(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0138557
(43) 공개일자 2011년12월28일

(51) Int. Cl.
C25D 3/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0058502
(22) 출원일자 2010년06월21일
심사청구일자 2010년06월21일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
이주열
경상남도 김해시 장유면 무계리 더 샬 아파트 104동 1102호
권식철
경상남도 창원시 반림동 트리비앙아파트 216동 1301호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김기문

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 3가크롬 도금액 및 이를 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법

(57) 요 약

본 발명에 의한 3가크롬도금액은, 포름산 27 내지 40 g/L와, 3가크롬 이온 74 g/L와, 감극제, 유기물첨가제 및 기타 불가피한 불순물을 포함하여 구성되며,

[관계식 1]

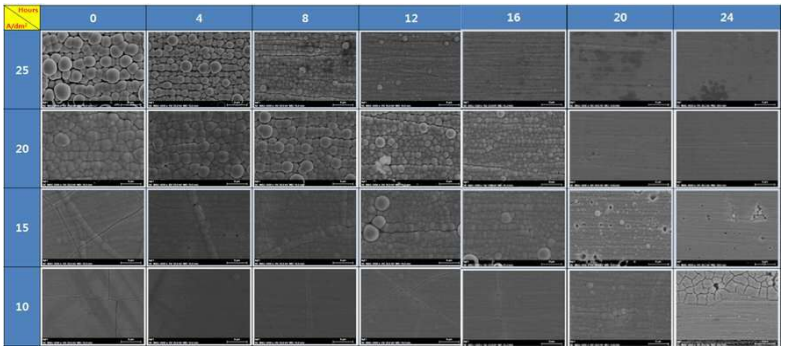
Y(요철크기:㎛)=19.02 - 0.37[Cr, 단위 mol] - 1.05(전류밀도, 단위 ASD) + 0.02(전류밀도, 단위 ASD)×[Cr, 단위 mol]

[관계식 2]

[HCOOH, 단위 mol] = 0.49Cr, 단위 mol] + 2.81

상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]에 따라 요철의 크기가 제어 가능한 것을 특징으로 한다. 이와 같이 구성되는 본 발명에 따르면, 산업용으로 활용되는 경질 3가크롬도금층의 요철 크기를 제어하여 마찰대상물과의 마찰면적의 제어가 가능하게 되므로 내마모성이 향상되는 이점이 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김만

경상남도 창원시 가음동 기계연구원 재료연구소 아파트 406호

이상열

경상남도 김해시 장유면 관동리 부영e그린타운 101동 1205호

강대근

부산광역시 해운대구 좌4동 동신아파트 106동 601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201000200100680

부처명 환경부

연구관리전문기관

연구사업명 차세대 환경기술 개발사업

연구과제명 6가크롬 대체 환경친화형 3가크롬 도금액 개발

기여율

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2010년 03월 01일 ~ 2011년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

포름산 27 내지 40 g/L와, 3가크롬 이온 50 내지 74 g/L와, 감극제, 유기물첨가제 및 기타 불가피한 불순물을 포함하여 구성되며,

[관계식 1]

Y(요철크기:㎛)=19.02 - 0.37[Cr, 단위 mol] - 1.05(전류밀도, 단위 ASD) + 0.02(전류밀도, 단위 ASD)×[Cr, 단위 mol]

[관계식 2]

[HCOOH, 단위 mol] = 0.49[Cr, 단위 mol] + 2.81

상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]에 따라 요철의 크기가 제어 가능한 것을 특징으로 하는 3가크롬 도금액.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 요철은 15 내지 25 A/dm^2 의 전류 밀도 범위 내에서 형성됨을 특징으로 하는 3가크롬 도금액.

