



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0093468  
(43) 공개일자 2015년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 28/00 (2006.01) C23C 22/76 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0014284  
(22) 출원일자 2014년02월07일  
심사청구일자 2014년02월07일

(71) 출원인  
현대자동차주식회사  
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)  
(72) 발명자  
최동재  
서울 마포구 월드컵북로 501, 910동 1202호 (상암동, 상암월드컵파크9단지)  
안현균  
서울 송파구 충민로4길 6, 804동 1201호 (장지동, 송파파인타운8단지)  
(74) 대리인  
남호현

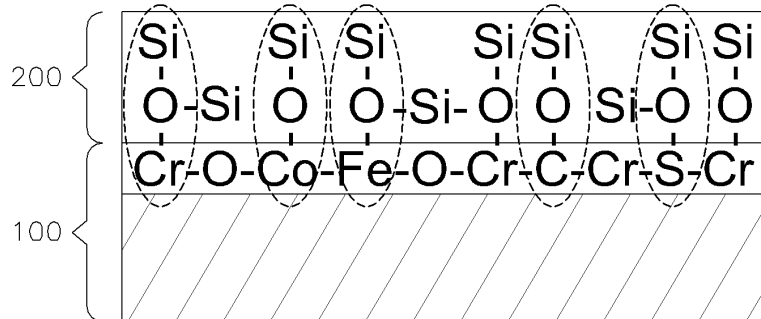
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 차량 부품용 표면층 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 차량 부품용 표면층 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 3가 다크크롬 도금층; 및 상기 도금층과 화학적 결합을 형성하는 유-무기 하이브리드 코팅층; 을 포함하여 이루어지며, 상기 유-무기 하이브리드 코팅층은 유기 성분의 합성수지 베이스에 무기 성분의 나노 세라믹 산화물이 포함된 것을 특징으로 하고, 3가 다크크롬 도금층과 유기 성분의 합성수지 베이스에 무기 성분의 나노 세라믹 산화물이 포함된 유-무기 하이브리드 코팅층을 화학적 결합시켜 3가 다크크롬의 취약점인 고온 환경에서의 내부식성 저하를 극복할 수 있는 차량 부품용 표면층 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도5



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

3가 다크크롬 도금층; 및

상기 도금층과 화학적 결합을 형성하는 유-무기 하이브리드 코팅층; 을 포함하여 이루어지며,

상기 유-무기 하이브리드 코팅층은 유기 성분의 합성수지 베이스에 무기 성분의 나노 세라믹 산화물이 포함된 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 3가 다크크롬 도금층은 불순물로서 Zn, Al, Mg, Si, C, S, Co, Fe, Zn, P 또는 이들의 조합을 함유한 Cr 베이스의 도금층인 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 세라믹은 Si, Ti 또는 Zr인 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학적 결합은 불순물 이온(M')과 세라믹 이온(M)에 의한 M'-O-M 결합인 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 합성 수지는 아크릴 수지인 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층.

#### 청구항 6

세라믹 입자를 액상의 유기 도료에 분산시켜 줄-겔 법을 통해 유-무기 복합체 코팅 용액을 제조하는 단계;

상기 코팅 용액을 3가 다크크롬 도금층 표면에 도포시켜 표면층을 형성하는 단계; 및

상기 표면층을 경화시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층의 제조방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 세라믹 입자의 평균 직경은 10~50nm인 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층의 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 코팅 용액을 스프레이 또는 디핑 공정에 의해 3가 다크크롬 도금층 표면에 도포시키는 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층의 제조방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 경화시키는 단계는 160~200℃의 온도로 15~30분 동안 경화시키는 것을 특징으로 하는 차량 부품용 표면층의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 머플러 테일트립 등의 자동차 부품의 표면처리 시 기존 3가 다크크롬의 취약점인 고온 환경에서의 내부식성 저하를 극복할 수 있는 차량 부품용 표면층 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 차량의 고급화와 관련하여 기존 외장용 금속부품에 다양한 색감을 부여하는 기술이 개발되고 있다. 금속재 질로는 장식성과 방청성능이 우수한 스테인리스 및 크롬도금 부품이 주를 이루고 있다.

