

<研究論文>

鉛-朱錫-銅系 合金鍍金에 關한 研究*

康 卓** · 趙鍾琇*** · 廉熙澤**

A Study of Electro-Deposition for Pb-Sn-Cu Alloy System

T. Kang, C. S. Cho, H. T. Yum

ABSTRACT

In this study, fluoborate solution consisting of lead fluoborate, tin fluoborate and cupric acetate was used. By addition of small amount of Cu⁺⁺ ion to the solution, the Cu content of deposition layer was almost controlled less than 5%. The amount of Cu in deposition layer was almost constant without any influence of Pb[#] & Sn[#] quantities in the solutions. The amount of Sn, however, was decreased by the increase of total concentration of Pb[#]+Sn[#] in the solution, and the amount of Pb was increased by the increase of total concentration of Pb[#]+Sn[#] in the solution. Agitation of plating solution & low current density resulted in the increase of Cu content. Analyzing of microscopic structures and etching tests of the deposited alloy. it was believed that the alloy had a lamellar structure consisting of copper rich lamellar and lead rich layers.

1. 序 論

合金鍍金이 처음으로 이루어진 것은 Cu-Zn의 합금이었으며 그後 單一金屬의 鍍金에 比하여 耐蝕性, 耐磨耗性이나 磁氣的 性質, 硬度, 強度 등이 優秀한 材質을 얻을 수 있다는 것이 알려진後 合金鍍金은 많이 實用化되어 현재 실제로 이용되고 있는 合金鍍金은 Ni-Zn, Ni-Cd, 黃銅 等의 裝飾用 鍍金, 青銅, Sn-Zn, Cd-Zn, Pb-Sn 等의 耐蝕性 鍍金, Cu-Pb, Pb-Ag 等의 軸受用 鍍金 Ni-Co, Ag-Au 等의 電子附用品 鍍金 등이 있다.

本 實驗에서는 軸受用 合金의 鍍金에 對하여 調査하였다. 軸受用 材料로서 初期에는 납과 朱錫의 合金이 사용되었으나 큰 荷重이 걸리며 速度가 빠른 機關의 發達로 因하여 優秀한 軸受用 材料가 새로이 開發되었다. 軸受用 材料로서 要求되는 特性은 耐磨耗性, 耐蝕性, 耐壓力가 좋아야 하며 fatigue resistance, embeddability,

conformability가 좋아야 한다¹⁾. 이러한 性質을 滿足시키는 金屬中에 남은 單一 金屬으로써 가장 適合한 材料라고 할 수 있으나 強度가 매우 弱하고 潤滑油의 老廢物에 對해 腐蝕 當하기 쉽다는 缺點이 있다²⁾. 이러한 缺點을 補完해 주기 爲하여 납에 朱錫이나 인디움을 合金시켜 耐蝕性을 높이고 구리와 合金시킴으로써 強度를 높여준다. 이 合金을 鑄造하여 使用할때 問題되는 것은 납이 구리안에 均一하게 分散되어 있지않고 큰 dendrite를 이루며 變固하고 接着力이 나쁜곳이 있게 된다는 것이다. 한편 Cu-Pb 합금을 電氣鍍金에 依하여 電解液으로부터 析出し켜 얻으면 이러한 缺點을 除去할 수 있다 그러므로 Cu-Pb 合金의 電氣鍍金에 對하여는 過去에 많은 研究가 있었고 cyanide, tartrate, acetate, perchlorate, fluoborate 等의 溶液을 使用하였으나 滿足할 만한 結果를 얻지 못하였고³⁾ 피로 磷酸鹽 溶液에 對한 研究⁴⁾와 Phenol, naphthalene, diphenylamine 과 같은 表面活性劑를 添加하여 Cu-Pb 鍍金을 얻는 方法⁵⁾이 研究되고 있다.

그러나 以上の 研究는 그 鍍金 自體만으로 軸受用 合

* 大韓金屬學會誌 第7卷4號(1970年3月)에 發表되었던 것임

** 서울大學校 工科大學

*** 漢陽大學校 工科大學

금으로 사용되기 위한 것이므로 Cu 함량이 60-80%에 이르는 합금이나 本實驗에서는 Kelmet 나 White metal 과 같은軸受用 合金 表面에 embeddability 와 Conformability 를 增加시켜 주기 爲해 鍍金하는 것이다.

現在 國內에서 施行하고 있는 鍍金은 Pb-Sn 合金鍍金으로써 이것은 너무 薄여서 所期의 目的을 達成치 못하고 곧 磨개어져 버린다. 本實驗의 豫備 實驗에서 調査한 바로는 Kelmet 素地金屬의 Vicker's hardness 는 47 이나 그 위에 銅鍍金과 朱錫鍍金을 하였을 때는 29, 銅鍍金, 鉛錫 合金鍍金을 하였을 때는 17로 떨어지고 있다. 그러나 銅이 2%以上 含有된 鉛錫銅 鍍金에서는 銅의 含量에 따라 硬度가 20-35로 維持될 수 있으므로 本實驗에서는 銅의 含量을 調節하여 適切한 硬度를 얻을 수 있는 方法을 研究하고 이때의 鍍金層의 組織에 對해 調査하였다.

