



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월25일
 (11) 등록번호 10-1332301
 (24) 등록일자 2013년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 5/10 (2006.01) *C25D 21/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0122802
 (22) 출원일자 2011년11월23일
 심사청구일자 2011년11월23일
 (65) 공개번호 10-2013-0057064
 (43) 공개일자 2013년05월31일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110125929 A*
 KR1020070089333 A
 KR1020040049438 A
 JP2003096592 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)지오테코
 경상북도 구미시 1공단로6길 151-45 (공단동)
 (72) 발명자
박해덕
 경상북도 구미시 도량동 77 파크맨션 110동 1302호
이성형
 경상북도 구미시 상사동로2길 12, 빌라 201호 (임은동, 명가)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김 순 영, 김영철

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 니켈 무함유 삼원합금 도금 및 3가 크롬 도금을 이용한 도금방법

(57) 요약

본 발명은 니켈 무함유 삼원합금 도금 및 3가 크롬 도금을 이용한 도금방법에 관한 것으로, 피도체를 전처리하는 전처리단계; 상기 전처리된 피도체를 청화동 스트라이크액으로 동 스트라이크하는 청화동 스트라이크단계; 상기 청화동 스트라이크된 피도체를 청화동 도금액으로 동 도금하는 청화동 도금단계; 상기 청화동 도금된 피도체를 유산동 도금액으로 동 도금하는 유산동 도금단계; 구리전구체, 주석전구체 및 아연전구체를 포함하는 삼원합금 도금액을 이용하여, 상기 유산동 도금된 피도체에 니켈 무함유 삼원합금을 도금하는 삼원합금 도금단계; 및 3가 크롬전구체를 포함하는 3가 크롬 도금액을 이용하여, 상기 삼원합금 도금된 피도체에 3가 크롬을 도금하는 3가 크롬 도금단계를 포함하는 도금방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 환경규제 및 니켈 규제를 극복하면서 내식성, 내산성, 내마모성 등의 표면 물성과 각 도금층 간의 밀착성 등이 우수하여 고신뢰성의 금속 도금 표면을 얻을 수 있다.

(72) 발명자

김태호

부산광역시 남구 동명로152번길 77, 502호 (용호동, 용호상가)

정은경

대구광역시 동구 방촌로1길 97-17 (방촌동)

특허청구의 범위

청구항 1

피도체를 전처리하는 전처리단계;

상기 전처리된 피도체를 청화동 스트라이크액으로 동 스트라이크하는 청화동 스트라이크단계;

상기 청화동 스트라이크된 피도체를 청화동 도금액으로 동 도금하는 청화동 도금단계;

상기 청화동 도금된 피도체를 유산동 도금액으로 동 도금하는 유산동 도금단계;

구리전구체, 주석전구체 및 아연전구체를 포함하는 삼원합금 도금액을 이용하여, 상기 유산동 도금된 피도체에 니켈 무함유 삼원합금을 도금하는 삼원합금 도금단계; 및

3가 크롬전구체를 포함하는 3가 크롬 도금액을 이용하여, 상기 삼원합금 도금된 피도체에 3가 크롬을 도금하는 3가 크롬 도금단계를 포함하되,

상기 3가 크롬 도금액은, 3가 크롬 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 염화크롬 150 ~ 200g/L, 개미산칼륨 2 ~ 5g/L, 브롬화암모늄 5 ~ 10g/L, 염화암모늄 5 ~ 10g/L, 염화칼륨 20 ~ 30g/L 및 붕산 100 ~ 150g/L를 포함하는 것을 특징으로 하는 도금방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 청화동 스트라이크액은, 청화동 스트라이크액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 40 ~ 50g/L, 시안화나트륨 40 ~ 60g/L, 루셀염 5 ~ 15g/L 및 탄산나트륨 2 ~ 8g/L를 포함하고,

상기 청화동 도금액은, 청화동 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 110 ~ 130g/L, 시안화나트륨 130 ~ 150g/L, 수산화칼륨 25 ~ 45g/L 및 루셀염 10 ~ 30g/L를 포함하며,

상기 유산동 도금액은, 유산동 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 황산구리 60 ~ 100g/L, 황산 170 ~ 210g/L 및 염소이온 40 ~ 80mg/L를 포함하는 것을 특징으로 하는 도금방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 삼원합금 도금액은, 삼원합금 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 12 ~ 15g/L, 석산나트륨 65 ~ 80g/L, 산화아연 1.2 ~ 1.4g/L, 시안화나트륨 45 ~ 55g/L 및 수산화칼륨 12 ~ 20g/L를 포함하는 것을 특징으로 하는 도금방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 청화동 스트라이크단계에서는, 청화동 스트라이크액에 피도체를 침지한 다음, 30 ~ 60℃의 온도에서 2.5 ~ 4.5V의 전압을 1 ~ 5분 동안 인가하여 스트라이크하고,

상기 청화동 도금단계에서는, 청화동 도금액의 온도를 50 ~ 65℃로 유지하고, 전류밀도 1 ~ 4A/dm²로 1 ~ 40분 (min) 동안 전해 도금하며,

상기 유산동 도금단계에서는, 유산동 도금액의 온도를 20 ~ 30℃로 유지하고, 전류밀도 1 ~ 5A/dm²로 1 ~ 40분(min) 동안 전해 도금하는 것을 특징으로 하는 도금방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 삼원합금 도금단계에서는, 삼원합금 도금액의 온도를 50 ~ 60℃로 유지하고, 전류밀도 0.1 ~ 0.5A/dm²로 10 ~ 40분(min) 동안 전해 도금하는 것을 특징으로 하는 도금방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 3가 크롬 도금단계에서는, 3가 크롬 도금액의 온도를 30 ~ 35℃로 유지하고, 전류밀도 9 ~ 12A/dm²로 1 ~ 5분(min) 동안 전해 도금하는 것을 특징으로 하는 도금방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 니켈 무함유 삼원합금 도금 및 3가 크롬 도금을 이용한 도금방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 6가 크롬(Cr) 등의 유해물질을 함유하지 않음은 물론, 니켈 무함유(Ni-free)로서 니켈 알레르기(Ni-Allergy)를 유발하지 않아 유럽의 니켈 규제에 자유로우며, 이와 동시에 내식성, 내산성, 내마모성 등이 우수하여 고신뢰성의 금속 도금 표면을 얻을 수 있는, 니켈 무함유 삼원합금 도금 및 3가 크롬 도금을 이용한 도금방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속과 같은 도체, 그리고 합성수지나 세라믹과 같은 부도체 등은 일반 가전제품이나 각종 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 일반적으로, 이와 같은 소재의 표면에는 평활성, 광택성 및 장식 질감 등을 부여하고, 이를 통해 품격을 향상시키는 방안으로 도금이 실시되고 있다. 도금 기술은 상기와 같은 소재, 특히 금속과 같은 소재의 내식성, 내마모성, 내열성 등을 향상시키는 동시에 금속 표면의 색채와 광택을 좋게 하는 등, 금속재료의 가치를 높이는 고도의 정밀한 표면 처리기술이다. 여러 도금 중에서 크롬(Cr)을 이용한 도금은 내식성 및 내마모성(경도) 등에서 매우 유리하다.

