

금속표면처리  
Journal of the Metal Finishing Society of Korea  
Vol. 18, No. 1, May, 1985

〈기술해설〉

## Metal Bearing 용 Overlay 의 합금도금

남궁 역\* · 권 식철\*\*

### Alloy Electroplating of Overlay for Metal Bearing

E. NamGoong\* · S. C. Kwon\*\*

#### 1. 서 론

전기도금은 주로 장식이나 소지금속의 내식용으로 널리 이용되어 왔으나, 최근 들어 공업적으로 어려운 문제점들을 해결하기 위해 전기도금에 의한 가공방법이 응용되고 있다. 항공기산업에서 Engine Bearing의 표면에 Pb-Sn, Pb-In도금이나,<sup>1)</sup> 자동차공업에서 Cylinder Liner 내벽에 경질Cr 도금<sup>(2,3)</sup> Metal Bearing 표면에 Pb-Sn, Pb-Sn-Cu 합금도금은<sup>(4,5)</sup> 그 한 예이다.

장식 또는 내식용 도금에서는 주로 물리적, 화학적 성질로 광택, 색상 및 내식성이 요구되나 Metal Bearing의 Overlay 기능도금에선 합금조성, 금속의 분포, 균일성, 내식·내마모성이 요구된다.

Engine의 성능이 고속·고하중으로 요구됨에 따라 기능도금인 Bearing용 Overlay에 대한 적합한 재료의 개발이 이루어져 왔으며<sup>(6)</sup>, 내식성, 매물성

(Embeddability), 순응성(Conformability), Misalignment, 초기 경계윤활 특성 등의 목적을 달성하기 위하여 중간층인 Cu-Pb base, Al-base 등에 Pb-Sn, Pb-In, Pb-Sn-Cu 등의 Overlay를 입혀서 만들어진 Trimetal (Overlay/Intermediate layer/Steel-back)이 내피로성을 향상시키는 데는 한층 효과적이라고 보고하고 있다.<sup>7,8)</sup>

Bearing용 합금도금의 기초가 된 Pb-Sn 합금도금은 1920년 Groff에 의하여 붕불산욕에서 처음 시도되었고<sup>(9)</sup>, 1921년 Chandler에 의해 Fluosilicate 욕에서 도금한 것이 시초가 되었다.<sup>10)</sup> 같은 해인 1921년 Blum과 Haring에 의하여 붕불산욕에서 Pb-Sn 합금도금에 관한 기초연구가 발표된 후<sup>(11)</sup>, 1960년 이전까지 연구의 진전이 보고되지 않았다. 그 후부터 붕불산 및 Fluosilicate 욕 이외에 Sulfamate 욕과 2-Propanosulfonate 욕 등의 액개발과 첨가제 및 균일전착성이 좋은 도금액등 여러 분야로 연구가 진행되어 현재에 이르렀다.<sup>12-18)</sup>

Overlay용 합금도금으로 가장 널리 이용되는 도

\* 한국기계연구소 표면처리실 연구원

\*\* 한국기계연구소 표면처리실 실장 (공학박사)

금으로는 Pb-Sn이지만 점차 Engine 성능 향상에 따른 내하중성 및 내피로성의 요구로 이를 개선시키기 위해서 Pb-Sn 합금도금에 Cu, Zn, Sb 등의 합금원소를 미량 첨가한 삼원합금도금을 실시하고 있으며, 이중 Pb-Sn-Cu (Pb: 잔량, Sn: 8-10%, Cu: 1-3%) 합금도금이 가장 널리 사용되고 있다.<sup>13, 19)</sup>

Pb-Sn-Cu 합금도금은 1947년 Schaefer 에 의하여 봉불산 도금액에서 처음 시도 발표되었고<sup>20)</sup>, 그 후 1952년 Cleveland Graphite Bronze Co. 에서 이와 비슷한 특허를 발표하였다.<sup>21, 22)</sup> 1956년 Beebe 등에 의하여 Al-base 의 Bearing 에 Pb-Sn-Cu Overlay 합금도금액 조성 및 작업조건이 제시되었다.<sup>23)</sup>

본고에서는 이들 도금공정에서 도금층 물성에 미

치는 인자들의 영향 및 도금액을 구성하는 각종 산염 및 첨가제들의 영향을 상세히 검토하고자 한다.

