

<技術解説>

# 프 라 스틱 도 금

박 춘 용\*

## < 서 언 >

본 자료는 한국표면공학회 78년도 춘계 학술강연회에서 「프라스틱 도금」이라는 표제로 발표되었던 내용을 기술한 것으로, 특히 플라스틱 도금을 행하고 있는 생산공장에서 기초적으로 습득하여야 할 이론 기술 및 보다 개선된 생산활동의 추구를 위하여 현장적으로 어떠한 방법이 고려되어야 하는가에 주안점을 두어 작성토록 하였다.

이것은 필자가 수년간 플라스틱 도금 생산을 하면서, 선진국의 발표논문 등 문헌에서 발췌한 내용중, 현장 생산상 지배적으로 적용요인이 된다고 검토하였던 사항들로서 실제 이들 내용에 따른 현장 생산적인 접근을 시도하고 채용되어 많은 효과를 거둘 수 있었던 것을 종합하여 기술하였다.

### 1. 플라스틱 도금이란

비 전도물인 플라스틱 등에 전도성을 부여하므로써 전기적인 도금처리를 가능케 하는 것을 넓은 의미의 플라스틱 도금이라고 할 수 있다. 비 전도체에 전도성을 주는 방법으로는 전도성 도료도포, 진공증착, 금속 용사, 전도성 플라스틱등 여러 방법이 있으나 소지종류가 한정되어 있다는 단점외에 양산성이 가장 유리한 화학도금법이 주로

행하여지고 있다.

소지로는 ABS ( Acrylonitril Butadiene Styrene )수지가 대부분으로 ABS 이외의 Polypropylene 이나 PVC 에 대한 실용적인 검토도 완성되었으나 공업화에는 아직 ABS 에 미치지 못하고 있다.

따라 일반적인 플라스틱 도금이란 「 ABS 수지상에 화학적인 방법에 의하여 전도성 피막을 얻고 그 위에 전기적인 일반 장식 도금을 행하는 것」이라고 하여도 좋을것이다. 이러한 장식용 플라스틱 도금은 금속상의 도금과는 달리 중량이 가볍고 다량 성형가공에 의한 생산성 향상, 소재연마의 불필요 및 소재 녹 발생이 없는 등의 잇점으로 하여금 널리 공업화가 이루어지고 있다.

( 반면, 고가의 TV 등 가전기제품의 납땜 신뢰성 향상을 목적으로 한 회로기판의 Through Hole 도금이나 통신기기용품의 다층기판상 회로형성도금도 화학도금법에 의한 플라스틱도금이나 개념상 대상외로 하였다.)

### 2. 밀착 개념

플라스틱 도금에 있어서 가장 중요한 연구과제 및 발전과정은 플라스틱 (수지)과 도금 (금속)과의 밀착기구와 이들 밀착력의

\* 한국도금 공장상

강화이다. 따라 이에 관하여 몇가지 고찰 내용을 기술하여 본다.

### 2-1. 밀착기구

ABS수지상 도금에 있어서 소위 전처리라고 일컫는 전도성 부여작업은 화학에칭(Etching)에 의한 친수성 및 밀착성의 개념이 가장 중요한 요점이 된다.

Heymann 씨 등은 강산화성산으로써 크롬산-황산( $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ )액에 의하여 ABS수지중 부타디엔(Butadiene)의 고무입자가 산화되어 표면에서 용해, 용출되고 이 결과 생성된 다수의 용해구멍(溶解痕)에 금속이 석출하여 Dove tail의 닳 효과(Anchor Effect = 投錨效果)에 의한 「기계적 결합」을 주장하였다.

한편 Sanbestre 는 Etching에 의한 수지 표면층에 화학변화가 생기는 확실하여 기계적 밀착이 이루어지나 그뿐만이 아니고 「화학적 결합」으로써 Van der Waals 결합등도 밀착의 인자로써 작용한다고 보고하였다.

이같은 밀착기구의 해명에 있어서 명확한 정설은 없으나 「화학 Etching에 의하여 수지의 물리, 화학적인 변화가 밀착의 요인이 되며 기계적인 결합으로 대부분의 밀착이 얻어지고 그 위에 화학적인 결합이 관제되어 있다」고 보는것이 좋을 것이다.

#### 2-1-1. 기계적 밀착기구

ABS수지란 Acrylonitril Butadiene Styrene의 머릿글자로서 대표적인

도금용 수지의 원소분석에 의한 추정 조성비의 한 예는, A : 26 %, B : 25 %, S : 49%이다.

ABS 종류에 따라 차이는 있으나 수지표면의 폴리부타디엔(Polybutadiene) 분산수는 1 $\mu$ 당 약 6만개 정도가 고무입자로써 형성되어 있다. 이것이  $\text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$  Etching 액중에서 선택적으로 산화작용을 받아 2중 결합이 깨어져 용해하고 용해된 Butadiene 구멍은 구상(球狀)의 형태로 분산 발달되어 대략 0.2 ~ 2.0 $\mu$  직경의 용출구멍(凹)이 생성된다. 따라 Etching 전 수지표면의 조도(粗度)는  $H_{max}$  0.5 $\mu$ 에서 Etching 후  $H_{max}$  0.8 $\mu$ 로 약 0.3 $\mu$  정도 증가하게 되는 것이다.

凹의 수는  $\mu$ 당 수억개 산재하게 되나 이러한凹의 수와 크기 및 형상을 ABS와 도금과의 밀착을 좌우하는 유력한 요인임은 확실한 것으로 이것은 ABS의 종류, 성형조건, Etching 조건등에 따라 차이를 나타낸다.

이들 조건의 적정(適正)한 상태인 경우는 수지표면 단위면적당 약 30% 정도가 균일하게 분포된 Butadiene의 용해凹이 되며 0.2 ~ 1.0 $\mu$ 이 20%, 1.0 ~ 2.0 $\mu$ 이 10%정도 점유하게 된다.

즉 화학 Etching에 의하여 수지표면에 생성된 수많은 Butadiene의 용해凹 부위에 활성화 처리 공정에서 촉매핵을 형성시킨후 화학동 또는 화학니켈 도금에서 금속이凹 내부를 채워 닳과 같은 역할을

을 하므로써 기계적인 결합에 의한 밀착이 얻어지고 이로써 만족한 결과성을 준다는 것이 「기계적 밀착 기구」의 해명인 것이다.

