

표면처리 현황 및 추이

맹 경 호

중소기업 진흥공단 연수원
경기도 안산시 원곡동 931번지

1. 개 요

전기도금공업은 1970년대의 oil shock 이후 많은 타격을 받은바, 최근에 발전해온 진공기술을 이용한 PVD, CVD 등과 같이 새로운 성형기술의 도전을 받음과 동시에 도금을 필요로 하지않는 신소재 개발 및 이들의 사용등으로 어려운 환경에 직면하게 되었다. 이러한 여건속에서도 살아남아 사업을 발전시키기 위해서는 도금기술을 보다 발전시킬 필요가 있다. 그러기 위해서는 새로운 기능을 가지는 도금, 새로운 용組成의 개발은 물론인데, 도금 제품의 장점, 즉 대부분 수용액이 사용되기 때문에 조작용도가 100℃이하의 온도근처이고, 더욱이 대기중에서 조작이 가능한 것, 임의의 두께로 素地에 잘 밀착되고, 그위에 경도등의 기계적 성질, 또 합금도금에 있어서는 조성, 金相學的 성질을 변화 시킬수 있는 것등의 가능한 점을 보다 발전시킬 필요가 있겠다. 또 도금에 요구되는 사항에는 매우 엄하여 가격을 보다 낮게, 성능은 보다 높게할 필요가 있다. 이들 요구에 만족하기 위해서는 생산성의 향상, 재료 및 Energy의 절약, 신뢰성 있는 제품을 얻기위한 공정의 관리 및 합리화, 그위에 공해를 야기시키지 않는 안전한 약품의 사용 등 생산기술의 개선에 노력하지 않으면 안되는 등의 일이 山積되고 있다고 생각된다. 현재에 신기술, 신제품의 개발에 도전하면 새로운 전망이 열릴것이라 여겨진다. 이하 개개의 도금에 대해서 총괄해 본다.

2. 장식도금

예전에는 자전거 관련공업이, 또 근래에는 자동차 관련공업에 따른 표면처리기술이, 장식, 방식용 도금 기술의 개발 및 발전의 중심적 역할을 맡아왔다. 현

재는 여기에 가전, Audio관계제품이 가하여져, 그 역할이 계속되어 왔다고 여겨진다. 벌써 20년정도 이전 부터 자동차관계제품의 마무리 도금으로서, 동, 니켈, 크롬계 도금은 그 防食性的 향상 때문에 多層 니켈도금, 더욱이 최상층의 크롬도금에는 Microporous크롬도금, Microcrack 크롬도금이 분리 이용되게 되었다. 이 도금계는 자동차 관련부품만이 아니고, 타분야의 도금에도 응용하게끔 되었다. 그러나 최근에는 Ni, Cr계 도금에서부터의 이탈이 현저하게 눈에 띄는 듯하다. 전기도금에 이용되는 Ni의 소비량은 특히 북 America, 서 Europe, 일본등의 공업선진국에서는 감소경향이 보여지고 있다. 이는 자동차관련 부품의 소재 변경, 소비자의 기호변화에 의한 도금필요성이 멀어져감이 최대이유라 여겨진다. 또 Ni의 高騰에 다른 Ni 대신에 Ni-Fe 합금도금의 이용이 확대되어 감도 하나의 요인이라 여겨진다. Ni-Fe 합금도금은 삼중니켈도금의 반광택 Ni 도금 대신에 30-50% 철을 함유한 합금도금, 광택 Ni도금 대신에 12-15% 철을 함유한 합금도금이 이용되고 있다. 이와같이 30-59% 철을 함유한 합금도금은 Ni도금에 비하여 약 30-50% 정도의 Cost Down이 가능하고, 또 내식성, 외관에 있어서는 Ni계도금과 동등하다. 이렇게 함으로 해서 이 계통의 도금은 일반적으로 발전되리라 여겨진다. 한편 외관(광택, 색조, 빛 등)에 대한 요구도, 개인의 취미, 기호변화에 따른 다양화, 기존의 좋아하던 백색금속광택의 크롬도금에 대해서 무광택, 梨地, 유색, 안정도화된 색조등의 마무리가 선호되게끔 되었다. 이때문에 장식 목적으로 Color 도금, 광택이 없는 도금이 이용되게 되었다. 예를들면 Audio 기기, 사무, 문무기기용품 등의 도금에 있어서 종래의 광택크롬도금에 대해서는 Sn-Ni합금도금, Sn-Co 합금도금의 광택이 없