## 2. 합금도금이론

합금도금은 한 용액내에서 두 종류 이상의 금속을 합금상태로 음극에 석출시키는 도금방법으로서 금상학적인 합금과는 다른 특이한 성능을 얻을 수 있다.<sup>5, 24, 25)</sup>

Fig. 1은 두 종류의 금속 A, B가 동시에 전착될 때 분극상태를 나타내는 전류-전압 분극곡선이다. 합금도금을 얻기 위해서는 다음의 (1)식과 Fig. 1를 통하여 알 수 있는바와 같이 A, B 두 금속의 석출전

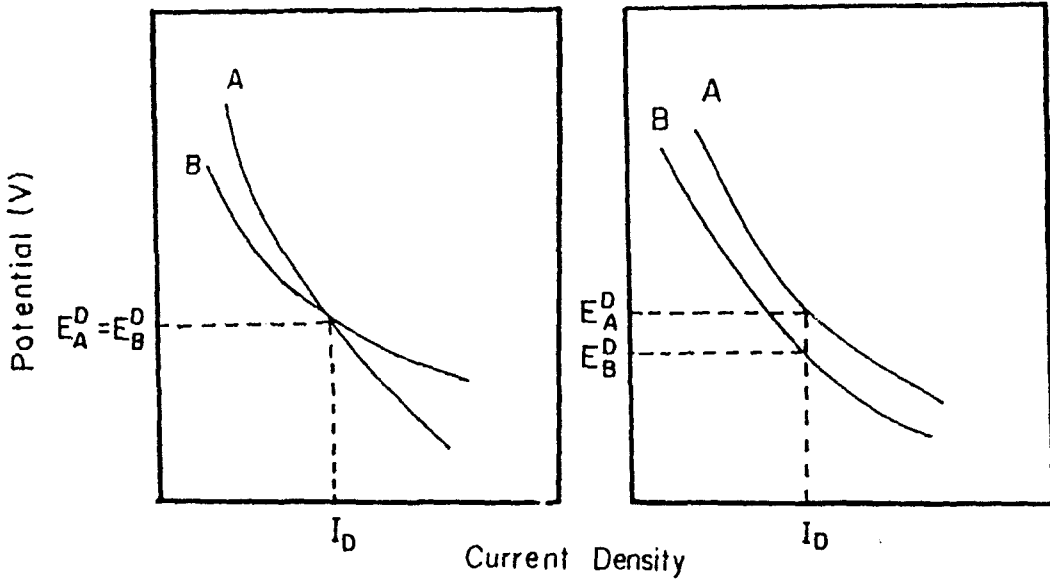


Fig. 1 Current-Potential curve for A-B alloy electrodeposition

위차,  $E_A^D - E_B^D$  가 작아야 잘 되게 된다.

$$E_A^D - E_B^D = (E_A^\circ - E_B^\circ) - \frac{RT}{2} \ln \frac{a_A}{a_B} + (E_A^{pot} - E_B^{pot}) \quad (1)$$

$E_A^D, E_B^D$  : A, B 두 금속의 석출전위

$E_A^\circ, E_B^\circ$  : A, B 두 금속의 표준전극전위

F : Faraday 상수

T : 절대온도

$a_A, a_B$  : A, B 두 금속의 활동도

$E_A^{pot}, E_B^{pot}$  : A, B 두 금속의 분극 과전압

이와같이 두 금속이상의 합금을 도금하기 위해서는 일반적으로 다음의 4 가지 방법들이 응용되고 있다.

(가) 표준전극전위차( $E_A^\circ - E_B^\circ$ )가 작은 금속이나 차이가 크더라도 착이온을 형성시켜 전위차를 근접시키는 방법

(나) 금속이온 농도를 변화시키는 방법

(다) 한계전류밀도 이상으로 전류를 가하는 방법

(라) 첨가제로 어떤 특정 금속이온의 석출을 억제 하는 방법등이 있다.

Pb-Sn합금도금은 표준전극위차가 10mV ( $E_{Pb}^\circ = -0.126V$ ,  $E_{Sn}^\circ = -0.136V$ )차로 극히 작아 합금도금이 쉽게 이루어질 수 있는 조건을 갖추고 있다.