2-1-2. 화학적 밀착기구

Etching 액에 의한 ABS 수지 표면층의 「화학변화」에 주목하여 기계적인 밀착뿐만이 아니라 화학적인 결합(Van der Waals 인력)도 밀착의 인자가 된다는 것이 화학적 밀착기구이다.

이의 해명을 위하여 和田氏의 실험방법을 토대로하여 Etching 한 수지를 염기성 염료로써 염색하고 그 염착량과 밀착력의 상관관계를 검토한 보고 결과에 의하면,

Etching 을 행하지 않은 미처리의 ABS 및 기타의 수지는 어떠한 종류의 염료에 의해서도 염색이 되지 않으나 Etching 한 ABS 수지는 염기성 염료인 M.B. (Methylene Blue)에 의해 염색이 되어진다는 것이다.

즉 ABS 는 Etching 처리를 행하면 염기성 염료의 Cation (+)과 정전적(靜電的)으로 결합하는 Anion(-) 극성기가 ABS 표면에 생성된다는 것이다.

이와같이 Etching 에 의해 수지표면에 생성된 ⊖극성기군과 화학도금시의 ⊕극성의 금속간에는 Van der Waals 인력으로써 화학적인 밀착도 관제되어 있다는 것이 「화학적 밀착기구」의 해명이다.

실제 ABS 의 흡착염료를 빙초산으로 추출하여 염착량을 구하였을때 이 염착량은 Etching 시간과 함께 비례하여 직선적으로

증가하고 그 염착량은 밀착력과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 염착량의 증가와 함께 밀착력도 증가하는 것이다.

그러나 최적조건을 지나면 박리강도는 더 이상 증가하지 않고 약간 저하되는 것은 수지표면 凹가 현저하게 되어 화학도금시 미착부분을 남긴채로 전기도금이 행하여져 표면층하에 약한 공동(空洞)부분을 남기는 것으로 추정되었다.

이러한 일련의 실험에서 Etching 액의 종류에 따라서는 차이를 나타내는 것으로 일반적으로 널리 사용되고 있는

- A 액 : CrO<sub>3</sub> : 400g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 200ml/l
- B 액 : CrO<sub>3</sub> : 포화, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 600ml/l

의 A, B 액에서는 Etching 시간과 함께 염착량도 증가하나 기타의 조성, 즉 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 양이 많거나 적을때 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 양에 따라 CrO<sub>3</sub> 의 용해도가 관련되므로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 양으로써 설명)는 양자간에 직선적인 변화를 나타내지는 않는다. 이것은 A, B 액 이외의 조성액에서는 Polybutadiene 에만 산화작용이 일어나지 않고 AS 에 대해서도 작용이 일어나 M.E.K. 불용분을 남기는 변질층이 생성되기 때문인 것으로 확인 검토되었다.

참고로 Etching 액 현장 적용상의 효과 차이에 대하여 기술한다. 상기한 A, B 두 종류의 Etching 액중, A 액의 경우가 B 액에 비하여 일정 Etching 시간에 직선적인 염착량의 증가속도가 크므로 비교적 단시간내에 ABS 표면에 많은 흡성기군이 형성되어 화학도금의 촉매인 금속석, 파라핀 등이 다수 석출된다. 그러므로 이들 촉매물질을 많

이 필요로 하는 화학니켈도금과 같은 것은 A액 조성의 Etching을 채용하는 쪽이 유리하다. 현상적으로 A액 조성 이외의 Etching액에서는 화학니켈도금이 거의 석출되지 않는다.

반면 A액은 B액에 비하여 조성약품비등이 고가이며 폐수처리비 상승 및 액노화가 빠른 (5~6배) 등 단점을 내포하고 있다. 따라 B액 처리후 A액 처리를 행하는 Double Etching (2단 Etching)의 적용이 바람직하며 그 처리시간은 각 5분 정도면 충분하다. Double Etching의 적용은 Etching액의 교반효과등을 수반하여 균일 Etching물을 기대할 수 있다. 특히 One-Rack System (탈지공정부터 크롬도금까지 Rack에 의한 도금)의 적용이나 자동도금시에는 반드시 A액 조성 Etching이 필요하므로 Double Etching은 효과적이다.

## 2-2. 밀착력

프라스틱 도금의 밀착기구에 대해서는 앞서 설명하였고 여기에서는 프라스틱과 도금과의 밀착력을 측정하는 대표적인 방법을 소개하기로 한다.

밀착력의 측정에 있어서 어느 한 방법으로 얻어진 물리량 (物理量)과 다른 방법으로 얻어진 물리량 사이에는 밀접한 상관관계가 없으므로 서로간의 명확한 환산은 이루어지지 않는다.

이것은 도금처리물의 내식성을 시험하는 경우, 많은 방법이 있으나 그들 방법으로 얻어진 내식성 간에는 명확한 환산이 되어

지지 않는 것과 동일하다.

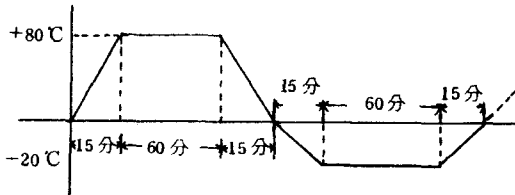
### 2-2-1. 내냉열 사이클 시험 (Heat Cycle Test)

프라스틱은 열팽창계수가 크고 도금금속 (동, 니켈, 크롬등)은 열팽창계수가 낮으므로 고온-실온-저온의 열적 충격을 주게되면 양자의 밀착이 나쁘거나 약할때 부풀음 또는 박리현상을 일으키게 된다.

금속상에 도금하였을시는 가열시험을 행하여 밀착의 강약을 판단하는 경우는 있으나 고온과 저온으로 사이클시키는 방법이 채용되지는 않는다. 즉 열사이클시험은 프라스틱 도금물에 가장 널리 알려진 것으로 밀착력의 양부 (良否)를 판단하는 방법으로써 또는 납땀, 납입자간의 품질수입검사기준으로써 이용되고 있다.

일반적으로 고온측 +80℃의 공기중에서 1시간, 저온측 -20℃의 공기중에서 1시간 방치하고 이를 1 Cycle로 하여 3 Cycle 행하게 된다. (그림 1참조).