청구항 3

[관계식 1]

Y(요철크기:㎛)=19.02 - 0.37[Cr, 단위 mol] - 1.05(전류밀도, 단위 ASD) + 0.02(전류밀도, 단위 ASD)×[Cr, 단위 mol]

[관계식 2]

[HCOOH, 단위 mol] = 0.49[Cr, 단위 mol] + 2.81

상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]을 만족하는 3가크롬 도금액을 준비하는 도금액준비단계와,

상기 도금액 내부에 도금대상물을 세팅하는 대상물세팅단계와,

상기 도금액 및 도금대상물에 요철을 구비한 도금층을 형성하는 도금층형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 3가크롬 도금액을 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 도금액 준비단계에서 3가크롬 도금액은, 포름산 27 내지 40 g/L와, 3가크롬 이온 50 내지 74 g/L와, 감극제, 유기물첨가제 및 기타 불가피한 불순물을 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 3가크롬 도금액을 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 도금층형성단계에서, 전류 밀도는 15 내지 25 A/dm^2 의 범위 내에서 인가됨을 특징으로 하는 3가크롬 도금액을 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 코팅층형성단계에서,

3가크롬도금액의 온도는 30℃ 내지 50℃이며, 수소이온지수(pH)는 1 내지 4인 것을 특징으로 하는 요철을 가진 내마모성 3가크롬코팅층의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 크롬이온 및 포름산(formic acid)의 함량 및 전류밀도를 변수로 한 관계식을 토대로 3가크롬도금층의 요철(nodule) 크기 제어가 가능하도록 한 3가크롬 도금액 및 이를 이용한 요철 크기 제어방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 요철 크기를 제어하여 내마모성의 제어가 가능하도록 한 3가크롬도금액에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일반적으로 금형, 공구, 자동차 부품 등의 내마모성을 향상시키기 위하여 표면의 고경도 박막을 증착하여 왔다. 이러한 방법에 의해 금형, 공구, 자동차 부품 등의 수명을 연장시킬 수 있게 된다.

[0004] 그러나 이러한 종래의 방법에 의해 제조된 제품의 표면은 매우 평탄하여 마찰대상물과의 접촉면이 넓고 마찰운동시에 만들어진 마모입자는 접촉면에 존재하면서 경화되어 마찰대상물 또는 코팅층을 손상시키게 된다.

[0005] 더 나아가 이러한 마모입자는 마찰대상물의 표면에 게재되어 마찰 및 마모를 일으키게 되면 마찰도 높아지게 되고, 마모속도도 증가하게 된다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고경도 박막이 코팅된 면을 기계 가공하여 요철이 형성되도록 하는 방법이 고안되었다.

[0007] 고경도 박막에 형성된 요철은 상대물과의 마찰에 의해 발생된 마모입자를 내부에 수용함으로써 고경도 박막과 상대물 사이에 머물러 있지 못하도록 함으로써 마모입자에 의한 마찰 및 마모가 증가하는 문제를 해결할 수 있었다.

[0008] 그러나, 이러한 방법은 기계 가공성이 좋은 재료인 경우 요철 형성이 용이하나, 고경도 물질이 코팅된 후에는 이러한 요철의 가공이 용이하지 않게 되는 문제점이 있다.

[0009] 또한, 기계가공에 의해 요철을 형성하기 위해서는 뛰어난 기계 가공 기술이 요구되므로 불량율 높아지며 이에 따른 제조 원가 상승도 유발하게 되어 바람직하지 못하다.

[0010] 이에 따라 대한민국 공개특허 제10-2009-0109396호에는 "요철을 가진 내마모성 3가크롬코팅층"이 개시되어 있다.

[0011] 그러나, 상기 공개특허에는 코팅대상물에 요철을 형성하여 마찰대상물과 점접촉하도록 함으로써 마찰계수가 감소되도록 하는 기술이 개시되어 있을 뿐, 요철의 크기를 제어하여 3가크롬코팅층이 다양한 기능 및 특성을 갖도록 하는 기술적 구성은 기재되어 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은, 크롬이온 및 포름산(formic acid)의 함량 및 전류밀도를 변수로 한 관계식을 토대로 3가크롬도금층의 요철(nodule) 크기 제어가 가능하도록 한 3가크롬 도금액 및 이를 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법을 제공하는 것에 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은, 요구되는 기계적 특성에 따라 요철의 크기가 선택적으로 제어 가능하도록 한 3가크롬 도금액 및 이를 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 의한 3가크롬도금액은, 포름산 27 내지 40 g/L와, 3가크롬 이온 50 내지 74 g/L와, 감극제, 유기물첨가제 및 기타 불가피한 불순물을 포함하여 구성되며,

[0015] [관계식 1]

[0016] Y(요철크기:㎛)=19.02 - 0.37[Cr, 단위 mol] - 1.05(전류밀도, 단위 ASD) + 0.02(전류밀도, 단위 ASD)×[Cr, 단위 mol]

[0017] [관계식 2]

[0018] [HCOOH, 단위 mol] = 0.49[Cr, 단위 mol] + 2.81

[0019] 상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]에 따라 요철의 크기가 제어 가능한 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 요철은 15 내지 25 A/dm^2 의 전류 밀도 범위 내에서 형성됨을 특징으로 한다.