### 3. Pb-Sn계 합금도금액 특성

Pb-Sn계 합금도금은 주로 붕불산 도금액에서 이

루어지며, 용도는 Sn의 함량에 따라 내식용 (4-10% Sn), Bearing용 (7-10% Sn), Solder용 (10-60% Sn)의 세 종류로 분류된다.<sup>5)</sup> 특히 Pb-7%Sn합금에 Zn, Cu, Sb, As 등의 합금원소를 미량 첨가하여 전착시킴으로써 Pb-Sn합금보다 내피로성을 현저히 증가시킬 수가 있다.<sup>5)</sup>

Bearing의 Overlay도금에 가장 널리 이용되고 있는 삼원도금액은 Pb-Sn-Cu합금으로 구성된 붕불산 도금액으로서 Schaefer<sup>5)</sup> 등에 의하여 처음 시도 되었고, 그후 Beebe<sup>22)</sup> 등에 의하여 보고된 대표적인 합금도금액 조성은 Table 1과 같다.

Table 1에서 각 성분들중 금속성분은 합금층을 이루기 위한 합금원소이고, 붕산, 붕불산 및 첨가제의 역할에 대해서는 다음과 같다.<sup>5)</sup>

붕산은 도금액의 성능이나 도금층의 물성에는 거의 영향을 미치지 않으면서 붕불산염이 불산 또는 불화물로 가수분해 되는 것을 막아준다. 이러한 가수분해로 용액내의 Pb와 반응하여 생성되는  $PbF_2$

Table 1. Bath composition and operating conditions for electrodeposition of Pb-Sn-Cu alloy

Chemicals & Operating Conditions	Bath Compositions
Lead (as fluoborate)	135-150 g/L
Tin (as fluoborate)	9-11 g/L
Copper (as fluoborate)	1.5-2.5 g/L
Fluoboric Acid	20-40 g/L
Boric Acid	Nearly Saturated
Hydroquinon	1.0-1.3 g/L
Gelatin	0.5g/L or less
pH	0.2-0.3 (Color)
Current Density	5-10 A/dm <sup>2</sup>
Temperature	Room
Anode	Pb-10Sn (Vinyon Bag)
Tank	Koroseal lined
Filter	316 Stainless Steel

의 석출, 침전이 일어나게 되며 이의 방지로 액의 Stability를 유지하여 준다.

붕불산은  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 의 가수분해 방지와 액의 전도성을 향상시켜 주고 양극의 용해를 용이하게 해 준다. 또한 도금결정의 미세화와 수지상 결정성장을 방지하여 주고, 농도 변화에 따라 도금층의 합금조성에는 영향을 주지 않는다.

Pb-Sn계 합금도금에서 널리 사용되는 첨가제로는 Resorcinol, Hydroquinon, Gelatin, Glue, Peptone,  $\beta$ -naphthol 등이 있으며, Sn의 함량 조절 및 도금층의 외관, 조직 등에 영향을 미친다.<sup>26-28)</sup> Resorcinol과 Hydroquinon은 도금액내의 Sn산화( $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ )를 방지하여 주고, 도금층 물성에 미치는 영향은 거의 같은 역할을 한다. 즉, Pb와 Sn의 Nobility를 바꾸어 주어 Sn의 석출전위를 Pb의 석출전위보다 Noble하게 만들어 주거나, 석출전위차를 더 크게 해주므로써 Sn의 석출량을 조절하여 준다.

Fig. 6은 도금용액내 Resorcinol의 농도가 1g/L와 4g/L일때 전류밀도에 따른 도금층내의 Sn 함량 변화를 보여주고 있다.<sup>(29)</sup>

일정한 전류밀도에서 Resorcinol의 농도가 증가하게 되면 도금층내의 Sn 함량은 급격히 감소함을 알 수 있다. 이러한 경향은 Resorcinol이 Glue나 Gelatin, Peptone 등의 첨가제와 함께 사용되었을 때 특히 심하게 나타난다.