Cycle의 회수는 보통 3~4 Cycle로써 이때 이상이 없는 것이면 10~17 Cycle에서도 이상이 없는 경우가 대부분이다. 미국의 자동차 공업에서는 고온측을 +90℃, 저온측을 -30℃의 Cycle이 이용되며 Cyculac Ep를 개발한 Marbon 화학연구소에서는 고온측 104.44℃, 저온측 -24.25℃를 시험방법으로 제시하고 있는 등 기준에는 약간의 차이가 있다.

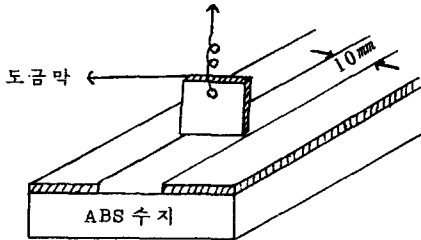


Heat Cycle Test (1 Cycle)

[ 그림 1 ]

2-2-2. 박리시험 (Peeling Test)

도금면에 직각 (또는 180°) 의 각도로 도금막을 박리하고 이때의 인장력을 플라스틱 도금의 밀착력으로 하는 방법이다. (그림 2 참조)



[ 그림 2 ] 박 리 시 험

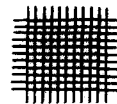
열 Cycle 시험에서는 밀착력의 양부 즉 대소를 측정할 뿐이나 이 시험에서는 실제의 밀착력을 숫치 (kg/cm) 로써 산출될 수 있으므로 연구실험적인 시험법으로 가장 적합하다.

예로써, ABS 종류, 성형조건, 도금공정조건의 변화 등에 따른 밀착력의 변화와 상관관계 등을 검토하고, 최적조건 및 공정표준화 설정등의 과정에서 대단히 유효한 방법이다. 실용적으로 지장이 없는 정도의 플라스틱 도금물은 이 시험을 적용하였을때 1kg/cm 정도이며 2.0kg/cm 의 밀착력을 갖는

경우는 가장 만족한 밀착성능이라고 할 수 있다.

2-2-3. Cross Cut Test

플라스틱의 도금피막을 예리한 칼 등으로 일정한 힘을 가하여 일정 선간거리 (線間距離) 로 직교선 (直交線) 을 만든다음 그 면상에 세로판 테이프를 부치고 도금면에 90° 또는 180° 각도의 방향으로 잡아 벗기는 방법이다. (그림 3 참조)

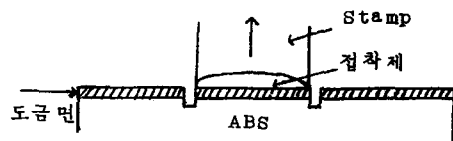


직교선은 세로, 가로 각 11 개로 선간거리는 1mm.

[그림 3] Cross Cut면 직교면적수 : 100개/cm<sup>2</sup>

이때 도금막이 파괴된 면적의 대소로 부터 밀착의 양부를 판단하게 된다. 일반적으로 양호한 밀착력을 가진 플라스틱 도금물은 이 시험으로 전혀 파괴면을 보이지 않으며 밀착이 나쁜것은 파괴면을 보이게 한다. 이 시험은 앞서의 Heat Cycle Test나 박리시험과 같은 시험장치를 필요로 하지 않으므로 현장에서 손쉽게 행할 수 있는 잇점이 있다.

이와 유사한 방법으로 일정한 도금 면적 상에 인장시험기 (Spring Balance) 의 치구와 접촉시키고 인장하여 도금막이 벗겨졌을때의 Balance 눈금으로부터 밀착력을 측정하는 방법도 있다. (그림 4 참조)



[ 그림 4 ] 접 착 시 험

#### 2-2-4. 기타의 시험

이하의 프라스틱 도금 밀착시험법은 온도 및 방치시간에 차이는 있으나 근본적으로는 열적 충격을 주어 밀착성의 양부를 관찰하는 것으로 프라스틱과 도금금속간의 열팽창계수차를 이용하는 방법이다.

##### (a) Tropical Test

1일중 12시간은  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ , 5시간은  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 유지하고 나머지 7시간은 약속된 온도로써 84일간 시험을 계속하는 방법이다.

##### (b) 고온 고습 시험 (Damp Heat Test)

온도  $55^\circ\text{C}$ , 습도 95% 이상의 실내에 16시간 방치하고 나머지 8시간은 상온, 상습의 분위기에 방치하여 4일간 계속하는 방법이다.

##### (c) Shock Thermal Test

$-40^\circ\text{C}$ 와  $+85^\circ\text{C}$ 의 온도사이를 1시간에 10회 반복시키는 것으로 고온에서 저온, 저온에서 고온으로 옮기는 시간을 1분 이하로 행하는 방법이다.

##### (d) 연마시험 (Burnishing Test)

도금된 표면을 연마포 등으로 문질러 그 결과 발생하는 국부적인 열이나 연마압력에 의하여 도금막이 변화하는것을 관찰하는 시험법이다.

### 3. 밀착 요인

프라스틱 도금은 공업적인 잇점으로 하여금 확대를 계속하여 왔으며 그 소재의 종류는 ABS수지가 가장 적합하다는 것을 앞

서 설명한바와 같다. 그러나 ABS도금은 항상 좋은 도금이 얻어지는가 하면 반드시 그렇지도 않다. 오히려 금속에 비하여 많은 문제점을 내포하고 있다. 이러한 문제점의 핵심을 검토하는데에는 ABS도금의 특성으로써 「밀착에 기여하는 요인」들을 검토하는것이 우선적이므로 이에 대하여 기술하기로 한다.

#### 3-1. 사출성형

##### 3-1-1. 성형변형의 영향

ABS의 성형품에는 변형이 있고 변형의 대소는 도금의 밀착과 밀접한 관계가 있다.

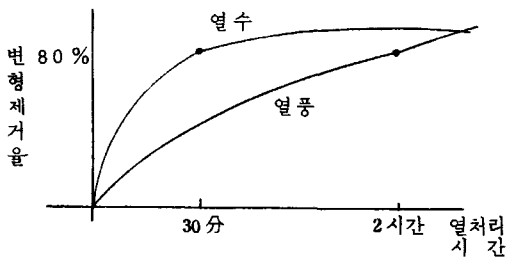
변형이라함은 사출성형시 수지 유동성에 기인하는 변형, 즉 ABS 분자배향성(分子配向性)을 말한다.

