

비시안 은도금욕의 가능성에 관한 연구

이 상 화

동아대학교 금속공학과

A Study on the Feasibility of a Cyanide-Free Silver Plating Bath

S. H. Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan, Korea, 604-714

Abstarct

Silver deposits formed on copper substrates by replacement reactions show poor adhesion, and a silver film plated on such a deposit does not adhere. Silver ion makes a highly stable complex with cyanide ion, so that in a silver cyanide solution, the activity of silver ion is very small. This is one of the reasons for the universal use of cyanide baths in the industrial silver plating.

However, the consideration of the difference between the values of the stability constants for both the silver-iodide complex and the copper-iodide complex suggest that the rate of replacement deposition of silver on the copper substrate in silver-potassium iodide solution, could be comparatively low. To confirm this, the rate of replacement deposition of silver in both a silver-potassium iodide solution (AgNO_3 0.10 mol/L, KI 2.00 mol/L) and a strike silver plating bath (AgCN 0.028 mol/L, KCN 1.15 mol/L) was estimated from the current density corresponding to the point of intersection of the anodic and the cathodic polarization curves. These estimated values were almost the same, and it is suggested that the silver-potassium iodide solution is not only a cyanide free silver plating bath capable of employing a copper substrate but a silver plating bath which requires no strike plating.

1. 서 론

시안화 은도금 피막은 전기전도성, 전성, 우아한 색 등을 갖고 있으므로 전기부품, 장식품 등의 도금으로써 공업적으로 널리 이용되고 있다. 그러나 시안화 은도금액에는 강한 독성이 있으므로 환경오염을 야기시키는 폐수처리의 문제점이 있는 결점이 있으므로 오랫동안 많은

연구자들에 의해 비시안화 은도금에 대한 연구가 진행되고 있다.¹⁾

일반적으로 비시안화 은도금욕에서의 은도금은 시안화욕의 은도금 피막과 비교하면 결정입자가 크고, 도금피막 외관의 광택은 은백색을 얻기 어렵고 밀착성이 불량하므로 비시안 은도금욕의 공업적인 이용은 아직 힘든 실정이다.

은도금의 소지는 보통 Cu등의 은보다 비한

금속을 사용하고 있다. 그러므로 소지금속을 은이온이 함유한 용액중에 침적만 시켜도 치환반응에 의해 은석출물이 형성되어 진다. 이때 치환석출한 Ag는 소지와 계면에서 박리현상이 일어나 밀착성이 나쁘므로 보통 전처리외 최종단계에서 소지금속상에 Ag strike도금을 실시한다.²⁾

Nernst 식³⁾은 옥중의 은이온의 활동도를 작게 함에 따라 $Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$ 의 평형전위를 낮게 할 수 있다고 설명하고 있다. 따라서 치환반응이 일어나기 어려운 은도금욕을 제작하려면 은이온과의 안정도정수가 큰 배위자를 선택하고 또한 배위자의 몰농도에 대한 은이온의 몰농도비가 충분히 작게 하여야 한다.

은이온과 배위자와의 안정도정수는 은의 석출경향을 결정하는 한 인자이지만 소지금속의 용출경향과는 무관하다. 즉 은이온과의 안정도정수가 CN^- 보다 적은 배위자도 소지금속과의 안정도정수가 같이 작으면 치환반응이 잘 일어나지 않는다고 한다.⁴⁾

은 이온과 안정한 착물을 형성하는 CN^- 이외의 배위자로서 I^- , $S_2O_3^{2-}$ 및 SCN^- 등이 거론되어진다.⁵⁻⁷⁾

표 1에 각 배위자와 은이온과의 안정도정수⁴⁾를 표 2에는 같은 동이온(I)과의 안정도정수⁴⁾를 나타내었다. 동이온과 착물을 형성하는 배위자가 수용액중에 존재하는 경우 동은 1가의 이온으로써 용해한다.

CN^- 과 은이온과의 착물의 안정도정수는 다른 배위자의 경우와 비교하여 상당히 크다. 그리고 동이온(I)과 CN^- 의 안정도정수도 같이 크므로 시안 옥중에서 동의 용출경향은 제법 클 것으로 추측할 수 있다.