Gelatin은 수용액내에 용해되어 Colloid 형태로 존재하며<sup>(30)</sup>,  $\oplus$ 로 대전된 것은 음극에서 전착금속과 공석된과 동시에 Cu의 석출을 억제하면서 Sn의 석출을 도와주고,  $\ominus$ 로 대전된 것은 양극에 얇은막(Film)을 형성하게 된다. 따라서 매일 사용되는 도금액내에 음극에서 공석되는 양만큼은 Gelatin을 수시로 분석, 점검하여야 하며, 도금층의 Sn 함량이 떨어지면 Gelatin을 분석, 확인하는 것이 필요하다.

Mohler<sup>(30)</sup>에 의하면 매일 사용하는 도금액에서는 하루에 0.01g/L의 Gelatin이 분해, 소모되므로 이 양만큼 첨가 해주어야 하며, 전류밀도에 따른

도금층의 표면상태 관찰로 Gelatin의 양을 간단히 확인, 조절할 수 있다고 보고하고 있다.

즉, 첨가제가 기준치보다 많으면 고 전류밀도 부위에서 거친 줄무늬가 나타나고, 작으면 저 전류밀도 부위에서 결정조직(Crystalline)을 볼 수 있다.

Pb-Sn계 합금도금액은 사용하는 도중 불용성 Sn 화합물의 형성으로 혼탁해지며, 이는 일반적으로 공기에 의해서  $\text{Sn}^{2+}$ (Stannous Tin)이  $\text{Sn}^{4+}$ (Stannic Tin)으로 산화되었음을 의미한다<sup>(31)</sup>. Blum과 Haring<sup>(31)</sup>은 일주일 이상 도금액을 방치하였을 때 흰 석출물이 생성하고 혼탁해지는 것을 발견하게 되었으며, 분석 결과 Pb나 F는 발견되지 않고 대부분이 Sn으로 나타났다. Sn은 주로  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 이고 미량의  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 인 것으로 추측하고 있다. 이러한 현상이 일어나는 조건들을 정확하게 설명하기는 어려우나 도금액내에 금속이온농도를 증가시키거나 산도(Acidity)를 높히므로써 석출물을 줄일 수 있다는 보고가 있지만 완전한 석출물의 방지는 어렵다. 일반적으로 Sn 화합물은 사용하지 않고 방치된 도금액에서 많이 생성되며, 이들 석출물들이 생성될 수 있는 조건들은 Stannous Salt의 산화, Colloid의 석출, 불산과 붕산과의 평형상태의 변화등으로 열거할 수 있다. 실제 이러한 석출물들은 도금액 조성의 변화를 초래하며, 도금 표면상태의 변화를 가져오기 때문에 도금액의 주기적인 활성화 처리나 여과에 의한 혼탁물 제거가 필요하다. 한편, 도금액에 Phenol 이나 Cresol 2g/L의 첨가로 도금액의 혼탁을 방지할 수 있다고 Beliaev<sup>(32)</sup>는 보고하고 있다.

#### 4. Pb-Sn-Cu합금도금층 조성에 미치는 작업조건

도금액의 금속분 농도, 전류밀도, 첨가제, 액교반등의 작업조건은 도금층 조성에 직접적인 영향을 미치며, 그 영향에 대하여 알아보면 다음과 같다.

##### 4-1. 도금액의 Sn농도 및 전류밀도

Fig. 2와 Fig. 3은 도금액내의 Sn농도 변화 및 전

류밀도에 따른 도금층의 Sn함량을 나타낸 것으로<sup>31,32)</sup> 도금액내의 Sn함량이 증가 할 수록, 전류밀도가 증가 할 수록 도금층의 Sn함량은 증가하며, 상대적으로 Pb함량은 감소한다. Fig.3에서 알 수 있는 바와같이 전류밀도를 증가시켰을 때 도금층내 Sn의 함량이 증가하는 것은 Pb-Sn 이원도금의 경향과 같으며, Cu의 함량이 감소하는 것은 Cu가 이미 한계전류 밀도에 도달했기 때문이다. 즉, 전류밀도가 증가하여도 Cu는 더이상으로 석출속도가 빨라지지 않으나 Pb와 Sn은 전류밀도가 증가함에 따라 석출속도가 빨라지며, 특히 Sn은 Pb보다 더욱 빨라지기 때문에 결과적으로 Pb와 Cu의 함량은 감소되는 것으로 보고하고 있다.<sup>32)</sup> 그러나 Gelatin과 함께 Resorcinol을 첨가하면 농도가 4g/L인 경우 전류밀도가 증가함에 따라 도금층에서의 Sn함량이 감소하는 것을 Fig.6에서 보여주고 있다.