두가지 以上の 金屬이 同時에 析出하기 爲하여서는 그 析出電位가 같아야 한다. 鍍金液 속의 各 金屬의 static electrode potential E^0 는 다음과 같다.

$$E^d = E^0 - \frac{RF}{vF} \ln a^{+}$$

E^0 = 標準電極電位

a^{+} = 金屬이온의 activity

이것은 可逆의 平衡이 이루어졌을 때의 式이며 實際 金屬이온이 繼續 放電하여 析出할때의 電位를 나타내지는 않는다. 析出電位 E^d 는 析出過 電壓 P 를 包含하여 다음과 같이 나타낸다.

$$E^d = -E^0 + \frac{RT}{vF} \ln a^{+} - P$$

두 金屬의 析出電位를 같게하기 爲하여는 첫째, 金屬이온의 濃度를 調節하여 그 activity를 變化시키는 方法과 둘째 Zn-Cd의 境遇⁶⁾와 같이 더 높은 電位위에서도 析出되는 金屬의 限界 電流密度 以上으로 電流密度를 크게하여 鍍金하는 方法, 셋째, Fe-Zn의 境遇⁷⁾같이 析出過電壓이 溫度나 電流密度에 따라 크게 變하는 것을 利用하는 方法, 넷째, 表面 活性劑를 넣어 特定金屬이온의 析出을 妨害하는 方法⁸⁾들이 있다.

本實驗에서는 Pb-Sn-Cu의 鍍金溶液으로 硼弗化溶液을 썼다. 硼弗化溶液은 現在 Pb-Sn 鍍金溶液으로 널리 쓰이고 있으며 Bagley 등은 硼弗化溶液으로부터 Pb-Cu 鍍金을 얻는 方法에 對해 特許를 얻었으며⁹⁾ Young 과 Struyk는 硼弗化溶液에서 Pb-Cu 鍍金을 얻는데 失敗했다. Ferguson 과 Hovey도 亦是 좋은 結果를 얻지는 못했으나 銅이온이 적을때는 可能하다고 하였다¹⁰⁾. 이를 土質로하여 硼弗化 溶液을 使用하여 豫備實驗을 한 結果 添加劑의 使用없이 銅이온의 含量이 比較的 많을때도 滿足할만한 鍍金層이 얻어졌으므로 硼弗化 溶液

에 銅이온의 濃度를 變化시켜가며 鍍金하여 얻어진 鍍金層의 銅含量과 그때의 硬度變化를 보았고 끝으로 金屬顯微鏡 組織을 調査했다.

2. 實驗裝置 및 方法

(1) 鍍金實驗裝置

本實驗의 實驗裝置는 (그림-1)과 같고 各各의 裝置名은 다음과 같다.

1. 變壓機
2. 실리콘 整流器
3. Reostat
4. 電流計
5. 電壓計
6. 鍍金槽
7. Haber-Luggin 毛細管
8. KCl 飽和溶液
9. KCl 飽和甘肅電極
10. Potentiometer
11. 窒素가스

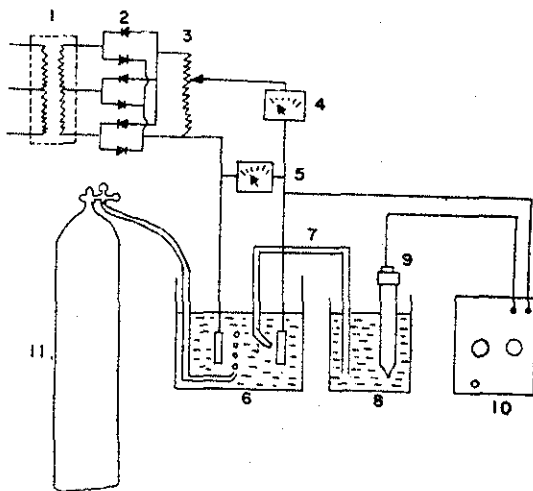


그림 1 實驗裝置

여기서 鍍金槽는 프라스틱製의 200ml beaker 를 使用하고 鍍金溶液을 100ml로 하여 鍍金하였다. 이때 鍍金溶液은 처음에 多量으로 만들어 100ml씩 떨어 2回-3回 鍍金後 버리고 새로운 溶液을 썼으며 陽極은 白金陽極으로 썼다. 陰極은 炭素含量 0.08%의 冷間壓延 鋼板을 그림 2와 같이 導線을 連結한後 Epoxy resin으로 mounting하여 面積이 4cm²로 一定하게 되도록 하였다 直流電源은 三相 全波를 얻을 수 있는 電流機를 使用하고 reostat를 使用하여 電流를 調節하였다.

鍍金液의 攪拌은 Sn²⁺의 酸化를 防止하기 爲하여 窒

索를 300ml/min.의 速度로 口徑 1.5mm 되는 管을 通하여 보내어 攪拌하였다.

電流密度 陰極電位 曲線을 얻기 爲하여서는 Haber-Luggin 毛細管을 使用하여 飽和 KCl 甘汞電極과 陰極을 連絡하고 이때의 電位는 potentiometer 로 測定한다.

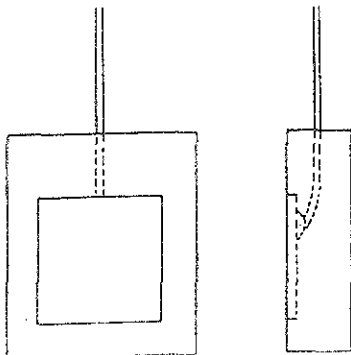
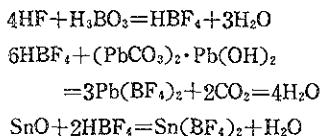


그림 2 陰極

(2) 實驗方法

1) 鍍金液 製造

本 實驗에서 使用한 鍍金液은 硼弗化鉛과 硼弗化朱錫으로 鉛이온과 朱錫이온을 供給하고 醋酸銅으로 銅이온을 供給하였다. 弗酸에 硼酸을 넣어 硼弗酸을 만들고 이 硼銅酸에 鹽基性 炭酸鉛과 酸化朱錫을 넣어 硼弗化鉛과 硼弗化錫을 만든다. 이 反應式은 다음과 같다.