그러나 비시안계의 배위자는 은이온의 경우 CN^- 과 비교하여 작음을 알수있다. 특히 I^- 의 경우 은이온과의 안정도정수는 비시안계의 배위자중에서도 아주 큰 값을 나타내고 있음에 대하여 동이온과의 안정도정수는 작은 편이다.

그러므로 본연구에서는 I^- 를 배위자로서 선택하

Table. 1 The stability constants of the various silver complexes⁴⁾

Complex	Stability Constant
$Ag(CN)_2^-$	$5.01 \times 10^{20} \sim 3.98 \times 10^{21}$
AgI_4^{3-}	$1.04 \times 10^{14} \sim 2.57 \times 10^{14}$
$Ag(SCN)_4^{3-}$	$5.01 \times 10^{10} \sim 7.79 \times 10^{10}$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$9.77 \times 10^{12} \sim 6.03 \times 10^{13}$

Table. 2 The stability constants of the various copper(I) complexes⁴⁾

Complex	Stability Constant
$Cu(CN)_2^{2-}$	6.03×10^{20}
$Cu(I)_2^-$	1.55×10^8
$Cu(SCN)_2^-$	1.29×10^{12}
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	4.90×10^{11}

여 Ag-KI 수용액을 사용하여 동판에 침적시켰을 때의 치환반응속도를 부분 분극곡선으로부터 추정하였다. 또 시안 strike 은도금욕에 있어서도 같이 측정하여 치환반응 속도를 비교, 검토하였다.

2. 실험 방법

Ag-KI 수용액 및 시안 도금욕의 알카리시안화에 대한 부분분극곡선을 측정하여 교점의 전류밀도치로부터 동판을 침적시켰을 때의 치환반응속도를 추정하였다.

Cathode 분극곡선 및 Anode 분극곡선의 측정에 사용한 Ag-KI 수용액 및 시안 도금욕의 조성을 표 3에 나타내었다.

부분분극곡선은 potentiostat를 사용하여 평형전위에서 Anode 및 Cathode 방향에 10mV씩 설정전위를 이동시키면서 각각 2분간 유지한 후의 값을 그 설정전위에 대한 전류치로서 기록하였다.

부분분극 곡선에 의한 추정이 실제 침적 상태에서 일어남을 확인하기 위하여 동판을 침적시켰을 때의 자연 침적전위를 측정하였으며 비교하기 위하

여 은판을 침적시켰을 경우에서도 같은 측정을 하였다. 측정은 침적 직후로부터 1000s간 행하여 그 경시 변화를 구했다.

Ag-KI 수용액 및 시안 도금욕의 조성은 Cathode분극곡선 측정에서 사용한 것과 같은 용액을 사용했으며 용액은 질소가스를 이용하여 탈기를 하였다.

측정에 사용한 욕은 25°C로 하였으며 음극 및 양극으로써 동판 및 은판은 sand paper 2000번까지 연마한 후에 아세톤 중에 초음파세정을 하였다. 참조전극은 Ag/AgCl전극을 사용하였으며, 참조전극의 내부 용액은 포화 KCl수용액으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

부분분극곡선의 측정결과를 그림 1에 도시하였다. 그림에서의 검은 삼각 및 검은 원은 Ag-KI 수

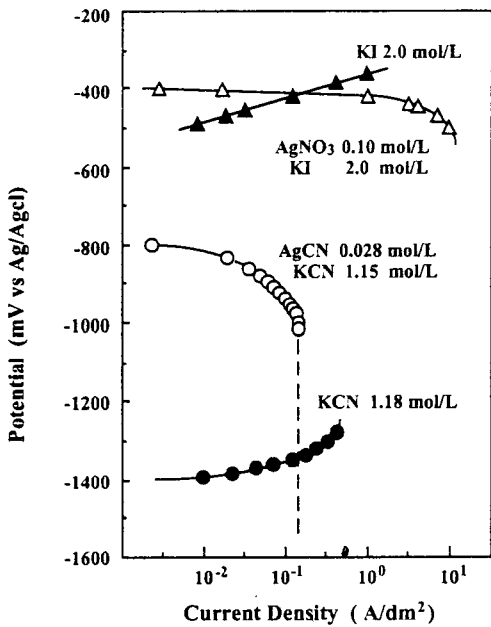


Fig. 1 Anode and cathodic polarization curves which were measured in silver-potassium iodide solution and the strike silver plating bath.