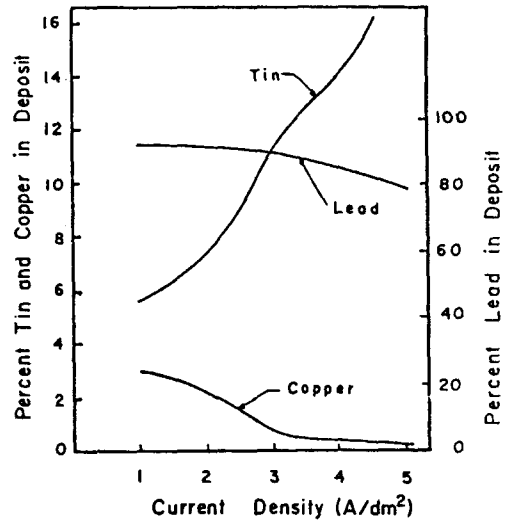


Fig. 3 Variation of metal contents with current density without additive  
(Pb<sup>2+</sup> : 170g/L, Sn<sup>2+</sup> : 20g/L, Cu<sup>2+</sup> : 1.6/L)

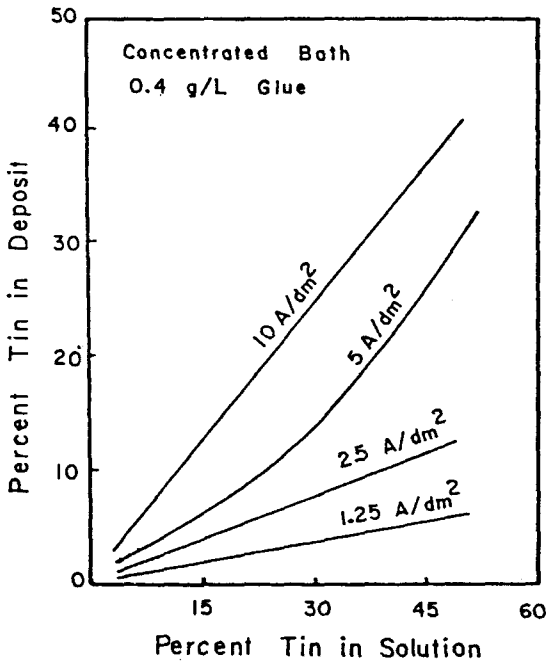


Fig. 2 Relationship between tin contents in bath and alloy composition in deposits at various current densities without resorcinol

#### 4-2 첨가제의 영향

Fig.4는 도금액내에서 Glue농도의 증가에 따른 도금층에서의 Sn함량 변화를 보여주고 있으며, Fig.5에서도 Glue와 같이 용액내의 Peptone 농도가 증가함에 따라 Sn석출함량 변화를 나타낸 것이다. Fig.4와 Fig.5에서 첨가제 (Glue, Peptone) 농도를 증가시키면 도금층내의 Sn함량이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 또한 도금액내에 Resorcinol 농도가 증가하면 Glue나 Peptone의 역할과 같이 도금층내 Sn함량은 증가함을 Fig.6에서 보여주고 있다.

Fig.6에서 알 수 있는 바와같이 도금액내에 Resorcinol이 1g/L 용해되어 있으면 전류밀도가 증가함에 따라 도금층의 Sn함량이 증가되다가 전류밀도가 2A/dm<sup>2</sup>를 지나면서 서서히 감소하고, 4g/L의 Resorcinol에서는 전류밀도가 증가함에 따라 도금층의 Sn함량은 감소한다. 이러한 Sn함량의 변화가 도금액내의 Resorcinol 농도 변화에 따라 일어나는 것은 Pb의 석출전위가 Resorcinol의 첨가로

Sn보다 Active하게 되지만, 전류밀도의 증가로 Pb의 석출전위를 Sn보다 Noble하게 만들기 때문이다.<sup>29)</sup> 또한 Resorcinol과 Gelatin은 음극에 생성되는 막(Film)을 훨씬 Viscous하게 만들어, 음극에서의 Cu석출을 저지하는 것으로 알려졌다.<sup>29)</sup>

