

< 總合論文 >

Pb-Sn 합금도금의 이론 및 실제적 경향

백 영 남*

Theoretical and Practical Aspects of Pb-Sn Alloy Plating

Paik Young-Nam

ABSTRACT

Theoretical and practical aspects are investigated for electrochemical behaviours, plating processes and the structures of electrodeposit of Pb-Sn binary alloy plating through numerous literatures in this report. The anodic and cathodic electrode reaction mechanisms of Pb and Sn pure metal are examined in several acidic solutions. It is found that Pb and Sn could co-deposit and make Pb-Sn alloy deposit from the results of cathode current density-cathode potential curves of Pb, Sn and Pb-Sn alloys in fluoborate solutions. The compositions of the best alloy plating solutions are obtained for the purpose of bearing, anticorrosion and solder plating. In general, the casting anodes of Pb-Sn alloys are used, but separated anodes of Pb and Sn pure metal are used in order to obtain the fine compositions of Pb-Sn alloy deposits. The electrodeposits of Pb-Sn alloy are in nonequilibrium state and saturated solid solutions. Thus, β -phase (Sn-phase) is precipitated by heat treatment. The texture and structure of the electrodeposit are associated with the surface energies of deposit lattice planes and with the cathode polarization. The electrodeposit of Pb-Sn alloy is shown as lamellar structure.

1. 서 론

단일금속의 도금용액들을 정확하게 표현하면 일종의 합금도금용액으로 볼 수 있다. 불순물이 전무한 理想溶液이라 할지라도 음극에서 수소가析出금속 내부로 용해되어 들어가거나 화합물을 만들 가능성이 있기 때문이다.¹⁾ 더우기 실용적 합금도금용액에서는 미량의 금속 또는 비금속 불순물이 존재하고 있을 뿐 아니라 도금층의 均一電着性を 개량하기 위하여 添加하는 유기첨가제 때문에 불순물들이 同時電着 또는 혼입되는 경우가 많다.²⁻⁴⁾

그러나 일반적으로 합금도금이라 함은 도금층의 특성을 개선할 목적으로 제 2의 금속을 첨가하는 것을 의미한다. 합금도금층을 만드는 방법으로서의 電氣도금법, 化學도금법 및 浸漬도금법 등 몇가지 방법이 있으나 가장 많이 사용되는 것이 전기도금법이다.

최초의 합금도금은 1841년 Wright 에 의해

시도된 黃銅도금으로서 곧이어 개발된 金합금도금과 같이 장식용으로 사용되었다. 그 후 黃銅도금은 鋼板의 deep-drawing 특성 및 강판표면상의 고무 접착력을 向上시킬 목적으로, 金합금도금은 접촉 전기저항값이 낮고 강한 보호피막력 때문에 전자공업분야에 널리 이용되어 왔다.

본보에서는 Pb-Sn 二元합금의 전기도금에 대한 理論的, 實際的 傾向을 전기화학적저동, 도금공정, 전착합금층의 構造 및 電着機構에 관하여 文獻을 중심으로 조사하였다.

Pb-Sn 합금도금에 관한 연구는 1921년 W. Blum과 H. E. Haring의 보고⁵⁾를 필두로 많은 研究論文이 나오게 되었다. Pb-Sn 합금은 融點(共晶點의 融點; 183°C)이 낮으므로 침적법으로 합금도금층을 얻지만 보다 치밀한 도금층과 정밀한 치수가 요구되는 분야에는 전기도금법을 사용한다. Pb-Sn 합금도금은 色狀이 나빠서 장식용보다는 주로 耐蝕用 및 軸受用에 사용된다. 鋼의 防鏽보호용으로는 4~10% Sn 합금, 축수용으로는 6~9.5% Sn 합금(Sb, Cu 등이 소량 첨가되는 경우도 많음), 防鏽 및

* 경희대학교 수원대학

Solder용으로 10~60% Sn 합금이 사용된다. 특히 15~20% Sn 합금을 Terne 도금이라 하여 자동차부품, 금속가구, 건축, 전자부품등으로 그 용도가 다양하다.