이러한 변형을 판정하는 방법은 현상적으로 빙초산 침적시험을 행한다.

즉 100% 빙초산에 성형품을 60초간 침적하고 충분히 수세후 자연건조한다. 이때 성형변형이 큰 부분은 Crack(깨짐)이 생기고 변형이 적은 부분은 외관상 변화가 없으나 변형이 중간 정도면 백화(白化)현상이 일어난다. 변형이 커서 Crack이 생긴 부위는 내부변형이 있는 것이며 중간 정도의 백화부분은 표면변형이 있는 것이다.

이와같은 표면 및 내부변형물에 도금하였을때는 좋은 도금조건으로도 밀착불량이 발생하므로 도금성형물은 도금전 빙초산 시험을 행하고 변형이 있을때에는 변형제거를 하여 주어야만 한다.

변형제거는 ABS의 열변형온도보다 10~15℃ 낮은 온도(80~85℃)에서 미리 Annealing(열처리) 하여주면 좋다. 열처리된 성형물은 빙초산 시험에서 Crack이나 백화현상을 나타내지 않는 경우가 많다. 변형제거 방법, 즉 Annealing은 열수 또는 열풍처리를 행하는 것으로 어느 경우든지 80~85℃를 유지하여 주어야 한다. 성형변형물에 Annealing을 행하였을때 변형의 완전제거는 기대할 수 없으며 대략 80% 정도의 제거효과를 기할 수 있다. (그림 5 참조)



[그림 5] Annealing 효과

물론 성형시 변형을 최소로 막는 조건으로 성형한 것은 Annealing 하지 않아도 좋으나 성형물 구조에 따른 변형 또는 대형 성형품 등은 어느 부분에 크게 변형이 일어나는지를 검토하여 성형조건을 선택하여야 한다.

일반적으로 ABS 성형품은 복잡한 형상으로써 1개의 성형품을 변형의 형태로 대부분 하면

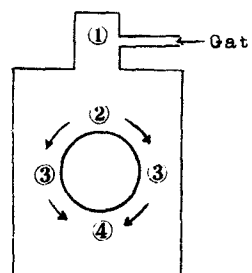
- ① Gate 부분
- ② 사출유속이 빠른 부분
- ③ 사출속도가 늦은 부분으로 나눌 수 있다.

이러한 성형변형의 특징에 따른 분포현황을 보면 표 1 과 같다.

<표 1 >

ABS 사출성형품에서 일어나는 성형변형의 분포현황

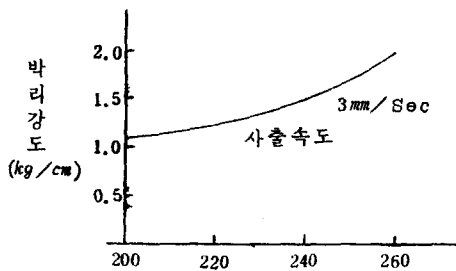
	좌도의 장소	성형변형, Butadiene의 형상, Heat Cycle Test 합否
화살표(←)는 타부 Gate 방식의 ABS 흐르는 방향임	①	Gate부근은 변형이 대단히 크다. 빙초산 침적시험에서 Crack 또는 白化한다. Butadiene은 타원(橢圓)형으로 분산되지 않고 흐르는 모양을 보여준다. Heat Cycle Test에서 부풀음이 발생한다.
	②	사출속도가 빠른 부분으로 변형을 ①의 부분보다 적으나 빙초산 침적시험에서 白化한다. Butadiene은 타원형으로 일부 분산되어진다. Heat Cycle Test에서 부풀음이 생길 경우가 있다.

	좌도의 장소	성형변형, Butadiene의 형상, Heat Cycle Test 승조
	③	<p>사출속도가 비교적 빠르고 변형은 빙초산 침적시험에서 약간 白化하는 정도이다.</p> <p>Butadiene은 타원형으로 분산되어진다.</p> <p>Heat Cycle Test에서 부풀음이 생기지는 않으나 박리 시험에서는 그다지 밀착력이 좋지 않다.</p>
	④	<p>Weld Line 부분으로 빙초산 침적시험에서 거의 변화가 없다.</p> <p>Butadiene은 원형(円形)으로 분산되어 흐르는 모양을 보이지 않는다.</p> <p>Heat Cycle Test에서 부풀음은 거의 생기지 않으며 박리 시험에서도 밀착력은 좋다.</p>

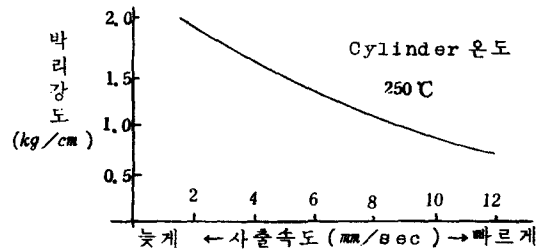
3-1-2. 성형조건의 영향

ABS를 사출성형할 경우, 수지온도, 금형온도, 사출압력, 사출속도(Ram Speed) 등의 조건이 도금 밀착에 영향을 미치는 것이다. 따라서 성형측은 도금하기 쉬운 성형조건대로 하여야 하고 도금측과 긴밀한 연락을 갖도록 하여야 한다.

그림 6과 7은 Cylinder 온도(수지온도), 사출속도를 변화하여 도금한 것의 밀착력을 증가하기 위해서는 a) Cylinder 온도는 높게 b) 사출속도는 낮게하는 방법이 좋다.

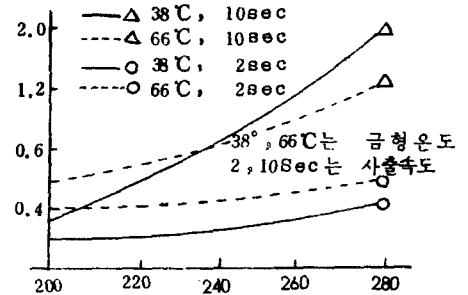


[그림 6] 수지온도와 밀착력



[그림 7] 사출속도와 밀착력

또한 금형온도와 수지온도 및 사출속도의 변화에 의한 밀착력의 관계를 보면 그림 8과 같다.