[0003] 이러한 스테인리스나 크롬도금은 유려한 금속 고유의 외관을 가지는 장점이 있는 반면에 색상을 변형하는 것은 쉽지 않다. 스테인리스는 광택 조절 외에는 색상 변화가 어려우며, 크롬도금의 경우 첨가제의 성분에 따라 기존의 밝은 백색에서 다크색상으로 한정되어 있다.

[0004] 머플러 테일트립 등의 차량용 외장 부품에도 스테인리스나 크롬도금이 적용되고 있다. 머플러 테일트립은 배기계 말단에 위치한 외관 노출 부품으로 장식성도 일부 필요하여 내부식성이 우수한 스테인리스 재질이 적용되고 있는데, 응축수 및 제설염에 의한 조기부식과 표면 बे기분진 흡착 등으로 수년 이내에 외관의 변형이 생겨 상품성이 저하되는 문제가 있다.

[0005] 도 1a는 스테인리스 소재의 머플러 테일트립을 나타낸 사진이고, 도 1b는 스테인리스 소재의 머플러 테일트립 표면에 6가 블랙크롬도금 및 탑 코팅 처리를 한 사진이다. 이러한 6가 크롬은 독성을 지닌 유해 성분으로 최근 6가 크롬의 사용을 제한하려는 경향이 있는바, 3가 크롬 특히 차량의 고급감 향상을 위한 3가 다크크롬의 사용이 요구되고 있다.

[0006] 도 2a 및 도 2b는 각각 스테인리스 소재의 머플러 테일트립 표면에 3가 백색크롬도금 및 3가 다크크롬도금 처리를 한 사진인데, 저온 내지 상온 등에서는 내부식성 문제가 발생되지 않으나, 차량의 머플러 테일트립 부위와 같은 고온 환경에서는 도 3에 나타나는 바와 같이 도금층 표면의 물성 저하로 부식이 급격히 진행되어 변색되는 문제가 있다. 이는 3가 다크크롬이 200℃ 이상의 고온 환경에서 장시간 노출될 경우 기존 크롬 도금의 Cr 성분과 어두운 색상을 구현하기 위해 첨가되는 C, S, Co, Fe, P 등의 미량의 불순물이 화학적으로 반응하여 표면에 국부적인 불균일 영역을 형성하는데, 이러한 영역에 의해 내부식성이 저하되기 때문이다.

[0007] 따라서, 고온 환경에서도 3가 다크크롬층의 내부식성 저하를 억제할 수 있는 코팅 기술이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 3가 다크크롬 도금층과 유기 성분의 합성수지 베이스에 무기 성분의 나노 세라믹 산화물이 포함된 유-무기 하이브리드 코팅층을 화학적 결합시켜 3가 다크크롬의 취약 점인 고온 환경에서의 내부식성 저하를 극복할 수 있는 차량 부품용 표면층 및 이의 제조방법을 제공하고자 함에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 차량 부품용 표면층은 3가 다크크롬 도금층; 및 상기 도금층과 화학적 결합을 형성하는 유-무기 하이브리드 코팅층; 을 포함하여 이루어지며, 상기 유-무기 하이브리드 코팅층은 유기 성분의 합성수지 베이스에 무기 성분의 나노 세라믹 산화물이 포함된 것을 특징으로 한다.

[0010] 이 때, 상기 3가 다크크롬 도금층은 불순물로서 Zn, Al, Mg, Si, C, S, Co, Fe, Zn, P 또는 이들의 조합을 함유한 Cr 베이스의 도금층일 수 있고, 상기 세라믹은 Si, Ti 또는 Zr인 것이 바람직하다.

[0011] 한편, 상기 화학적 결합은 불순물 이온(M')과 세라믹 이온(M)에 의한 M'-O-M 결합인 것이 바람직하며, 상기 합성 수지는 아크릴 수지인 것이 바람직하다.