2. 전기화학적 거동

산성용액내에서 Pb 및 Sn 단일금속의 전극반응에 대해서는 이미 많은 연구 되어있다.⁶⁻¹⁰⁾

Steinherz는 수종의 산성용액에서의 Sn의 분극곡선을 최초로 구하였으며,¹¹⁾ R. Tunold 등은 황산용액속에서의 Sn/Sn^{+2} 반응이 대략 2차 반응이고 反應機構가 Heusler Mechanism¹²⁾과 잘 일치함을 밝혔으며, A. S. Gioda 등은 rotating disc 전극을 사용하여 $HClO_4$ 용액내에서의 Pb/Pb^{+2} 반응기구를 조사하였다.⁹⁾

일련의 Pb-Sn 합금의 合金組成-平衡電位곡선¹³⁾을 구한 것이 Fig.1, Fig.2로서 40~60% Pb (Fig.1), 20~60% Pb (Fig.2) 합금에서, 낮은 평형전위 값을 갖는데 이는 M/M^{+2} 반응에서 合金相내의 금속의 活性度, a_M 가 감소하는데 그 원인이 있다.

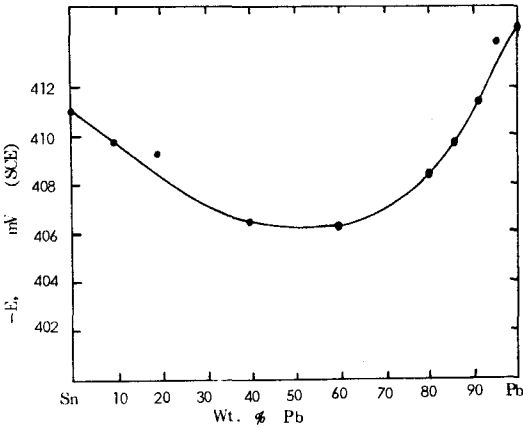


Fig. 1 Equilibrium electrode potentials plotted against alloy composition for a series of lead/tin alloys in 1.0M/l $Pb(NO_3)_2$ solutions, pH 2.7, 23°C

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln(a_{M^{+2}}) \pm \frac{RT}{2F} \ln a_M \quad (1)$$

바꾸어 말하면, Fig.1 및 Fig.2의 현상은 共晶合金 (61.9% Sn; Fig.13¹⁴⁾) 성분에서 가까울수록 합금의 電氣活性 成分의 活性度가 감소

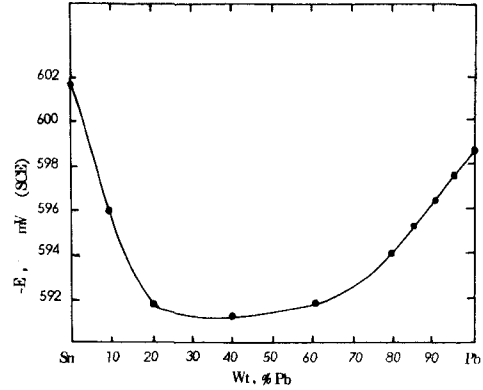


Fig. 2 Equilibrium electrode potentials plotted against alloy composition for a series of lead/tin alloys in 1.0M/l $SnCl_2$ solution, pH -0.15, 23°C

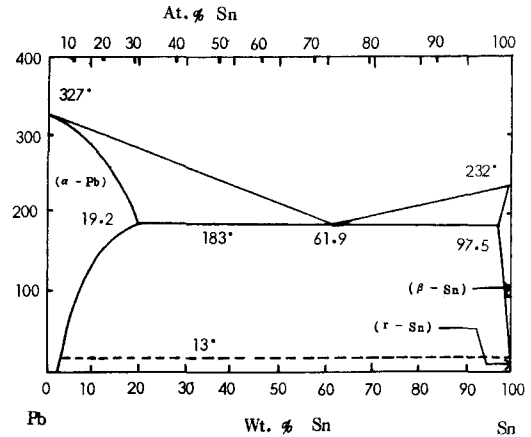


Fig. 3 phase diagram of Pb-Sn alloy.

하는 것으로 설명된다.

합금도금층을 얻기 위해서는 용액내에서의 합금성분 금속의 電着電位가 비슷해야한다. 전착전위는 합금금속의 종류, 용액의 조성, 농도, 온도 등의 조건에 따라 크게 左右되며 첨가제의 첨가 및 첨가량에 따라 전착전위가 變化한다.

