

< 技術解説 >

도금에 의한 경질피막의 형성*

大高 徹雄** 朴 春 雄*** 訳

지금까지는 경질피막형성법으로써 경질크롬도금이 행하여져 왔으나 최근에는 무전해니켈법이 급속히 진전되었고, 또 복합도금(複合鍍金)에 의한 내마모성피막형성법도 서서히 각광을 받기에 이르렀다.

이하 주제에 관하여 최근의 동향을 해설한다.

1. 경질크롬도금

경질크롬도금은 1924년에 기업화되어 현재에도 그 내식성과 내마모성으로 하여 널리 이용되고 있다.

일반적으로 경도(硬度)는 마모나 마찰계수등에 반드시 관계되지는 않는다. 크롬도금의 경우, 내마모성은 경도가 약 950HV까지의 경도와 함께 향상되나 그 이상의 경도에서는 오히려 감소한다.

이것은 경도가 증가함에 따라서 도금피막이 부서져 파괴되기 쉬워지는 것으로 생각된다.

그림 1에서와 같이 경질크롬도금의 광택석출법 위인 액온도 45~60℃에서는 높은 전류밀도에 의해 석출된 피막이 비교적 높은 경도로 얻어진다. 보통 공업적으로 사용하는 금속중에서는 크롬이 가장 마찰계수가 작은 것으로, 정지시(静止時)와 운동시(運動時)에 있어서 마찰계수를 보면 표 1과 같다.

이 표를 보면 크롬과 조합하여 사용했을 경우, 두개의 계수는 거의 같으나 다른 조합에 있어서는 상당한 차이가 있다.

표 1 마찰계수

조 합 금 속	마찰계수	
	정지시	운동시
크롬/크롬	0.14	0.12
크롬/white metal	0.15	0.13
크롬/철	0.17	0.16
철/white metal	0.25	0.20
white metal/white metal	0.54	0.19
철/철	0.30	0.20

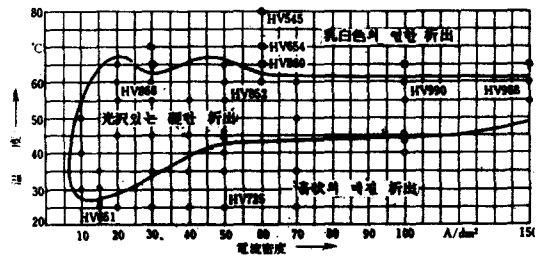


그림 1. 온도와 전류밀도에 의한 경도와 표면상태 (CrO₂ : 250 g/l, H₂SO₄ 1%)

크롬과 같이 기동하는데에 필요한 힘과 운동하는데에 필요한 힘이 거의 같다는 것은 "점착 미끄러짐"을 일으키기 어렵다는 특성을 갖고 있는 것이다.

그러나 일반적으로 크롬도금은 철강의 피로강도를 저하시키고 수소흡장에 의한 취성(脆性)을 일으키게 되며 특히 높은 강도를 가진 철강상에 도금을 했을 경우는 이 현상이 현저하게 된다.

이러한 수소취성은 190~230℃의 저온처리에서 제거할수 있으나, 저온처리는 피로강도를

* 1980년도 한국금속표면공학회 주최 춘계 학술발표회에서 발표한 내용임.

** 日本上村工業(株) 中央研究所長

*** 韓國鍍金材料工業(株) 工場長

저하시키는 작용이 있으므로, 강도저하를 방지하고 수소취성을 제거하는데에는 440~480°C의 고온처리방법이 효과적인 것이다.

또한 경질크롬도금은 상압법(常壓法)으로써 전강상에 직접 도금한 경우, 석출피막에 발생하는 많은 균열(crack)과 핀홀(pin hole)에 의해 내식성이 문제로 된다.

그러나 최근 핀란드에서 개발한 감압(減壓) 경질크롬도금법은 이 문제가 상당히 해결된 것으로, 그 피막특성을 보면 표 2에서와 같이 핀홀이 적어 내식성이 향상된다. 이 도금법의 장치가 사진 1이다.

