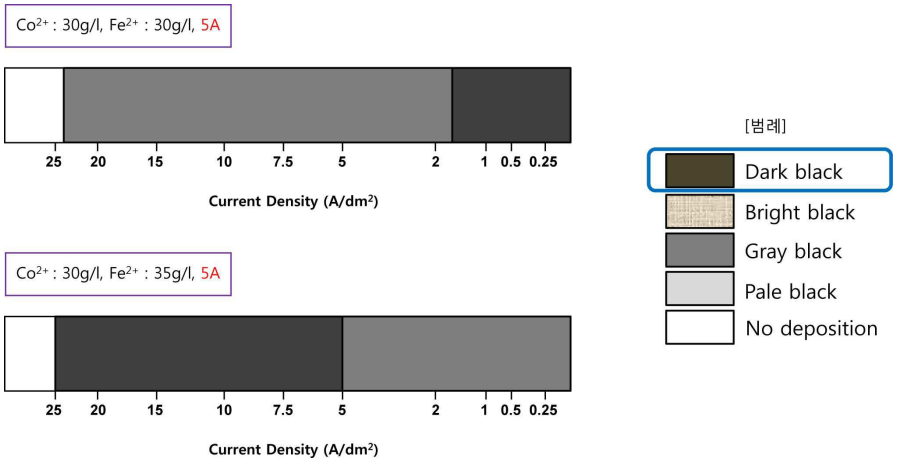
도면5


Co2+ : 20g/l, Fe2+ : 25g/l, pH 2.5
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
[범례]
Dark black
Bright black
Gray black
Pale black
No deposition

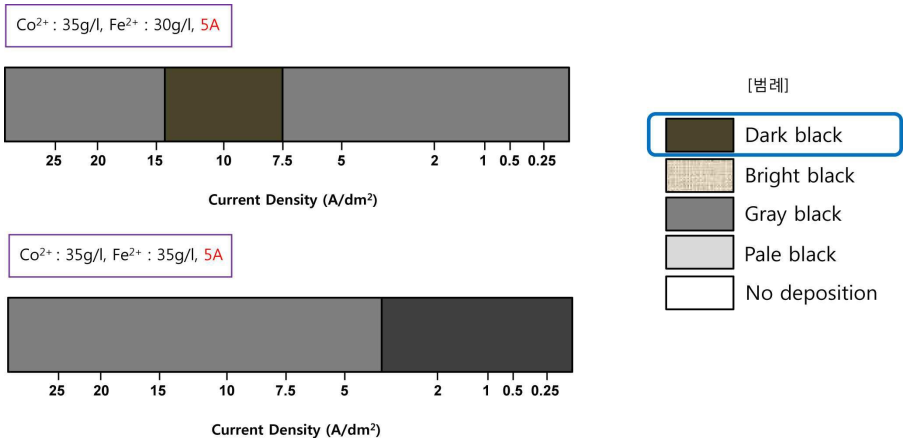
도면6


Co2+ : 25g/l, Fe2+ : 20g/l, pH 2.5
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 25g/l, Fe2+ : 25g/l, pH 2.5
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
[범례]
Dark black
Bright black
Gray black
Pale black
No deposition

도면7


Co2+ : 30g/l, Fe2+ : 30g/l, 5A
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 30g/l, Fe2+ : 35g/l, 5A
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
[범례]
Dark black
Bright black
Gray black
Pale black
No deposition

도면8


Co2+ : 35g/l, Fe2+ : 30g/l, 5A
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 35g/l, Fe2+ : 35g/l, 5A
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
[범례]
Dark black
Bright black
Gray black
Pale black
No deposition