[0003] 일반적으로, 크롬을 기본 소재로 하는 표면 처리 기술은, 크게 전기에너지를 이용한 전해 크롬도금과, 화성처리에 의한 크로메이트(chromate)처리로 구분된다. 그러나 전해 크롬도금, 크로메이트처리 등과 같이 크롬을 이용한 표면 처리기술은, 전 세계적으로 사용규제가 강화되고 있는, 맹독성 유해물질인 6가 크롬을 기본물질로서 사용하기 때문에, 더 이상 효과적인 표면 처리공정으로 사용할 수가 없는 상황에 직면하고 있다. 이에 따라, Sn/Co, Sn/Ni, Ni/W, Co/W 등의 비크롬계의 표면 처리기술에 관한 연구 및 실용화를 시도하여 왔지만, 현재까지 6가 크롬을 사용한 경우의 도금피막 특성, 양산화, 가격, 조작 및 욕 관리의 용이성 등과 같은 특성을 대체할 만한 획기적인 재료와 공정이 제시되지 못하고 있다.

[0004] 이러한 가운데, 6가 크롬의 대체를 위한 표면 처리기술의 개발을 위하여, 효율성이 높고 환경 친화적인 도금공정이 적용되기 시작하였다. 예를 들어, 자동차업계에서는 유럽연합(EU)의 폐자동차(ELV: end of life vehicle) 처리지침에 대응하기 위하여 3가 크롬도금을 적용하고 있고, 가전업계에서도 핸드폰을 중심으로 하여 3가 크롬도금을 일부 적용하고 있다. 예를 들어, 대한민국 등록특허 제10-0977068호에는 비정질 3가 크롬합금 도금층을 형성하기 위한 도금장치 및 3가 크롬합금 도금액이 제시되어 있다.

[0005] 그러나 3가 크롬도금 피막은 6가 크롬도금 피막에 비해 내식성이 현저히 떨어져 그 활용도가 낮다. 이에 따라,

내식성과 내마모성이 뛰어난 니켈도금 피막 상에 3가 크롬도금을 형성하는 기술이 일부 적용되어 왔다.

- [0006] 그러나 최근 유럽을 포함한 세계 여러 지역에서 니켈 알레르기(Ni-Allergy)에 대한 피해 사례가 속속 보고되면서, 금속표면처리한 부품의 니켈 무함유(Ni-free)에 대한 요구가 점차 높아지고, 유럽의 경우에는 니켈 사용을 규제하고 있다. 이에 따라 액세서리(accessory)의 경우에는, 니켈 무함유(Ni-free)를 위한 다른 도금이 적용되고 있다.
- [0007] 아울러, 휴대폰 관련 부품의 경우, 니켈 무함유와 더불어 폐수처리의 용이성, 경제성 등을 고려하여 삼원합금 도금기술이 개발되어 왔다. 삼원합금은, 일반적으로 구리(Cu), 주석(Sn), 및 아연(Zn)으로 구성되며, 이는 어떠한 조건에서도 내식성이 우수하고, 은(Ag)과 같이 전기적 저항이 낮고, 니켈(Ni)과 같이 경도가 높으며, 내마모성이 우수한 장점을 갖고 있다.
- [0008] 또한, 위와 같은 삼원합금 도금층 상에 최외각층으로서 3가 크롬을 도금하는 기술이 시도되었다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2008-0103238호에는 피도체 상에 먼저 동(Cu)을 도금한 다음, 그 위에 Cu-Sn-Zn 등의 삼원합금을 도금하고, 삼원합금 도금층 위에 백금(Pt) 및 은(Ag) 등의 귀금속 도금층을 형성한 후, 최외각에 3가 크롬을 도금하는 방법이 제시되어 있다.
- [0009] 그러나 종래의 도금방법은, 니켈을 사용하지 않음으로써 니켈 알레르기 문제를 해소할 수 있고, 환경규제 대상의 유해물질인 6가 크롬이나 납(Pb) 등을 사용하지 않으므로 친환경적이지만, 이는 내식성, 내산성, 내마모성 등의 표면 물성과, 피도체와 도금층 간의 밀착성 등이 낮아 신뢰성을 충분히 만족시키지 못하는 문제점이 있다. 이에 따라, 니켈 알레르기 문제를 해소하고 환경규제에 대한 장벽도 극복하면서도 고신뢰성을 얻을 수 있는 도금 기술이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0977068호
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2008-0103238호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 이에, 본 발명은 6가 크롬(Cr) 등의 유해물질을 함유하지 않아 환경규제의 장벽을 극복함은 물론, 니켈 무함유(Ni-free)로서 니켈 알레르기(Ni-Allergy)를 극복하면서, 이와 동시에 내식성, 내산성, 내마모성 등의 표면 물성과 밀착성 등이 우수하여 고신뢰성의 금속 도금 표면을 얻을 수 있는, 니켈 무함유 삼원합금 도금 및 3가 크롬 도금을 이용한 도금방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [0013] 피도체를 전처리하는 전처리단계;
- [0014] 상기 전처리된 피도체를 청화동 스트라이크액으로 동 스트라이크하는 청화동 스트라이크단계;
- [0015] 상기 청화동 스트라이크된 피도체를 청화동 도금액으로 동 도금하는 청화동 도금단계;
- [0016] 상기 청화동 도금된 피도체를 유산동 도금액으로 동 도금하는 유산동 도금단계;
- [0017] 구리전구체, 주석전구체 및 아연전구체를 포함하는 삼원합금 도금액을 이용하여, 상기 유산동 도금된 피도체에 니켈 무함유 삼원합금을 도금하는 삼원합금 도금단계; 및
- [0018] 3가 크롬전구체를 포함하는 3가 크롬 도금액을 이용하여, 상기 삼원합금 도금된 피도체에 3가 크롬을 도금하는

3가 크롬 도금단계를 포함하는 도금방법을 제공한다.