는 도금이 현저하게 눈에 띄게 되었다. 이밖에 태양열 선택흡수층에 개발된 흑색 Cr도금, 흑색 Ni도금등, 이 목적이나 Autobi부품, 광학계사무기기부품 등에서의 Zn도금, 흑색Chromate와 더불어 이용되게 되었다.

3. 방식도금

자동차의 Body에 전기아연도금의 사용이 일반화 되어, 자동차 Body의 내식성 향상에 주도적 역할을 하고 있다. 더욱이 내식성을 향상시키기 위하여, 아연에 니켈을 8-12% 함유시킨 Zn-Ni 합금도금이 사용되게끔 되었다. 이 합금도금은 내식성이 우수하기 때문에 아연도금에 비하여 도금두께를 얇게할 수 있고 도금후의 소성가공, 용접등의 가공이 용이하다는 이점을 갖고있다. 이 때문에 이 합금도금은 제철회사에서 대규모의 연속도금장치를 이용하여 ST-RIP 장판에 대하여 행해지고 있다. 이 도금장판을 이용하여 성형한다든지, 그대로 제품에 조립되든지하여, 종래의 PRESS 가공품에의 방식도금의 수요는 감소되고 있는 상태이다. 이러한 도금장판의 사용에 있어서 절삭부등의 소지노출부가 문제가 되었던 것은 현재의 부품 Cycle의 단시대에 있어서는 그다지 문제화 되지 않게되었다. 이때문에 이러한 도금 장판의 이용은 나날이 증대되리라 여겨진다. 더욱이 합금도금의 우수한 성질에 의해 Rack나 Barrel도금에 의한 성형품에의 도금에도 이용되리라 여겨진다.

또 합금원소로서의 Nickel 뿐만아니라 철, 코발트, 주석을 함유시킨합금도금도 제시되고 있다. 방식도금의 주제는 아연도금과 카드뮴도금이지만 이들은 도금소지, 특히 고장력강소지에 대하여 수소취성을 발생시키는 문제가 존재하고 있다. 이는 항공기 부품을 필두로하여 많은 부품에 중요시되고 있다. 이 때문에 전기도금에 대하여 수소취성을 전혀 발생시키지 않는 건식도금, 예를들면 기계도금법등에로의 흥미가 높아져있다. 한편 전기도금법에 있어서도 Titan 합금도금등 Baking에 의해 수소를 제거하기 쉬운 도금등이 도입되어 있다.

4. 경질·내마모성도금

상호 접촉하면서 상대운동을 하고 있는 고체의 마모의 대부분은 표 1에 표시된것과 같이 Abrasive 마모와 凝着마모이다. 이들의 마모에 대하는 저항 즉

내마모성은 단순히 재료의 경도에 비례하고 있다. 그때문에 내마모성의 향상에는 여러가지 표면경화법이 이용되고 있다. 전기도금법에 의한 표면경화의 第一은 크롬도금이다. 크롬도금은 통상의 도금조건에서의 도금에서 HV=700-1000의 경도치가 얻어진다. 그러나 이 크롬도금은 이러한 높은 경도를 가진 반면 극히 취약, 전착반응이 큰것과는 달리 도금 면에는 균열이 많이 존재하고 있어 재료의 피로나 Fretting 마모에 대해서는 충분히 대응하여야할 것, 또 이균열때문에 내마모성과 내식성이 동시에 요구되는 이용에 있어서도 문제가 있는점, 고온에서 경도가 저하되는 점, 더욱이 도금속은 유해한 6價크롬을 주성분으로하고 전류효율이낮고 피복성, 균일전착성도 떨어지는 결점을 많이 갖고 있다. 이 때문에 이것에 대응하는 無電解 니켈도금, 경질입자, 예를들면 탄화수소, 알루미늄등의 Ceramic 입자를 복합시킨 복합도금, 그위에 니켈-몰리부덴 등의 합금도금이 여러가지 제안되고 있다.

