(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월22일
(11) 등록번호 10-1266252
(24) 등록일자 2013년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0016368
(22) 출원일자 2011년02월24일
심사청구일자 2011년02월24일
(65) 공개번호 10-2012-0097054
(43) 공개일자 2012년09월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090094537 A*
US04384902 A*
KR1020080042175 A
US4359345 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이주열
경상남도 김해시 장유면 장유로288번길 15, 더 샾 아파트 104동 1102호
김만
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 7, 기계연구원 재료연구소 아파트 406호 (가음동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이성재

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 송종민

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

(57) 요 약

본 발명은 구리를 포함하는 금속모재 상에 광택 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 2 ~ 14g/l와, 상기 무기색상발현제에 포함된 금속이온을 산화시키는 산화제와, 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정제(KOH)를 포함하여 구성되며, 0.1A/dm^2 내지 20A/dm^2 전류밀도 범위에서 광택 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	Time	5min
무기색상발현제	2~14g/L		

(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

삭제

청구항 2

구리를 포함하는 금속모재 상에 광택 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; $FeCl_2$, $FeSO_4$, FeS 중 어느 하나인 철이온염이 채택되어 광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위한 명도조절제 1 ~ 7g/l와, CoCl2, $Co(CN)_2$, $Co(NO_3)_2$, $CoSO_4$ 중 어느 하나인 코발트이온염이 채택되어 광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위한 채도조절제 1 ~ 7g/l를 포함하는 무기색상발현제와; 상기 무기색상발현제에 포함된 금속이온을 산화시키는 산화제와; 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정제(KOH)를 포함하여 구성되며,

$0.1A/dm^2$ 내지 $20A/dm^2$ 전류밀도 범위에서 광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능한 것을 특징으로 하는 광택 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 광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 4

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

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 감극제는 NH_4Br, NaBr, NaF 중 어느 하나임을 특징으로 하는 광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 8

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

청구항 9

제 4 항에 있어서, 상기 3가크롬화합물과 착화제의 몰농도 비율은 1:0.5 ~ 1:1.5인 것을 특징으로 하는 광택 흑

색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액.

청구항 10

삭제

청구항 11

구리를 포함하는 금속모재 상에 광택 흑색 3가크롬도금층을 형성하기 위한 3가크롬도금액의 제조방법에 있어서,

용기에 증류수를 넣어 70℃로 가열하는 증류수가열단계와; 가열된 증류수에 착화제 0.8 ~ 1.2M을 첨가하는 착화제첨가단계와; 수용액의 수소이온지수를 안정화하는 완충제 0.8 ~ 1.2M 첨가하여 용해하는 완충제용해단계와; 3가크롬이온의 전기전도도를 높이기 위한 전도보조제 0.8 ~ 1.2M을 첨가하여 용해하는 전도보조제용해단계와; 0.4 ~ 0.6M의 3가크롬화합물을 첨가하여 교반하는 3가크롬교반단계와; 금속이온을 산화하기 위한 산화제를 5 ~ 15g/l 첨가하는 산화제첨가단계와; $FeCl_2$, $FeSO_4$, FeS 중 어느 하나인 철이온염이 채택되어 광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위한 명도조절제 1 ~ 7g/l와, CoCl2, $Co(CN)_2$, $Co(NO_3)_2$, $CoSO_4$ 중 어느 하나인 코발트이온염이 채택되어 광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위한 채도조절제 1 ~ 7g/l를 포함하는 무기색상발현제를 첨가하는 무기색상발현제첨가단계와; 수소이온지수조정제(KOH)를 첨가하여 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정단계와; 상기 착화제, 완충제, 전도보조제, 3가크롬화합물, 산화제, 무기색상발현제, 수소이온지수조정제가 혼합된 혼합용액을 12시간 이상 반응시켜 착화하는 착화단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액의 제조방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 무기색상발현제첨가단계에서,

