

<研究論文>

ABS樹脂上的化學鍍金에서의最適 Etching 條件에 關한 研究

金 源 澤*
金 仁 培**

Abstract

We have studied about the optimum chemical etching and sensitizing conditions of the plating on plastics. As specimen "Mitsubishi Nobren MM2A" was used. The results were as follows.

1) The optimum chemical etching conditions.

Etched the specimens for 10~40 minutes at 70~80°C with the etching solution of table 1, and for 10~15 minutes at 65~70°C, with the etching solution of table 2,

Table 1. Etching solution (I)

Composition	Component
H ₂ SO ₄ (95%)	250 ml
H ₃ PO ₄ (85%)	75 "
K ₂ Cr ₂ O ₇	12.5 g
Water	175 ml

2) The optimum sensitizing conditions.

Sensitized the specimens for 60~90 seconds at 25°C with the sensitizing solution of table 3

Table 2. Etching solution (II)

Composition	Component
H ₂ SO ₄ (95%)	22.5 ml
H ₃ PO ₄ (85%)	15 ml
CrO ₃	105 g
Water	150 ml

Table 3. Sensitizing solution

Composition	Component
SnCl ₂	9 g
HCl (35%)	36 ml
Water	300 ml

1. 序 論

플라스틱에 金屬鍍金을 (化學 및 電氣鍍金)하는 目的은 플라스틱과 金屬의 두가지 材料의 長點을 가진 工業材料를 얻는데 있으며 이로써 플라스틱의 欠點인 耐候性, 耐熱性, 硬度, 力學的性質, 摩耗性, 吸水性等 이 改善되고 金屬製品보다 輕量이면서 美麗한 製品이 얻어지고 내식성도 向上된다.

鍍金技術의 秘訣과 難點은 이들의 接觸點에 있다고 본다. 初期에는 不足한 密着強度를 補充하기 爲해서

光澤銅鍍金을 두껍게 해서 全體를 감싸게하는 方法이 實施되었으며, 尙今도 密着 強度에 對한 여러問題가 남아있는 實情으로 難題로 되어있다.

본 研究는 이러한 密着強度에 直接的인 影響을 주는 몇가지 條件中 etching 工程이 極히 重要하다고 보고 etching 最適條件을 얻고자 試圖하였다. 即 不良率을 零으로 할 수 있는 條件究明에 目的을 두었다.

本 研究에서의 工程은 그림 1에 의해서 이루어 졌다.

2. 實 驗

1) 試 片

使用한 試片은 三菱노브렌 MM2A 이며 4×5×0.2 cm

* 漢陽大學校 工科學 教授
** 漢陽大學校 工科學 助教

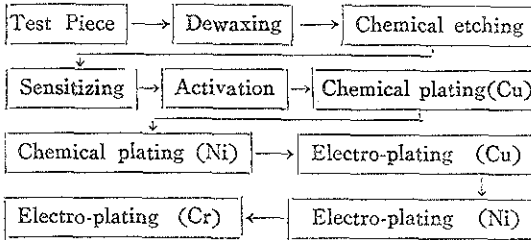


그림 1 金屬鍍金 工程圖

로 成型하였으며 試片을 50°C에서 表 1과 같은 脫脂液을 써서 脫脂시켰으며 이들에 對한 豫備試驗으로서 다음과 같은 實驗을 하였다.

表 1. 脫脂液의 組成

成 分	組 成
Dodecyl benzene Na-sulfonate	3 g/l, 1000ml

1) 準備된 試片의 吸水率을 時間에 따른 單位面積當 吸水量과 單位重量當 吸水量(%)으로 調査하였다.

2) 試片을 水硝酸에 1.5分間 적시면 strain이 있는 部分은 表面이 白色으로 變色되는데 이 變色된 試片을 80°C의 恒溫槽를 써서 annealing하여 時間에 따른 strain의 變化를 調査하였다.