산성도금용액 내에서 Cu는 Pb보다 전착전위가 400mV 이상 noble하여 共電着이 불가능하지만 1g/l의 thiourea를 첨가하면 Cu의 전착전위가 450mV나 negative하게 되어 Cu-Pb 합금도금을 共電着시킬 수 있게 된다.³⁾

Fig.4는 봉불화용액에서 Pb, Sn 및 Pb-Sn 합금의 電流密度-陰極電位 곡선³⁾을 나타낸 것으로서 순수한 Pb와 Sn의 전착전위 차이가 약 50mV이고 성분이 다른 합금들은 2~3mV의 차이를 보여준다. Pb와 Sn을 동시 방전시킬 때의 표준상태에서의 전위는 $Pb/Pb^{+2} = -126mV$, $Sn/Sn^{+2} = -140mV$ 이다.^{3,15)} 강타

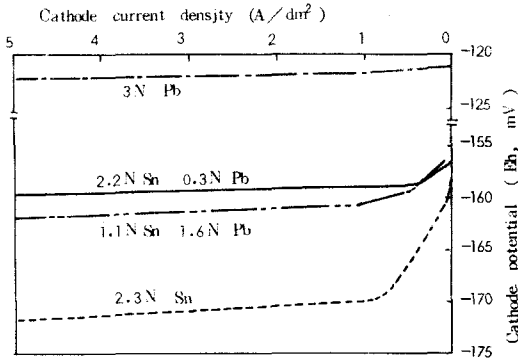


Fig. 4 Cathode potential - current density curves of lead and tin in fluoroborate solutions.

과 조중수도 다른 농도의 붕불화용액에서 전류 밀도-음극전위 곡선¹⁶⁾을 구하였는데 Fig. 4의 결과와 대체적으로 비슷한 傾向을 보여주고 있으므로 붕불화용액에서 Pb - Sn 합금도금이 가능함을 알 수 있다.

3. 도금 공정

1) 도금액

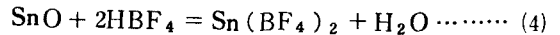
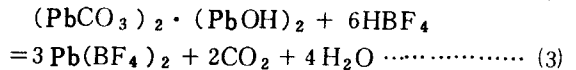
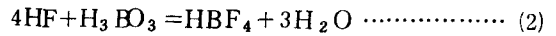
Pb - Sn 합금 도금액으로는 軸受용으로 많이 사용되는 피로인산도금액에 대한 보고¹⁷⁾를 비롯하여 슬포아민산염, 염화물염, 페놀술폰산염 및 붕불화염의 제조 및 工程에 관한 연구가 많이 이루어져 있다.¹⁸⁻²⁵⁾ 그러나 가장 많이 사용되는 것은 붕불화용액으로서 A. H. Du Rose 또는 L. G. Seabright 등에 의한 Solder 용 도금액에 대한 연구,¹⁸⁻²¹⁾ A. Jogarao 등에 의한 軸受용 도금액에 대한 보고,^{22,23)} B. F. Rothschild 등이 행한 Pb - Sn 합금의 高均一電着層을 얻기 위한 Printed Circuits의 基板의 두께와 구멍직경 사이의 최적비에 관한 연구²⁴⁾ 및 도금액 성분의 농도가 均一電着性 또는 도금층의 組成에 미치는 影響에 관한 연구²⁵⁾ 등의 많은 보고가 있다. Table 1은 실용적 붕불화도금액의 조성을 나타낸 것으로서³⁶⁾ 뒷 결과들을 종합한 것이다.

도금액내에 Sn⁺² 이온 및 Pb⁺² 이온을 공급하는 방법은 붕불화석과 붕불화염을 각각 제조하여 혼합하거나, 붕불화염 용액에 Sn⁺² 이온을 전해적 방법으로 공급한다.^{23,38)} 붕불화염 및 붕불화석은 實驗室에서 제조하고자 할 때는 불산에

Table 1. The composition of fluoroborate plating solutions.

g/l	7 % Sn 합금	10 % Sn 합금	25 % Sn 합금	60 % Sn 합금
Pb ⁺²	88	100-110	95-105	25
Sn ⁺²	7	15	12-14	60
유리붕불산	40	40-50	40	80
유리 불산	25	20-30	25	25
gelatine		1		
아교	0.5		1.5	5
resocinol		2-3		