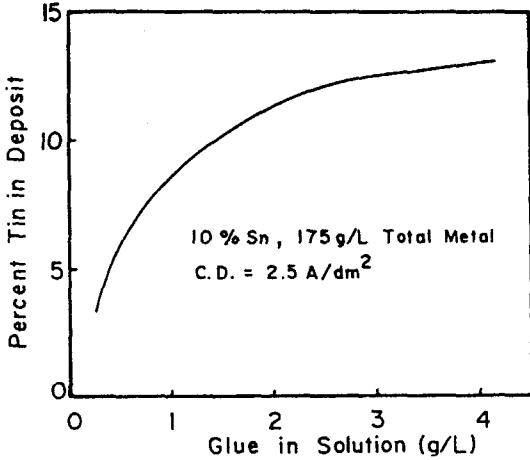


Fig. 4 Effect of glue concentration on the composition of alloy deposits

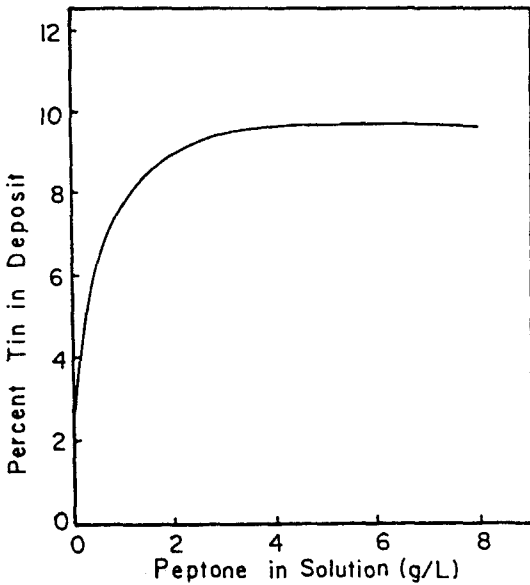


Fig. 5 Effect of peptone concentration on the composition of alloy deposits

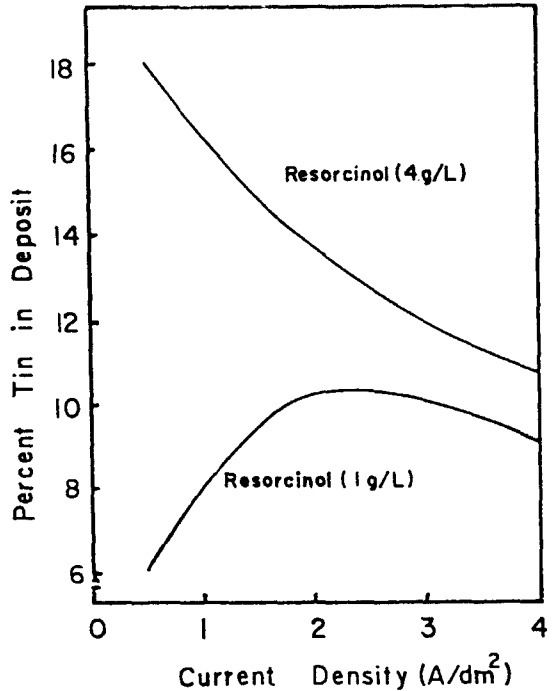


Fig. 6 Effect of current density and resorcinol on the tin contents in deposits. (Bath containing 1g/L gelatin and total metal concentration 100g/L)

#### 4-3. 도금액내의 Cu농도 및 교반효과

Fig. 7은 Pb-Sn-Cu 삼원도금액중 Cu<sup>2+</sup> 이온의 농도변화에 따른 전착층내의 각 성분원소의 함량 변화를 나타낸 것이다. 도금액내의 Cu<sup>2+</sup> 이온농도가 증가함에 따라 도금층내의 Cu함량은 급격히 증가하나, Pb와 Sn은 극소량 감소함을 알 수 있다. 또한 도금액의 교반에 의하여 도금층내의 Cu함량은 증가하지만, Pb와 Sn은 오히려 소량 감소함을 보여주고 있다. 이와같은 현상은 Cu가 Pb, Sn에 비하여 훨씬 Noble하기 때문이며, 도금액속에서 Cu<sup>2+</sup> 이온만이 석출하지 않는 것은 도금액속에 Cu<sup>2+</sup> 이온이 적으므로 음극주위에서는 Cu<sup>2+</sup> 이온이 고갈되어 있기 때문이다. 이는 용액을 교반시켜 주므로써 Cu

의 석출량을 다소 증가시킬 수 있는것을 보아서도 알 수 있다.