[0012] 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 차량 부품용 표면층의 제조방법은 세라믹 입자를 액상의 유기 도료에 분산시켜 졸-겔 법을 통해 유-무기 복합체 코팅 용액을 제조하는 단계; 상기 코팅 용액을 3가 다크크롬 도금층 표면에 도포시켜 표면층을 형성하는 단계; 및 상기 표면층을 경화시키는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 이 때, 상기 세라믹 입자의 평균 직경은 10~50nm인 것이 바람직하며, 상기 코팅 용액을 스프레이 또는 디핑 공정에 의해 3가 다크크롬 도금층 표면에 도포시킬 수 있고, 상기 경화시키는 단계는 160~200℃의 온도로 15~30분 동안 경화시키는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0014] 상기와 같은 구성을 가진 본 발명의 효과는, 머플러 테일트립 등의 차량 부품에 3가 다크크롬을 적용하여 외관의 고급화 및 상품성을 개선할 수 있다.

[0015] 또한, 유-무기 하이브리드 코팅 적용 시 3가 크롬도금 고유의 색상 자유도가 증가될 수 있으며, 단일 색상인 3가 다크크롬도금에 다양한 색감의 유-무기하이브리드 코팅처리를 하여 차량용 내외장 부품에 장식용 표면처리로 활용할 수 있다.

[0016] 뿐만 아니라, 불순물 이온(M')과 세라믹 이온(M)에 의한 M'-O-M 결합으로 코팅 밀착성이 더욱 증대될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] 도 1a는 스테인리스 소재의 머플러 테일트립을 나타낸 사진이다.  
 도 1b는 스테인리스 소재의 머플러 테일트립 표면에 6가 블랙크롬도금 및 탑 코팅 처리를 한 사진이다.  
 도 2a 및 도 2b는 각각 스테인리스 소재의 머플러 테일트립 표면에 3가 백색크롬도금 및 3가 다크크롬도금 처리를 한 사진이다.  
 도 3은 부식이 진행된 머플러 테일트립을 나타낸 사진이다.  
 도 4a는 저온 내지 상온 환경에서의 3가 다크크롬 도금층을 나타낸 사진이다.  
 도 4b는 고온 환경(200℃)에서의 3가 다크크롬 도금층을 나타낸 사진이다.  
 도 5는 본 발명에 의한 표면층을 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명에 의한 표면층의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

도 7a는 6가 백색크롬도금을 적용한 머플러 테일트립을 나타낸 사진이다.

도 7b 및 도 7c는 각각 3가 백색크롬도금 및 3가 다크크롬도금을 적용한 머플러 테일 트립을 나타낸 사진이다.