표1. 공업분야에 나타나는 마모형태

Abrasive 마모	50 %
응착마모	15 %
Errosion	8 %
Fretting	8 %
화학마모	5 %

5. 전자부품에의 도금

최근, 장식용도금, 방식용도금, 경질도금에 대표되어온 도금기술이 전자부품의 제조에 매우 많이 이용되게 되어 도금공업에 있어서 커다란 시장이 되었다. 그들은 프린트 배선에의 도금, 전기접합점재료에의 도금등이다. 프린트 배선판에 대한 도금에는 동도금, 납땀성도금, 금도금등이 있고, 반도체 Package, Lead Frame에 대해서는 Bonding용에 금, 은도금이 이용되고 있다. 또 접점에의 도금에는 분위기에 의한 부식의 발생에 따르는 절점저항의 증대를 방지하는 목적에서 대부분 금, 은등의 귀금속도금이 이용되고 있다. 또 금도금의 경도를 높이는 목적으로 코발트를 함유시킨 경질금도금도 많이 이용되고 있다. 이러한 전자부품에의 도금은 반도체소자의 고집적화, 소형화, 여기에 따르는 전자기기의 소형화, 고밀도화, 고신뢰성의 요구에 따라 급속도로 발전되고 있는 듯하다. 또 電析物의 물성, 그 안정성등도 중요시되고

있어, 예를들면 동도금에 있어서 균일전착성이 우수한 피로인산동도금욕보다도 석출물의 물성이 양호한 산성황화동도금이 이용되게 되었다. 전자부품에의 도금은 상기와 같이 금도금등의 고가인 귀금속도금이 많이 이용되고 있다. 이때문에 그 사용량을 가능한한 억제하는 반면 생산성을 높이기위해 도금속 뿐만이 아니고 도금장치에도 여러가지 연구가 추진되고 있다. 즉 소재의 strip을 Reel에 감아 연속적으로 도금을 실시 다시 Reel을 감은 Reel to Reel 장치가 이용되고 있다. 더욱이 여기서 필요부분만 도금을 실시하기 위한 부분도금, 고속도금이 이용되고 있다. 부분도금에는 Masking법이 일반적으로 행해지고 있다.

또 Masking을 전혀 사용하지 않는 jet분류법, 더욱이 여기에 Laser광선을 조사하여 국부적으로 가열하는 방법등의 제안이 있다. 또 도금의 질을 높히는 목적으로 Pulse전류사용이 진행되고 있다. 금도금 가격은 거의金地金の 가격에 지배되고 있어 고가인 금대신에 싼가격뿐만아니라 내식성, 내약품성, 내마모성, 低接觸저항성이 뛰어난 도금의 이용도 여러가지 제안되고 있다. 이들에겐 팔라듐, 루테튬, 팔라듐-니켈 합금등의 귀금속도금이 그 대상이 되고 있고 니켈합금도금등도 검토의 대상이 되고 있다. 전자부품의 도금에는 이들외에 박막자기기억도금, 전자파장해방지 목적의 Shield 도금등에의 이용의 대해서도 여러가지 검토진행되고 있다.

6. 합금도금, 복합도금

지금까지 서술한바와 같이 장식용, 방식용, 경질 내마모용도금에 많은 합금이 응용되고 있다. 일반의 금속재료에 있어서도 단일금속의 성질을 개선하는 목적으로 많은 합금류가 개발되어 실용되고 있다.