[0021] 상기 요철은 상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]에 따른 조성 범위 내에서 10분 이상 18시간 동안, 보다 바람직하게는 30분 내지 4시간 동안의 도금 실시예 의해 형성된다.

[0022] 본 발명에 의한 3가크롬 도금액을 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법은,

[0023] [관계식 1]

[0024] Y(요철크기:㎛)=19.02 - 0.37[Cr, 단위 mol] - 1.05(전류밀도, 단위 ASD) + 0.02(전류밀도, 단위 ASD)×[Cr, 단위 mol]

[0025] [관계식 2]

[0026] [HCOOH, 단위 mol] = 0.49[Cr, 단위 mol] + 2.81

[0027] 상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]을 만족하는 3가크롬 도금액을 준비하는 도금액준비단계와, 상기 도금액 내부에 도금대상물을 세팅하는 대상물세팅단계와, 상기 도금액 및 도금대상물에 요철을 구비한 도금층을 형성하는 도금층형성단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 도금액 준비단계에서 3가크롬 도금액은, 포름산 27 내지 40 g/L와, 3가크롬 이온 50 내지 74 g/L와, 감극제, 유기물첨가제 및 기타 불가피한 불순물을 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0029] 상기 도금층형성단계에서, 전류 밀도는 15 내지 25 A/dm^2 의 범위 내에서 인가됨을 특징으로 한다.

[0030] 상기 코팅층형성단계에서, 3가크롬도금액의 온도는 30℃ 내지 50℃이며, 수소이온지수(pH)는 1 내지 4인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 의한 3가크롬도금액 및 이를 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법에서는, 크롬이온 및 포름산(formic acid)의 함량 및 전류밀도를 변수로 한 관계식을 토대로 3가크롬도금층의 요철(nodule) 크기 제어가 가능하도록 하였다.

[0032] 따라서, 도금층에 요구되는 기계적 특성에 따라 요철의 크기를 인위적으로 제어할 수 있게 되므로 사용편의성이 향상되는 이점이 있다.

[0033] 또한, 상기 요철의 크기를 제어함에 따라 마찰대상물과의 접촉면적을 제어할 수 있게 되므로, 마찰대상물의 재질에 따른 마찰계수를 감소시켜 내마모성을 가지는 도금층을 얻을 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액을 이용하여 형성된 3가크롬도금층에서 시간 및 전류밀도 변화시 요철의 형성 유무 및 크기 변화를 나타낸 표면 사진.

도 2 는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 3가크롬 이온 및 포름산을 관계식의 주요 함수로 선정하게 된 실험적 근거를 보인 그래프.

도 3 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에 포함되는 조성 간의 상호 작용 유무를 플로팅한 그래프.

도 4 는 본 발명에 의한 3가크롬도금액을 이용한 도금층의 요철 크기 제어 방법을 나타낸 공정 순서도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하에서는 본 발명에 의한 3가크롬도금액을 이용하여 형성된 도금층의 요철 크기 제어를 위해 실시한 실험 결과를 첨부된 도 1을 참조하여 설명한다.

[0036] 도 1에는 본 발명에 의한 3가크롬도금액을 이용하여 형성된 3가크롬도금층에서 시간 및 전류밀도 변화시 요철

의 형성 유무 및 크기 변화를 나타낸 표면 사진이 도시되어 있다.

[0037] 도면과 같이, 3가크롬도금층은 다수의 요철이 형성되어 있으며, 도금시간 및 전류 밀도의 증감에 따라 요철이 형성되지 않은 경우도 발생하였다.

[0038] 본 발명에서는 산업용으로 활용될 경질 3가크롬도금층의 형성을 위한 3가크롬도금액에 포함되는 조성들 중에서 요철 형성을 위한 주요 인자를 선택하고, 이러한 인자들의 유효 도금 범위를 도출함으로써 내마모성이 향상된 3가크롬도금층을 형성할 수 있도록 한 3가크롬도금액 및 이를 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법을 청구한다.