[그림 8] ABS의 온도, 금형의 온도, 사출속도가 밀착에 미치는 영향



이와같이 성형조건이 밀착과 관계되는 원인은 ABS를 고온, 저속에서 사출성형하면 ABS표면에 분산되어 있는 Butadiene의 입자가 구(球)에 가깝지만 저온, 고속에서 사출성형한것은 타원(橢圓)에 가까워 화학 Etching 하였을때 凹의 수와 크기 및 균일성등이 후자가 전자에 미치지 못하고 이러한 조화(粗化)정도, 즉 고무입자의 형상의 차가 밀착의 차가 되는 것이다. 다시 말해서 성형변형물, Butadiene의 고무입자가 용해된 凹이 원형으로써 수지표면에 균일하게 분산분포되어 있는 것이 아니라 타원형으로써 전면에 흐르는 모양을 가졌을 때는 밀착이 나쁜 것이다.

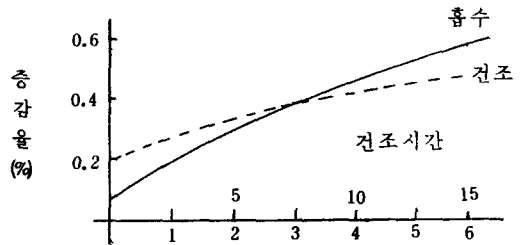
이하 대표적인 도금 ABS 수지의 성형조건 예는 다음과 같다.

- ① 성형기는 왕복(Screw)형을 사용한다.
- ② ABS수지는 건조상태에서 보존하고 성형전 75~88℃ 정도에서 2~4시간 건조한다.
- ③ 이형제는 사용하지 않는다.
- ④ 성형온도는 220~250℃로 한다.
- ⑤ 사출속도는 늦은 방법으로 하여 변형을 적게하고 외관향상 및 도금 밀착력을 준다.
- ⑥ 금형온도는 40~70℃ 정도로 균일하게 냉각되도록 한다. (특히 성형품이 얇은 경우는 고온측으로 한다.)
- ⑦ 사출압력을 되도록 낮게하여 표면변형을 감소시킨다.
- ⑧ 금형으로 부터 빼낸후 냉각시간을 길게 한다.

⑨ 성형된 ABS품은 빙초산시험에 의해 변형을 검토하고 변형물은 Annealing 한다.

3-1-3. 흡수성의 영향

금속의 경우에는 그 금속에 핀홀(Pin Hole)이나 Blow Hole이 없으면 흡수성을 고려치 않아도 좋으나 대개의 플라스틱은 흡수성을 가지며 ABS의 경우는 0.25~0.4%의 흡수성을 갖는다. 그림 9는 물에 침적했을때 증량(增量)과 건조시감량(減量)을 보여준다.



[ 그림 9 ]

흡수된 성형품에 도금하면 밀착불량이 생긴다.

예로써 우천시 성형측으로부터 도금측으로 운반된 성형품을 도금하면 Heat Cycle Test로 밀착불량을 가져오고 1일간 물속에 침적한 것을 도금한후 Heat Cycle Test하면 1 Cycle에도 도금이 전부 벗겨지는 예가 있다.

또 화학도금 공정처리액에서의 침적시간 및 체류시에도 흡수되어 밀착에 영향을 주게된다.

이러한 영향을 억제하기위해 화학도금후 건조하여 수분을 제거할 경우 동시에 화학도금층에 흡장된 수소를 추출하여 밀착을

강화하는 의미도 있다.

이것은 1 mol의 화학동을 석출시키려면 1 mol의 수소가 발생하게 되고 이 수소는 상당히 동도금층에 흡장되어 도금 후 Heat Cycle Test로 부터 방산되어 도금층을 밀어올려 부풀음을 만들게 되기 때문이다.

전술한 바와 같이 ABS에 Pin Hole이 있으면 전처리액(탈지~화학동등)이 침투하여 전기동, 니켈도금액의 삼투가 되어 침투층을 만들어 양자간의 밀착을 열화하므로 프라스틱도금 성형품의 Pin Hole은 극력 억제하여야 하므로 이점 특히 유의하여야 한다.

3.2. 화학 Etching

3-2-1. Etching의 정도(精度)

프라스틱 도금의 밀착기구에 대해서 전술한바와 같이, 화학적 Etching에 의해 고무상의 Butadiene이 ABS 표면으로부터 선택적으로 용해되어 생성된 凹내에 금속이 석출하여 프라스틱과 도금과의 밀착이 얻어지게 된다.

이것은 ABS가 화학 Etching에 의해 Acrylonitril과 Styrene은 변화가 없고 Butadiene층 불포화잔기가 산화되어 -C=O의 상태로 되어 凹化 된것이다.

그러나 과도산화, 즉 Over Etching시에, Styrene은 변화가 없으나 Acrylonitril은 Amide 또는 Carboxyl로 되어 표면에 변질층을 만들게 되므로써 밀착불량을 가져오게 된다.

즉 Etching 과도의 경우는 정연한 球

狀의 凹은 부서져 전면이 불규칙한 凹凸을 보여 난잡한 표면이 된다.

다시말해서 Etching 적정의 경우는 凹이 단위면적당 30% 정도이며 부족시는 20% 이하이다. 물론 과도의 경우는 난잡한 표면상태로 측정이 되어지지 않게된다.

현장적인 Etching 정도 판정법의 한 예는 다음과 같다.

Etching 부족: Etching 직후 또는 화학도금에서 광택이 아주 좋으면 Etching이 부족한 상태이다.

Etching 과도: Etching 직후 광택이 완전히 없거나 최초의 화학동 도금 석출이 흑색 또는 전기도금후 박리했을때 표면이 흑색일 경우는 과도 Etching이다.

한편 적정조건으로 Etching 하였을때도 부분적으로 밀착이 나쁜 경우가 있다. 이것은 Etching시 발생하는 탄산가스(CO<sub>2</sub>) 및 수증기가 복잡형상물의 凹부위에 공기주머니를 만들게 되고 이 부위에 석출된 화학도금층이 전기도금에서 용해되어 그 부위의 밀착을 열화시키는 때문이다. 이것은 액의 요동등으로 개선되나 현장적으로는 발생할 염려가 있으므로 주의하지 않으면 안 된다.