이는 도금분야에 있어서도 마찬가지로 단일도금의 성질을 개선하기위해 여러종류의 합금도금, 복합도금이 제안되고 있다. 합금도금의 주체는 니켈도금에 관련된것이 가장 많고 다음에 철, 동, 주석, 코발트계로 되어있다. 이는 경질니켈도금, 내식 니켈도금, 자성도금에 관한것이 많이 보고되어 있기 때문이라여겨진다. 또 1980년도 중반에 아연합금도금에 관한 연구가 많이 보이는 것은 전술한 바와같이, 아연-니켈계의 합금도금이 출현하여 실용화된것과 관계가 있다. 이들 합금도금이 장래 어떠한 곳에 어떻게 실용화 될것인가는 매우 흥미있는 것이라 여겨진다. 특히 최근의 도금욕의 분석기술의 발전에 따

라, 도금 욕조성의 관리가 용이하고 精度도 좋아짐에 따라 이전과 비교하여 합금도금 조성의 관리도 비교적 용이하게 할 수 있어 금후 합금도금은 차츰 중요한 2자리를 차지할것으로 기대된다. 복합도금 즉 도금에 고체입자를 共析시킨 입자분산복합도금, 섬유를 도금에 감아넣는 섬유강화복합도금에 있어서도 이전에는 없었지만 매년 몇개의 발표가 행해지고 있다. 고체입자로서 단단한 ceramics 입자를 분산복합시킨 도금도 내마모성 도금으로서 이용되고 있다.

이 복합도금의 이용의 第一은 Rotary engine의 Housing 내벽의 니켈-탄화규소 복합도금이다. 이 종류도금의 내마모성강화 기구는 비교적 대형의 입자가 표면의 하층을 지탱하고 마찰되는 재료와의 응착마모를 막아, 한층작은 sub micron입자가 기지금속층의 전위의 이동을 저지함에 의해 기지금속을 강화 시켜준다. 이때문에 여러가지 경질입자에 대한 연구가 행하여져, 마모, 특히 고온에서의 내마모성, Fretting 마모에 대한 저항이 우수한 복합도금, 예를들면 코발트-탄화크롬계 복합도금등은 항공기 부품으로서 이용되게 되었다. 고체분산입자로서 전 단강도가 낮은 고체윤활제분말을 복합시킨 경우 그들이 마찰면에 나타나 마모를 감소시킬수가 있다.

이러한 복합도금은 자기윤활성복합도금이라 일컬어진다. 이목적 때문에 복합되는 입자는 Graphite, 2황화몰리브덴, 질화붕소등의 무기윤활제, polytetrafluoroethylene (PTFE)등의 유기고상윤활제 외에 polyethylene, polyvinylchloride등의 고분자입자윤활유를 microcapsule화한 입자들의 제안도 있다. 한편, 기지금속도금으로는 동, 니켈등 일반적으로 널리 이용되고 있는 도금이 이용되고 있다. 섬유강화복합도금은 긴섬유를 감으면서 도금에 파묻어주는 방식도 금등에 의해 금형용電鑪, 응력용기의 이용이 제안되고 있다.

7. 비정질 도금

무전해도금이 비정질이란점이 발견되어, 비정질금속의 연구가 시작되었다. 그후 비정질 도금은, 무전해 도금뿐만이 아니고, 전기도금에서도 얻어지고 있다. 특히 Pulse전류등에 의해 활성화분극이 높은 상태에서 석출되는 경우 얻어지기 쉽다. 야금적 방법에 의한 비정질 금속의 제작은, 통상용융상태의 금속을 급냉함으로 얻어진다. 그 때문에, 이방법에서는 냉각되기 쉬운 얇은 Ribbon상, 또는 세선상의 제품

이 만들어 질 뿐이다. 여기에 대하여 도금법을 이용한 경우에는 시간을 길게 걸어주면, 피상의 비정질 금속도 얻어지게 된다. 물론, 피막으로도 얻어진다. 비정질 금속의 물성에 대해서는 현재로 여러가지로 검토되고 있는데, 비정질은 등방성이 있어 그 표면에 생성되는 부동태화 피막은 균일하므로 매우 내식성이 높고, 또 기계적 성질도 양호하고, 너무 거칠거리에 의해 평형길정상으로 이행하는 경우, 석출경화를 일으켜, 경도가 높아진다는 것이 알려져 있다. 금후 이러한 비정질금속 도금의 사용이 확대되어 기대된다.