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

청구항 13

삭제

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 광택 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 ~ 1/1,000㎜ 로서, 식기, 기타 일회용품에서 황동의 표면 도금에 주로 이용되며, 경질도금은 마모 수명의 요구에 따라 달라지지만 5/1,000 내지 수 분의 1㎜ 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 6가크롬 이온이 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 수용액 중에 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 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 광택영역(Coverage)의 도금이 가능하도록 함으로써 경제성이 향상되도록 한 광택 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 광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능하도록 함으로써 bath 수명 안정화로 부가가치가 향상되도록 한 광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액 및 이의 제조방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은 구리를 포함하는 금속모재 상에 광택 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 2 ~ 14g/l와, 상기 무기색상발현제에 포함된 금속이온을 산화시키는 산화제와, 수소이온지수(pH)를 조정하는 수소이온지수조정제(KOH)를 포함하여 구성되며, 0.1A/dm^2 내지 20A/dm^2 전류밀도 범위에서 광택 흑색 3가크롬도금층의 형성이 가능한 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 무기색상발현제는, 상기 광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위한 명도조절제 1 ~ 7g/l와,

[0020] 상기 광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위한 채도조절제 1 ~ 7g/l를 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0021] 상기 3가크롬화합물은 황산크롬염($Cr_2(SO_4)_3$) 또는 염화크롬염($CrCl_3$)임을 특징으로 한다.

[0022] 상기 산화제는 ammonium persulfate가 적용됨을 특징으로 한다.

[0023] 상기 착화제는 옥살산(oxalic acid), 포름산(formic acid), 옥살산 암모늄염, 포름산 암모늄염, 알칼리 금속염 중 하나 이상을 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0024] 상기 전도보조제는 KCl, NH_4Cl, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ 중 하나 이상을 포함하여 구성됨을 특징으로 한다.

[0025] 상기 감극제는 NH_4Br, NaBr, NaF 중 어느 하나임을 특징으로 한다.

[0026] 상기 완충제는 H_3BO_3가 적용됨을 특징으로 한다.

[0027] 상기 3가크롬화합물과 착화제의 몰농도 비율은 1:0.5 ~ 1:1.5인 것을 특징으로 한다.

[0028] 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.

[0029] 본 발명에 의한 광택 흑색 3가크롬도금층을 이용한 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 2 ~ 14g/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.

[0030] 상기 무기색상발현제첨가단계에서, 상기 산화제는 ammonium persulfate가 적용됨을 특징으로 한다.

[0031] 상기 무기색상발현제첨가단계에서, 상기 무기색상발현제는, 상기 광택 흑색 3가크롬도금층의 명도 조절을 위해 Fe 이온을 포함하는 명도조절제 1 ~ 7g/l와, 상기 광택 흑색 3가크롬도금층의 채도 조절을 위해 Co 이온을 포함하는 채도조절제 1 ~ 7g/l를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0032] 위에서 상세히 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 광택 흑색 3가크롬도금층을 위한 3가크롬도금액에서는, 무기색상발현제로서 Fe 이온과 Co 이온이 포함되며, 저-중전류밀도 범위에서 도금액 반응성을 높여 넓은 광택영역(Coverage)의 도금이 가능하다.

[0033] 따라서, 경제성이 향상되며 bath 수명 안정화로 부가가치가 향상되는 이점이 있다.

[0034] 또한, 도금층 형성이 보다 용이하며, 두께가 고른 도금층의 형성이 가능한 이점이 있다.

[0035] 뿐만 아니라, 도금층의 형성 속도가 빨라지므로 생산성이 향상되는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 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 나타낸 실험 결과.

도 5 는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 3g/l로 고정하고 Fe

이온의 함량을 변화시에 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과.

도 6 은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 5g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과.

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

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 상기와 같은 3가크롬도금액의 제조방법을 첨부된 도 1 및 도 2를 참조하여 설명한다.

[0038] 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.

[0039] 본 발명에 따른 3가크롬도금액은 구리를 포함하는 금속모재에 광택을 가지는 흑색(bright dark black color) 3가크롬도금층을 형성하기 위한 것으로, 본 발명의 실시예에서 3가크롬화합물은 $Cr_2(SO_4)_3$, 착화제로 포름산(HCOOH)과 옥살산(oxalic acid) 중 어느 하나, 전도보조제로 NH_4Cl, 완충제로는 H_3BO_3, 감극제로는 NH_4Br, 산화제는 5~15g/l의 ammonium persulfate가 적용되었다.