불산을 첨가하여 붕불산을 만들고 여기에 염기성 탄산염과 산화주석을 넣어서 만든다. 이 반응식은 다음과 같다.¹⁶⁾



도금액에 유리붕불산을 첨가하는 것은 액의 加水分解를 방지하고 필요한 산성도를 유지하여 액의 電氣伝導度를 높힘으로서 樹枝狀 結晶성장을 방지하기 위해서이다. 유리붕불산은 도금액의 안정화를 위해서, gelatine, resocinol 및 peptone 등 유기 첨가제는 평활한 도금층을 얻음으로서 樹枝狀 結晶성장을 방지하기 위해 첨가한다.^{19,20,22)} 그러나 유기첨가제의 첨가량 과다는 Fig. 5와 같이 도금층의 조성에 影響을 주므로 규정량을 지켜야만 원하는 조성의 합금도금층을 얻는다.³⁶⁾

도금액에 存在하는 금속불순물의 影響을 보면 Zn, Cd, Ni 등은 도금층 조성의 Sn 양을 약간 증가시킬 뿐이지만 Cu는 용액속의 Sn을 산화시켜 자신이 共電着되는 유일한 금속불순물로서 solderability가 나빠지므로³⁷⁾ solder 도금액에서는 Cu가 섞이지 않도록 특별히 주의해야 한다.

2) 양극

양극제조용 금속은 순도가 높아야 한다. Fig 6은 2N-H₂SO₄ 용액에서 Sn의 순도가 전류 밀도-전위곡선에 미치는 影響을 보여준다.⁹⁾ Sn의 순도가 낮으면 peak 전류밀도 및 不働態化 保持電流密度가 감소하고 不働態化 電位도 낮게 된다.

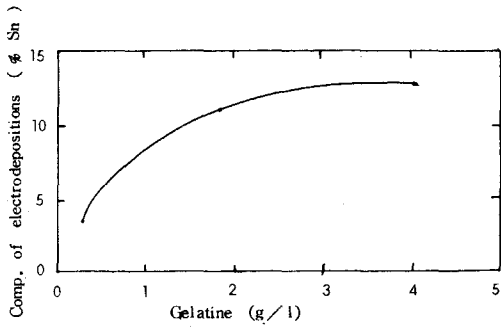


Fig. 5 The effect of concentration of gelatine on the composition of electrodepositions in fluoborate solutions.

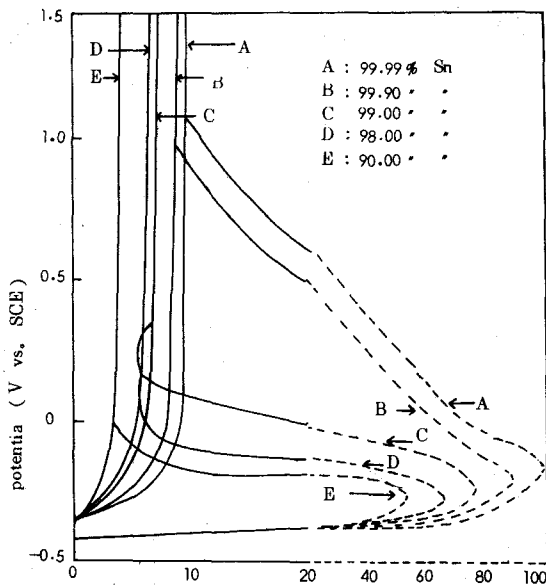


Fig. 6 The effect of purity of anodes in 2.N-H₂SO₄ solution.

Pb-Sn 합금도금에 가장 많이 사용되는 양극은 원하는 조성의 도금층과 같은 조성비의 합금 양극이다. 양극으로 사용되는 합금은 가능한 미세한 조직이어야 하므로 400°C 부근에서 용융시킨 합금을 급냉 구조한다. 그러나 정밀한 조성의 도금층을 얻기 위해서는 Fig. 7의 도금조장³⁸⁾과 같이 Pb와 Sn의 分離陽極을 사용하여 각각의 양극에 흐르는 전류를 조절하여 용액속의 Sn²⁺ 및 Pb²⁺ 이온의 농도를 변화시켜 원하는 조성의 합금도금층을 얻는다.