여기서 硼酸은 純度가 40%이므로 硼弗化鉛을 얻기 爲한 弗酸, 硼酸, 鹽基性 炭酸鉛들의 量은 各各 51.4% 15.80% 33.05%이고 最終 硼弗化朱錫中的 朱錫의 含量은 18.03%이고 여기에 所要되는 弗酸, 硼酸, 酸化朱錫은 各各 60.76%, 18.77%, 20.46%이다. 그러나 硼弗化溶液을 作成하면 弗酸에 들어있는 黃酸이 炭酸鉛과 作用하여 黃酸鉛의 浸蝕이 생기고 硼弗化錫 溶液에는 4價 錫이온이 있으므로 溶液을 分析하여 보면 실제 溶液中的 鉛과 錫의 2가 이온들은 各各 23.6%, 14.5%로 된다. 合金鍍金液은 이 硼弗化鉛 溶液 650g/l—850g/l 硼弗化朱錫 溶液 65g/l—240g/l 를 混合하고 여기에 電導性을 좋게 하고 2價 朱錫이온의 酸化를 防止하기 爲하여 50g/l의 硼弗酸과 25g/l의 硼酸을 더 添加한後¹⁾ 醋酸銅을 5—13g/l 加하여 濃度가 다른 鍍金液을 만들어 鍍金液의 濃度가 달라짐에 따라 鍍金層의 成分이 어떻게 變하는가 하는것을 調査한다.

2) 鍍金實驗

陰極의 鍍金 前處理는 機械的 polishing 을 하여 mirror surface 를 만들어 알칼리 脫脂液에서 脫脂한 후 蒸溜水로 씻어 鍍金液속에 담아 곧 電流를 흘린다. 電流의 調節은 reostat 로 하고 鍍金時間은 電流密度가 1A/dm² 일 때 4時間 동안을 하고 電流密度가 增減함에 따라 鍍金時間을 短縮하거나 延長하였다. 硼弗化 鍍金液은 常溫에서 充分히 鍍金되며 오히려 40°C 以上되면 冷却시켜 주어야 하므로 本 實驗에서는 溫度에 對한 影響은 調査하지 않고 常溫에서만 實驗을 하였다. 鍍金이 完了된 試片은 Tukon microhardness tester 에서 25gr의 荷重을 걸고 136° diamond pyramid indenter 를 使用하여 硬度測定을 한다. 鍍金層의 組成은 spectrophotometer 와 polarograph 를 使用하여 分析하였다.

또한 鍍金液中에서의 分極特性을 調査하기 爲하여 電流密度도 陰極電位 曲線을 그릴때는 reostat 로 電流를 漸次로 增加시키고 10分 程度 後에 電位를 測定하였다.

電流密度 陰極電位 曲線은 金屬이 單獨으로 存在할때와 Pb-Sn, Sn-Cu, Pb-Cu 와 같이 두가지 金屬만 存在할때 Pb-Sn-Cu 세金屬이 모두 存在할때의 境遇를 모두 調査하였다. 이때 各 成分의 組成은 實際鍍金時의 組成은 그대로 維持케 하였다.

3) 顯微鏡 組織檢査

顯微鏡 組織檢査는 于先 鍍金한 그대로의 表面과 斷面을 光學 顯微鏡으로 보고 다음에 grinding, polishing 하여 etching 하였다. 이때 etchant는 冰醋酸 13vol %, 濃硝酸 17.5vol %, 蒸溜水 69.5vol %로 만들어 使用하였다.

etching 한 것을 光學 顯微鏡에서 800배 배율로 보고 전자顯微鏡에서 7,600배로 擴大하여 보았다. 電子顯微鏡을 보기 爲하여서는 etching 된 면위에 cellulose acetate (두께 5ml)를 바르고 마른後에 떼어낸다. 이 프라스탁 위에 carbon-platinum 으로 30°C에서 shadowing 시키고 다시 carbon 을 그 위에 析出시킨 다음 프라스탁을 아세톤 蒸氣로 溶解해 後 carbon film 을 電子顯微鏡으로 觀察한다.

3. 結果 및 檢討

1) 鍍金層 組成

鍍金液 中の 金屬이온의 濃度變化에 따르는 鍍金層의 組成變化를 알아보기 爲해 于先 鉛이온과 朱錫이온의 濃度를 200g/l, 12g/l로 固定시키고 銅이온의 濃度를 0, 1.6, 2.2, 3.3, 4.2g/l로 增加시켜 鍍金하여 일어난 鍍金層의 組成을 分析하여 (그림-3)과 같은 結果를 얻었다.

銅의 含量은 銅이온의 增加에 따라 거의 正比例하여 增加하고 있는데 그것은 銅이 鉛, 朱錫에 比較하여 훨씬 noble 하여 析出過電壓이 어느 極度 크더라도 鉛, 朱錫보다 훨씬 높은 電位에서도 析出하기 때문이며 특히 (그림-4)에서 볼 수 있는 바와 같이 鉛, 朱錫이온의 濃度가 一定하고 銅이온의 供給源인 醋酸銅의 添加量이 增加할때 鉛, 朱錫의 static potential은 거의 變하지 않으나 銅의 static potential은 增加하기 때문에 더욱 銅의 析出은 容易해 지는 것이다.