—△— —○—; Anode
—▲— —●—; Cathode

용액 및 시안도금욕의 Cathode 분극곡선이며 흰 삼각 및 흰 원은 각각의 Anode 분극을 나타내고 있다.

동은 1가의 이온으로써 용해하며 석출하는 은이온도 같은 1가이므로 Cathode분극곡선과 Anode분극곡선의 교점의 전류밀도가 단위시간당 치환반응량에 상당한다.

그림 중 분극곡선의 교점에 대응하는 전위는 Ag-KI 수용액의 경우 Ag-AgCl 조합전극에 대하여 -400mV이고 시안 strike욕의 경우는 -1350mV이었다. 그리고 그림에서 침적직후의 전위는 각각 -420mV와 -1280mV이므로 비교적 좋은 대응을 보여준다고 판단 되어진다. 이로 인하여 그림 1의 분극곡선의 교점에 대응하는 전류밀도치로부터 실제의 치환반응속도가 추정되어진다고 사료된다.

양욕에서의 교점의 전류밀도를 비교하면 거의 같은 값인 0.1 A/dm²를 나타내고 있으며 이로부터 Ag-KI 수용액에 동판을 침적시켰을 때의 치환반응속도는 시안 도금욕과 거의 같음을 알 수 있었다.

그림 2에는 그림 1의 Cathode분극곡선 측정에 사용한 표 3의 용액에 동판을 침적시켰을 때 관측한 자연 침적전위의 경시변화(그림 2의 실선)를 나타내었다. 또 비교하기 위하여 같은 용액에 은판을 침적시켰을 때의 전위의 변화(그림 2의 파선)를 나타내었다. 동판을 침적시켰을 때의 경시변화를 보면 양 욕이 다같이 침적직후에는 은판의 경우보다 전위가 낮고 시간의 경과에 따라 전위는 상승하여 은판의 침적전위에 가깝게 간다. 이는 치환반응의 진행에 따라 동판위에 피복된 은의 면적이 증대함에 따른 것이라 추측되어진다. 이것은 앞절에서 가정한 치환반응이 침적된 동판위에서 실제로 일어난다면 그림 2에서 나타난 것과 같이 침적 직후의 은이 거의 석출하지 않는 상태에 있어서의 동판의 침적전위와 그림 1의 Anode분극곡선과 Cathode분극곡선의 교점에 대응하는 전위와 일치해야

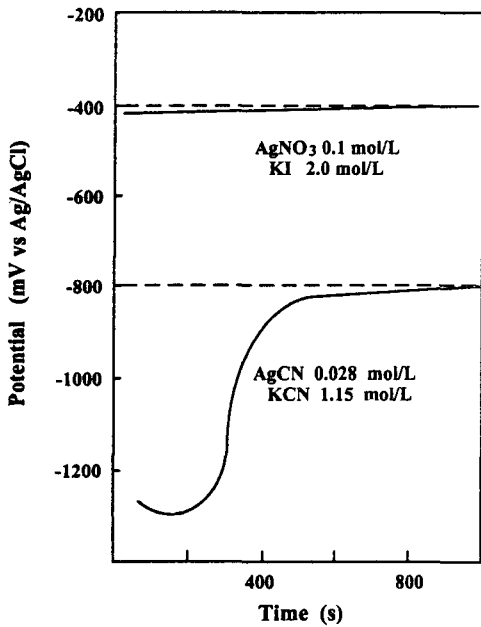


Fig. 2 The variation of the rest potential depending on time.