- [0019] 이때, 상기 청화동 스트라이크액은, 스트라이크액 1리터(L) 기준으로 시안화구리 40 ~ 50g/L, 시안화나트륨 40 ~ 60g/L, 롯셀염 5 ~ 15g/L 및 탄산나트륨 2 ~ 8g/L를 포함하고,
- [0020] 상기 청화동 도금액은, 도금액 1리터(L) 기준으로 시안화구리 110 ~ 130g/L, 시안화나트륨 130 ~ 150g/L, 수산화칼륨 25 ~ 45g/L 및 롯셀염 10 ~ 30g/L를 포함하며,
- [0021] 상기 유산동 도금액은, 도금액 1리터(L) 기준으로 황산구리 60 ~ 100g/L, 황산 170 ~ 210g/L 및 염소이온 40~80mg/L를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 삼원합금 도금액은, 도금액 1리터(L) 기준으로 시안화구리 12 ~ 15g/L, 석산나트륨 65 ~ 80g/L, 산화아연 1.2 ~ 1.4g/L, 시안화나트륨 45 ~ 55g/L 및 수산화칼륨 12 ~ 20g/L를 포함하는 것이 좋다.
- [0023] 그리고 상기 3가 크롬 도금액은, 도금액 1리터(L) 기준으로 염화크롬 150 ~ 200g/L, 개미산칼륨 2 ~ 5g/L, 브롬화암모늄 5 ~ 10g/L, 염화암모늄 5 ~ 10g/L, 염화칼륨 20 ~ 30g/L 및 붕산 100 ~ 150g/L를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0024] 아울러, 바람직한 구현예에 따라서, 상기 삼원합금 도금단계에서는, 삼원합금 도금액의 온도를 50 ~ 60℃로 유지하고, 전류밀도 0.1 ~ 0.5A/dm²로 10 ~ 40분(min) 동안 전해 도금하는 것이 좋다.
- [0025] 또한, 상기 3가 크롬 도금단계에서는, 3가 크롬 도금액의 온도를 30 ~ 35℃로 유지하고, 전류밀도 9 ~ 12A/dm²로 1 ~ 5분(min) 동안 전해 도금하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면, 6가 크롬(Cr) 등의 유해물질을 함유하지 않아 환경규제의 장벽을 극복하면서 니켈 무함유(Ni-free)로서 니켈 알레르기(Ni-Allergy)를 유발하지 않는 도금층을 얻을 수 있다. 그리고 니켈 사용을 규제하고 있는 유럽 니켈 규제에 자유롭다.
- [0027] 또한, 위와 같이 환경규제 및 니켈 규제를 극복하면서, 이와 동시에 내식성, 내산성, 내마모성 등의 표면 물성과 각 도금층 간의 밀착성 등이 우수하여 고신뢰성의 금속 도금 표면을 얻을 수 있는 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0029] 본 발명에 따른 도금방법은 피도체를 전처리하는 전처리단계, 상기 전처리된 피도체를 청화동 스트라이크액으로 동 스트라이크하는 청화동 스트라이크단계, 상기 청화동 스트라이크된 피도체를 청화동 도금액으로 동 도금하는 청화동 도금단계, 상기 청화동 도금된 피도체를 유산동 도금액으로 동 도금하는 유산동 도금단계, 상기 유산동 도금된 피도체에 니켈 무함유 삼원합금을 도금하는 삼원합금 도금단계, 및 상기 삼원합금 도금된 피도체에 3가 크롬을 도금하는 3가 크롬 도금단계를 포함한다. 본 발명에서 '청화동'은 "시안화동", 즉 시안화구리를 의미하며, '유산동'은 "황산동", 즉 황산구리를 의미한다. 각 단계별로 설명하면 다음과 같다.
- [0030] (1) 전처리 단계
- [0031] 먼저, 피도체를 전처리한다.
- [0032] 본 발명에서 피도체는 표면 처리 대상, 즉 도금의 대상이 것으로서, 이는 금속, 합성수지 및 세라믹 등을 포함하며, 바람직하게는 금속 소재로부터 선택될 수 있다. 또한, 피도체로서의 금속(소지금속)은 단일 금속 또는 합금을 포함하며, 예를 들어 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 철(Fe) 및 구리(Cu) 등의 단일 금속 또는 이들 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 합금일 수 있다. 아울러, 본 발명에서 피도체는 그 형상에 있어서, 평판형이나 막대형 등은 물론 반제품, 완제품 및 이들 반/완제품의 제작을 위한 부품 등의 소재를 포함한다.
- [0033] 상기 전처리는 특별히 제한되지 않는다. 전처리는 당분야에서 통상적으로 수행하는 방법으로 진행할 수 있으며, 전처리는 예를 들어 이물질 제거를 위한 수세공정을 포함할 수 있다.