2) Chemical etching

準備된 試片을 表 1과 같은 脫脂液으로 脫脂시키고 表 2와 같은 etching液으로 60°C, 70°C, 80°C의 各溫度에서 5, 10, 20, 30, 40分 동안 或은 表 3과 같은 etching液으로 60°C, 65°C 70°C의 各溫度에서 5, 10, 15分 동안 etching 시켜서 繼續되는 다음工程은 全試片에 同一한 條件을 주었다. 그리하여 金屬鍍金이 된 試

表 2. Etching 液(I)의 組成

成 分	組 成
H ₂ SO ₄ (95%)	250 ml
H ₃ PO ₄ (85%)	75 ml
K ₂ Cr ₂ O ₇	12.5g
Water	175 ml

表 3. Etching 液(II)의 組成

成 分	組 成
H ₂ SO ₄ (95%)	22.5 ml
H ₃ PO ₄ (85%)	15 ml
CrO ₃	105 g
Water	150 ml

片들을 15回 heat cycle test (82°C의 물中에 1時間 維持하였다가 다시 常溫의 空氣中에 10分 동안, 다음에 -18°C 1時間 維持하였다가 常溫의 空氣中에 10分 동안 維持하는 工程을 1回 heat cycle test로 한다.)를 하여 30倍 stereozoom microscope를 써서 鍍金表面을 觀察하여 etching 最適條件을 調査하였다.

3) Sensitizing

脫脂處理한 試片을 表 2의 etching液으로 70°C에서 20分 동안 etching 시킨後 表 4와 같은 sensitizing液(I)으로 20°C, 25°C, 30°C의 各溫度에서 30, 60, 90秒 동안 sensitizing 시키든지 或은 表 5와 같은 sensitizing液(II)으로 10°C, 20°C, 30°C의 各溫度에서 1, 5, 10分間 sensitizing 시켜서 繼續되는 다음 工程은 全試片에 同一한 條件을 주었다. 그리하여 金屬鍍金된 試片들을 15回 heat cycle test를 하여 30倍 stereozoom microscope를 써서 表面을 觀察하여 sensitizing 最適條件을 調査하였다.

表 4. Sensitizing 液(I)의 組成

成 分	組 成
SnCl ₂	9 g
HCl(35%)	36 ml
Water	300 ml

表 5. Sensitizing 液(II)의 組成

成 分	組 成
SnCl ₂	6 g
HCl (35%)	3 ml
Water	300 ml
pH	1.5

4) Chemical and Electro-plating

脫脂處理한 試片을 etching, sensitizing의 各 最適條件下에서 etching과 sensitizing을 한것을 表 6과 같은 液으로 40°C에서 10分間 activation시켜 表 7과 같은 鍍金液을 使用, 20°C에서 10分間 化學銅鍍金을 시키고 表 8과 같은 鍍金液을 使用, 50°C에서 5分間 니켈化學鍍金을 시킴으로서 化學鍍金을 完了하고 다음에 表 9와 같은 電氣銅鍍金液으로 35°C에서 20分間 銅의 電氣鍍金을 시키고 表 10과 같은 鍍金液을 써서 45°C에서 10分間 니켈電氣鍍金을 시키고 microcrack 크롬鍍金液을 使用하여 45°C에서 10分間 6V電壓으로 크롬電氣鍍金을 시켰다.

表 6. Activation 液의 組成

成 分	組 成
PdCl ₂	0.5 g/1,000 ml
HCl (35%)	5 ml/1,000 ml
pH	3

表 7. 化學銅鍍金液組成(A:B=5:1. pH=11)

A	成 分	組 成
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	35 g/1000ml
	Rochelle salt	170 "
	NaOH	50 "
	Na ₂ CO ₃	30 "
	EDTA-Na	20 "
B	Formaline(36.5%)	

表 8. 化學nickel鍍金液의 組成

成 分	組 成
NiSO ₄	40 g/1,000 ml
Na-citrate	24 "
Na-hypophosphorite	20 "
CH ₃ COONa	14 "
NH ₄ Cl	5 "
pH	5.5