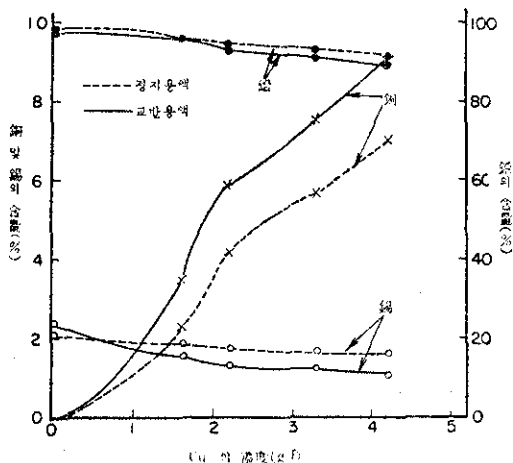


그림 3. Cu[#]의 濃度에 따른 合金組成의 變化
Pb[#]의 濃度 200g/l Sn[#]의 濃度 12g/l
電流密度 2A/dm²

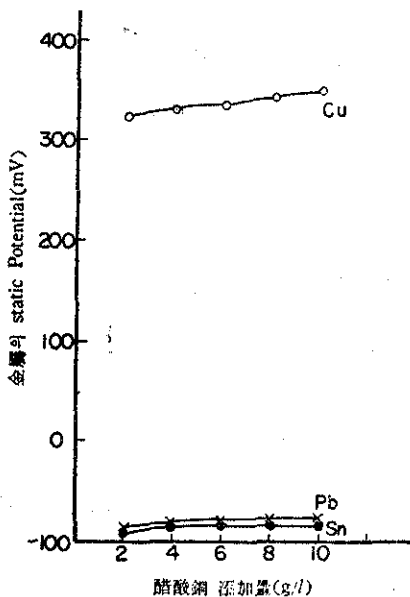


그림 4. 醋酸銅 添加量에 따른 static potential의 變化
Pb[#]의 濃度 200g/l Cu[#]의 濃度 12g/l

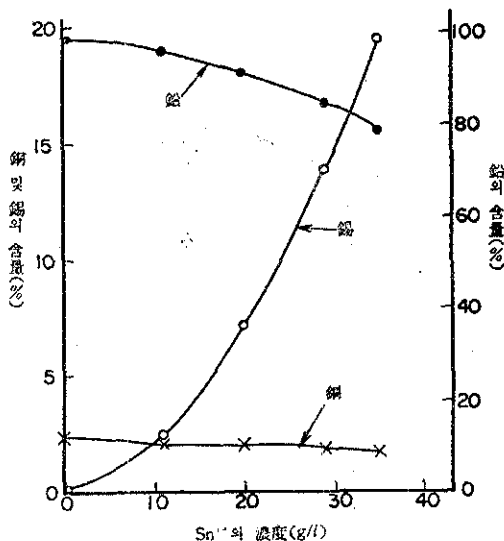


그림 5. Sn[#]의 濃度에 따른 合金組成의 變化
Pb[#]의 濃度 170g/l, Cu[#]의 濃度 1.6g/l
電流密度 2A/dm²

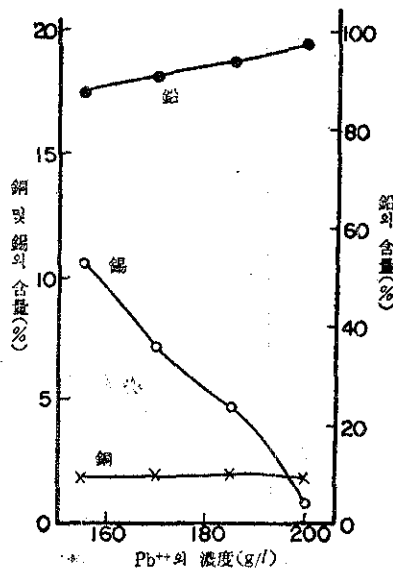


그림 6. Pb[#]의 濃度에 따른 合金組成의 變化
Sn[#]의 濃度 20g/l Cu[#]의 濃度 1.6g/l
電流密度 2A/dm²

그러나 Young, Struyk의 實驗²⁾에서와 같이 析出이 容易한 銅판이 析出하지 않는 것은 溶液속에 銅의 이온이 적으므로 陰極周圍의 溶液속에는 銅이온이 粘濁되어 있기 때문인 것 같다. 이것은 溶液을 攪拌시키줌으로써 溶液속의 이온의 移動速度를 크게 해줄때 銅의 析出量이 相當히 增加하는 것을 보아서도 알 수 있다. 鍍金溶液中の 朱錫이온의 濃度와 鉛이온의 濃度를 增加시켜 가며 鍍金하였을때 鍍金層의 組成을 (그림-5)와 (그림-

6)에 나타내었다. 이때에는攪拌을 하지 않았다.

(그림-5)와 (그림-6)을 보면 Sn#, Pb#의 濃度가 增加함에 따라 合金成分中 朱錫의 含量과 鉛의 含量이 增加하고 있다. 한편 銅은 (그림-3)에서 Cu# 濃度 1.6g/l 일때의 含量 2.3%보다 若干 減少했으나 Pb#, Sn#의 濃度 變化에 對하여는 거의 變하지 않고 있다.

또한 鉛과 朱錫의 含量은 Pb#나 Sn# 相互間的 濃度에 따라 크게 變하며 Pb# 濃度와 Sn#濃度를 合친 全體濃度에 따라서도 變한다. (그림-5)와 (그림-6)으로부터 Cu#濃度를 除去한 Pb#와 Sn#全體濃度에 對해 合金組成中의 朱錫의 含量의 變化를 보면 다음(표-1)과 같다.