[0039] 이를 위해 상기 도 1과 같이 다양한 실험을 실시하였으며, 이를 토대로 요철의 크기 제어를 위한 주요 인자를 발견하게 되었다.

[0040] 본 발명에 의한 3가크롬도금액은, 포름산 27 내지 40 g/L와, 3가크롬 이온 50 내지 74 g/L와, 감극제, 유기물첨가제 및 기타 불가피한 불순물을 포함하여 구성된다.

[0041] 상기 포름산과 3가크롬의 조성 범위는 아래에서 설명하게 될 [관계식 1], [관계식 2] 및 실험 결과에 의해 한정되었다.

[0042] 이하 첨부된 도 2 및 도 3을 참조하여 상기 3가크롬도금액의 주요 인자를 선택하게 된 이유 및 관계식 도출을 위한 실험적 근거를 설명한다.

[0043] 도 2에는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 3가크롬 이온 및 포름산을 관계식의 주요 함수로 선정하게 된 실험적 근거를 보인 그래프가 도시되어 있고, 도 3에는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에 포함되는 조성 간의 상호작용 유무를 플로팅한 그래프가 도시되어 있다.

[0044] 먼저, 도 2에서는 3가크롬 이온과 착화제를 함수로 구성하고, 다른 조성은 배제하게 된 실험적 근거를 보이는 것으로서, x축은 착화제(HCOOH), 감극제(NH_4Br), 유기물첨가제(PEG), 환원제($FeSO_4$) 들의 수준을 나타낸 것이고, Y축은 유효 도금 구간이다.

[0045] X축 농도 변화에 따라 유효도금 구간의 변화가 가장 큰, 즉 기울기가 가장 큰 항은 착화제이며, 다음으로는 환원제($FeSO_4$)인 것을 확인할 수 있다.

[0046] 그러나, 환원제($FeSO_4$)도 기울기가 큰 것은 아니어서 유효 도금 구간을 더 세밀하게 이야기하자면 도금층의 요철 크기를 조절할 수 있는 주요 인자는 아닌 것을 확인하였다.

[0047] 또한, 본 발명에 의한 3가크롬도금액이 산업용으로 활용될 경질 3가크롬도금 공정을 위한 것이므로, 인가전류밀도가 10A/dm^2 미만인 경우 도금층 형성이 불가하며, 상기 환원제($FeSO_4$)는 10A/dm^2 미만의 인가전류밀도 범위 내에서 영향력을 발생하게 되므로 3가크롬도금액에서는 배제하였다.

[0048] 도 3과 같이, 화합물 조성 단독이 아닌, 조성들 간의 상호 작용이 있는지를 플로팅한 결과, x축은 착화제(HCOOH), 감극제(NH_4Br), 유기물첨가제(PEG), 환원제($FeSO_4$) 들의 수준을 나타낸 것이고, Y축은 유효 도금 구간이다.

[0049] 도 3에서 원으로 표시한 부분을 예로 들어 설명하면, 고정된 착화제의 농도 수전에 대하여 감극제(NH_4Br)의 수준 변화가 실험 결과에 미치는 영향을 살펴보면, 착화제의 수준변화는 도 3의 우측 상단 박스에 표시된 "착화제의 점유형"이다.

[0050] 즉, 검은 실선은 착화제의 수준이 0.5 mol 일 때 감극제(NH_4Br)의 수준변화에 대한 기울기의 변화이다.

[0051] 각 착화제의 수준에서 기울기의 변화가 거의 없는 것으로 보아, 감극제(NH_4Br)는 전체 실험에 대해 주요 인자가 아닌 것으로 판단할 수 있다.

[0052] 그리고, 도 3의 다른 그래프에서 볼 때 기울기의 차이가 없는 것으로 보아, 각 조성들간의 상호작용은 거의 없으며, 조성들 간의 상호작용이 유효 도금 구간과 요철 크기 변화에 영향을 미치지 않는다는 것을 추론할 수 있다.

[0053] 상기한 실험 결과를 토대로 3가크롬 이온 착화제는 본 발명에 의한 3가크롬도금액의 주요 인자임을 알 수 있으며, 아래의 관계식에 따른 조성을 갖게 된다.