표 2. 감압법에 의한 석출피막의 특성

압력(대기압 이하)	석출 두께	코로드 코트 시험		해 록 실험 시험	
		핀홀 밀도	Rating NO.	핀홀 밀도	Rating NO.
0 mm Hg	30 μ m	100	0	—	10
400~450 "	32~40 "	8	4	—	10
450~480 "	30~36 "	2.5	5	—	10

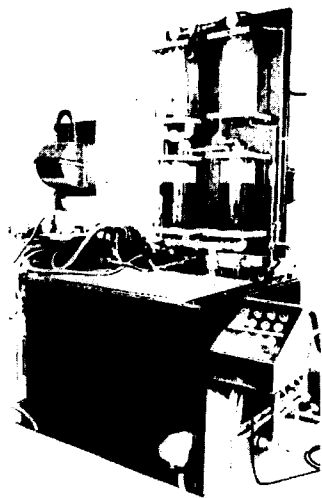


사진 1. 감압크롬 도금장치

이 도금법의 특징을 보면 다음과 같다.

- 1) 핀홀이 극히 적다.
- 2) 결정이 미세하고 균열이 적다.
- 3) 내식성이 향상된다.

- 4) 경도가 높고 내마모성이 우수하다.
- 5) 주철상에 밀착이 좋은 도금을 얻을 수 있다.
- 6) 완전 크로즈드화(closed化)에 의한 크로세수와 배기처리가 불필요하다.

2. 무전해니켈도금

1944년 미국에서 개발되고 1960년에 실용화하여 그 용도개발이 행하여져 왔다. 초기에는 액의 불안정, 관리의 어려움 및 생산비가 높아서 특수한 부품에만 사용되었으나 최근에 도금액 및 설비가 개선되고 액수요가 많아지게 됨으로써 생산비도 낮아져 그 보급이 빠르게 되었다.

무전해니켈도금은 차아인산을 환원제로 한 것과 수소화붕소를 환원제로 한 것이 있다.

차아인산을 환원제로 한 액은 석출피막이 니켈과 인화(磷化)니켈(Ni₃P)의 합금으로, 피막에 들어있는 인은 액의 조건에 따라 5~15%로써 실용적으로 사용되고 있는 액에서는 일반적으로 8~9%인 합금이다. 이 도금피막의 경도는 도금상태에서 550~660Hv로 광택전기니켈과 거의 같으나 열처리에 의하여 최대 약 1000Hv까지 상승된다. 이 경도는 인의 함유율 및 열처리 조건에 지배된다.

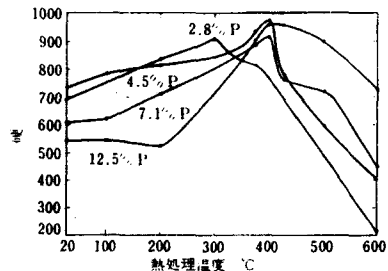


그림 2. 경도와 열처리온도의 관계 (100°C 및 200°C에서 24시간 300°C~600°C에서 20시간)

피막의 경화는 열처리온도 230°C이상에서 시작하여 온도의 상승과 함께 경도가 증가해서 400°C 부근에서 최고치에 달한다.³⁾

400°C 부근에서 석출경화가 일어나는 원인으로써 인화니켈의 석출이 되어지는 것이다.

(그림 2)

수소화붕소를 환원제로 하는 액에서는 5~7%의 붕소를 함유한 니켈과 붕화니켈(Ni₃B)로 되

어진 피막이 얻어진다.

인화니켈과 붕화니켈의 각각 피막에 대한 물리적 특성을 보면 표3과 같다.

표 3. 석출피막의 특성

	8 ~ 9 % P	5 ~ 7 % B
밀도 (ρ/cm^3)	7.85	8.26
전기저항 (Micro Ω -cm)	30 ~ 55	25 ~ 35
선팽창계수 ($cm/cm/^\circ C$)	13×10^{-6}	12×10^{-6}
경도 (도금상태)	500 \pm 50 Hv	550 \pm 50 Hv
경도 (열처리)	1025 \pm 50 Hv	1100 Hv
균일 석출성	$\pm 10\%$ 이하	$\pm 5\%$ 이하

이 피막도 석출상태에서 550 ~ 600 Hv로 니켈-인합금 피막과 거의 같으나 열처리에 의하여 약간 높은 경도 950 ~ 1150 Hv까지 상승한다. 이것은 면심입방격자(面心立方格子)의 니켈과 사방격자(斜方格子)의 니켈보라이드(Ni₃B)로 된 혼합물을 생성하기 때문이라고 생각된다.⁴⁾

경도의 상승에 따라서 내마모성도 향상하나 최고 경도가 최량(最良)의 내마모성 피막이라고 할수는 없다.

