

Fe-Cu-Sn lead선의 대기부식 방지법에 관한 연구

최병호* · 이효근* · 김성진* · 김기옥**

금오공과대학 재료공학과*

대아리드(주)**

A Study on the Protection against Atmospheric Corrosion of Fe-Cu-Sn Lead Wires

Byung-Ho Choi* · Hyo-Geun Lee* · Sung-Jin Kim* · Gi-Ok Kim**

Dep. of Materials Sci. & Eng. Kum-Oh Institute of Technology*

Dae-A Lead Wire Co., LTD**

Corrosion characteristics of Fe-Cu-Sn lead wire products by Dae-A lead wire Co., Ltd. have been studied in atmospheric conditions.

Main results obtained are as follows:

1. In experiments of lead wires exposed for 27-38 days in variable temperatures and relative humidities, yellowish brown spots on a tin-electrodeposited layer result from galvanic corrosion atmospheres.
2. In analyzing spots by scanning electron microscope and X-ray diffractometer, it is expected that the yellowish brown spot seems to be tin oxides and a few hundred Å thick.
3. In a quantitative analysis, impurity elements such as sodium, aluminum, silicon and copper exist in the tin-electrodeposited layer, introduced by tin ingot used as the anode.

1. 서 론

전자부품중 fixed resistor나 fixed film, electrolytic capacitor등에 연결전선으로 사용되는 Fe-Cu-Sn lead 선은 원형선재인 Fe에 copper 및 copper-base pipe 로 봉합한 후에 solderability를 개선하기 위해 tin 및 tin-Pb합금을 도금하여 사용하게된다. 일반적으로 tin 및 tin 합금은 대기부식(atmospheric corrosion)에 대한 저항성이 큰 것으로 알려져 있으나, 이

들이 부식되게 되면 연한 황갈색의 산화피막이 생성되고, 이로 인해 lead선과 소재와의 접점부분에서 solderability가 떨어지게 되어 제품의 신뢰도에 나쁜 영향을 미치게 된다. 대기부식은 대기로부터 금속표면에 응축된 얇은 층의 전해질속에서 일정시간 동안 일어나게 되는 전기화학적 반응이며, 크게 제품 공정상의 요인 및 제품관리상의 요인들에 의해 일어나게 된다. 제품 공정상의 요인들로는 도금결함으로 인한 국부부식(local corrosion) 및 도금후

제품 표면에 잔류하게 되는 산등의 용해성 화합물에 의한 부식을 들 수 있으며, 제품 관리상의 요인 들로는 온도 및 상대습도등의 기후조건 변화에 따른 부식으로 특히 고온 다습한 하절기에 민감한 반응을 나타낸다.^{1~4)}

본 연구는 구미 공단내에 입주해 있는 대아리드(주) 생산제품인 Fe-Cu-Sn lead 선이 특히 하절기에 부식이 심하여 표면에 황갈색의 피막이 형성되어 제품관리등에 나쁜 영향을 주고 있다. 그리하여 제조공정 및 제품관리등을 체계적으로 분석하여, lead 선의 부식에 영향을 미치는 요인들을 제어하여 lead 선의 부식저항성을 개선하여 제품의 품질향상과 신뢰도를 높이는 것이 그 목표이다.

2. 실험

2.1 시편준비

Lead선의 대기 부식 저항성을 측정하기 위해 본 연구에서는 mild steel에 copper를 피복한 후 tin을 전기도금한 직경 0.5mm lead선(제품명 : 1/2 TCP wire)을 사용하였다. 대기부식 실험을 위해 4가지 종류의 시편을 사용하였으며 시편의 준비과정은 다음과 같다.

① 실제품 시편(as-received specimen)

현재 생산되고 있는 실제품

② 중화적정 처리 시편(titrated specimen)

실제품의 경우 40°C의 sodium phosphate(Na_3PO_4) 용액에서 중화적정 처리를 행하고 있으나, 중화적정 처리시의 온도의 영향을 알아보기 위해 실제품을 70°C, 10% Na_3PO_4 용액에 1분간 침지한 후 세척하였다.

③ 부동태화 처리시편(passivated specimen)

Tin의 부동태화 처리를 위해 85°C, 0.005M potassium chromate(K_2CrO_4) 용액에 실제품의 시편을 15분간 침지시켰다.

2.2 실험방법

Lead선의 대기 부식 실험에 사용한 실험장치는 항온항습조이며, chamber, 가습조, heater 및 controller등으로 구성된다.

생산된 제품에서 10개씩 시편을 채취하여 먼저 air gun으로 충분히 건조시킨후 mass balance를 이용하여 $10^{-4}g$ 까지 무게를 측정하였다. 이후 각 시편을 항온 항습조에 장입후 적정 온도 및 상대습도에서 부식 실험을 행하였으며, 3일 단위로 각 시편의 무게 변화를 측정하였다. 10개의 각 시편은 생산 line 별로 구분하여 장입하였으며, 각 시편은 5~13mm의 크기로 하였다. 본 연구에서는 아황산 가스의 영향을 알아보기 위한 간접적인 방법으로 가습조의 물에 황산을 0.1ppm 첨가하였다. 참고로 환경처에서 발표한 90년 12월 전국 주요도시의 아황산 가스 오염도는 모두 환경기준치 0.05ppm을 넘어섰으며, 서울의 경우 0.085ppm이었다.

