

본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2014 ReSEAT 프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

습식 도금액 조성의 분석과 관리

Analysis & Control of Electrolysis for Surface Finishing

김유상*, 정광미

*한국과학기술정보연구원 전문연구위원(ReSEAT) (E-mail: kiysjns@reseat.re.kr), 대도도금 대표이사

초 록: 습식도금에 사용되는 처리액의 성분농도는 다양한 요인 때문에 변화한다. 안정한 품질로서 처리하기 위하여 성분이나 반응생성물 농도를 분석하고 처리액 농도를 파악하여 유지 관리할 필요가 있다. 도금액약품개발에 즈음하여 약품제조사는 가동범위가 넓고 불순물 혼입에 강한 조성개발을 시도했다. 본고에서는 표면처리에 사용되는 전처리용액, 도금액 분석에 사용되는 방법, 조성과 관리에 관하여 기술하였다.

1. 서론

습식도금액의 성분과 반응생성물 농도는 ①~②처리반응과 ③부반응에 기인한다. ①무전해 동도금액의 Cu피막석출과 함께 Cu이온, 환원제 포르말린, 수산화나트륨 처리반응에 의한 용액성분의 소모, ②환원제 포르말린과 분해생성물 포름산의 생성이다. ③부반응은 Cannizzaro반응, 포름산 메탄올 생성, 수세수의 반입, 도금액의 반출, 보급과 배액이다. 처리액의 조성에서부터 폐기하기까지 요인에 따라서 액 성분농도와 반응생성물 농도는 시시각각 변화한다. 안정한 처리를 위하여 유효성분 농도나 반응생성물 농도를 관리범위 내에서 유지하는 것이 중요하다.

2. 본론

용량분석; 농도가 이미 알려져 있거나 알 수 없는 목적성분을 함유하는 용액에 신속히 반응하는 시약용액을 떨어뜨려 정량하는 방법이 다. 산염기적정, 킬레이트적정, 산화환원적정, 침전적정의 4종류를 들 수 있다.

- 산염기 적정; 중화적정이라고도 하며 처리액의 산농도, 알칼리농도 분석에 사용된다. NaOH적하에 동반하여 pH가 상승하며 당량점 부근에서 pH가 급격히 상승하고 당량점 이상의 적하에서 다시 pH변화가 완만하게 된다. pH에 의해 변색하는 지시약을 첨가하면 육안으로써 당량점을 판단할 수 있다.

- 킬레이트적정; EDTA나 Nitrilo 3초산의 킬레이트 시약과 화합물형성에 기초하여 분석하는 방법이다. 금속이온(M)과 킬레이트시약(L)은 (1)식에 따라 반응한다. 평형정수인 안정도정수가 클수록 (1)의 반응은 우측으로 진행된다. 안정도정수가 큰 킬레이트 시약으로써 적정하면 당량점 부근에서 농도가 급격히 감소하는 적정곡선을 얻는다. 시료용액의 금속이온과 킬레이트를 형성함으로써 변색하며 금속이온 농도를 확인할 수 있다.

- 산화환원적정; 예칭용액의 산화제나 무전해 동도금액의 환원제 분석에 사용한다. 요오드는 산화제로 작용하며 I₂는 짙은 갈색, I⁻는 무색이다. 환원제 함유시료를 요오드로써 적정하면 담황색에서 무색으로 변화한다. 전분을 지시약으로 첨가하면 짙은 보라색으로 변화하며 티오황산나트륨 표준액으로 적정하여 Cu를 정량할 수 있다.

- 침전적정; 할로겐 분석에 사용하며 염소이온을 함유한 시료에 크롬산칼륨 지시약을 첨가하여 질산은 표준용액을 적하하면 AgCl의 침전이 생긴다. 은과 크롬산에도 Ag₂CrO₄ 난용성 침전이 생기지만 용해도가 AgCl보다 높기 때문에 당량점을 넘어서 Ag⁺이 과잉으로 되기까지 침전은 생기지 않는다.

기기분석; 용량분석은 반응이 한정되고, 공존물질 때문에 방해되기도 한다. mg/ℓ 이하농도에서 적용이 어려우며 무기산 혼합용액의 분리와 다수의 유기화합물 분석에는 적합하지 않아 정량·정성분석에는 기기분석이 유효하다.