일반적으로 고 CrO<sub>3</sub> Etching액의 표면장력은 70 dyne/cm<sup>2</sup>으로 접도가 높다. 따라서 Etching액에 유해치 않는 Perfluoro Sulfonate 등을 소량(0.05%정도) 첨가하

여 20 dyne/cm<sup>2</sup>으로 저하시키면 좋은 효과를 거둘 수 있다.

3-2-2. 용해 凹중의 잔류 Etching 액

화학 Etching 액은 여러 종류가 있을 수 있으나 크롬산(CrO<sub>3</sub>)이 주성분으로 조성되는 경우가 대부분이다.

이러한 Etching 액은 凹중에 잔류하여 Etching 후 수세하여도 충분히 제거되지 않는다.

즉 ABS 1d<sup>2</sup>에 10~20 μg (100만분의 1 gr)의 크롬은 잔류하게되고 이 정도는 도금밀착등에 나쁜 영향을 주지 않으나 수세불충분에 의해 잔류량이 많으면 다음 공정액을 노화시키고 밀착력을 저하시키므로 잔류 Etching 액에 의한 밀착력의 저하를 방지시켜야만 한다.

방법으로는 수량을 풍부히 하여 짧은 시간내에 수세하는것이 좋다. 한편 Etching 후에는 1분내에 다음 공정으로 넘겨야 한다. Etching 한후 5분간 수세수에 침적하면 화학도금의 피복력이 나빠지고 10분이상이면 Skip (부분용해)가 발생하기 쉬우며 30분이상이면 화학도금이 거의 석출되지 않는 경우가 있으므로 이때는 1분간 재 Etching 후 작업하면 좋다.

또한 수세수의 온도가 30℃ 이상일때 Skip 발생이 되므로 이점 역시 유의하여야 한다.

더불어 Etching 후에는 중아황산수소나트륨액(NaHSO<sub>3</sub>)으로 환원시키거나 염산(HCl)액으로 중화시키는 것도 좋은 방법이다.

3-2-3. Etching 액의 노화

Etching 은 CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합액에서 60~70℃, 10~30분 침적하나 균일하게 凹화 되도록 액조성 및 조건을 개선하여 5~10분 처리하는 것이 좋다.

또 액의 수명은 길게 유지하여야 하나 처리량이 100d<sup>2</sup>/ℓ 이상이면 ABS의 용해물, 즉 Cr<sup>+3</sup>와 Butadiene의 축적으로 점도가 상승하여 성형물의 凹부위에 공기주머니가 생겨 밀착불량 또는 그 부위에 도금이 되지 않게 된다. 이를 방지하려면 공기 또는 기계적으로 교반하여 농도 및 온도분포를 균일하게 하면 효과적이다.

그러나 근본적으로, Etching 액은 처리량과 함께 노화하고 크롬산의 감소 등으로 약 160d<sup>2</sup>/ℓ 처리하면 최초액 밀착력의 1/2로 저하하게 된다.

액의 노화는 분석으로 각성분의 보충을 하여야 하나 Butadiene의 용출과 Cr<sup>+3</sup>의 축적등 보정이 되지 않는 경우가 있으므로 어느 정도 보정된 액은 신액으로 갱신하지 않으면 안된다.

일반적으로 Cr<sup>+3</sup>의 농도가 40g/ℓ 이상이면 Etching 액의 점도가 증가하여 CrO<sub>3</sub>의 용해도가 나빠지고 밀착불량이 발생하므로 액의 수명을 연장하기 위하여 Cr<sup>+3</sup>를 제거시켜 주기도 한다. 즉 노화 Etching 액의 ⊕⊖극간에 소소격막(素燒隔膜)에 의한 전해시키는 방법이다. 그러나 현상적으로는 CrO<sub>3</sub>의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 대한 용해도 개념으로 부터 간단히 CrO<sub>3</sub>을 회수하고 기타의 노화물로서 Cr<sup>+3</sup>와 Butadi-

one 은 액상으로 분리제거하는 방법이 훨씬 효과적이다.

즉 노화 Etching액에 적량의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하면 CrO<sub>3</sub>만은 석출되므로 이것을 스펀지 망사로 여과하여 분말로써 채취하고 Cr<sup>+3</sup>와 Butadiene은 액체상태로써 분리하는 것이다.

회수된 CrO<sub>3</sub>은 Etching액의 보급용으로 사용하게 되고 액상의 폐기물은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 함유하고 있으므로 폐수처리장 환원조의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 약액으로 사용할 수 있어 2중의 효과를 기대할 수 있는 것이다.

3-3. 도금두께와 정착변형

3-3-1. 도금두께비(比)의 영향

금속에 도금하는 경우는 어떤 종류의 금속층을 어떠한 두께로 도금하는가 그 금속이 요구되는 방청도에 따라 결정된다. 그러나 프라스틱 도금의 경우, 어떤 종류의 금속을 어떠한 두께로 할것인가의 결정은 도금두께에 따라서 기계적 성질이 변화하는 점으로 부터 결정되기도 하고 다른 이유로 결정되기도 하나 거의 대부분은 변형이 적고 유연성이 좋은 하지도금으로써 동도금이 행하여지고 그 위에 니켈과 크롬도금을 하는것이 통례이다. 특히 동도금은 외부의 충격을 완화시키는 Cushion 역할을 하여 도금이 프라스틱에서 박리하는것을 방지하게 된다. 그러나 밀착불량이 일어나는 큰 원인중의 하나로써 동도금과 니켈도금 두께비의 불균형(Unbalance)이다.

즉 동에 대하여 니켈의 두께비가 크게되

면 반드시 밀착불량이 발생하는 것으로 이것은 동과 니켈간의 열팽창계수차에 의하여 Heat Cycle Test 등을 행하였을때 프라스틱의 밀착에 영향을 주기 때문이다. 따라서 동과 니켈의 두께비는 2~3:1로 하는것이 좋다. 특히 도금두께가 두꺼울수록 두께비의 Balance는 더욱 요구되는 것이다.

표 2는 도금두께와 밀착과의 관계로 동과 니켈의 두께비가 유지되면 Heat Cycle Test 나 박리시험에서 좋은 결과를 얻을수 있다.