600°C 이상에서 열처리 할 때 피막의 취성은 감소하고, 소재가 철강의 경우, 확산층이 형성되어 밀착성이 향상되고 높은 하중이나 충격이 가해지는 환경에서의 내마모성이 향상된다.

철강이외의 소재인 경우는 그 소재의 물성을 손상시키지 않는 온도에서 열처리하지 않으면 안된다.

보통의 분위기에서 열처리 할 경우는 350°C 정도에서 도금피막이 변색하기 시작하므로 외관을 중시하는 것은 이 이하의 온도에서 행하거나 환원분위기 중에서 행할 필요가 있다.

3. 복합도금

금속소지에 비금속 또는 금속의 미립자를 도금에 의해 분산시켜 물리적, 기계적 성질을 개선하는 복합피막의 형성이 서서히 행하여지고 있다. 일반적으로 내마모성, 고온에서의 기계적 강도, 내염성(耐鹽性) 등을 목적으로 하는 경우는 금속소지중에 탄소물(炭化物), 산화물, 황화물(黃化物) graphite 등의 미립자를 복합시킨다.

이 복합피막은 도금액중에 미립자를 기계교반에 의해 현탁시켜 도금을 행하므로써 얻어진다.

이 입자는 44 micron (μm)까지의 크기가 되면 대부분 전석(電析)이 가능하다. 평활한 도금을 얻기 위해서는 1 ~ 3 μm 의 입자가 적당하며 이 이하의 미립자에서는 전해중에 응집을 일으켜 균일한 분산이 이루어지지 않아 불균일 석출이 일어난다.

복합피막의 목적은 다음의 3가지로 분류된다.

1) 내마모 도금

탄화규소, 알루미늄, 탄화탄크스텐, 2 산화티탄, 붕화질코니움, 탄화크롬등을 공석(共析)시킨다.

2) 윤활성 도금

2 황화모리부덴, 불화흑연, 운모(雲母) 등을 공석시킨다.

3) 합금피막형성

크롬, 니켈, 은등의 분말을 공석시켜 열처리에 의해 합금피막을 형성한다.

미립자가 전해로써 공석하는 기구는 Guglielmi⁵⁾에 의해 설명할 수 있다.

제1 단계에서는 미립자가 전극에 물리흡착하여 약한 피막이 붙고, 제2 단계에서는 미립자가 전위(電位)에 의하여 전극에 강하게 흡착한다. 전극에 강하게 흡착한 입자는 다음에 성장하는 금속에 의해 도금피막중에 묻혀진다. 미립자의 공석반응은 시-타(E) 전위에 의하여 영향을 받는 입자의 전하(電荷)가 많은 만큼 일정한 가전압(加電壓)에서는 이동계수가 많게 되고 음극상에 단단히 고정되어진다.

브리스톨에어엔진사(英)에서는 항공기 엔진을 높은 온도에서의 마멸(磨滅)로 부터 보호하기 위해 탄화크롬을 함유한 코발트 소지로 된 복합도금을 행하고 있다.⁶⁾ 이 피막은 300 ~ 800°C의 고온 분위기에서 우수한 내마모성을 나타낸다.

미국에서는 1966년경 부터 무전해도금에 의한 복합피막형성법이 연구되어 Electro-Coating Inc. 가 1971년 부터 공업화를 시작하였다.

처음에는 소지로써 니켈-인인 이용되었으나 최근에는 동, 니켈-보론, 코발트-보론, 니켈-코발트 소지가 이용되고 있다.

복합입자로서는 카바이드, 산화물, 보라이드(붕

소화합물), 나이트라이트(질소화합물) 등이 검토되고 있다.

현재는 주로 실리콘-카바이드가 실용화 된 것으로 이 피막은 우수한 저마모계수를 보여주고 있고 이 피막은 플라스틱공업에서 실용화되고 있다.