- [0034] 전처리는, 바람직하게는 피도체를 탈지액으로 처리하는 탈지 공정을 포함하는 것이 좋다. 이때, 탈지 공정은 피도체를 탈지액에 침적 탈지하는 침적 탈지 공정, 및 피도체를 탈지액에 전해 탈지하는 전해 탈지 공정 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 좋다. 이러한 침적 탈지와 전해 탈지에 의해 불순물은 물론, 기름 성분 등을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0035] 상기 탈지액은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 수산화나트륨(NaOH) 및 계면활성제 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 것이 좋다. 이때, 탈지액은, 탈지액 전체 1리터(L)를 기준으로 수산화나트륨(NaOH)이 100g/L 이상의 농도(함량)로 포함된 것이 좋다. 구체적인 예를 들어, 수산화나트륨(NaOH) 100 ~ 150g/L를 포함하는 것이 좋다. 이와 같이 탈지액에 수산화나트륨(NaOH)이 포함된 경우, 피도체의 기름 성분을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 탈지액은, 탈지액 전체 1리터(L)를 기준으로 계면활성제 2 ~ 7ml/L를 포함하는 것이 좋다. 이때, 상기 계면활성제는, 바람직하게는 에톡시레이티드 노닐페놀(Ethoxylated nonlyphenol) 등을 사용할 수 있다. 이와 같이 탈지액에 계면활성제가 포함된 경우, 피도체의 기름 성분은 물론 이형제 물질(Si 성분) 등을 효과적으로 제거할 수 있다. 구체적인 구현예에 따라서 상기 탈지액은, 탈지액 전체 1리터(L)를 기준으로 수산화나트륨(NaOH) 100 ~ 150g/L, 탄산나트륨(Na₂CO₃) 80 ~ 150g/L 및 계면활성제 2 ~ 7ml/L를 포함하는 수용액으로 조성될 수 있다.
- [0037] 상기 탈지 공정, 즉 침적 탈지 공정과 전해 탈지 공정은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 침적 탈지 공정은 상기와 같은 탈지액에 피도체를 침적한 다음, 50 ~ 80℃의 온도에서 5 ~ 30분 동안 유지하는 방법으로 진행될 수 있다. 또한, 전해 탈지 공정은 상기와 같은 탈지액에 피도체를 침적한 다음, 50 ~ 80℃의 온도에서 5 ~ 30분 동안 2 ~ 5V의 전압을 인가하는 방법으로 진행될 수 있다.
- [0038] 위와 같은 전처리, 즉 수세 공정 및/또는 탈지 공정에 의해, 이물질은 물론 기름 성분 등이 효과적으로 제거될 수 있으며, 이는 후속하는 청화동 스트라이크단계에서의 동(Cu) 스트라이크 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0039] (2) 청화동 스트라이크단계
- [0040] 상기와 같이 전처리(수세 및/또는 탈지)를 진행한 다음, 전처리된 피도체를 청화동 스트라이크(strike) 처리한다. 청화동 스트라이크는 피도체(소재층)과 도금층의 밀착력을 우수하게 하기 위해 진행된다. 구체적으로, 청화동 스트라이크 처리에 의해, 피도체의 표면에 얇은 동(Cu) 피막이 형성되어, 피도체와 동 도금층의 밀착력이 증가된다. 또한, 청화동 스트라이크 처리에 의해 청화동 도금 효율이 증대될 수 있다.
- [0041] 상기 청화동 스트라이크는, 청화동 스트라이크액에 피도체를 침지하는 방법으로 진행된다. 바람직한 구현예에 따라서, 상기 청화동 스트라이크는, 청화동 스트라이크액에 피도체를 침지한 다음, 30 ~ 60℃의 온도에서 2.5 ~ 4.5V의 전압을 1 ~ 5분 동안 정전압으로 인가하는 방법으로 진행되는 것이 좋다.
- [0042] 상기 청화동 스트라이크액은 시안화구리(CuCN)를 적어도 포함하는 용액이면 좋으며, 바람직하게는 시안화구리와 시안화나트륨을 포함하는 용액을 사용하는 것이 좋다. 청화동 스트라이크액은, 청화동 스트라이크액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 40 ~ 50g/L, 시안화나트륨 40 ~ 60g/L, 룯셀염(Rochelle Salt) 5 ~ 15g/L 및 탄산나트륨 2 ~ 8g/L를 포함하는 용액을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이때, 상기 룯셀염은 전기를 잘 흐르게 하여 저전류에서도 도금이 잘 되도록 하는 것으로서, 이는 예를 들어 칼륨 나트륨 타르타르산 및 주석 칼륨 나트륨 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0043] (3) 청화동 도금단계
- [0044] 상기와 같이 청화동 스트라이크를 진행한 다음, 상기 청화동 스트라이크된 피도체를 청화동 도금액으로 동(Cu) 도금한다. 본 발명에서 청화동 도금이란 청화동(시안화구리)을 포함하는 도금액을 이용하여 동(Cu) 도금층을 형성하는 것을 의미한다.
- [0045] 상기 청화동 도금은 청화동 도금액을 이용하여 전해 도금하는 방법으로 진행된다. 바람직한 구현예에 따라서, 상기 청화동 도금은 청화동 도금액의 온도를 50 ~ 65℃로 유지하고, 전류밀도 1 ~ 4A/dm²로 1 ~ 40분(min) 동안 정전류로 전해 도금하는 방법으로 진행되는 것이 좋다.