<표 2> 도금두께와 밀착관계

동 \ 니켈	3μ	6μ	9μ	
5μ	◎	○	×	◎ : 밀착 양호 ○ : 밀착 약간 나쁨 × : 부풀음
10μ	◎	○	×	
15μ	◎	◎	○	
30μ	◎	◎	◎	

3-3-2. 전착변형

도금에는 변형이 있으며 전기도금의 경우 이 변형을 전착변형이라 한다. 변형이 큰 도금은 밀착이 나쁘므로 변형이 적은 도금을 할 필요가 있다.

물론 크롬도금은 0.2~0.3μ 정도의 얇은 피막이므로 전착변형에는 문제가 없으나 대체로 변형은 전착초기에 크고 두께가 증가하면 감소하게 된다.

동 및 니켈도금의 전착변형은 도금액 상태의 적절한 유지와 좋은 광택제의 사용이 바람직하다.

광택제에 관한 일련의 실험결과에 대해서는 본 학술지에 특정 상품을 명시하게 되

어 독자로 하여금 실패가 될것임으로 생략하고 참고로 일반적인 성질을 보면 표 3 및 4와 같다.

<표 3> 동도금두께의 영향

동도금 두께	항 장 력 (kg/cm <sup>2</sup> )	신율(%)	인 장 탄 성 율 (kg/cm <sup>2</sup> )
15μ	477	2.3	3.1 × 10 <sup>4</sup>
30μ	525	2.2	4.0 × 10 <sup>4</sup>

<표 4> 동, 니켈, 크롬도금의 변형비교

도 금	변 형 륜 (kg/cm <sup>2</sup> )	비 (比)	비 고
동	약 150	1	전착변형은 도금직 후에 최대 방치 시간과 함께 감소한다. ABS 도금의 밀착력도 도금 직후 최소이며 방치시간과 함께 증가한다
니 켈	2800~2900	18.6~19.3	
크 롬	3700~6000	24~40	

3-4. 기타의 요인

3-4-1. 성형 원료

- a) 반드시 도금용 ABS를 사용한다.
- b) 성형원료(Pellet)는 Virgin을 사용하는것을 원칙으로 하고 성형불량품 또는 스프류런너 등은 재생사용하여도 좋다.
- c) 다른 수지가 혼입되지 않도록 충분한 주의를 한다. 즉 재료교체시, 앞의 재료가 혼입되지 않도록 하여야 하며 운전초기, 온도조건등이 정상인 상태에서의 성형품은 제거한다.
- d) 착색제(안료)를 사용한 원료의 성형품은 도금용으로 적합치 못하므로

Natural로 한다.

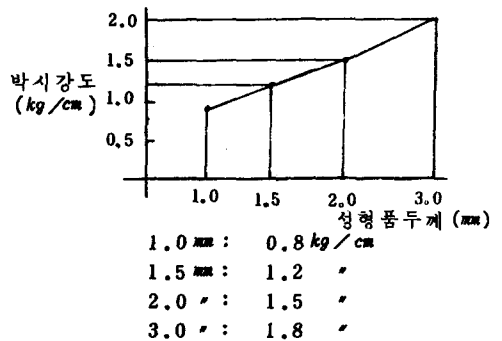
- e) 성형에서는 별 문제가 아닌 Silver Mark가 도금후에는 밀착불량을 가져오므로 Pellet층의 두께 약 3cm에 80℃ 정도로 3시간 이상 건조토록 한다.

3-4-2. 이형제

Silicon계의 이형제는 절대로 사용해서는 안되며 기타 아연 또는 마그네슘 등의 스테아린산계 이형제도 밀착불량의 원인이 되므로 사용하지 않도록 하여야 한다.

3-4-3. 성형품의 설계(Design)

- a) 두께 : 성형품의 두께가 얇으면 밀착력은 저하(그림 10 참조)하므로 적어도 1.5mm는 유지하여야 한다. 또 두께가 불균일하면 내부응력이나 수축이 생기므로 균일하게 하여 주어야 하나 피할 수 없는 경우에는 점차적으로 변동하여 주면 좋다.



[그림 10] 성형품의 두께와 박시강도

b) Rib 및 Boss . 립과 변형을 방지하기 위해서는 두께 증가보다 보강 Rib를 사용하는것이 좋다. 그러나 보강 Rib는 가능한 얇게하고 Boss도 수축이 생기지 않을 정도로 가능한 작게한다.

c) 표 면 : 넓은 평활면은 성형상의 결합이 도금후 나타나기 쉬우므로 모양면을 준다. Knurl, 문자, Embossing도 좋으나 높이(깊이)는 폭의 1/2로 하여주는것이 좋다.

또한 응력이 집중되는 부분은 원형으로 하여준다.

d) Insert : Insert 부근은 내부응력이 커서 밀착불량이 발생하기 쉬우므로 주의할 필요가 있으며 두께는 Insert의 3/4 이상으로 하여야 한다.

e) Gate : Gate 부근은 도금후에 밀착불량 및 외관결함을 가져오므로 외관상 지장이 없는 곳으로 한다.

보통 소형물은 Pin Gate가 많이 쓰여지지만 특히 대형물은 Direct Gate가 사용되나 Gate 주변은 변형이 생기기 쉬우므로 이를 적게하기 위해서는 환 또는 타부 Gate를 사용하면 좋은

결과가 얻어진다.

f) Runner : Runner는 가능한 두껍게 한다. 보통 두께범위는 6~12%φ이다. 일반적으로 열손실을 적게하기 위해 원형으로써 5oz이하는 5%φ, 12oz이하는 6%φ, 30oz는 7~10%φ가 좋다.

그러나 압력손실을 적게하기 위해서는 보다 큰 폭이 좋다.

g) 기타 : 도금 원가는 도금시간에 비례하여 증가하므로 균일한 도금이 얻어질 수 있도록 성형물의 설계시 충분 검토하여야한다. 예로써 각(角) 또는 돌기부가 있거나 깊은凹의 구조물은 균일도금을 얻기가 어렵다.

적어도 Edge부위는 환형(丸形)으로 하고 0.2cm 이상의 R를 주는 것이 좋고 유효면凹의 깊이(D)와 폭(W)의 비 D/W는 1/2 이상이어야 한다.

