

전해조건에 따른 Ag-Cu 합금도금 조성에 관한 연구

A Study on the Composition of Ag-Cu alloy Electrodeposits according to the Electrolysis conditions

윤경도* · 최순돈* · 민봉기* · 차동관* · 심기종*

* 영남대학교 공과대 금속공학과

1. 서론

오늘날 급격히 발전하는 전자공업 분야에 있어서 특수 목적에 사용되는 표면층을 형성시키는 합금도금 기술의 중요성이 강조되고 있다. 이러한 합금도금은 두 가지 또는 그 이상의 금속이나 비금속을 전기도금, 또는 다른 방법에 의하여 동시에 석출시켜 합금된 피막을 얻는 것을 말한다.

전자라인지의 마그네트론 부품인 Shield disk 는 우수한 전도성 및 세라믹과 접착성과 내식성이 요구되는 부품이다. 이러한 여러 요구사항을 한번에 만족시키는 방법은 Ag-Cu (Ag78%wt -Cu22 %wt) 공정계 합금도금을 사용하는 방법이 있다. Ag-Cu 공정계 합금도금은 뛰어난 전도성과 우수한 내식성 및 낮은 용점(680℃)으로 인한 여러 가지 장점을 가지고 있다. Ag-Cu 합금도금에서 Ag는 +0.7994 volt, Cu는 +0.3402 volt의 표준전위를 가지고 있다. 이처럼 큰 전위차이를 나타내고 있는 두 물질을 합금 도금시키기 위해서는 착화제의 선택이 중요하다. 욱 중의 금속 이온을 착이온으로 하거나 첨가제를 사용해서 각 금속의 석출 전위를 될 수 있는 대로 접근시킬 수 있는 방법이 취해진다.

합금도금의 착화제로는 일찍부터 시안화물이 널리 사용되었으나 최근에는 환경오염물질로 규정되어서 사용이 규제되고 있다. 비시안 착화제는 유기산과 그 염, 아민류, 피로인산염, 암모니아등이 있다. Ag-Cu 합금도금에서 착화제 선택의 문제와 합금도금액의 안전성 등과 같은 여러 가지 문제점이 있어서, 국내에는 연구된 적은 전무하다. Burkat. G.K., Fedot'ev N.P., Vyacheslavove P.M., and Muntsiyaan. A.I는 pyrophosphate를 사용해서 귀한 Ag와 비한 Cu의 전위 차이를 극복하고 합금도금에 관한 연구를 하였다. 또한 Abner Brenner는 Thiourea를 사용해서 전위차를 극복했다. 합금도금액의 안정성을 유지 할 수 있는 착화제의 영향을 파악하는 것이 Ag-Cu 합금도금의 중요 관건이라 생각되어진다.

현재 연구되고 있는 Ag-Cu 공정계 합금도금에서는 성분조성의 정확성과 합금도금액의 안정성에 관한 문제점을 해결하지 못하고 있는 현실이다. 시안화물을 사용한 Ag-Cu 합금도금액은 강력한 착화물을 형성하기 때문에 자연 상태에서 분해가 불가능하여 환경오염의 원인이 되고 있으며, 강력한 착화물인 시안화물을 분해하기 위한 2차 과정을 요구하고 있다. 오늘날 환경의 중요성이 강조되면서 시안화물은 생산 및 사용이 규제되고 있는 추세이다. 따라서 시안화물을 대체할 수 있는 연구가 다양하게 진행되고 있다.

본 실험에서는 시안화물을 대체할 수 있는 비 시안화물을 사용한 Ag-Cu 공정계 합금도금을 진행하려고 한다.

2. 특징 및 공정

Ag-Cu 합금도금을 진행하기 위해서 질산욕, 황산욕 및 피로인산염에서 첨가제 및 전해조건을 변화시켜서 실험을 하였다.

합금도금액은 1000mL 용량의 아크릴 전해조를 사용하였으며, 전해액의 온도는 도금조의 좌우에 발열체를 통하여 25~45℃ 범위로 변화시켰다. 전해액의 pH는 NH₄OH를 사용하여

pH 9.0~11.0의 범위에서 전류밀도는 2.5~8.5A/dm²범위로 변화시켰다. 도금에 사용된 시편은 0.12mm 두께의 Fe sheet를 4*4cm²으로 절단 후 초음파 세척기를 이용하여 아세톤에 10분간 유기 탈지 후 음극시편 표면에 형성된 산화피막을 제거하였다. 이 산화피막이 제거된 Fe sheet를 실험직전에 10vol.% H₂SO₄에 약 10초간 산세(pickling)한 후 음극과 양극 사이의 거리는 4 cm로 일정하게 유지하여 도금하였다. 교반은 D.C.모터를 이용하여 300rpm으로 고정 하였으며, 이론적 도금두께는 10μm가 되도록 전해하였다.

전해액 조성과 전류밀도 등 전해조건에 따른 합금층의 조성 및 조직 변화를 조사한 경우, 전해액의 온도 25℃와 pH는 10으로 고정하였다. 그리고 본 실험에 사용한 양극은 불용성 양극으로 백금을 사용했다.

3. 결과요약

비시안 착화제를 사용하여 Ag-Cu 합금도금의 전해조건(전류밀도, 전류효율, 적절한 pH, 첨가제)에 따른 변화를 관찰하여 이들 상호간의 연관성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ag-Cu 합금도금층에서 구상인 Ag 함량은 전류밀도가 증가할수록, pH가 염기성으로 높아질수록, 도금욕의 온도가 낮아질수록 함량이 낮아진다.
2. Ag-Cu 합금도금시 음극 전류 효율은 pH가 염기성으로 증가할수록 증가하고, 도금욕 온도는 25℃, 35℃, 45℃로 높아질수록 효율은 떨어진다.
3. Ag-Cu 공정계(Ag78%wt-Cu22%wt)합금 도금을 얻기 위한 적절한 조건은 pH adjust NH₄OH 로하고 적정 pH10이며, 0.03M AgNO₃, 0.27M Cu(NO₃)₂·3H₂O ; 0.5M Succinimide 인 조건에서 3.5A/dm² ~5.5A/dm² 전류밀도로 원하는 공정계 합금을 얻을 수가 있었다.

참고문헌

1. Burkat. G.K., Fedot'ev N.P., Vyacheslavove P.M., and Muntsiyaan. A.I
"Electrodeposition of silver-copper alloy from a pyrophosphate electrolyte."
Journal Applied Chemistry(USSR).40,(11) pp2391~2394(1967)
2. Sanigar.E.R., "Electrodeposition of silver from Sulfate, Nitrate, Fluoborate, and Fluoride Bath." Trans. Electrochem.Soc, 49, 309 (1931)
3. Frank.C., Aaron.D "The Electrodeposition of silver alloys from aqueous solutions"
Electrochem.Soc, October 14, (1938)
4. Abner Brenner "Electrodeposition of alloys" academic press. New York and London (1963) pp 609~626
5. G.L. Kaplan., "silver complex, method of marking said complex and method and electrolyte containing said complex for electroplating silver and silver alloys" United States Patent Nov.21,1978, No 4,126,524
6. G.L. Kaplan., "Non-Cyanide bright silver Electroplating bath therefor, silver compounds and method of marking silver compounds" United States Patent Jan.20,1981, No 4,246,077