- [0046] 아울러, 상기 청화동 도금을 실시함에 있어서는 순동을 양극으로 하고, 음극에 상기 청화동 스트라이크된 피도체를 연결하여, 음극을 교반시켜 주며 진행하는 것이 좋다.
- [0047] 상기 청화동 도금액은 시안화구리를 적어도 포함하는 용액이면 좋으며, 바람직하게는 청화동 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 110 ~ 130g/L, 시안화나트륨 130 ~ 150g/L, 수산화칼륨 25 ~ 45g/L 및 롯데염 10 ~ 30g/L를 포함하는 용액을 사용하는 것이 좋다. 이때, 롯데염은 상기한 바와 같이 예를 들어 칼륨 나트륨 타르타르산 및 주석 칼륨 나트륨 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 청화동 도금액은 상기와 같은 성분 이외에 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 청화동 광택제를 주성분으로 하되, 소량의 계면활성제를 함유하는 것을 사용할 수 있으며, 이러한 첨가제는 청화동 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 1 ~ 3ml/L로 포함될 수 있다.
- [0049] (4) 유산동 도금단계
- [0050] 상기와 같이 청화동 도금을 진행한 다음, 상기 청화동 도금된 피도체를 유산동 도금액으로 동(Cu) 도금한다. 본 발명에서 유산동 도금이란 유산동(황산동, 즉 황산구리)을 포함하는 도금액을 이용하여 동(Cu) 도금층을 형성하는 것을 의미한다.
- [0051] 상기 유산동 도금은 유산동 도금액을 이용하여 전해 도금하는 방법으로 진행된다. 바람직한 구현예에 따라서, 상기 유산동 도금은 유산동 도금액의 온도를 20 ~ 30℃로 유지하고, 전류밀도 1 ~ 5A/dm²로 1 ~ 40분(min) 동안 정전류로 전해 도금하는 방법으로 진행되는 것이 좋다.
- [0052] 아울러, 상기 유산동 도금을 실시함에 있어서는 함인동을 양극으로 하고, 음극에 상기 청화동 도금된 피도체를 연결하여, 음극 교반과 함께 약한 공기 교반 및 액 교반을 해주면서 진행하는 것이 좋다.
- [0053] 상기 유산동 도금액은 황산구리를 적어도 포함하는 용액이면 좋으며, 바람직하게는 유산동 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 황산구리 60 ~ 100g/L, 황산 170 ~ 210g/L 및 염소이온 40 ~ 80mg/L를 포함하는 용액을 사용하는 것이 좋다.
- [0054] 또한, 상기 유산동 도금액은 상기와 같은 성분 이외에 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 유산동 광택제를 주성분으로 하되, 소량의 계면활성제를 함유하는 것을 사용할 수 있으며, 이러한 첨가제는 유산동 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 2 ~ 6ml/L로 포함될 수 있다.
- [0055] 상기한 바와 같이, 본 발명에서 동(Cu)을 도금함에 있어, 청화동 스트라이크, 청화동 도금 및 유산동 도금 공정을 통하여 진행되는데, 이때 상기 청화동 스트라이크 공정에 의해 전술한 바와 같이 밀착력이 증착된다. 그리고 청화동 도금 공정에 의해 동(Cu) 도금층의 충분한 두께가 확보되며, 유산동 도금 공정에 의해 동(Cu)의 광택이 확보된다. 이때, 청화동 도금을 진행하지 않고, 동 스트라이크 후 곧바로 유산동 도금을 진행할 경우, 두께 확보를 위한 오랜 시간의 유산동 도금 시 도금 표면에 피트(pit)가 발생할 수 있다.
- [0056] 이에 따라, 동(Cu)을 도금함에 있어서, 피트(pit) 발생을 방지하고, 충분한 동(Cu) 도금층의 두께와 광택을 확보하기 위해, 상기한 바와 같이 본 발명에 따라 청화동 스트라이크, 청화동 도금 및 유산동 도금 공정을 순차적으로 진행한다.
- [0057] 한편, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라서, 상기 청화동 도금과 유산동 도금 공정 사이에서 활성화 처리를 더 수행하는 것이 좋다. 구체적으로, 청화동 도금을 진행한 후, 유산동 도금을 진행하기에 앞서 청화동 도금된 피도체를 활성화 처리해 주는 것이 좋다. 이러한 활성화 처리에 의해, 유산동 도금 시 동(Cu) 도금 효율이 증가될 수 있다. 활성화 처리는, 활성화 처리액에 청화동 도금된 피도체를 침지한 다음, 예를 들어 상온(약 5 ~ 35℃)에서 10초 ~ 5분 동안 유지하여 피도체의 표면을 활성화하는 방법으로 진행될 수 있다. 또한, 상기 활성화 처리액은, 예를 들어 2 ~ 10중량%의 황산과수용액을 사용할 수 있다.
- [0058] (5) 삼원합금 도금단계

- [0059] 상기와 같이 유산동 도금을 진행한 다음, 상기 유산동 도금된 피도체를 삼원합금 도금액으로 삼원합금을 도금한다. 구체적으로 구리(Cu), 주석(Sn) 및 아연(Zn)으로 구성된 니켈 무함유 삼원합금을 도금한다.
- [0060] 상기 삼원합금 도금은 니켈 무함유 삼원합금 도금액을 이용하여 전해 도금하는 방법으로 진행된다. 바람직한 구현예에 따라서, 상기 삼원합금 도금은 삼원합금 도금액의 온도를 50 ~ 60℃로 유지하고, 전류밀도 0.1 ~ 0.5A/dm²로 10 ~ 40분(min) 동안 정전류로 전해 도금하는 방법으로 진행되는 것이 좋다.
- [0061] 아울러, 상기 삼원합금 도금을 실시함에 있어서는 흑연판을 양극으로 하고, 음극에 상기 유산동 도금된 피도체를 연결하여, 액 교반을 해주면서 진행하는 것이 좋다. 이와 같은 조건으로 최소 5μm 이상의 Cu-Sn-Zn의 삼원합금 도금층을 얻을 수 있다.
- [0062] 상기 삼원합금 도금액은 니켈을 함유하지 않으면서 구리전구체, 주석전구체 및 아연전구체를 적어도 포함하는 도금액이면 좋으며, 바람직하게는 삼원합금 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 12 ~ 15g/L, 석산나트륨 65 ~ 80g/L, 산화아연 1.2 ~ 1.4g/L, 시안화나트륨 45 ~ 55g/L 및 수산화칼륨 12 ~ 20g/L를 포함하는 도금액을 사용하는 것이 좋다.
- [0063] 또한, 상기 삼원합금 도금액은 상기와 같은 성분 이외에 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 삼원합금의 광택을 위한 광택제 및 삼원합금의 균일한 전착을 위한 전착제 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 이러한 첨가제는 삼원합금 도금액 전체 1리터(L) 기준으로, 예를 들어 광택제의 경우 8 ~ 12ml/L, 전착제의 경우 8 ~ 12ml/L로 포함될 수 있다.
- [0064] 또한, 위와 같은 삼원합금 도금 공정을 통해 Cu 50 ~ 60중량%, Sn 25 ~ 35중량%, 및 Zn 15 ~ 20중량%를 포함하는 삼원합금 도금층을 형성시키는 것이 좋다. 아울러, 상기한 공정으로 형성된 삼원합금 도금층은 내식성과 도금 두께를 확보하고 3가 크롬 도금층과 밀착성이 우수하여, 내식성이 우수하고, 은(Ag)과 같이 전기적 저항이 낮고, 니켈(Ni)과 같이 경도가 높으며, 내마모성이 우수한 도금 피막을 갖게 한다.
- [0065] (6) 3가 크롬 도금단계
- [0066] 상기와 같이 삼원합금 도금을 진행한 다음, 상기 삼원합금이 도금된 피도체를 3가 크롬 도금액으로 3가 크롬을 도금한다.
- [0067] 상기 3가 크롬 도금은 3가 크롬 도금액을 이용하여 전해 도금하는 방법으로 진행된다. 바람직한 구현예에 따라서, 상기 3가 크롬 도금은 3가 크롬 도금액의 온도를 30 ~ 35℃로 유지하고, 전류밀도 9 ~ 12A/dm²로 1 ~ 5분(min) 동안 정전류로 전해 도금하는 방법으로 진행되는 것이 좋다.
- [0068] 아울러, 상기 3가 크롬 도금을 실시함에 있어서는 흑연판을 양극으로 하고, 음극에 상기 삼원합금 도금된 피도체를 연결하여, 공기 교반을 해주면서 진행하는 것이 좋다. 이와 같은 조건으로 도금하는 경우, 최소 0.3μm 이상의 3가 크롬 도금층을 얻을 수 있다.
- [0069] 상기 3가 크롬 도금액은 3가 크롬전구체를 적어도 포함하는 도금액이면 좋다. 이때, 상기 3가 크롬전구체는 염화크롬, 황산크롬 및 무수크롬산 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 3가 크롬 도금액은 황산옥 또는 염화옥을 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 3가 크롬 도금액은, 구체적으로 3가 크롬 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 무수크롬산 240 ~ 260g/L 및 황산 1.2 ~ 2.6g/L 등을 포함하는 황산옥을 사용할 수 있다. 3가 크롬 도금액은, 바람직하게는 3가 크롬 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 염화크롬 150 ~ 200g/L, 개미산칼륨 2 ~ 5g/L, 브롬화암모늄 5 ~ 10g/L, 염화암모늄 5 ~ 10g/L, 염화칼륨 20 ~ 30g/L 및 붕산 100 ~ 150g/L를 포함하는 염화옥을 사용하는 것이 좋다.
- [0071] 또한, 상기 3가 크롬 도금액은 상기와 같은 성분 이외에 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 3가 크롬 도금층의 광택을 위한 광택제 및 3가 크롬 도금층의 균일한 전착을 위한 전착제 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있으며, 이러한 첨가제는 3가 크롬 도금액 전체 1리터(L) 기준으로, 예를 들어 광택제의 경우 2 ~ 20ml/L, 전착제의 경우 2 ~ 20ml/L로 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 상기와 같은 3가 크롬 도금 공정에 의해, 우수한 광택, 내식성 및 경도를 확보할 수 있다. 구체적으로, 3가 도금은 6가 크롬 도금보다 내식성이 우수하지 못하며 도금두께 확보가 어렵다. 즉, 일반적인 종래의 공정으로 형성된 3가 크롬 도금은 전체적으로 도금광택과 내식성이 6가 크롬에 미치지 못하고 도금층 두께를 두껍게 하는