즉 성형기의 압출스크류에 50 μm의 도금을 행하여 모든 수지성형시 1년이상 사용되고 있다.

30% glass 강화 노릴수지성형시 2600 시간의 연속사용이 가능한것으로 크롬도금보다 수명이 길다.

서독에서 glass 섬유강화 열경화성 수지의 제조에 이용한 형은 보통 10,000 parts 사용하고 있으나, 50 μm의 화학니켈 실리콘-카바이드 복합피막을 도금한 경우는 450,000 parts 이상(45배)의 사용이 가능하게 되었다.⁷⁾

표 4에서 알수있듯이 실리콘-카바이드를 복합한 무전해니켈은 열처리를 행하면 종래의 무전해니켈에서는 얻을수 없는 1300Hv의 높은 경도가 얻어진다.

표 4. 경도 Data (50 μm 두께)

피 막	경도(Kp/mm ²)
무전해니켈 소지	500
무전해니켈 소지 : 열처리	870
실리콘-카바이드 복합피막	700
실리콘-카바이드 복합피막 : 열처리*	1300

* 290℃에서 5시간 처리

일반적으로 복합도금에 있어서 소지금속에 단단한 분산입자를 복합시킴으로서 소지금속보다 단단한 강화피막을 얻을수 있다.

복합도금에 있어서 주로 연구가 진행되고 있는 것은, 이 경도를 이용한 내마모성의 복합도금이다.

경질크롬도금의 경우, 그 경도는 흡장수소, 전착용력, 결정형등에 의한 것이라고 말할수 있다. 따라서 그 경도는 열적(熱的) 또는 경시적(經時的)으로 변화하여 연화(軟化)되는 경향이 있다.

고체윤활재를 공석시켜 윤활성이 좋은 복합피막을 만들기 시작한지가 10수년전 부터 행하여

져 실용화되고 있다.

Vest, Bazzarro⁸⁾는 NASA의 우주공간사용재료의 하나로써 2 황화모리부덴(MoS₂)을 포함한 니켈도금을 사용한 것에 관해 보고하고 있다.

최근 화학적으로 극히 안정한 불화흑연(CF)_n, 및 Polytetrafluoroethylene (PTFE)를 복합제한 복합도금이 발표되어 실용화되고 있다.⁹⁾

이같은 불소화합물은 산소나 수분에 의해 그 윤활성능에 영향이 없고 특이한 저마찰성에 의해 새로운 용도가 개발되고 있다.

현재 개발하고 있는 피막은 주로 니켈소지에 불화흑연 약 10~15%(%) 공석한 경도 500~600Hv의 것과 PTFE 약 10~15v/6(%) 공석한 경도 500~600Hv의 복합피막이 있다. 이 복합피막은 일부의 금형에 실용화되었다.

4. 후술

도금에 의한 경질피막 형성법이라 하면 지금까지는 경질크롬도금이 그 대명사적 존재이었다.

그러나 근년 재료의 진보와 피막의 사용환경등의 변화에 따라 경질크롬도금만으로는 만족할수 없는 것으로 니켈 및 복합피막이 중대되고 있다.

특히, 요구하는 기능이 다양화하고 있는 현재, 그 목적에 적합한 복합재료를 선택함에 따라 복합도금피막은 무한의 가능성을 갖고 있는 것이다.

參 考 文 獻

- 1) DETTNER/ELZE ; Handbuch Der Galvanotechnik BAND I p. 156.
- 2) Research Reports by the Technical Research Centre of Finland No. A8640.
- 3) ぬつき技術資料 ; 1484-1485, (3)1977
- 4) 大高 ; 實務表面技術 77-11, 528
- 5) N.Guglielmi ; J.Electrochem. Soc. 119, 1009 (1972)
- 6) E.C.Kedward and K.W.Wright ; Plating and Surface Finishing ; 65 [8] 38-41 (1978)
- 7) Frederick N.Hubbell ; Plating and Surface Finishing Dec. 1978.
- 8) C.E.Vest, D.F.Bazzarro ; Metal Finishing, 65, [11], 52 (1967)
- 9) 内藤 ; "金屬"臨時増刊號 '79/10