(표-1) Pb#+Sn#濃度에 따른 朱錫 含量의 變化

Sn# (Pb#+Sn#) (%)	9.1		9.8		11.4	
(Pb#+Sn#)濃度(g/l)	187	220	188.5	205	192	175
朱錫의 含量(%)	5.2	0.8	6.2	4.6	8.2	10.6

(표-1)에서 보면 (Pb#+Sn#) 濃度에 對한 Sn#濃度가 같더라도 (Pb#+Sn#) 濃度가 커질수록 朱錫의 含量이 작은 것을 알 수 있다. 이것은 鉛朱錫 二元 合金鍍金¹⁾에서 이미 알려진 바와 같은 結果인 것이다.

그러므로 合金 成分中 銅의 含量은 Pb#나 Sn#의 濃度에는 相關없이 Cu#濃度에 따라 調節할 수 있으며 이 銅이온이 鉛朱錫 合金 鍍金液 中에 添加되더라도 鉛과 朱錫의 析出量이 若干씩 減少되는 以外에 큰 影響을 미치지 않는다고 볼 수 있다.

電流密度가 合金組成이 미치는 影響을 조사하기 爲하여 電流密度를 1, 2, 3, 4, 5 A/dm²으로 變化시켰을 때의 鍍金屬의 合金組成은 (그림-7)과 같다. 朱錫의 含量이 電流密度에 따라 增加하는 것은 鉛朱錫 二元合金 鍍金에서와 같으며 銅의 含量이 減少하는 것은 銅이 이미 限界電流密度에 到達해 있기 때문이다. 即 電流密度가 增加하더라도 銅은 以上 析出速度가 빨라지지 않으나 鉛, 朱錫은 電流密度가 增加함에 따라 析出速度가 빨라지며 특히 朱錫은 鉛보다 더욱 빨라지기 때문에 結果적으로 鉛과 銅의 含量은 減少하는 것이다.

이 關係를 더 調査하기 爲해 陰極의 分極特性을 調査하여 (그림-8)의 電流密度 陰極電位 曲線을 얻었다.

(그림-8)의 曲線中 Pb-Sn-Cu 曲線은 Pb# 170g/l, Sn# 20g/l, Cu# 1.6g/l, 遊離 硼弗酸(free fluoboric acid) 50g/l, 遊離 硼酸(free boric acid) 25g/l일때의 分極 曲線이며, Pb, Sn, Cu 曲線은 遊離 硼弗酸과 遊離 硼酸은 同一하며 各各 Pb#, Sn# Cu#의 單獨 이온만 이 170, 20, 1.6g/l 包含되어 있는 溶液에서의 分極 曲

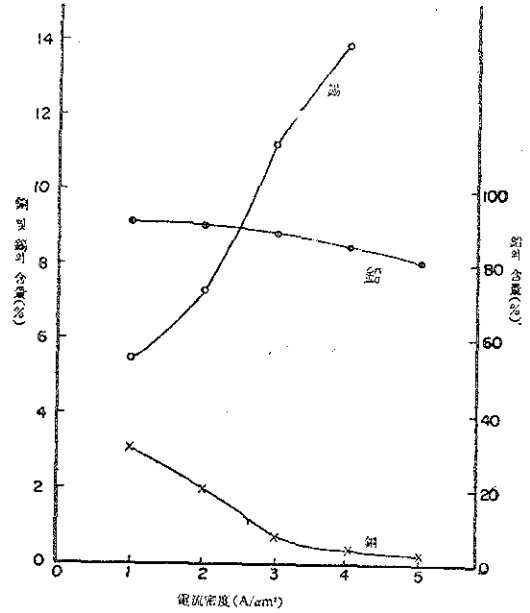


그림 7 電流密度에 따른 鍍金組成의 變化
溶液濃度 Pb#: 170g/l, Sn#: 20g/l
Cu#: 1.6g/l

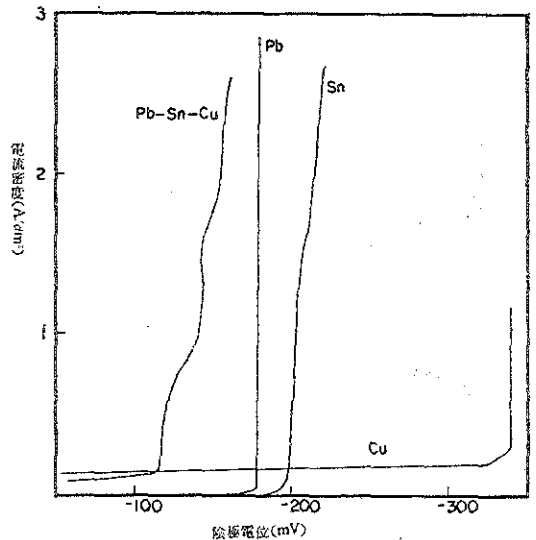


그림 8 鉛, 朱錫, 銅鍍金液의 電流密度 陰極電位 曲線이다.

銅이온 만이 包含되어 있는 溶液에서는 0.2A/dm²가 限界電流密度이며 -335mV에서 水素가 發生하기 始作한다. 朱錫이온만이 存在할때는 -195mV에서 朱錫이 析出하기 始作하여 1.5A/dm²까지는 朱錫만이 析出하나 그 以上에서는 朱錫의 析出과 함께 水素가 同時에 發生한다. 鉛이온이 存在하는 溶液에서는 -178mV에서 鉛이 析出하여 電流密度가 相當히 높아질때까지 限界 電流密度

에 이르지 않는다.

세가지 金屬이 共存하는 合金鍍金 溶液에서는 鉛이나 朱錫이 單獨으로 存在할때보다 훨씬 높은 電位에서 새金屬의 析出이 일어나고 있다. 이와같은 現象은 이 새金屬들 사이에 어떤 固溶體를 이루기 때문이라고 생각할 수 있다.