것이 어렵다. 그러나 6가 크롬 도금은 앞서 설명한 바와 같이 그 유해성으로 인하여 환경규제의 장벽이 있다.

- [0073] 본 발명에 따라 상기와 같은 3가 크롬 도금 공정, 즉 전해 도금의 공정 조건 및 도금액의 조성으로 형성된 3가 크롬 도금은 6가 크롬의 물성을 나타낸다. 구체적으로, 우수한 광택, 내식성 및 경도를 가지는 3가 크롬 도금층이 피막된다. 예를 들어, Hv 900 ~ 950의 우수한 경도를 가지는 도금층을 얻을 수 있다.
- [0074] 또한, 상기와 같은 공정 조건으로 3가 크롬 도금을 실시함에 있어서, 3가 크롬 도금층의 두께를 0.3 μ m ~ 0.5 μ m로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 두께의 3가 크롬 도금층은 우수한 내식성 및 경도와 함께 내마모성 등을 확보한다. 이때, 도금층의 두께가 0.3 μ m 미만이면, 내식성 및 경도 등이 미미할 수 있고, 0.5 μ m를 초과하여 너무 두꺼우면 도금 표면에 핀홀(pin hole)이나 균열이 발생할 수 있다.
- [0075] 한편, 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라서, 상기 삼원합금 도금과 3가 크롬 도금 공정 사이에서 활성화 처리를 더 수행하는 것이 좋다. 구체적으로, 삼원합금 도금을 진행한 후, 3가 크롬 도금을 진행하기에 앞서 삼원합금이 도금된 피도체를 활성화 처리해 주는 것이 좋다. 이러한 활성화 처리에 의해, 3가 크롬 도금 시 도금 효율이 증가될 수 있다. 활성화 처리는, 활성화 처리액에 삼원합금이 도금된 피도체를 침지한 다음, 예를 들어 상온(약 5 ~ 35 $^{\circ}$ C)에서 10초 ~ 5분 동안 유지하여 피도체의 표면을 활성화하는 방법으로 진행될 수 있다. 또한, 상기 활성화 처리액은, 예를 들어 10 ~ 50중량%의 염산 수용액을 사용할 수 있다.
- [0076] 이상에서 설명한 본 발명에 따르면, 친환경적인 니켈 무함유(Ni-Free) 삼원합금 도금 공정을 이용하여 니켈 알레르기(Ni-Allergy)를 유발하지 않는 도금층을 얻을 수 있으며, 니켈 사용을 규제하고 있는 유럽시장으로의 진출도 가능하게 한다. 그리고 상기의 조건으로 삼원합금을 도금하는 경우, 전술한 바와 같이 내식성과 두께 확보가 가능하게 된다. 또한, 상기의 조건으로 3가 크롬을 도금하는 경우, 유해물질인 6가 크롬을 사용하지 않으면서, 우수한 내식성, 경도 및 내마모성의 확보가 가능하다. 그리고 각 도금층 간 밀착성이 우수하다.
- [0077] 따라서 본 발명에 따르면, 환경규제 및 니켈 규제를 극복하면서, 이와 동시에 내식성, 내산성, 내마모성 등의 표면 물성과 각 도금층 간의 밀착성 등이 우수하여 고신뢰성의 금속 도금 표면을 얻을 수 있다.
- [0078] 이하, 본 발명의 실시예를 예시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕도록 하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0079] [실시예]
- [0080] < 피도체의 전처리 >
- [0081] 피도체(소지금속)로서 마그네슘 합금(이하, '시편'이라 한다)의 사진이다. 먼저, 상기 시편을 전처리하기 위해 탈지액을 건욕하였다. 탈지액은, 탈지액 전체 1리터(L)를 기준으로 수산화나트륨 100g/L, 탄산나트륨 100g/L, 및 계면활성제 성분으로서 에톡시레이트드 노닐페놀(Ethoxylated nonlyphenol) 5ml/L를 포함하는 수용액을 사용하였다.
- [0082] 상기 건욕된 탈지액에 시편을 침적한 후, 70 $^{\circ}$ C의 온도에서 15분 동안 유지시켜 침적 탈지를 실시하였다. 이후, 상기 침적 탈지를 실시한 시편을 수세한 후, 동일한 탈지액을 사용하여 전해 탈지를 실시하였다. 전해 탈지는, 탈지액이 수용된 전해 탈지조에 시편을 침지한 후, 70 $^{\circ}$ C의 온도에서 10분 동안 3V의 전압을 가하여 실시하였다.
- [0083] < 청화동 스트라이크 >
- [0084] 상기와 같이 전처리(침적 탈지 및 전해 탈지)된 시편에 대해 동 스트라이크 처리를 수행하였다. 구체적으로, 상기 전처리된 시편을 청화동 스트라이크액에 침지한 다음, 스트라이크액의 온도를 45 $^{\circ}$ C로 유지한 상태에서 4V의 전압을 2min 동안 정전압으로 인가하였다.
- [0085] 이때, 상기 청화동 스트라이크액은, 스트라이크액 전체 1리터(L)를 기준으로 시안화구리 45g/L, 시안화나트륨 50g/L, 롯셀염(칼륨 나트륨 타르타르산) 10g/L 및 탄산나트륨 5g/L를 포함하는 수용액을 사용하였다.