8. 비수액에 의한 도금

수용액을 사용하지 않고, 유기용매를 사용한 전해질 용액에 의한 電析, 용융염속에 의한 電析의 연구도 최근증가 하여 왔다고 여겨진다. 특히 알루미늄과 같이 수용액에 의해 전석시키는 것이 불가능 금속의 도금에 대하여, 이 방법에 흥미를 가지게 되었다.

9. 도금이 곤란한 재료상의 도금

최근, 공업재료를 필두로 수많은 재료에 여러소재가 사용되게끔 되었다. 또 그들을 조합한 재료도 이용되고 있다. 이들 재료종에는 도금이 곤란한 재료도 많이 포함되어 있다. 도금이 곤란한 재료란, 우선 첫째는 비도전성 비금속 재료, 즉 플라스틱, 세라믹이다. 최근, 소위 여러가지 Engineering Plastics, Engineering Ceramics가 전자부품, 기계부품에 도입되어 그 위에 도금을 행할 필요성도 매우 높아져 왔다.

금속재료에 있어서도, 도금액에 침해되기 쉬운 귀한 금속, 부동태화 피막으로의 덮힘과 그것의 제거, 再成防止가 곤란한 금속에 있어서도 도금을 행하기가 곤란하다. 이들에게는 스테레스강, 코니켈 냉원합금, 알루미늄, 티탄, 마그네슘 등의 금속재료가 포함되어 있다. 특히 최근 기계의 경량화 요구에 따라 알루미늄, 티타늄 등의 사용이 증가하여, 전자부품, 자동차 부품에 많이 이용되고, 또한 도금의 요구도 증가하고 있다. 이때문에 이들 소재상의 도금법이 여러가지로 검토되고 있는데, 금후 더욱더 필요성이 증대될 것으로 여겨진다.

10. 도금법의 개선

앞에서도 서술한 바와 같이, 최근 도금 공업에 대한 요구는 『원가는 가능한한 낮게, 성능은 가능한한 높게』라는 것이다. 또 지금까지의 소품종 다량생산이 변화하여, 소량 다품종의 시대로 되었다. 이 때문에 종래의 도금방법, 도금장치를 크게 변화시키지 않으면 안되게 되었다. 이는 금후 더욱더 강화되리라 여겨진다. 이렇게 하기 위해서는 도금공정관리를 철저히 함과 더불어, 省에너지, 省資源의 도금법으로 전환해야할 필요가 있다고 여겨진다. 항상 균일한 품질의 도금을 얻기 위해서는, 도금욕 및 조건의 관리가 필요하다. 즉 냉육온, 전류밀도, 도금시간의 관리뿐만 아니라, 욕조성에도 관리, 조정할 필요가 있다.

이러한 목적을 위해 여러가지의 자동분석 장치, 각종 Sensor를 도금 line에 조합, Computer 지원형태로 도금욕의 관리와 조정을 행하는 도금장치가 여러가지로 개발되어 왔다. 또 도금제품의 다양화, 다종 소량생산의 시대에 즈음하여, 지금까지의 소품종 다량생산용으로 설치되어 있는 생산 line을 변경시키기 위해서도 Computer지원이 필요하다고 여겨진다.