(그림-9)(그림-10)(그림-11)은 各各 鉛-錫, 鉛-銅, 錫等的 두가지 金屬들의 合金鍍金 分極 曲線이다. 以上 各溶液中의 金屬이온의 濃度는 (그림-8)에서의 各 金屬의 濃度와 같다.

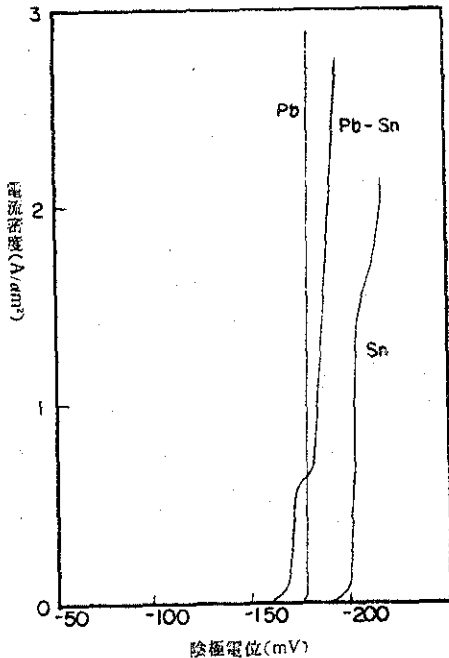


그림 9 鉛朱錫 鍍金液의 電流密度 陰極電位 曲線

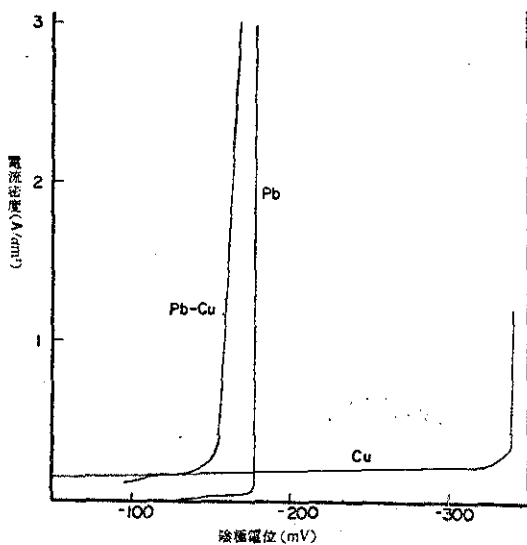


그림 10 鉛銅 鍍金의 電流密度 陰極電位 曲線

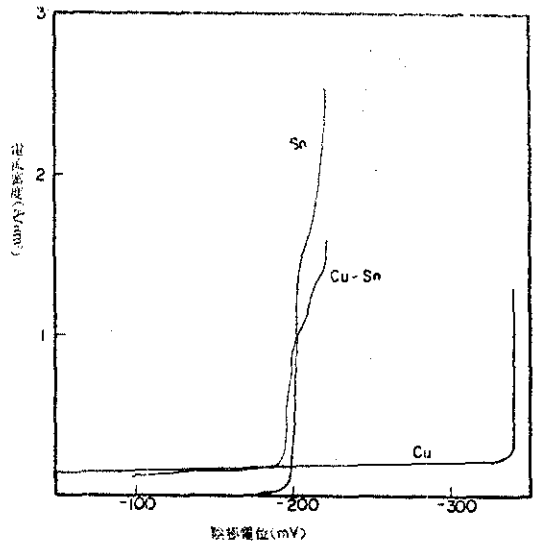


그림 11 朱錫銅 鍍金液의 電流密度 陰極電位 曲線

이 曲線들로부터 鉛朱錫, 鉛銅, 銅朱錫의 各 合金鍍金의 境遇에 固溶體를 이루는 것은 可能하다고 볼 수 있다. 이中에서 鉛銅은 金相學的인 狀態圖에서는 固溶體물 거의 이루지 않으나, 電氣鍍金에 依하여서는 銅中에 鉛의 含量이 12%에 이를때까지 固溶體를 이룰 수 있다는 보고¹³⁾가 있었으므로 여기서도 固溶體를 이루는 것이 可能하리라고 생각한다. 銅朱錫 合金인 境遇 狀態圖에서는 α, ϵ, η 相이 存在할 수 있으나 鍍金에 依하여 合金이 될때는 ϵ 相이 나타나지 않고 그 成分 組成에 따라 $\alpha, \alpha+\delta, \delta+\eta, \eta+Sn$ 相이 얻어진다.¹⁴⁾

그러나 이것은 分極 曲線만으로는 決定할 수 없으며 實際鍍金에 依하여 얻어진 析出物을 調査해 보아야 한다. 本 實驗에서는 이에 對한 考察은 하지 않았다.

2) 合金層의 硬度

鉛朱錫銅 合金層의 microhardness 를 測定한 結果는 다음 표-2와 같다. 여기서 硬度는 136° diamond

(표-2) 鉛朱錫銅 合金의 硬度

鍍金層의 組成 (%)			Microhardness (D. P. H.)
Cu	Sn	Pb	
5.5	6.0	88.5	31.7
5.4	3.4	91.2	30.4
4.7	5.2	90.2	25.4
4.3	7.0	88.7	24.7
3.3	7.1	89.6	22.6

pyramid indenter를 써서 測定한 것으로 Vicker's hardness이다.

여기서 알 수 있는 것은 合金 組成中에 銅의 含量이 變하지 않으면 朱錫이나 鉛의 含量이 變해도 硬度的 差異가 別로 없으며 鍍金屬의 硬도는 銅의 含量에 따라 變한다는 것이다.