- 흡광광도법; 용액중의 물질농도와 흡광도 사이에는 상관관계가 있다. 복수성분을 함유한 용액에서도 성분을 흡광도로부터 정량 분석할 수 있다. 측정성분과 반응시켜서 보다 높은 흡광도가 얻어지도록 분광광도법의 이용을 확대하고 있다.

- 원소분석; mg/ℓ 오더 이하의 희박용액 원소분석에 원자흡광도분석법(AA; Atomic Absorption Spectrometry)이 사용되어 왔다. 유도결합 플라즈마 발광분석법(ICP; Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)이 AA와 함께 사용된다. ICP와 질량분석을 조합한 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)도 있다. ICP-AES(Auger Spectrometry)는 가격이 비싸고 아르곤 가스를 사용하므로 유지비용이 높은 단점이 있지만 AA에 비해 측정범위가 높고 고감도이다.

- 화합물의 분석; 무기화합물, 유기화합물 정량분석에는 이온크로마토그래피(IC; Ion Chromatography), 고속액체 크로마토그래피법(HPLC; High Performance Liquid Chromatography), Capillary 전기영동법(CE; Capillary Electrophoresis)이 사용된다. 여러 가지 금속, 무기화합물 및 유기화합물을 함유하므로 1성분의 분석을 방해하며 다른 방법을 조합시켜 정량조건을 찾아낸다.

탈지; 산성 액은 무기산·유기산과 계면활성제, 알칼리성 액은 수산화나트륨, 탄산나트륨, 규산나트륨의 알칼리염과 계면활성제가 주성분이다. 탈지처리에 의하여 기름성분의 유기화합물과 소재로부터 용출한 금속이 축적한다. 중화적정에서 산농도, 알칼리염 농도를 분석하며 부족분에 비례하여 계면활성제를 보급한다.

활성화·에칭·화학연마; 활성화액은 무기산이나 유기산, 에칭 액은 무기산이나 유기산과 과산화수소, 과황산염, 금속의 활성화제가 주 성분이다. 화학연마 처리액은 계면활성제 등의 반응 억제제를 함유하며 금속을 용해하여 축적한다. 플라스틱, ABS나 폴리카보네이트 수지에 에칭에는 크롬산과 황의 혼합용액이 사용된다. 수지를 에칭하면 Cr⁶⁺가 Cr³⁺로 환원되며 에칭능력이 감소한다. 크롬산 농도, 흡광광도 법으로써 Cr³⁺를 전해하여 Cr⁶⁺가로 산화하는 전해재생법이 있다.

촉매부여; 금속에 촉매를 부여하는 용액은 Pd염과 염산의 무기산이 주 성분이다. 금속소재에 Pd가 치환 석출하고, 비금속소재에 Pd콜로이드가 흡착한다. Cu이온은 산화제로서 작용하고 촉매용액의 안정성이 감소한다. Pd는 100mg/ℓ 이하로 존재하고, 기기 분석하여 보급 관리한다.

도금액의 대표적인 조성; 무전해 니켈도금은 황산니켈의 Ni염, 니켈이온을 유지하기 위한 유기산, 환원제인 차아인산나트륨 혹은 디메틸아민보란의 붕소계의 화합물로 구성된다. 무전해 동도금은 황산동, 염화동의 Cu염, Cu이온을 유지하기 위한 롯셀염(Rochelle Salt)이나 EDTA, 환원제인 포르말린이 주 성분이다. 무전해 금도금은 환원제인 Cyan형의 붕소화합물과 No cyan형의 Ascorbic산 및 Hydroquinone이 첨가된다. 전기동도금은 CVS(Cyclic Voltametric Stripping)법으로 광택제 농도를 분석하고 Hull Cell시험하여 농도를 판정 보급한다.

3. 결론

본고에서는 습식도금액 분석법을 요약하여 해설했다. 용량분석법에 관하여 보다 상세한 지식을 얻고자 할 경우에는 분석화학관계 서적을 큰 서점이나 통신판매로써 구입할 수 있다. 표면처리에 이용되는 전처리, 도금액조성이 대표적이다. 경험에 기초한 기술로서 모든 도금액에 적용될 수 있는 것은 아니다. 최근, 신소재나 새로운 표면처리가 약품제조사로부터 발표되고 수 많이 존재하는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Satoshi KWASHIMA, 表面技術, 63권8호(2012) pp.476~481