表 9. 電氣銅鍍金液의 組成

成 分	組 成
CuSO ₄ ·5H ₂ O	250 g/1,000ml
H ₂ SO ₄ (95%)	75 ml/1,000ml
電 流 密 度	2.5 A/dm ²

表 10. 電氣nickel鍍金液의 組成

成 分	組 成
NiSO ₄	300 g/1,000 ml
NiCl ₂	45 "
H ₃ BO ₃	40 "
電 流 密 度	1.5 A/dm ²

5. 密着力試驗

以上과 같이해서 最適條件만 골라서 金屬鍍金을 完了시켜 15回 heat cycle test를 하여 stereozoom microscope를 써서 不良率을 調査하였고 Instron testing machine을 full scale 200kg, chart speed 5 cm/min,

load speed 0.1cm/min로 하여 tensile strength를 調査하였다.

3. 結果 및 考察

1) 試 片

1) 試片의 吸水率 試驗結果

單位面積當 吸水量(%)과 單位重量當吸水量(%)은 그림 2, 및 그림 3에서 알 수 있는 바와같이 浸漬時間이 지남에 따라 增加되었으나 金屬鍍金이 된 試片은 吸水性을 나타내지 않았다. 結局 플라스틱上的 金屬鍍金이 플라스틱의 吸水性의 欠點을 補充해 준다.

2) Annealing 處理結果

Annealing 時間이 지남에 따라 白色으로 變色된 部分이 열어지거나 없어지므로써(바탕색으로 돌아감) strain이 除去되는 것을 肉眼으로 觀察할 수 있다. 그러나 strain이 아주 큰 部分은 annealing으로써 strain이 除去되지 않는다는 것도 볼 수 있다. 結局 strain이 큰 部分은 密着力이 良好하지 못하므로 플라스틱成型加工의 重要性을 알 수 있다.

2) Chemical etching process

플라스틱上에 鍍金하는데 있어서 가장 重要한 工程으로서 이것의 過, 不足 兩者 모두 密着力이 좋지 못하다. 上記 實驗方法으로 最適 etching 條件을 調査한 結果 表 2의 etching 液組成으로 70~80°C에서 10~40分 或은 表 3의 etching 液組成으로 65~70°C에서 10~15分の 最適溫度와 時間을 얻었다.

本 實驗의 結果로 볼때 60°C 以下の 溫度에서는 密着力이 좋은 鍍金皮膜을 얻지 못하였음을 볼 때 時間

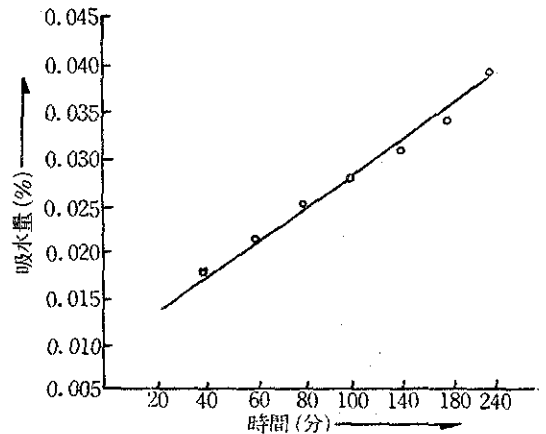


그림 2. 單位面積當 吸水量 增加率

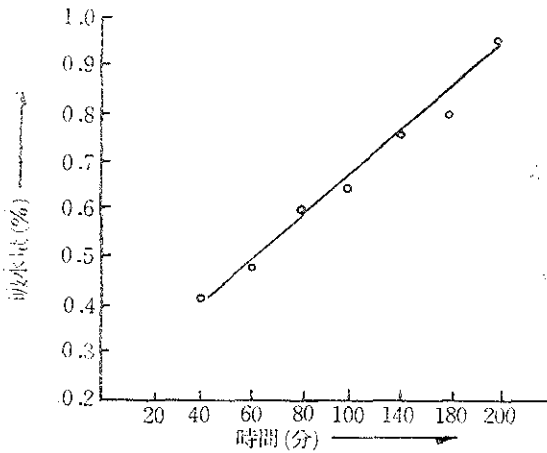


그림 3. 單位重量당 吸水量 增加率

의 效果보다 溫度의 效果가 더욱 銳敏함을 볼 수 있다.