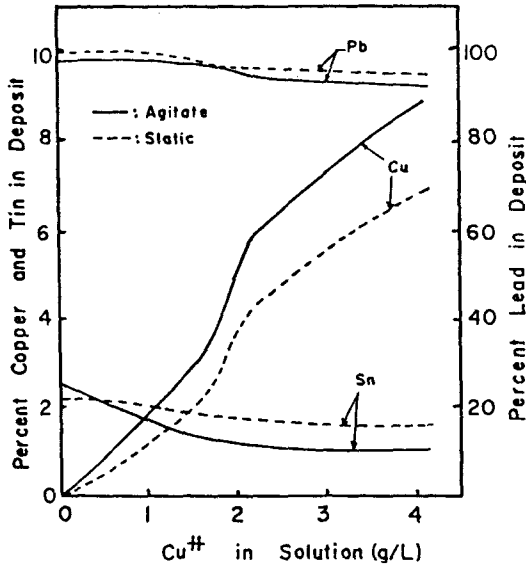


Fig. 7 Variation of metal contents in deposits with Cu<sup>++</sup> concentration in bath (Pb<sup>++</sup>:200g/L, Sn<sup>++</sup>: 12g/L, C. D: 2A/dm<sup>2</sup>)

### 5. 양 극

Pb-Sn-Cu삼원도금과 같은 소모성 합금양극을 사용하는 경우 양극에서 발생하는 Sludge를 감소시켜 주는 일은 중요하다. 일반적으로 양극은 판상 또는 봉상으로 사용되며, 주조나 압출에 의하여 제작된다. 이때 양극으로 사용되는 재료인 Pb와 Sn은 가능한 한 고순도의 Pure Metal 이어야만 하며, 미량의 분순물(0.01%이하)은 Sludge생성의 직접적인 원인이 된다. 또한 양극은 도금되는 도금층의 조성 과 동일하게 제조해야만 하며, 그 결정립도 가능한 한 미세할수록 Sludge발생은 억제할 수 있는 것으로 알려졌다.<sup>5)</sup> 최근에는 Stainless Basket에  $\phi 2''$ 의 양극 Ball을 넣어 사용하므로써 양극의 용해성을 향상시킬 수 있고, 균일성이 좋은 도금층을 얻을 수 있다고 보고되어 있으며<sup>21)</sup>, Fig. 8과 같이 고순도의 Pb와 Sn의 양극을 만들어 정류기에 각각 연결하여 만든 분리양극을 사용하기도 한다.