도 8a 및 도 8b는 본 발명에 의한 표면층(도 8a는 클리어 색상 코팅 적용, 도 8b는 블랙 색상 코팅 적용)이 형성된 머플러 테일트립을 나타낸 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 이하, 첨부된 도면 등을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 살펴본다.
- [0019] 본 발명은 일 관점에서, 3가 다크크롬 도금층과 유기 성분의 합성수지 베이스에 무기 성분의 나노 세라믹 산화물이 포함된 유-무기 하이브리드 코팅층을 화학적으로 결합시킨 차량 부품용 표면층에 관한 것이다.
- [0020] 구체적으로, 본 발명의 차량 부품용 표면층은 3가 다크크롬 도금층; 및 상기 도금층과 화학적 결합을 형성하는 유-무기 하이브리드 코팅층; 을 포함하여 이루어지며, 상기 유-무기 하이브리드 코팅층은 유기 성분의 합성수지 베이스에 무기 성분의 나노 세라믹 산화물이 포함된 것을 특징으로 한다.
- [0021] 이 때, "3가 다크크롬"은 3가 크롬 도금에 불순물을 첨가하여 어두운 색상이 구현되는 크롬도금을 통칭하며, "표면층"은 부품의 표면에 형성되는 코팅층이나 도금층 혹은 이들의 조합에 의한 모든 층을 통칭한다.
- [0022] 일반적인 6가 크롬도금은 표면조도가 매우 낮아 일반 유기도료의 밀착성이 떨어질 뿐만 아니라, 거의 순수 Cr로 구성되어 있기 때문에 유-무기 하이브리드 코팅재로 경화 시 반응성이 거의 없어 밀착성을 확보할 수 없다.
- [0023] 반면, 본 발명의 3가 다크크롬 도금층은 Cr을 베이스로 하며 불순물로서 Zn, Al, Mg, Si, C, S, Co, Fe, Zn, P 또는 이들의 조합 등을 함유할 수 있으며, 상기 세라믹은 Si, Ti 또는 Zr 등을 포함할 수 있는데, 불순물 이온(M')과 세라믹 이온(M)에 의한 M'-O-M 결합을 통해 화학적으로 결합될 수 있다.
- [0024] 한편, 상기 합성 수지는 아크릴 수지인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니며 통상적인 합성 수지를 사용할 수 있다.
- [0025] 도 4a는 저온 내지 상온 환경에서의 3가 다크크롬 도금층을 나타낸 사진이고, 도 4b는 고온 환경(200℃)에서의 3가 다크크롬 도금층을 나타낸 사진이다. 도시된 바와 같이, 고온 환경에서는 3가 다크크롬 도금층(100)에 포함된 C, Co, Fe, S 등의 불순물들이 Cr과 화학적으로 반응하여 금속화합물을 형성함에 따라 표면에 국부적인 불균일 영역이 형성되는데, 이 영역에 의해 내부식성이 저하되는 문제가 있었다.
- [0026] 도 5는 본 발명에 의한 표면층을 나타낸 도면인데, 3가 다크크롬 도금층(100)에 포함된 불순물 이온(M')과 유-무기 하이브리드 코팅층(200)에 포함된 세라믹 이온(M)이 강한 화학결합을 형성한 상태이기에 밀착성이 강화된다. 또한, 이러한 결합으로 인해, 고온 환경에 노출되어도 기존 내부식성 저하 원인이 되었던 Cr과 불순물 성분간의 화학반응에 의한 금속화합물 형성이 방지되기에 내열성 및 내부식성을 동시에 확보할 수 있다.
- [0027] 게다가, 종래에는 내부식성 저하 문제로 인해 더욱 짙은 색상의 3가 다크크롬을 구현하기 위해 불순물 첨가량을 늘리는 것이 어려웠으나, 본 발명의 표면층은 불순물 함량의 증가가 오히려 코팅층과의 화학 결합의 증가로 이어져 밀착성이 개선될 뿐만 아니라 기존의 내부식성 문제를 극복할 수 있다. 따라서, 3가 크롬도금 고유의 색상에 있어 다양한 자유도를 부여할 수 있다.
- [0028] 다른 관점에서, 본 발명은 전술한 차량 부품용 표면층의 제조방법에 관한 것이다.
- [0029] 도 6은 본 발명에 의한 표면층의 제조방법을 개략적으로 나타낸 공정도이다.
- [0030] 먼저, 평균 직경이 대략 10-50nm인 세라믹 입자를 액상의 유기도료에 분산시켜 졸-겔 법을 통해 유-무기 복합체 코팅 용액을 제조한다(S10).
- [0031] 여기서, 졸-겔법은 무기 성분의 나노 사이즈의 세라믹 미립자 등을 액상 유기 도료에 분산시켜 하기 가수 분해 및 수축합 반응을 이용하여 콜로이드 입자의 겔 입자로의 응집, 응결을 유도하는 반응을 의미한다(졸->겔).

- [0032] [가수분해]
- [0033]  $M'(OR)_x + xH_2O \rightarrow M'(OH)_x + xROH$
- [0034] [수축합]
- [0035]  $M'(OH) + (HO)M \rightarrow M'-O-M + H_2O$
  
- [0036] 상기 코팅 용액을 3가 다크크롬 도금층 표면에 도포시켜 표면층을 형성한다(S20).
- [0037] 3가 다크크롬 도금층은 부품의 표면에 직접 도금될 수 있으나, 그 사이에 구리 도금층이나 니켈도금층 등의 일반적인 도금층이 형성될 수 있으며 이에 대한 제한은 없다.
- [0038] 도포하는 방식 역시 당업계에서 널리 알려진 통상적인 방법을 이용할 수 있으며, 바람직하게 스프레이 또는 디핑 공정을 이용할 수 있다.
- [0039] 그 다음, 상기 표면층을 경화시켜 불순물 이온(M')과 세라믹 이온(M)에 의한 M'-O-M 결합을 통한 화학적 결합을 유도하는데, 바람직하게 160~200℃의 온도로 15~30분 동안 경화시킬 수 있다(S30).
  