[0040] 그리고, 상기 3가크롬도금액에는 무기색상발현제가 더 포함된다. 상기 무기색상발현제는 Fe 이온과 Co 이온을 포함하여 3가크롬도금층의 명도와 채도를 결정할 수 있도록 하는 구성이다.

[0041] 즉, 상기 무기색상발현제는 3가크롬도금층의 명도를 조절하기 위한 명도조절제와, 채도를 조절하기 위한 채도조절제를 포함하여 구성되며, 상기 명도조절제에는 Fe 이온이 포함되고, 채도조절제에는 Co 이온이 포함된다.

[0042] 보다 구체적으로는, 상기 무기색상발현제는 $FeCl_2$, $FeSO_4$, FeS 중 어느 하나인 철이온염이 채택되는 명도조절제와, CoC12, Co(CN)2, Co(NO3)2, CoSO4 중 어느 하나인 코발트이온염을 포함하는 채도조절제를 포함하여 구성된다.

[0043] 본 발명의 실시예에서 상기 무기색상발현제는 1~7g/l의 $FeCl_2$와 1~7g/l의 $CoCl_2$ 가 포함된다.

[0044] 이하 상기와 같이 구성되는 3가크롬도금액을 제조하는 방법을 첨부된 도 2를 참조하여 설명한다.

[0045] 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)

[0046] 이때 상기 3가크롬화합물과 착화제의 몰농도 비율은 1:0.5 ~ 1:1.5인 것이 바람직하다.

[0047] 그런 다음 완충제(H_3BO_3)를 60g 첨가한 후 70℃로 가열하여 완전히 용해시킨다.(완충제용해단계(S300))

[0048] 상기 완충제가 용해되면 전도보조제(NH_4Cl) 53.5g, 및 KCl 74,5g 을 첨가한 후 용해시킨다(전도보조제용해단계:S400).

[0049] 상기 전도보조제가 용해된 용기에 3가크롬화합물을 첨가하여 16 내지 24시간 동안 교반하는 3가크롬교반단계(S500)를 실시하게 된다.

[0050] 이후 금속이온을 산화하기 위한 산화제를 5 ~ 15g/l 첨가하는 산화제첨가단계(S600)를 실시하게 된다.

[0051] 상기 산화제는 ammonium persulfate가 채택되었다.

[0052] 이후 본 발명의 요부 구성인 무기색상발현제를 첨가하는 무기색상발현제첨가단계(S700)가 실시된다.

[0053] 상기 무기색상발현제의 구성인 명도조절제는 1~7 g/l의 $FeCl_2$, 채도조절제는 1~7 g/l의 $CoCl_2$가 적용되었다.

[0054] 이후 수소이온지수조정제에 의해 수소이온지수(pH)가 조정된다(수소이온지수조정단계:S800).

[0055] 마지막으로 상기한 구성들을 12시간 이상 반응시켜 착화하는 착화단계(S900)를 실시하여 3가크롬도금액의 제조를 완료하게 된다.

[0056] 상기와 같은 과정에 따라 제조된 3가크롬도금액의 수소이온지수(pH)는 2~4 범위가 바람직하다.

[0057] 이하 상기와 같은 과정에 따라 제조된 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 첨가량의 변화에 따른 3가크롬도금층의 색상 및 광택 변화를 실험하였다.

[0058] 보다 구체적으로는, 상기한 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 3가크롬도금액에 구리 시편을 담지한 후 음극을 연결하게 된다. 그리고, 상기 도금조에는 양극을 인가하여 전류를 흘리게 된다.

[0059] 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.

[0060] 그리고, 상기 전류인가시에 유효전류 인가범위는 0.1 내지 20A/dm^2 범위 내에서 실시하였으며, 착화제로서 옥살산(oxalic acid)이 적용되었다. 상기 착화제는 포름산(formic acid)이 채택되어도 무방하다.