3) 鍍金屬의 組織

(사진-1)과 (사진-2)는 各기 鉛 銅朱錫 合金鍍金, 鉛朱錫 合金鍍金을 0.1mm 두께로 鍍金하여 表面을 研磨하지 않는 그대로 顯微鏡으로 본 것이다. 鉛朱錫 合金鍍金의 境遇에는 四面體의 큰 結晶을 이루며 析出되고 그 成長方向이 鍍金面에 垂直方向이나 鉛朱錫 銅 合金에서는 微細한 粒子들이 波狀을 이루며 水平方向으로 成長해 나가므로 鉛 朱錫 鍍金보다도 緻密하고 平滑한 組織의 鍍金層을 이룬다.

鉛 朱錫 銅 鍍金層의 合金組成의 分布狀況을 알기 爲해(사진-1)의 鍍金層을 研磨하여 水醋酸 13vol%, 濃硝酸 17.5vol%, 蒸溜水 69.5vol%로된 液으로 液漬하여 (사진 3-(1))과 (사진 3-(2))를 얻었다. (사진 3-(1))은 光學 顯微鏡으로 800倍로 본 것이고 (사진-3-(2))는 replica 方法에 依한 電子顯微鏡으로 7600倍로 본 것이다. (사진 3-(1))에서 희게 나타난 部分은 (사진-3-(2))에 平坦한 面으로 나타난 部分으로써 이것은 液漬되지 않는 部分이고 검은 部分은 液漬당한 部分이다. 그러므로 이 鍍金層이 各個의 相으로 되어있지 않은 것을 알 수 있으며 이것은 그 鍍金層의 斷面을 봄으로써 確實하다. (사진-4)는 (사진-1)의 鍍金層의 斷面을 研磨하여 液漬하여 본 것으로 液漬되는 部分과 안되는 部分이 層狀 組織을 이루고 있다.

이 層狀組織은 析出電位가 noble 한 金屬과 less noble 한 金屬이 同時 析出할때의 特徵이다.¹⁵⁾

이 鍍金層을 研磨할때 液漬되는 部分이 液漬되지 않

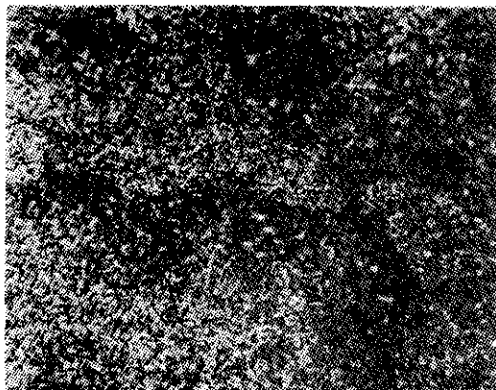


사진-1. 鉛 朱錫 銅 合金鍍金 表面 (×800)
合金組成 銅: 3.3%, 朱錫: 7.2%, 鉛: 89.5%

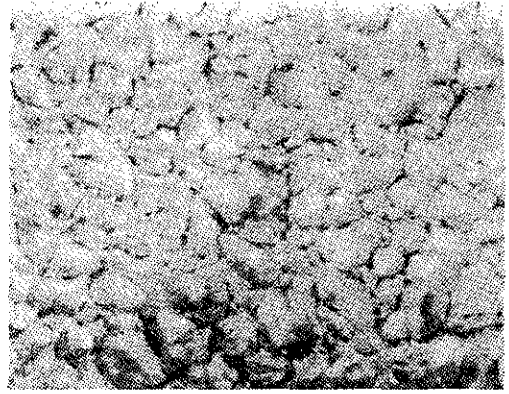
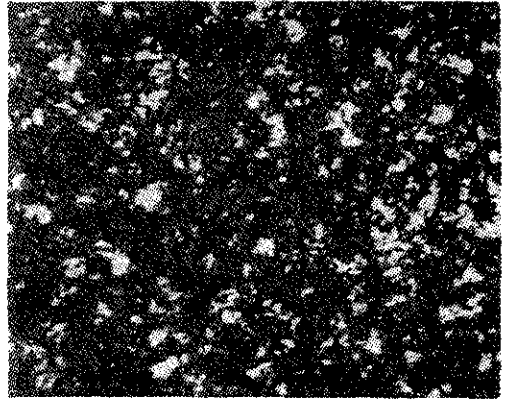
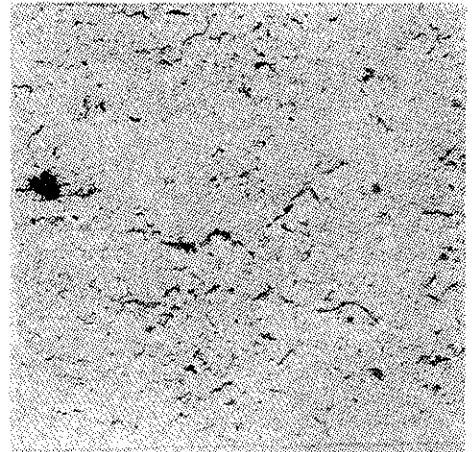


사진-2. 鉛 朱錫 合金鍍金 表面 (×200)
合金組成, 朱錫: 12%, 鉛: 88%



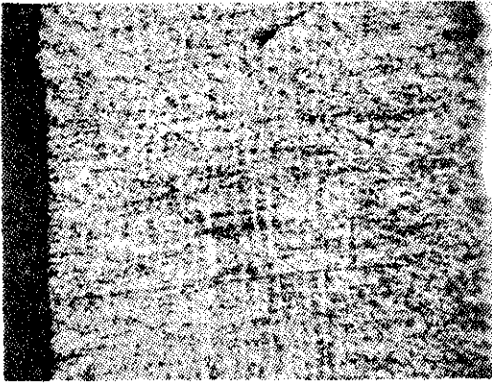
(1) 光學 顯微鏡 寫眞 (×800)