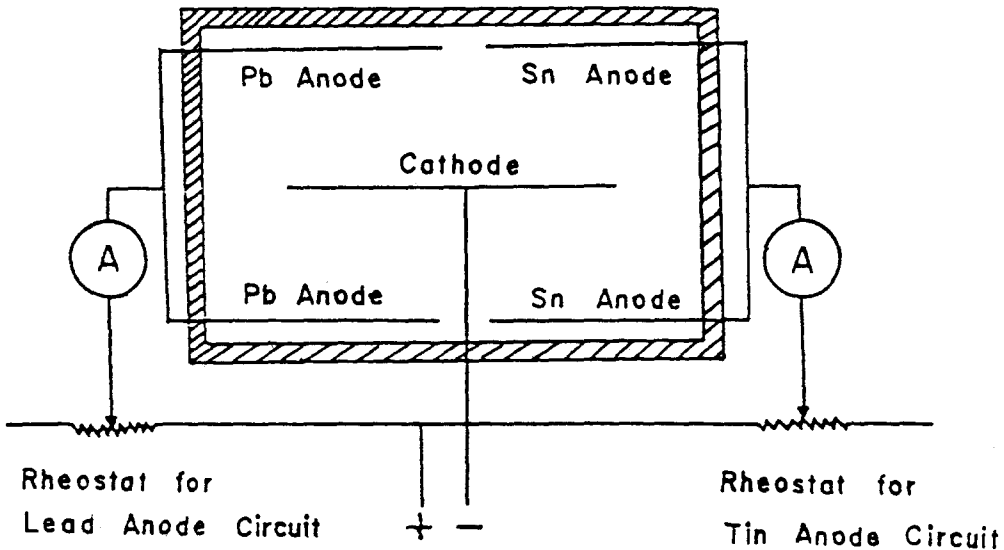


Fig. 8 Schematic diagram of separate anodes in plating system

## 6. 결 론

이상의 결과로 알 수 있는 바와같이 Overlay 용 Pb-Sn 또는 Pb-Sn-Cu 합금도금은 주로 붕불산욕에서 이루어지며, Overlay의 특성인 내식성, 매물성, 내피로성들을 갖추기 위해서는 도금액의 주기적인 분석과 Overlay의 분석을 통한 정확한 성분조절이 필요하게 된다. 액중에 금속함량이 적게되면 Overlay중에는 기존 함량보다 적게 Deposit되며, 첨가제가 적으면 Overlay중에 Sn함량이 감소한다. 또한 붕불산이 적게되면 양극 용해가 쉽지않고, 붕산이 저하되면 액의 Stablility가 떨어지게 된다.

앞으로 Engine의 성능이 점차 고속·고하중으로 변함에 따라, 이들 Engine에서 요구되는 고성능의 Overlay 개발이 필요하며, 현 공정의 고속화 요구에 따라 고전류 밀도에서 작업할 수 있는 고속Overlay도금법도 아울러 요망되고 있다.

## 7. 참 고 문 헌

1. J. Azzolino :Plating, 12(1957) 1180
2. 科学評論社：“金屬表面技術便覽”(1980)302
3. J. D. Greenwood：“Hard Chromium Plating” 2nd Ed (1971)
4. R. A. Schaefer :Monthly Rev. Am. Electroplater's Soc, 33(1946) 1279
5. A. Brenner：“Electrodeposition of Alloys.”Vol. 2, (1963) 249
6. H. W. Schultz:U. S. Patent 2, 586,100(1952)
7. H. C. Mougey :Ind. Eng. Chem. News. Ed., 14 (1936)425
8. W. H. Bagley :U. S. Patent 2, 316,119(1951)
9. J. F. Groff:U. S. Patent 1, 364,051(1920)
10. C. H. Chandler :U. S. Patent 1,373, 488(1921)
11. W. Blum and H. E. Haring :Trans. Am. Electrochem. Soc., 40(1921)287
12. A. H. DuRose :Trans. Electrochem. Soc., 89 (1946)417
13. O. S. Paterson:U. S. Patent 2, 523, 160(1950)
14. B. F. Rothchild and D. Sanders :Plating, 12 (1969)1363
15. K. S. Indira dna H. V. K. Udupa :Met. Fin., 1 (1971)94
16. C. A. Clark:British Patent 1, 351, 875(1972)
17. 土肥 信康, 小幡 惠吾 :金屬表面技術, 21, 11 (1976)596
18. P. A. Cohl :J. Electrochem. Soc., June (1982) 1196
19. ASM：“Metal Handbook”8th Ed., Vol. 1, p854
20. R. A. Schaefer :Iron Age, 159, 12(1947)60
21. A. A. Thornton :British Patent 679, 947
22. R. A. Schaefer and J. B. Mobler :U. S. Patent 2, 605, 149
23. A. H. Beebe, J. F. Rothschild and G. J. Lebrasse :Proc. Am. Electroplater's Soc., (1956)164
24. 青谷 薫：“合金メッキ”, Vol. 6, (1966)120
25. 工業振興庁：“合金鍍金作業標準”(1981)
26. H. J. Wiesner, W. P. Frey and R. R. Vander - voort:Plating, 4(1970)358
27. J. P. Langan:Plating and Surf. Fin., 70, 1 (1983)21
28. J. B. Mohler :Met. Fin., 12(1971)
29. J. B. Mohler :Iron Age, Feb(1952)139
31. A. H. DuRose and D. M. Hutchison :Plating, 5 (1953)470
32. T. Kang and C. S. Cho :J. of Met. Finishing Soc. of Korea, 4, 1(1971)16