[0061] 도 3과 같이, 상기 첨가제로서 옥살산(oxalic acid)이 적용되고, 전도보조제로서 SO_4염+Cl염과 Cl염을 각각 적용하였으며, 전류밀도는 0.1A/dm^2에서 20A/dm^2로 변화시켰을 때 도금층의 명도 및 채도 변화를 살펴보았다.

[0062] 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 1g/l로 고정하고 Fe 이온은 1g/l 또는 3g/l로 서로 다르게 적용하였다.

[0063] 그 결과, Co이온의 농도가 1g/l 로 낮을 때에는 광택 흑색의 색상이 저전류 밀도 범위에서 일부 생성이 되긴 하나, 중/고전류 밀도의 대부분 영역에서는 광택을 가지는 옅은 흑색의 3가크롬도금층이 형성되었다.

[0064] 또한 도 3의 결과와 같이 Fe 이온의 함량에 따라 흑색의 명도가 달라지는 것을 확인하였다.

[0065] 따라서, Fe 이온은 명도조절제로서 사용되고 있음을 알 수 있다.

[0066] 도 4는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 나타낸 실험 결과로서, Fe 이온과 Co 이온의 함량을 2g/l로 동일하게 고정하였다.

[0067] 그 결과, Co 이온 함량이 조금 더 증가함에 따라 광택 흑색 색상이 저전류 밀도 범위에서 중전류 밀도 범위까지 확산되었다.

[0068] 따라서, Co 이온은 3가크롬도금액에 있어서 채도조절제로 사용됨을 알 수 있다.

[0069] 도 5는 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 3g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과로서, Co 이온의 함량은 3g/l로 동일하게 고정하고, Fe 이온의 함량은 1g/l, 3g/l로 서로 상이하게 첨가하였다.

[0070] 그 결과, Co 이온의 함량을 3g/l로 높였을 때, 광택 흑색 색상이 고전류 밀도까지 확산되는 경향을 보였으며, Fe 이온의 함량이 증가하는 경우 0.15~16 A/dm^2의 넓은 전류 밀도 범위에서 균일한 광택 흑색을 갖는 3가크롬도금층이 형성되었다.

[0071] 따라서, Co 이온 3g/l과, Fe 이온 3g/l을 포함하는 3가크롬도금액이 가장 바람직한 실시 예인 것을 알 수 있다.

[0072] 도 6은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 5g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과로서, Co 이온의 농도를 5g/l로 높이게 되면 광택 흑색 색상이 급격히 감소되어 전류 밀도 전영역이 광택이 있는 옅은 흑색으로 변하는 것을 확인하였다.

[0073] 도 7은 본 발명에 의한 3가크롬도금액에서 무기색상발현제의 일 구성인 Co 이온의 함량을 7g/l로 고정하고 Fe 이온의 함량을 변화시에 증가시에 3가크롬도금층의 외관 변화를 비교한 실험 결과로서, Co 이온의 함량을 7g/l로 고정하고 Fe 이온 함량을 각각 5g/l, 7g/l로 서로 상이하게 적용하였다.

[0074] 그 결과, Co 이온의 함량이 7g/l로 높게 첨가된 상태에서는 Fe 이온 함량이 증가하더라도 앞선 실험의 농도 변화에 따른 추세를 벗어나 dark black color가 고전류 밀도 영역에서 출현하였다.

[0075] 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.