[0054] [관계식 1]

[0055] Y(요철크기:㎛)=19.02 - 0.37[Cr, 단위 mol] - 1.05(전류밀도, 단위 ASD) + 0.02(전류밀도, 단위 ASD)×[Cr, 단위 mol]

[0056] [관계식 2]

[0057] [HCOOH, 단위 mol] = 0.49[Cr, 단위 mol] + 2.81

[0058] 그리고, 상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]에 따라 요철의 크기가 제어 가능하며, 상기 포름산은 27 내지 40 g/L의 조성범위를 가지고, 상기 3가크롬 이온 농도는 50 내지 74 g/L의 조성 범위를 갖는 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 상기 3가크롬도금액을 이용하여 3가크롬도금층을 형성하는 경우, 전류 밀도는 첨부된 도 1을 통해 알 수 있듯이, 15 내지 25 A/dm^2 의 범위 내에서 인가됨이 바람직하며, 전류 인가 시간은 10분 내지 18시간이며, 보다 바람직하게는 30분 내지 4시간 동안 전류가 인가된다.

[0060] 보다 구체적으로는, 상기 전류 밀도의 범위 중 상한값인 25 A/dm^2 와 같이 높은 전류 밀도 하에서는 도금대상물(도시되지 않음)의 형상에 따라 과도한 인가전류 밀도가 형성될 수 있으며, 10A/dm^2 이하의 낮은 전류밀도를 인가시에는 요철(nodule)이 형성되지 않게 되므로, 상기 전류밀도는 15 내지 25 A/dm^2 의 범위 내에서 인가됨이 바람직하다.

[0061] 이하에서는 첨부된 도 4를 참조하여 본 발명에 의한 3가크롬도금액을 이용한 도금층의 요철 크기 제어방법을 설명한다.

[0062] 도 4는 본 발명에 의한 3가크롬도금액을 이용한 도금층의 요철 크기 제어 방법을 나타낸 공정 순서도이다.

[0063] 도면과 같이, 상기 3가크롬도금액을 이용하여 도금층의 요철 크기를 제어하기 위해서는, 상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]을 만족하는 3가크롬 도금액을 준비하는 도금액준비단계(S100)와, 상기 도금액 내부에 도금대상물을 세팅하는 대상물세팅단계(S200)와, 상기 도금액 및 도금대상물에 요철을 구비한 도금층을 형성하는 도금층형성단계(S300)를 실시함으로써 구현 가능하다.

[0064] 상기 도금액준비단계(S100)에서 3가크롬도금액은 전술한 바와 같이, 3가크롬과 착화제의 함량에 따라 다양한 크기의 요철을 얻을 수 있도록 하는 준비단계이다.

[0065] 즉, 상기 [관계식 1] 및 [관계식 2]에서 3가크롬의 함량을 몰수로 대응시키게 되면, 착화제인 포름산(HCOOH)의 몰수를 얻을 수 있으며, [관계식 1]에서는 선택된 전류밀도를 대응시켜 요철의 크기를 예견할 수 있다.

[0066] 상기 도금액준비단계(S100) 이후에는 대상물세팅단계(S200)를 실시하게 되며, 이후 요부 구성인 도금층형성단계(S300)가 실시된다.

[0067] 상기 도금층형성단계(S300)에서는 도금액준비단계(S100)에서 [관계식 1] 및 [관계식 2]를 통해 예견된 요철크기를 얻을 수 있는 단계로서, [관계식 1]에 15 내지 25 A/dm^2 의 범위 내에서 입력된 전류 밀도를 인가하게 되며, 10시간 내지 18시간 동안 실시됨이 바람직하다.

[0068] 즉, 도 1의 실험 결과와 같이, 도금시간을 18시간을 초과하여 실시하더라도 도금액 조성의 추가 보급이 없는 상태에서는 도금층 형성은 가능하나, 요철의 형성은 불가하였으므로, 도금액의 추가 보충이 없는 상태에서는 18시간 이하의 도금 시간 내에 실시됨이 바람직하다.

[0069] 반면, 도금을 실시하는 중에 도금액을 추가하여 도금액의 농도가 안정적일 경우에는 18시간 이상 도금을 실시하더라도 상기 관계식에 따른 노듈의 크기를 형성할 수 있다.