만 한다. 그리고 시안 도금욕에서는 은판과 동판의 침적 전위가 상당한 차이를 나타내는데 대하여 Ag-KI 수용액은 적은 차이를 보여주고 있으나 이에 대한 규명은 하지 못하였다.

은의 농도에 따른 영향을 알기 위하여 Ag-KI 수용액중 Ag농도를 변화시켜 Cathode분극곡선을 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다.

농도에 의한 확산 한계 전류 밀도는 Ag농도 0.10 mol/L의 경우 0.7A/dm², 0.010mol/L에서는 0.1A/dm² 및 0.005mol/L에서의 0.05 A/dm²를 나타내므로 이는 은의 농도가 낮아수록 침적 전위와 가까운 전위에서 확산 한계 전류 밀도가 나타남을 알 수 있다.

그리고 0.2 mol/L 이상의 농도에서는 확산 한계 전류 밀도에서 석출 과잉 현상이 일어나는 것으로 보아 Ag의 농도는 0.10mol/L정도가 적당하다고 생각되어 진다.

Ag-KI 수용액에 은판을 침적시켜 pH를 변화시켰을 때의 침적전위의 변화를 그림 4에 나타내었

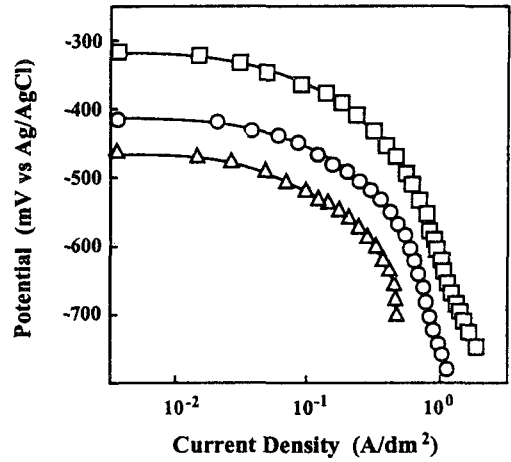


Fig. 3 Effect of AgNO₃ on cathodic polarization curves at pH : 7.0 and temp. : 25°C.

- 0.100 mol/L, AgNO₃
- 0.010 mol/L, AgNO₃
- △--- 0.005 mol/L, AgNO₃

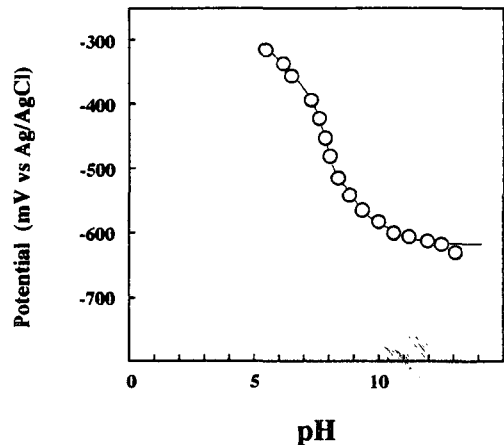


Fig. 4 Effect of pH on cathodic polarization curves in the bath containing 0.100 mol/L AgNO₃ at temp. : 25°C.

다. pH 6이하가 되면 도금욕중에 침전물이 석출하므로 측정이 불가능했으며 pH 10이하에서는 침적 전위가 큰 차이로 변화였다. 그러나 pH 10이상에서는 침적전위는 그다지 변화가 없음을 알 수 있었다.

이는 pH 10이상에서는 수소이온의 영향이 거의 없기 때문이라 생각되어진다. 그러므로 도금욕의 pH는 10이상이어야 적당하다고 사료된다.

Ag-KI 욕과 시안 도금욕에서의 도금 외관을 비교하기 위한 SEM에 의한 표면 사진을 그림 5 및 그림 6에 나타내었다. 이 때의 도금조건은 표 3의 수용액 중에 은판을 침적시켰으며 그 외 조건은 양극 다같이 pH 10 및 상온에서 행하였다. 시안 도금욕에 비교하여 Ag-KI 욕의 표면은 거칠며 작은 박리현상도 보여지지만 이는 첨가제의 첨가에 따라 양호해질 것으로 기대되어진다.