[0076] 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

[0077] S100. 증류수가열단계

S200. 착화제첨가단계

S300. 완충제용해단계

S400. 전도보조제용해단계

S500. 3가크롬교반단계

S600. 산화제첨가단계

S700. 무기색상발현제첨가단계

S800. 수소이온지수조정단계

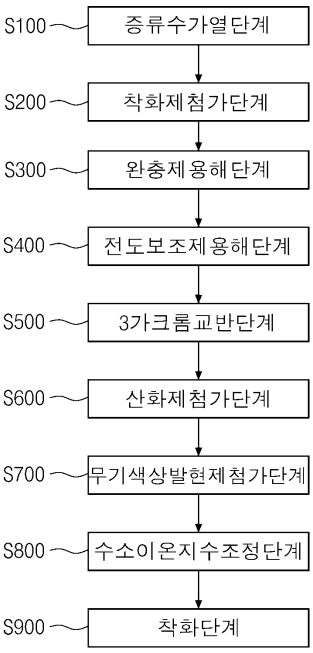
S900. 착화단계

도면

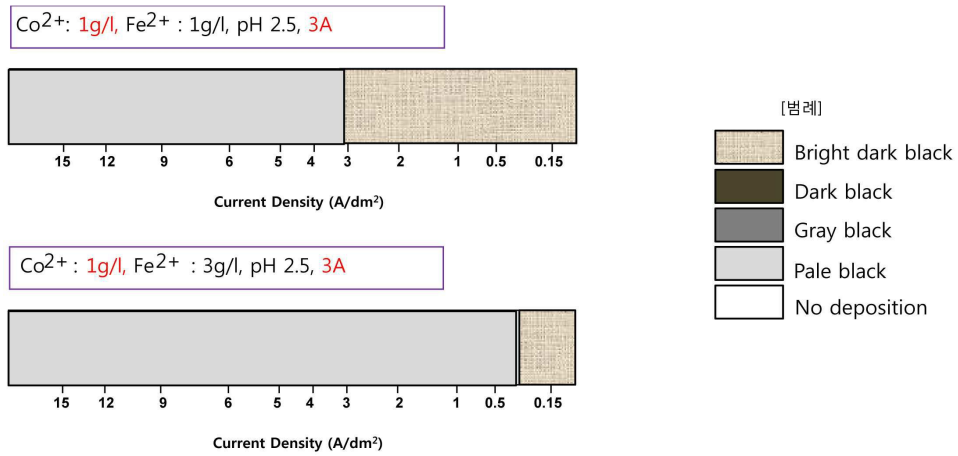
도면1

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		
		Time	5min
무기색상발현제	2~14g/L		

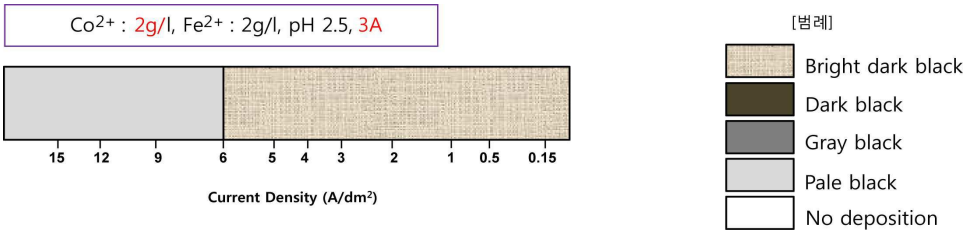
도면2



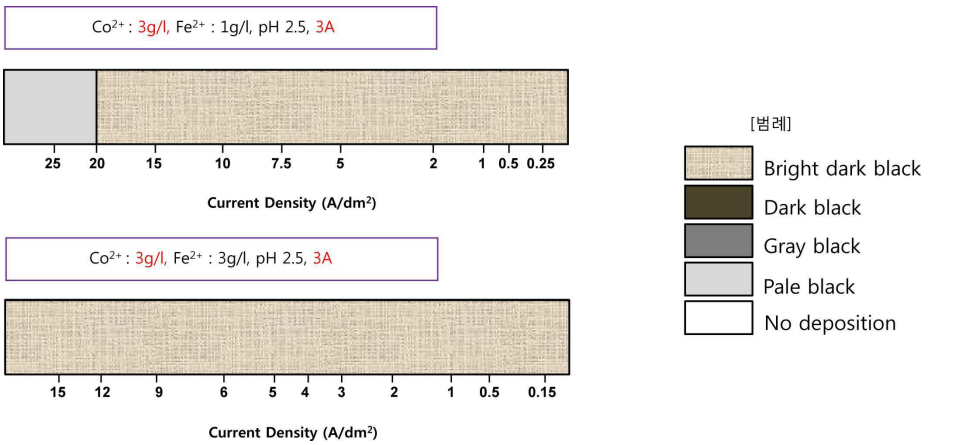
도면3


Co2+: 1g/l, Fe2+ : 1g/l, pH 2.5, 3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1 0.5 0.15
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 1g/l, Fe2+ : 3g/l, pH 2.5, 3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1 0.5 0.15
Current Density (A/dm2)
[범례]
Bright dark black
Dark black
Gray black
Pale black
No deposition