[0070] 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.

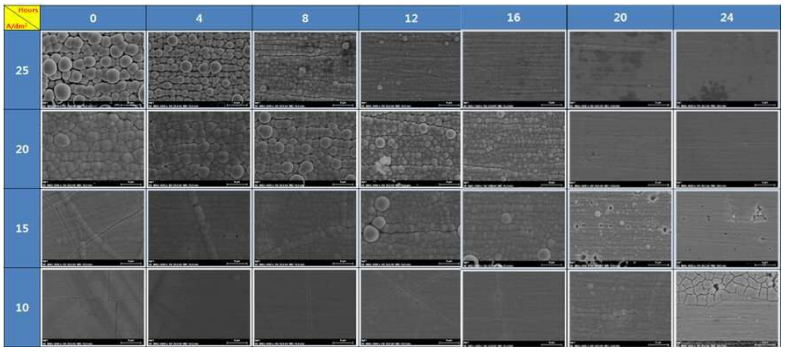
부호의 설명

[0071] S100. 도금액준비단계 S200. 대상물세팅단계

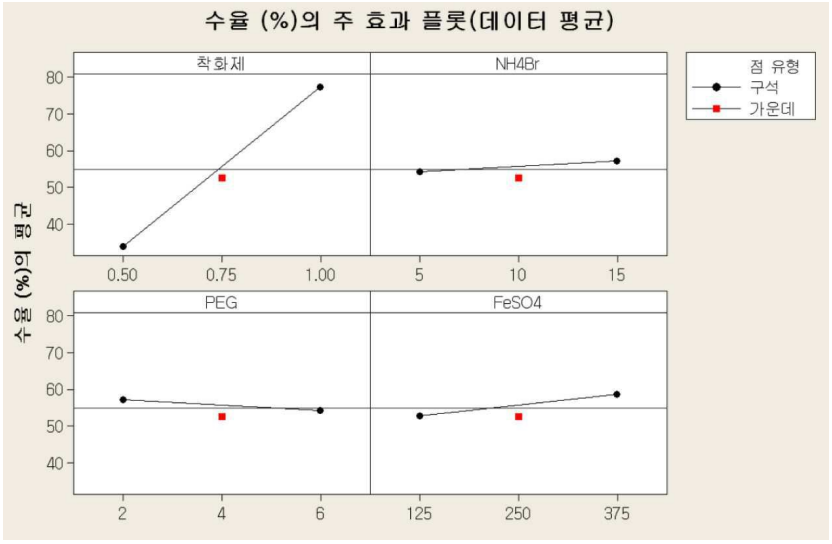
S300. 도금층형성단계

도면

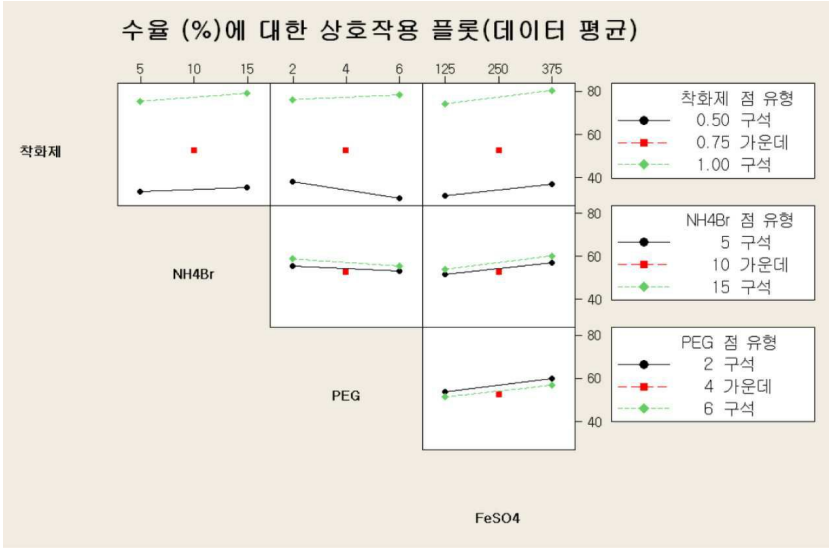
도면1



도면2



도면3



도면4