- [0086] < 청화동 도금 >
- [0087] 상기 청화동 스크라이트 처리된 시편에 대하여 청화동 도금을 실시하였다. 구체적으로, 순동을 양극으로 하고, 상기 청화동 스크라이트 처리된 시편을 음극에 연결한 다음, 음극을 교반시켜 주면서 전류밀도 $1A/dm^2$ 로 20min 동안 정전류로 전해 도금을 실시하여 시편의 표면에 동(Cu)을 도금하였다. 이때, 청화동 도금액의 온도는 $60^{\circ}C$ 로 유지하였다.
- [0088] 그리고 상기 청화동 도금액은, 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 $120g/L$, 시안화나트륨 $140g/L$, 수산화칼륨 $30g/L$, 롯셀염(칼륨 나트륨 타르타르산) $20g/L$ 및 첨가제A $2ml/L$ 를 포함하는 수용액을 사용하였다. 상기 첨가제A는 청화동 광택제를 주성분으로 하되, 소량의 계면활성제를 함유하는 것(상품명 CYCO#35)을 사용하였다.
- [0089] < 유산동 도금 >
- [0090] 상기 청화동 도금된 시편에 대하여 유산동 도금을 실시하였다. 이때, 유산동 도금에 앞서, 시편의 활성화 처리를 먼저 수행하였다. 활성화 처리를 위한 처리액으로는 5중량%의 황산과수용액을 사용하였다. 활성화 처리는 상기 청화동 도금된 시편을 상온(약 $20^{\circ}C$)에서 1분 동안 상기 황산과수용액에 침적하는 방법으로 수행하였다.
- [0091] 다음으로, 함인동을 양극으로 하고, 상기 활성화시킨 시편을 음극에 연결한 다음, 음극 교반과 함께 공기 교반 및 액 교반을 해주면서 전류밀도 $2A/dm^2$ 로 30min 동안 정전류로 전해 도금을 실시하여 동(Cu)을 도금하였다. 이때, 유산동 도금액의 온도는 $25^{\circ}C$ 로 유지하였다.
- [0092] 그리고 상기 유산동 도금액은, 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 황산구리 $80g/L$, 황산 $190g/L$, 염소이온 $60mg/L$ 및 첨가제B $4ml/L$ 를 포함하는 수용액을 사용하였다. 상기 첨가제B는 유산동 광택제를 주성분으로 하되, 소량의 계면활성제를 함유하는 것(상품명 CUBRAC 440 BASE)을 사용하였다.
- [0093] < 삼원합금 도금 >
- [0094] 상기 유산동 도금된 시편에 대하여 Cu-Sn-Zn의 삼원합금을 도금하였다.
- [0095] 구체적으로, 흑연판을 양극으로 하고, 상기 유산동 도금된 시편을 음극에 연결한 다음, 액 교반을 해주면서 전류밀도 $0.2A/dm^2$ 로 40min 동안 정전류로 전해 도금을 실시하여 삼원합금 도금층의 중량 기준으로 Cu 55중량%, Sn 29중량% 및 Zn 16중량%로 구성된 Cu-Sn-Zn의 삼원합금을 도금하였다. 이때, 삼원합금 도금액의 온도는 $55^{\circ}C$ 로 유지하였다.
- [0096] 그리고 상기 삼원합금 도금액은, 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 시안화구리 $13g/L$, 석산나트륨 $70g/L$, 산화아연 $1.3g/L$, 시안화나트륨 $50g/L$, 수산화칼륨 $18g/L$, 첨가제C $10ml/L$ 및 첨가제D $10ml/L$ 를 포함하는 수용액을 사용하였다. 상기 첨가제C는 광택을 위한 것으로서, 텔루륨(Te)을 주성분으로 함유하는 것(상품명 NB 4043A)을 사용하고, 상기 첨가제D는 균일한 전착을 위한 것으로서, 93중량%의 칼슘(Ca)을 함유하는 것(상품명 NB 4043B)을 사용하였다.
- [0097] < 3가 크롬 도금 >
- [0098] 상기 삼원합금이 도금된 시편에 대하여 3가 크롬을 도금하였다. 이때, 3가 크롬 도금에 앞서, 시편의 활성화 처리를 먼저 수행하였다. 활성화 처리를 위한 처리액으로는 30중량%의 염산 수용액을 사용하였다. 활성화 처리는 상기 삼원합금 도금된 시편을 상온(약 $20^{\circ}C$)에서 3분 동안 상기 염산 수용액에 침적하는 방법으로 수행하였다.
- [0099] 이후, 흑연판을 양극으로 하고, 상기 활성화 처리된 시편을 음극에 연결한 다음, 공기 교반시켜 주면서 전류밀도 $11A/dm^2$ 로 2min 동안 정전류로 전해 도금을 실시하여 3가 크롬을 도금하였다. 이때, 3가 크롬 도금액의 온도는 $32^{\circ}C$ 로 유지하였다. 그리고 상기 3가 크롬 도금액은, 도금액 전체 1리터(L) 기준으로 염화크롬 $180g/L$, 개미산칼륨 $3g/L$, 브롬화암모늄 $8g/L$, 염화암모늄 $8g/L$, 염화칼륨 $25/L$ 및 붕산 $120g/L$ 를 포함하는 수용액을 사

용하였다.