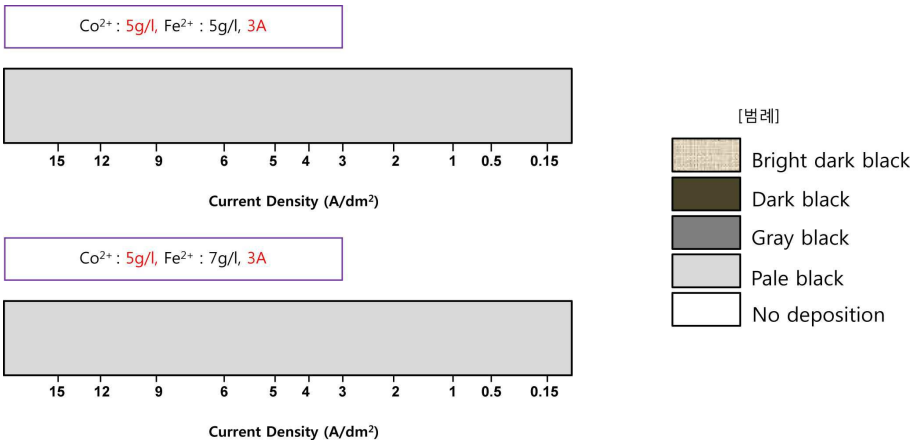
도면4


Co2+ : 2g/l, Fe2+ : 2g/l, pH 2.5, 3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1 0.5 0.15
Current Density (A/dm2)
[범례]
Bright dark black
Dark black
Gray black
Pale black
No deposition

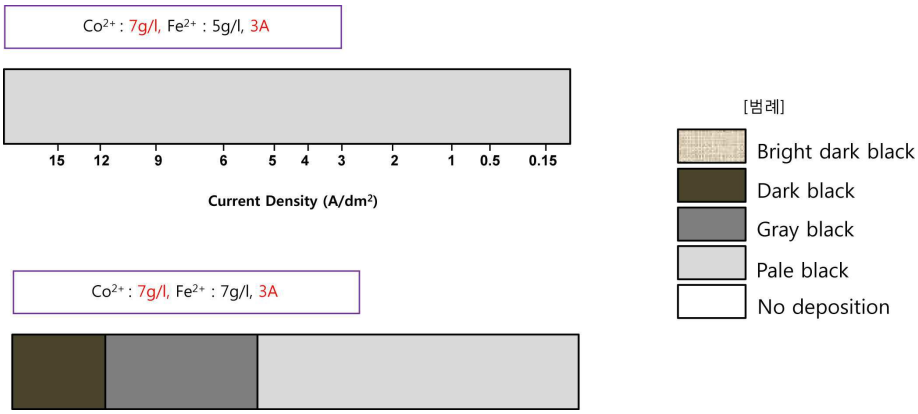
도면5


Co2+ : 3g/l, Fe2+ : 1g/l, pH 2.5, 3A
25 20 15 10 7.5 5 2 1 0.5 0.25
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 3g/l, Fe2+ : 3g/l, pH 2.5, 3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1 0.5 0.15
Current Density (A/dm2)
[범례]
Bright dark black
Dark black
Gray black
Pale black
No deposition

도면6


Co2+ : 5g/l, Fe2+ : 5g/l, 3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1 0.5 0.15
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 5g/l, Fe2+ : 7g/l, 3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1 0.5 0.15
Current Density (A/dm2)
[범례]
Bright dark black
Dark black
Gray black
Pale black
No deposition

도면7


Co2+ : 7g/l, Fe2+ : 5g/l, 3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1 0.5 0.15
Current Density (A/dm2)
Co2+ : 7g/l, Fe2+ : 7g/l, 3A
[범례]
Bright dark black
Dark black
Gray black
Pale black
No deposition