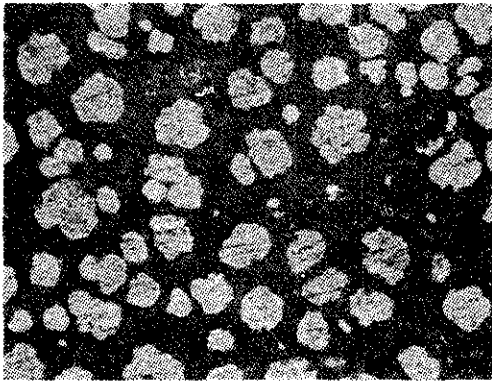
(2) 電子 顯微鏡 寫眞 (×7600, replica 方法)

사진-3 鉛 朱錫 銅 鍍金層을 液漬시킨後의 顯微鏡 寫眞

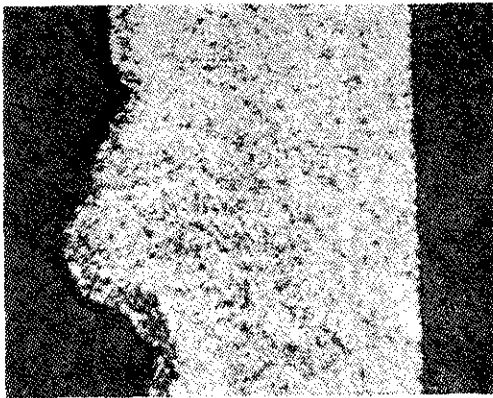
는 部分보다 먼저 磨耗되므로 液漬되지 않는 部分의 硬도가 더 크다고 볼 수 있으며 (사진-5)와 (사진-6)에서 보면 銅 含量이 增加할 수록 液漬안되는 部分이 많아지고 銅 含量이 적어짐에 따라 이 部分이 없어지므로 이



사진—4 鉛 朱錫 銅 鍍金層 斷面의 顯微鏡 寫眞
合金組成, 銅: 3.3%, 朱錫: 7.2%, 鉛: 89.5%



사진—5 鉛 朱錫 銅 鍍金層의 顯微鏡 寫眞(×800)
合金組成, 銅: 22.4%, 朱錫: 6.2%, 鉛: 71.4%



사진—6 鉛 朱錫 銅 鍍金層의 斷面의 顯微鏡 寫眞(×800)
合金組成, 銅: 0.08%, 朱錫: 18%, 鉛: 81.1%

에 칭안되는 部分은 銅이 含有되므로써 생기는 것임을 알 수 있다.

4. 結 論

以上の 結果를 綜合하면 다음과 같다.

1) 本 實驗에서 目的으로 하였던 銅含量 2—5%, 朱錫含量 6—9.5%의 鉛朱錫 銅 合金鍍金은 硼弗化鉛 720g/l, 硼弗化朱錫 13.8g/l, 醋酸銅 5—8.5g/l, 遊離硼弗酸 50g/l, 遊離硼酸 52g/l 을 包含한 鍍金溶液에서 析出 可能하다.

2) 合金組成 中の 銅含量은 電流密度에 크게 影響받아 電流密度가 增加하면 銅含量은 減少한다. 反面에 電流密度가 增加할수록 朱錫含量은 增加한다.

3) 鍍金液을 攪拌하여 주면 銅含量은 急激히 增加하며 이로 因하여 鉛朱錫의 含量은 減少된다.

4) 다른 鍍金條件이 같을때 銅含量은 Cu^{II} 이온濃도에 單 影響을 받으며 다른 金屬이온 濃度에는 無關하다. 朱錫含量은 Sn^{II} 이온濃도가 커짐에 따라 增加하나 全鍍金層이온의 濃도가 增加함에 따라 減少한다.

5) 鉛 朱錫 銅 合金層의 硬度는 銅의 含量이 增加할수록 커지며 銅含量 2—5%인때 Vicker's 硬度 20—30에 達한다.

6) 鉛 朱錫 銅 合金鍍金은 鉛朱錫 合金鍍金에 比하여 緻密하고 平滑한 面을 이루며 銅이 含有되므로써 層狀組織을 이루게 된다.

引用 文 獻

- 1) Gillett, Russell, Dayton. Metals and Alloys, 458-460, Oct., (1940)
- 2) Albin. Materials and Methods, 88, June (1948)
- 3) Ferguson, Hovey, J. Electrochem. Soc., 98, 146 (1951)
- 4) Roma Chor, Electroplating & Metal Finishing 22, 5, 17 (1969)
- 5) Vagramyan, Soloveva, Technology of Electrodeposition 125-126(1959)
- 6) Vagramyan, Zhur. Fiz. Khim., 22, 1496, (1948)
- 7) Forster, Z. Elektrochem., 85, 2, (1916)
- 8) W.H. Bagley, B.R. Bagley, Berdan. U.S. Pat. 2,086,841 July 13, 1937
- 9) Young, Struyk. Metal Finishing 47, 7, 49 (1949)
- 10) J. Cuthbertson. J. Electrodepositor's Tech. Soc., 26, 99 (1950)
- 11) 靑谷 薫, 合金メツキ 120-127 (1966)
- 12) Raub, Muller. Fundamentals of Metal deposition 136 (1963)
- 13) Raub. Mataloberflaeche 7, 17A (1953)
- 14) Raub. Tech. Rundschau 45, 9 (1957)
- 15) Meyer, Phillips. Trans. Electrochem. Soc., 73, 377 (1938)