#### 3-4-4. 대형부품

프라스틱 도금물의 대형물은 10d<sup>2</sup> 이상일 경우이다. 소형물에도 Gate부분, 사출속도 빠른 부분, 사출속도 늦은 부분이 존재한다. 대형형상은 그 접하고 있는

면적이 넓어 Gate 부분은 성형표면의 Butadiene이 분산되지 않고 연속적으로 흐르는 모양이 되고 이 부분은 가열, 냉각의 조건이 가해지면 수지 사출방향의 내부응력(변형)에 따라 영구수축이 생겨 도금막의 부풀음을 만든다. 대형물은 성형조건을 변할 경우 밀착력의 분포가 상대적으로 변화하나 도금조건으로는 변하지 않으므로 실용적으로 외관, 물성에 영향을 주지 않는 범위에서 사출속도를 낮추고 소위 도금용 성형품의 성형조건을 준수하는 것과 적정 Etching 조건하의 작업이 가장 중요하다.

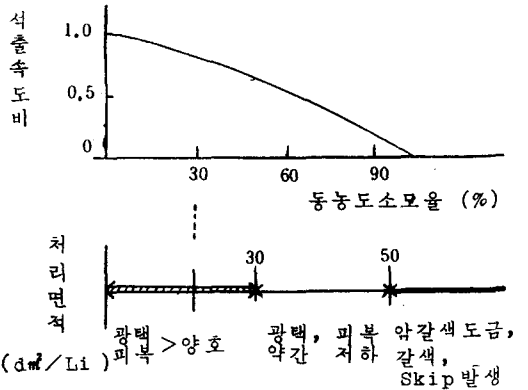
3-4-5. 화학동 도금

화학동 도금액의 노화, 온도등 작업조건이 부적합하고 특히 농도가 높거나 호르마링(HCHO) 냄새가 강하면 액에서 부풀음을 발생하기 쉽다.

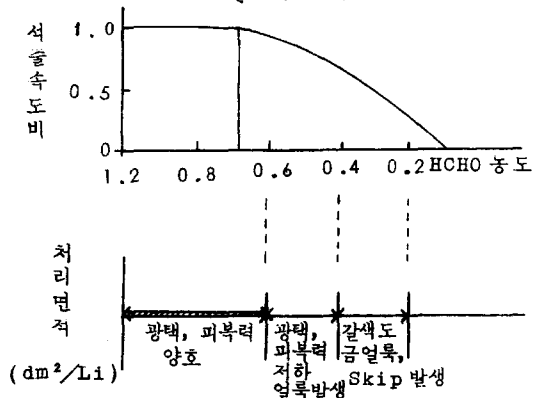
화학동은 금속분(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)과 HCHO의 분석에 의한 보급과 pH조정 및 여과의 수단으로 최대 2주간 사용이 가능하다. 액의 수명을 연장하기 위하여 공기교반을 행하여 주는 것도 좋은 방법이다.

일반적으로 금속분(동이온)이 30% 소모라면 석출속도가 저하하고 외관이 나쁘게 된다.

참고로 금속분과 호르마링의 소모에 의한 석출속도비를 보면 그림 11, 12와 같다.



[ 그림 11 ]



[ 그림 12 ]

3-4-6. 음극전류밀도

화학도금막은 0.3~0.6μ 정도로 그 위에 황산동 전기도금을 행하는 경우, 너무 큰 전류를 흘려주면 얇은 피막은 손상되어 밀착이 저하한다.

따라 0.3~1.0A/dm²의 저전류밀도로 시해서 점차 전류를 증가시켜 주어야 한다. 또 되도록이면 전기접점의 수(1개소/1.5 dm²)를 늘리고 일각(一角) 접점에 흐르는 전류를 적게 하여 주어야 한다.

## 3-4-7. 도금박리

도금에 실패한 성형품으로 부터 도금을 제거할때, 크롬은 염산( $\text{C}$ ,  $\text{HCl}$ )으로, 니켈은 질산( $\text{HNO}_3$ )등으로 제거하지만 동도금도  $\text{HNO}_3$ 로 용해하면 성형품에 작용을 주어 재차 도금을 하여도 밀착불량이 되므로 동도금의 제거는 ABS를 상해치 않는 약품으로 행할 필요가 있다.

예로써 과황산암모늄 [ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ] : 100g/l  
황산나트륨 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) : 10g/l  
질산 ( $\text{HNO}_3$ ) : 10ml/l  
의 액에서 50~60℃로 수분처리하면 좋다.

기타 과산화수소수 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 혼합한 액으로 행하여도 좋으나 공장별로 적합한 조성을 검토할 필요가 있다.

## 3-4-8. 탈 지

프라스틱 도금 작업중 성형품의 표면부분에 있는 공기가 Etching 등의 고온액중에 침적했을때 팽창된 공기주머니를 만들어 그 부분에 Etching 작용을 받지않고 남아있는 때가 종종 있다. 이 부분은 다음 공정액의 표면장력은 낮으므로 화학도금시에 다른 부분과 같이 도금은 되어진다.

그러나 이 공기주머니 부위는 Etching에 의한 凹化가 되지 않아 화학도금 또는 전기동 도금 등에서 부풀음 밀착불량이 일어난다. 따라 Etching 전 탈지를 행하게 되나 보통의 탈지 표면활성제는 수지와 친화력이 강하고 규소염을 함유한 것은 수지를 침식시켜 Etching 얼룩이 생기는 경우가 있다. 좋은 ABS용 탈지액은 오염물 및 유지분을 제거하여 친수성을 줄뿐만 아니라 60~65℃의 낮은 온도에서 5~15분 침적에 의해 성형품 표면의 변형을 제거하여 주는 Annealing 효과(整面)도 기할 수 있어 효과가 크다.

이상에서 「프라스틱 도금」이라는 표제 아래 기본적인 도금이론과 실제 및 현장적으로 검토하여야 할 내용을 간추려 보았다.

이와 더불어 각 생산공장에서는 현재보다 개선된 공장관리를 위해서는 무엇보다도 「공정관리」의 필요성을 강조해 두고 싶다. 즉 프라스틱 도금의 성공여부는 전처리공정(탈지~화학동)의 양부에 크게 좌우되므로 분석에 의한 농도관리 및 온도, 침적시간의 적정화와 치구등의 개선을 필요로 하는 것이다.