도금의 생산성을 높이기 위하여, 기계가공line중에 도금 line을 조합시키는 시도도 행해지고 있다. 이러한 경우 기계가공속도에 맞는 도금속도가 필요하여 고속도금이 요구되었다. 고속도금은 농도분극에 따른 확산입계 전류밀도를 높여서 시행할 수 있다. 이때문에 도금액의 강제유동법, 음극표면을 관찰하는 방법 등이 제안되고 있다.

도금공업은 자원, Energy소비형의 공업이다. 이러한 자원, Energy의 생산가격에 차지하는 비율은, 전가가의 2/3 가깝게 달하므로, 비교적 큰 비율을 차지하고 있다. 특히 Energy소비에 대해 전력에서는 배출송풍기 및 도금전원에서 1/2, 열Energy 절약에서는 도금조의 가열이 1/3정도이다. Energy절약을 위해서 선정공업에서 저온처리법의 주입, Tank 絶緣의 강화, 가열면의 축소등 장치, 방법개선외에 작업장 공기의 흐름, 배기구 절연적의 개선등에 대해서도 검토할 필요가 있다. 또 자원의 절약에 대해서는 排液에서의 水, 약품의 회수, 재이용을 포함한 물론이거니와, 필요로하는 장소에 필요로하는 량의 도금을 시행하는 것도 중요한 것으로 여겨진다. 이러한 점은 이미 몇몇의 전자부품상의 도금공정등에 취해지고 있는데, 금후 일반 도금에도 취해지리라 생각된다. 이외, 공해를 발생시키지 않는 설비, 장치, 너무기 소음, 유해하지 않은 약품의 사용에 대한 요구도 점점 높아지리라 여겨지고, 또 여기에 평행한 근로환경의

개선도 필요하다고 여겨진다.

11 장래추이

※Brightening, Chemical and Electrochemical polishing분야

- 초음파를 포함한 다양한 교반형태의 보다 폭넓은 적용
- 전류적용 (e.g., alternating or pulsating current)
- 다상, 복합합금인 경우 Pit방지를 위한 새로운 inhibitor의 개발
- 희귀금속과 새로운 합금에의 polishing기술 적용
- 전기도금과의 연계 polishing

※Electrochemical plating

(Electroplating, Brush plating, Electroforming, Electrophoresis)

- 도금속도증가, 특정요구물성을 위한 도금속 및 새로운 화합물, 초음파 전류의 다양한 유용
- 도금이 어려운 금속을 위한 비수용성 전해액의 개발
- 예상되는 특성 Coating양산을 위한 Computer program화된 전해액의 개선 및 개발
- 타 표면 처리기술과 전기도금기술의 폭넓은 combination.
- pit-and pore-free, smooth and fine-grained인 Lower Stress전주材의 개발
- Mono-or multi-layer (sandwiches)복합물의 새로운 금속 및 합금의 共電着

- 고온의 전주에 응용가능한 새로운 형태의 재료개발

※Electrochemical plating

- Autocatalytic의 현저한 증가
- 현재 실용화되어 있지 않은 타금속, 합금, 공전착의 응용

※Ion Implantation

- Multiple ion beam guns의 개발에 따른 적용 : Semiconductor, IC. Solid State devices, 광전자, 초전도체, 초경밀자장, 방사성 동위원어용한 원자화학, Research Tool. 특성 surface분야

※Material의 개발

- Ceramics, glasses, graphite, carbides, B, Be, W등으로 된 Filaments, fire wire, fibers, whiskers등에 의한 강화복합물
- Sintering에 활용하는 powder : much finer (near 1 m) much coarser (up to 5mm)
- Rapid quenching에 의한 금속 및 합금 : 초전도, magnetic, thermo-electric, or thermo-ionic재, segnetoelectric and antisegetno-electric재
- 산화물 분산합금 : 불용성 산화물의 fine distribution size 50-200Å, Space 200-300Å
- 新희귀금속 또는 화합물 : radio-, acousto-, photo-electron Utility industry, atomic and thermonuclear industry; aerospace industry; solar energy utilization; chemical, machine building, instrument making, metallurgy industries
- New ceramic and polymer 재