4. 도금층 구조

합금도금층의 相態圖는 열역학적 평형이 아니

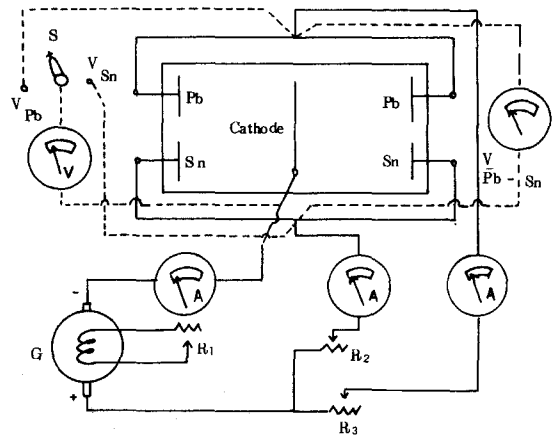


Fig. 7 Wiring diagram of plating tank using separated anodes circuits for anodes of different metals. A = ammeter : V = voltmeter : S = switch : G = generator : R = resistance.

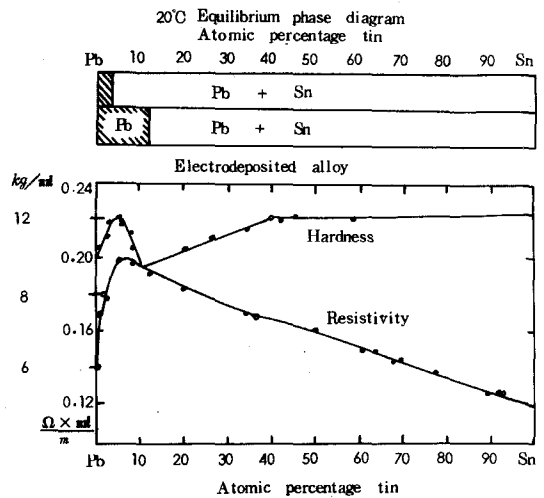


Fig. 8 Equilibrium phase diagram of Pb-Sn alloy and phase diagram of electrodeposited Pb-Sn alloy.

다. Fig. 8은 평형상태도와 전착합금의 상태를 비교한 것으로서³⁹⁾ 평형상태에서는 상온에서 Pb 속에 Sn의 용해도가 3.5% (원자% ; 이 하 같음)이지만 전착도금층은 10~12%가 되어 Pb 속에 Sn이 과포화고용체를 이룬다. 따라서 Pb-Sn 합금도금층은 상온에서 β-相 (Sn-相)이析出되어 時効硬化할 것이 예상된다.

전착층의 電着機構는 일반적으로 음극 분극 및 전착층 격자의 표면에너지에 따라 그 集合組織 및 구조가 變化한다. 합금도금층의 전착기구는 단 일금속의 전착에 비하여 복잡할 것으로 예측된다.

I. Epolboin 등이 Watts 형 전해액에서 Co와 Ni의 집합조직 生成機構 및 方向을 X-선 및 전자현미경 방법으로 조사한 바 있으며,⁴⁰⁾ 이

동녕과 장영원이 붕불화액에서 黃銅板위에 Cu의 電着結晶層 構造 및 집합조직을 역시 같은 방법으로 조사하였다.⁴¹⁾

Pb, Sn 및 Pb-Sn 합금도금층의 전착기구에 관해서는 D.Parlov 등이 황산용액에서 Pb의 結晶 성장에 관하여 보고 하였으며,⁴²⁾ 강탁과 조중수가 붕불화용액에서 금상학적으로 Pb-Sn 합금층이 層狀組織을 이루고 있음을 밝혔다.¹⁶⁾

5. 결 론

지금까지의 문헌조사 결과에 따르면 Pb-Sn 합금도금에 대하여 다음과 같은 사실을 알게 되었다.

1) 가장 많이 사용되는 도금액은 붕불화용액이고 이 용액에서 Pb와 Sn의 전착전위가 비슷하여 共電着이 가능하다.

2) 도금액의 전기전도도를 높이기 위하여 유리붕불산, 액의 안정화를 위해 유리붕산, 평활한 도금층을 얻기 위해 gelatine, resocinol 및 peptone 등의 유기첨가제를 첨가한다.

