

## Sn-Co 합금도금에 관한 연구

## Effect of Sn-Co alloy plating in pyrophosphate

조성국, 박정일, 송국현, 권식철\*, 노병호\*, 이주성\*\*, 박광자  
(국립기술품질원, \* 한국기계연구원, \*\* 한양대학교)

## 1. 서론

Cr 도금은 각종 장식도금 뿐만 아니라 경질크롬도금 등으로 내식성, 내마모성 등이 우수하여 널리 사용되고 있으나, 6가 크롬의 환경오염으로 문제가 대두되고 있으며, 또한 장식 크롬도금의 경우 전류효율이 나빠 바렐도금이 불가능하다. 이를 극복하기 위하여 크롬도금과 색상이 거의 같고 내식성이 비슷한 Sn-Co 합금도금을 사용하는 경향이 많아졌다.[1][2]

최초의 Sn-Co 합금도금욕은 1938년 알칼리 cyanide 전해욕의 독일특허였는데 광택성이 좋지 않았으며, 1951~1953년 사이에 Sn-Co 합금도금에 관한 불화욕의 특허와 [3] 1972년 Mackay[4]에 의해 염화물과 불화물의 혼합 전해욕에 관한 연구가 있었다. 그후 1975년에 Sn-Co외에 제3의 금속을 함유한 안정한 3원 합금의 불화물욕에 관한 특허[5]가 발표되어 Sn-Co 합금도금의 문제점인 도금조건 및 도금액의 안정성 향상에 다소 기여는 했으나 도금욕에 공해물질인 불화물욕이었다는 점에서 바람직하지 못했다. 그리하여 공해문제를 해소하기 위해 무공해 물질인 Pyrophosphate욕에 기본을 둔 Sn-Co 합금도금액이 Sree와 Rama[6]에 의해 연구가 시작된 이래로 Sn-Co 합금도금에 관한 특허[7][8]가 몇 편 출원되어 있을 뿐이며 이에 대한 국산화 연구가 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 무공해 Pyrophosphate욕에 기본을 둔 Sn-Co 합금도금의 국산화를 위하여 욕조성 및 도금조건에 따른 Hull-cell test, 음극분극곡선, 내식성 및 조직 등을 조사 검토하였다.

## 2. 실험방법

## 2-1 Hull-cell 시험

양호한 성질을 가진 Sn-Co 합금도금의 욕조성을 설정하기 위해 여러종류의 Sn과 Co의 함량을 물비로 변화 시켜 Hull-cell test를 하였으며, 피로인산 칼륨과 각종의 아미노산, 아민, 유기산 및 이들의 혼합물을 첨가제로 사용하였으며, 사용한 시약은 모두 1급 시약이다. 도금욕의 조성 및 도금조건을 확립하기 위해 Hull-cell test(267ml용)와 도금시험(3ℓ)을 병행하였다.

Hull-cell test시 음극은 0.3mm 두께의 황동판(Cu:66.3%, Zn:33.7%)을 연마와 탈지를 한 다음 수막시험에 의한 청정도를 확인한 후 10% 황산용액에 30초간 침지하고 나서 사용하고, 양극은 불용성 양극으로서 탄소판을 사용하였으며, 교반은 공기 교반을 하였다.

도금온도, pH, 전류밀도, 도금시간 등에 따른 Hull-cell test를 실시하였다.

#### 2-2 음극전류-전위곡선

기본욕의 조성변화, pH, 온도에 따른 영향을 살펴 보기위해 Potentiostat (WMPG1000 Multichannel potentiostat/Galvanostat, WonATech)를 사용하여 전위조사법에 의해 전류-전위곡선을 측정했다. 보조전극은 고온용(100℃까지 사용가능한 것) 포화카로멜 전극(Saturated Calomel Electrode, S.C.E)을 사용하였고 보조전극과 음극과의 거리를 접근시켜 극간거리를 일정하게 하였다. 양극은 탄소판을 사용하였고 음극은 0.3mm 두께의 황동판을 buff연마했으며 중앙부에 지름 1cm의 측정면을 남기고 다른 부분은 절연시켰다. 측정온도는 50℃로 유지했으며, 주사속도는 1m/sec이었다.

#### 2-3 도금속도 및 전류효율의 측정

도금조건인 온도와 전류밀도에 따른 도금속도 및 전류효율을 조사하기 위해 가장 양호한 도금욕조성( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.1M,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.5M,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.75M, AA-6 10g/l, B-1 30g/l)으로 일정하게 고정시킨다음 온도(30, 40, 50 및 60℃), 전류밀도( $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $2.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $4.0\text{A}/\text{dm}^2$ )으로 변화시켜가며 5분간 도금한 시편의 도금전후의 무게 차를 이용하여 도금속도와 음극전류 효율을 구했다.

#### 2-4 내식성

합금도금의 내식성을 Cr과 비교, 조사하기 위하여 캐스내식성 실험을 위해 Ni도금( $10\mu\text{m}$ )위에 Cr도금( $20\mu\text{m}$ )한 것과, Ni도금( $10\mu\text{m}$ )위에 일정한 도금욕조성( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.1M,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.5M,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.75M, AA-6 10g/l, B-1 30g/l)에서 온도(30, 40, 50, 60℃), 전류밀도( $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $4.0\text{A}/\text{dm}^2$ ), pH(8, 9, 10, 11, 12)로 변화시켜 도금한 것들에 대해 캐스내식성 실험을 실시하였다.

### 3. 결과 요약

Pyrophosphate 욕에 의한 Sn-Co 합금도금의 욕조성 및 도금조건의 영향을 조사한 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 기본욕조성 ;  $0.025\text{M}$   $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.1\text{M}$   $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.5\text{M}$   $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .
- 최적 도금조건 ; pH : 10, plating rate ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) : 0.1~0.2, current efficiency(%) : 70up, current density ( $\text{A}/\text{dm}^2$ ) : 0.5~2, temperature :  $50 \pm 5$  °C, alloy composition(%) : Sn(65~70), Co(35~30).

## 참고문헌

- [1] H. Enomoto, M. Ishikawa and Y. Fujiwara ; J. Metal Finishing. Soc. Japan, 33, (1982), 332
- [2] J. Hyner ; Plating, 64, (1977), 32
- [3] U.S. Patent 3966564
- [4] M. Clark, R.C. Elbourne and C.A. Mackay, Trans. Instit. Metal. Finish, 50 (1972) 180.
- [5] U.S, Patent 3881919.
- [6] V. Sree and T.L. Rama Char., J. Electrochem. Soc. (India), 9(1960) 13.
- [7] U.S, Pat. 4828657
- [8] Japan, Patent 57-67191