[0100] 위와 같이 도금된 시편에 대하여 다음과 같이 물성을 평가하였다.

[0101] < 제1시험예 >

[0102] 상기 도금된 시편에 대하여 내식성을 확인하기 위하여, 염수분무 테스트를 실시하였다. 염수분무 테스트는 KS D 9502:2009에 의거하여, 염수의 농도 5중량%의 NaCl 수용액, 시험 온도 35 ± 0.5℃, 분무 압력 0.098 ± 0.002MPa, 분무량 1.4ml/h at 80cm²의 조건에서 72시간 동안 염수분무 환경에 노출시키는 방법으로 진행하였다. 염수분무 테스트의 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다. 테스트 결과, 72시간 염수분무 후 부식 발생이 없는 것으로 평가되었다.

표 1

< 염수분무 테스트 결과 >

[0103]

염수농도	시험온도	분무압력	분무량
5wt% NaCl	(35±0.5)℃	(0.098± 0.002)MPa	1.4ml/h at 80cm ²
시험 항목	판정 기준	시험 결과	시험 방법
염수분무 테스트	72시간 염수분무 후, 부식 발생이 없을 것	판정기준 만족	KS D 9502:2009

[0104] < 제2시험예 >

[0105] 상기 도금된 시편에 대하여 내산성을 테스트하였다. 내산성 테스트는 pH 4.6 완충용액에 상기 도금된 시편을 72시간 침지하여 변색 여부를 확인하는 방법으로 진행하였다. 내산성 테스트 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다. 테스트 결과, 72시간 침지 후에도 내산성이 우수(변색 없음)한 것으로 평가되었다.

표 2

< 내산성 평가 결과 >

[0106]

시험 항목	시험 결과	시험방법
내산성 테스트 (72시간)	변색 없음	pH4.6 완충용액에 72시간 침지함.

[0107] < 제3시험예 >

[0108] 상기 도금된 시편에 대하여 밀착성을 확인하기 위하여, 내마모성 테스트와 열충격성 테스트를 진행하였다.

[0109] 내마모성 테스트는 KS D 8335:2001에 의거하였다. 구체적으로, 내마모성 테스트는 테이버식 마모 방식으로서, CC-800연마지를 사용하여 5N의 하중으로 윤활제를 사용하지 않고 마모 정도를 테스트하였다.

[0110] 또한, 열충격성 테스트는 영상 80℃ 2시간, 영하 40℃ 2시간을 1cycle로 하여, 총 24cycle로 반복 진행하여 도금층의 손상 여부를 평가하는 방법으로 진행하였다.

[0111] 이상의 내마모성 및 열충격성 테스트 결과를 하기 [표 3] 및 [표 4]에 각각 나타내었다. 테스트 결과, 내마모성과 열충격성이 모두 양호하여, 시편에 대한 동 도금, 삼원합금 도금 및 3가 크롬 도금의 각 도금층이 우수한 밀착성을 가짐을 알 수 있었다.

표 3

[0112] < 내마모성 평가 결과 >

시험 항목	결과	시험 방법
내마모성 (테이버식 마모, CC-800연마지, 5N 하중)	1000 이상	KS D 8335:2001

표 4

[0113] < 열충격성 평가 결과 >

시험 항목	시험 결과	시험 방법
열충격 테스트 후 겉모양	이상 없음	80℃ 2시간, -40℃ 2시간, 총 24 cycle

[0114] < 제4시험예 >

[0115] 상기 도금된 시편에 대하여, 다음과 같이 니켈 및 유해물질 검출을 평가하였다.

[0116] 먼저, 니켈 프리에 대한 확인을 위해, EN 1811:1998+A1:2008을 시험 기준으로 하여 니켈방출량을 평가하였다. 그리고 니켈 스팟 테스트(Nickel Spot Test)는 PD CR 12471:2002를 시험 기준으로 하여 평가하였다.

[0117] 유해물질에 대한 확인은 RoHS기준으로 평가하였다. 유해물질 평가 항목으로는 Pb, Cd, Hg, Cr⁶⁺, PBBs, PBDEs로 하였으며, 시험 기준은 IEC62321:2008을 기준으로 하였다. 이때 Pb, Cd, Hg의 평가는 시험장비 ICP-OES를 사용하고, Cr⁶⁺의 평가는 시험장비 UV-vis, spectrophotometer를 사용하였으며, PBBs, PBDEs의 평가는 시험장비 GC/MS를 사용하였다.

[0118] 이상의 평가 결과를 하기 [표 5]에 나타내었다. 평가 결과, 하기 [표 5]에 보인 바와 같이, 니켈방출시험에서는 0.1µg/(cm²week) 이하의 우수한 결과를 보였으며, 니켈 스팟 테스트에서는 변색이 일어나지 않았다. 그리고 유해물질 검출에 있어, 6대 유해물질인 Pb, Cd, Hg, Cr⁶⁺, PBBs, PBDEs이 불검출되거나, 환경규제 허용농도 이하로 검출되어 친환경적이고 인체에 무해함을 알 수 있었다.

표 5

[0119] < 환경유해성 평가 결과 >

시험 항목	단위	시험 결과	시험 방법
니켈방출량	µg/(cm ² week)	0.01이하	EN 1811:1998+A1:2008
Nickel Spot Test	-	Negative (변색 없음)	PD CR 12471:2002
납(Pb)	mg/kg	29	IEC 62321:2008 시험장비 : ICP-OES
카드뮴(Cd)		불검출(검출한계 1)	IEC 62321:2008 시험장비 : ICP-OES
수은(Hg)		불검출(검출한계 1)	IEC 62321:2008 시험장비 : ICP-OES
6가 크롬(Cr ⁶⁺)		음성(0.02 미만)	IEC 62321:2008 UV-Vis. Spectrophotometer
PBBs		불검출(검출한계 5)	IEC 62321:2008 시험장비 : GC/MS
PBDEs		불검출(검출한계 5)	IEC 62321:2008 시험장비 : GC/MS

[0120] 이상의 시험예에서 확인되는 바와 같이, 본 발명에 따라 도금된 시편은 도금 제품에서 요구되는 물성, 구체적으로 내식성, 내산성, 밀착성(내마모성, 열충격성) 등이 모두 우수함을 알 수 있다. 또한, 유해성 평가에 있어서도 양호한 결과를 보임을 알 수 있다.