3) Sensitizing process

感受性化處理 感應性賦與이라고도 해서 化學 etching 工程이 끝난 플라스틱表面에 還元性物質의 吸着層을 生成시키는 工程으로 本實驗에서는 表 4의 sensitizing 液組成으로 25°C에서 60~90秒가 最適條件이었다.

本實驗의 結果로 볼때 表 5의 液組成과 같이 SnCl₂, HCl의 量이 너무 작으면 充分한 感應性을 줄 수 없음을 알았다.

4) Mechanical strength test

最適條件下에서 鍍金한 最終試片의 鍍金層의 두께는 13~17 μ 이었으며 tensile strength는 489 kg/cm(114/0.2332)이었다.

그리고 그 stress-strain diagram은 그림 4와 같다. (但 length는 chart speed가 5cm/min 일때의 單位임) 鍍金前後에서의 tensile strength를 比較하여 볼때 鍍金前 試片의 것 412 kg/cm에 비해 相當히 큰 增加가 있음을 알 수 있다.

5) 不良率(密着度)

最適條件下의 鍍金試片의 不良率을 調査한 結果 不良率이 낮아졌다.

4. 結 論

플라스틱化學鍍金의 不良率이 높아지는 要因은 ①原

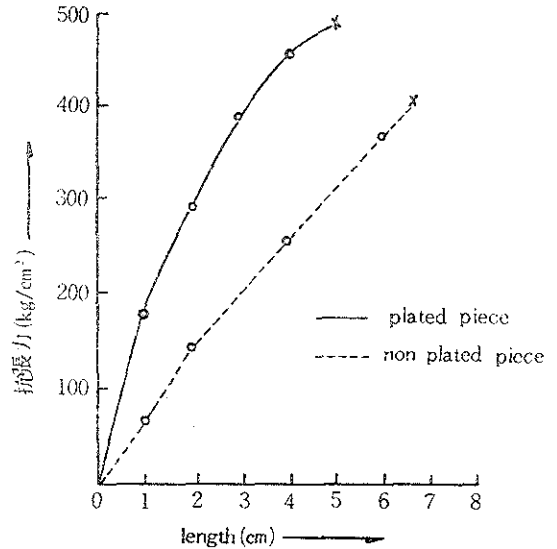


그림 4. 鍍金前後試片의 stress-strain diagram

料의 成分率(組成) ② 成型加工條件 ③ 洗滌 및 annealing 條件 ④ etching 條件 ⑤ sensitizing 條件 등 여러 가지가 있다.

따라서 이들 各條件이 各其 適合할때 最上의 密着力을 가지게 될 것이며, 따라서 不良率이 떨어지게 될 것이다. 그러나 ③ 以上の 條件이 잘 되었다고 보았을 때의 鍍金工程에서 最適의 所謂 "anchor effect"를 얻는 데는 다음과 같은 條件이 가장 좋은 結果가 되었다.

1) 最適化學 etching 條件

① 表 2의 etching 液組成으로 70~80°C에서 10~40分間

② 表 2의 etching 液組成으로 65~70°C에서 10~15分間

2) 最適 sensitizing 條件

表 4의 sensitizing 液組成으로 25°C에서 60~90秒間

參 考 文 獻

(1) Tomonorihei: Plastics materials, Vol. II (2), 57, 1970.
 (2) Sakumatoramitsu: Journal of Japanese adhesion Society, 3, (3), 29, 1967.
 (3) Ryomujin: Journal of chemical industry, 1, 59, 1970.
 (4) Tomonorihei: Industrial materials, 13, 28, 1971.