- [0040] 이하에서는 200℃에서의 열처리 및 복합부식환경에서의 내열 내식성을 평가한 결과 사진을 비교한다.
- [0041] 도 7a는 6가 백색크롬도금을 적용한 머플러 테일트림을 나타낸 사진인데, 평가 결과 변색이 없는 양호한 결과를 얻을 수 있었다.
- [0042] 도 7b 및 도 7c는 각각 3가 백색크롬도금 및 3가 다크크롬도금을 적용한 머플러 테일 트림을 나타낸 사진인데, 평가 결과 초기에 변색되며 얼룩이 생성되는 것을 확인하였다.
- [0043] 도 8a 및 도 8b는 본 발명에 의한 표면층(도 8a는 클리어 색상 코팅 적용, 도 8b는 블랙 색상 코팅 적용)이 형성된 머플러 테일트림을 나타낸 사진인데, 평가 결과 변색이나 얼룩이 생성되지 않는 양호한 결과를 얻었다.

**표 1**

[0044]

구분	외관품질	경도	두께	부착성	내수밀착성	내염수성	내충격성	내산성
평가조건	블랙 (블루/ 브라운)	3-4H	6-10 μm	바둑판 눈금	40℃/ 480Hr	480Hr (200℃ 열 충격)	500g-20cm	0.5% 황산 24 Hr
비고	양호	양호		양호	양호	양호	양호	양호

**표 2**

[0045]

구분	축진 내후성	내열성	내열사이클성	내열내식성	내산성	열충격
평가조건	WOM 500Hr	200℃/10Hr	200℃ 10분/ 공냉 20분 x 20회	CCT-A 50 cycle (200℃ 열충 격)	5% 황산용액 침지/ 24Hr	80℃/ -30℃ 각30분x70회
비고	양호	양호	양호	양호	양호	양호

- [0046] 상기 표 1은 본 발명에 의한 표면층이 적용된 머플러 테일트림의 코팅 물성 평가 결과를 나타낸 표이고, 상기 표 2는 본 발명에 의한 표면층이 적용된 머플러 테일트림의 내구성 평가 결과를 나타낸 사진이다. 상기 표에서 나타난 바와 같이 내식성, 내열성 등의 모든 물성 평가에서 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

**부호의 설명**

[0047]

100 : 3가 다크크롬 도금층

200 : 유-무기 하이브리드 코팅층

**도면**

**도면1a**



**도면1b**



**도면2a**



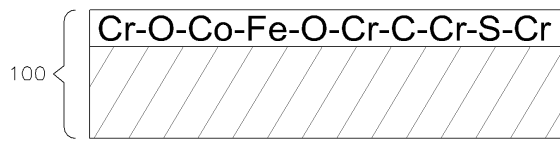
**도면2b**



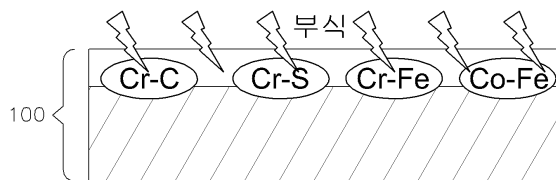
도면3



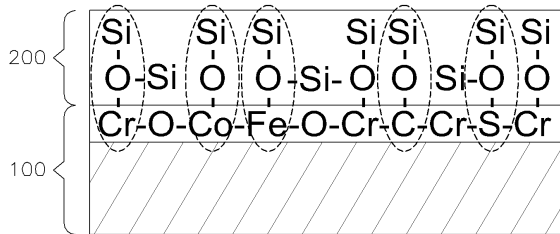
도면4a



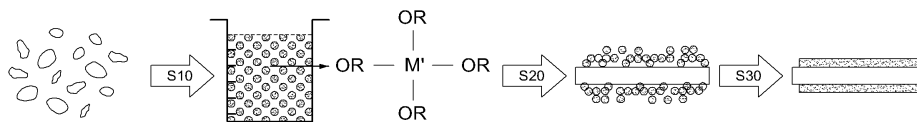
도면4b



도면5



도면6





도면7a



도면7b



도면7c



도면8a



도면8b