3) 순수한 금속을 양극으로 사용해야 하며 보통 주조된 합금양극을 사용하지만 정밀한 조성의 도금층을 얻기 위해서는 分離陽極을 사용한다.

4) 전착층의 전착기구는 음극분극 및 전착층 격자의 표면에너지에 따라 變하지만 Pb-Sn 합금에 대해서는 확실한 기구는 알 수 없고 층상조직을 이루고 있는 것 같다.

參 考 文 獻

1. W. Blum and G. B. Hogaboom, Principles of Electroplating and Electroforming. (New York: McGrawHill, 1949) 396.
2. E. Raub, Metalloberflaeche, 7(1953) 17
3. E. Raub, Plating and Surface Finishing, Feb.(1976) 29
4. E. Raub, Plating and Surface Finishing, March(1976) 30
5. W. Blum and H. E. Haring, Trans. Electrochem. Soc., 40(1921) 287
6. R. Tunold and A. Broli, Corr. Science, 13(1973) 361

7. 土肥信康, 正木征史, 日本金屬表面處理, 22 (11) (1971) 562
8. I. Morcos, J. Electrochem. Soc., 121 (11) (1974) 1417
9. A. S. Gioda, M. C. Giordano and V. A. Macagno, J. Electrochem. Soc., 124 (9) (1977) 1324
10. A. A. Abdul Azim and M. M. Amwar, Corr. Science, 9(1969) 245
11. R. Steinherz, Z. Electrochem., 30 (1924) 279
12. K. E. Heusler, Z. Electrochem., 62(1958) 585
13. A. Marshall, R. Piercy and N. A. Hampson, Corr. Science, 15 (1975) 23
14. ASM Handbook Committee, Metals Handbook, (Ohio: ASM, 1973) Vol. 8, 330
15. E. Raub and W. Blum, Metalloberflaeche, 9 (1955) 54
16. 康卓, 趙鍾瑒, 大韓金屬學會誌, 7 (4)(1969) 221
17. T. L. Rama Char and J. Vaid, Metal Finishing, 59(12) (1961) 44
18. A. H. Du Rose, Trans. Electrochem. Soc., 89 (1946) 12
19. L. H. Seabright, Metal Progress, Oct. (1949) 509
20. L. H. Seabright, Iron Age, 23 (1949) 164
21. A. H. Du Rose and D. H. Hutchison, Plating, 40 (1953) 470, 630
22. J. Azzolino, Plating, 44(1957) 1180
23. A. Jogaras and D. S. R. Sastri, Plating 49 (1962) 168
24. B. F. Rothchild, Plating, April (1966) 437
25. B. F. Rothchild and D. Sanders, Plating Dec.(1969) 1363
26. A. Krohn and C. W. Bohn. Plating, March (1971) 237
27. R. Sivakumar and T. L. Rama Char, Electroplating and Metal Finishing, Jan (1971) 14
28. J. B. Mohler, Metal Finishing, Dec. (1971) 45

-
29. G. B. Rynne, *Plating*, Sept. (1971) 867
 30. C. J. Evans, *Tin and Its Uses*, 92 (1972) 8
 31. C. J. Evans, *Electroplating and Metal Finishing*, June (1972) 29
 32. A. E. Schwaneke, W. L. Falke and O. K. Crosser, *Welding Research Supplement*, July (1972) 361-S
 33. A. Wasserman, *Metal Finishing*, April (1974) 46
 34. G. W. Cavanaugh and J. P. Langan, *Plating*, April (1970) 369
 35. A. Lafaye, *Galvano*, Fevrier, 419 (1972) 132
 36. 青谷薫, *合金ンシキ* (東京 ; 誠書店, 1968) 120-141
 37. R. R. Vandervoort, E. L. Raymond, H. J. Wiesner and W. P. Frey, *Plating*, July (1970) 362
 38. F. A. Lowenheim, *Morden Electroplating* (New York; John Wiley and Sons Inc., 1966) 463
 39. N. P. Fedotev and P. M. Vyacheslov, *Plating*, 57(7) (1970)
 40. I. Epelboin, M. Froment and G. Maurin, *Plating*, Dec. (1969) 1356
 41. 李東寧, 張榮速, *大韓金屬學會誌*, 12(3) (1974) 243
 42. D. Pavlov and N. Jordanov, *J. Electrochem. Soc.*, Sept. (1970) 1103