Table. 3 Basic bath composition

Cyanide Free Bath		Strike Bath	
Cathode	Anode	Cathode	Anode
AgNO ₃		AgCN	
0.10mol/L	KI	0.028mol/L	KCN
KI	2.00mol/L	KCN	1.18mol/L
2.00mol/L		1.15mol/L	

4. 결 론

비시안 도금의 가능성을 고찰하기 위하여 Ag-KI 수용액과 시안 strike 도금욕을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ag-KI 수용액중에서의 치환반응속도는 시안은 도금욕중에서도 비교적 늦어 strike 욕과 거의 비슷했다. 그러므로 Ag-KI 수용액은 strike도금을 필요하지 않는 은도금욕으로서의 가능성이 있음을 알수 있었다.

2) Ag-KI 수용액 중 은의 농도는 0.10mol/ℓ 정도가 적당하며 상온에서는 pH 10이상의 수용액에서 도금이 잘 될것을 추정할 수 있으나 이 도금층의 표면은 거칠고 박리 현상이 나타나므로 표면상태등의 향상을 위해 첨가 제동의 전해 조건 규명을 위한 연구가 계속 요망된다.

후 기

본 연구는 동아대학교 교비 해외연구과건에 의한 지원으로 수행된 것으로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- G. N. Lewis : Valence and the Structure of Atoms and Molecules Chemical Catalog Co. , New York (1923) 427
- 金屬表面技術協會編：金屬表面技術便覽，日刊工業新聞社，東京 (1987) 358

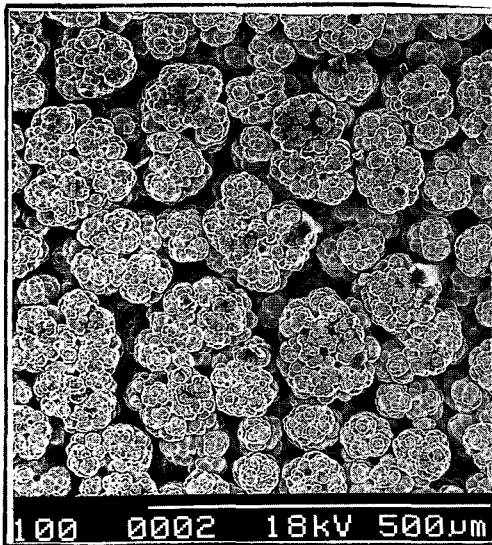


Fig. 5 S. E. M. photograph of cyanide free bath.

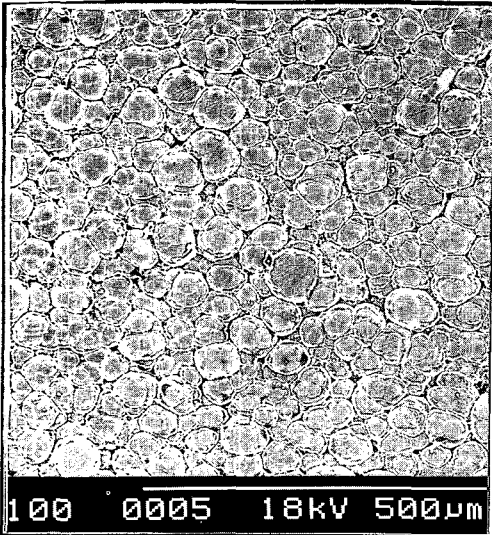


Fig. 6 S. E. M. photograph of strike bath.

3. 電氣化學協會編：電氣化學便覽，丸善，東京 (1985) 149
4. J. Berrum, G. Schwarzenbach and L. G. Sillen : Stability Constants, Part II. Inorganic Ligands. The Chemical Society (1958) 42
5. K. P. Batashev and B. G. Kitaichik : Tsvetykh Metal, 188 (1957) 239
6. R. Weiher : Z. Elektrochem., 45 (1939) 757
7. 鈴木芳傳：特開昭54-155132 (1983)