시편의 부식속도 측정용 열정기간후의 시편의 무게 감량을 측정하는 방법¹⁾을 이용하였다.

2.3 특성조사

실험에 사용한 TCP wire는 약 12 μm 의 tin 도금 두께 균일성은 광학 현미경을 이용하여 조사하였다. 또한 생산 line별로 분류하여 첨가제 및 tin을 첨가하기 전·후에 따라 도금 두께와 균일성을 조사하였다. 광학현미경을 이용한 두께 균일성 조사는 시편을 mounting하여 SiC 연마지(#1200)로 연마한 후 Al_2O_3 powder를 이용하여 0.05 μm 까지 연마하였다. 이때 tin 도금층의 산화를 방지하고 연마를 용이하기 위해 tin 도금층 위에 다시 nickel을 도금한 후 연마하였다.

도금층 및 부식층의 표면조직과 단면조직관찰은 주사전자 현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 조사하였으며, 이때 사용전압은 25kV로 하였다. 도금층의 표면조직은 현재 생산되고 있는 실제품에서 최종인발 과정 전의 시편으로 조사하였으며, 부식층의 표면조직은 대기 부식 저항성 실험

험을 끝낸 각각의 시편에서 임의로 추출하여 조사하였으며, 조사하기전 초음파 세척기를 이용하여 acetone에서 약 10분간 세척하였다.

대기부식 실험후 시편의 부식 정도를 알아보기 위해 부식실험을 마친 시편의 단면조직을 SEM으로 조사하였으며, 이때 시편의 준비는 도금층의 두께 균일성 조사시, 시편 준비와 같은 과정을 따라 준비하였다. SEM으로 관찰하기전 준비된 시편에서 tin 도금층만 선택적으로 etching하였으며, etchant로는 ethanol 100ml + HCl 2ml를 사용하여 10~15초 동안 etching하였다.

도금층 및 부식층의 특성을 알아보기 위해 X-ray diffractometer(Rikaku D-Max III)를 사용하였다. X-선 회절 분석시 copper target와 graphite monochromator를 사용하였으며, 20kV, 30mA의 tube 전압 및 전류에서 조사하였으며 scanning 속도는 4°/min로 하였다.

부식층의 X-선 회절 분석은 대기부식 실험을 마친 시편을 wire 그대로 조사한 것과, 부식실험을 마친 시편의 표면을 칼로 긁어 powder를 만들어 조사한 2가지 방법을 사용하였다. wire 그대로 조사한 경우 X-선의 입사각 θ 를 5°로 고정하였다. 또한 현재 제품 제조시 도금 양극으로 사용하는 tin ingot의 부식층도 함께 조사하였다.

도금층 및 부식층의 성분중 불순물 원소의 종류 및 부식 생성물의 종류를 알아보기 위해 energy-dispersive X-ray spectrometer(EDS)를 이용하였으며, 실험결과와 비교를 위해 도금 양극도 함께 조사해 보았다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 대기부식저항성

1차 부식 실험(온도 25°C, 상대습도 90%) 실험조건에서 30일간 부식실험을 행하였다. 그 결과 실제품, 중화적정 처리 및 부동태화 처리 시편중 어느 것도 30일이 지난후 감지할 만한 무게 변화를 보이

지 않았다.

2차 부식 실험은 1차 부식 실험에 비해 훨씬 더 severe한 조건(온도 37°C, 상대습도 100%)에서 38일간 부식 실험을 행하였으나, 어느 시편에서도 무게의 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 실험조건이 severe하며, 10⁻⁴g 단위까지 무게 변화를 측정할 것을 감안해 볼때 우선 대기 부식 실험시 형성된 부식층이 매우 얇아서 감지할 만한 무게 변화가 일어나지 않은 것으로 판단할 수 있다.

3차 부식실험을 pilot 제품에 대한 실험으로, 우리나라 여름 기준(온도 35°C, 상대습도 90%)으로 무게 54~82g lead선을 27일간 환경실험을 행하였다. 이때 pilot 제품은 extrusion전후, 도금첨가제 전후로 각 샘플을 취하여 감량상태를 측정하였다. 1, 2차 실험 결과는 무게 변화를 감지할 수 없었으나, 3차 실험에서는 10² order mg 무게 변화를 측정할 수 있었다. 특히 초기 1~2주간에 급격한 부식반응을 일으켜 무게 증가가 뚜렷하였으나 3~4주에는 무게변화가 미비하여 부식이론인 parabolic 경향과 일치하였다.

3.2 도금층 및 부식층의 특성

3.2.1 도금층의 두께 균일성 및 표면조직

제품의 도금 두께 균일성을 알아보기 위해 시편



Fig. 1 SEM photographs of surface morphology of electrodeposited tin

을 생산 line 별로 분류하여 광학현미경을 이용하여 두께 균일성을 조사한 결과 tin의 도금 두께는 생산 line에 관계없이 비교적 균일한 양상을 보였다.

Fig. 1은 봉불화 도금욕에서 전착시킨 tin 도금층의 표면조직으로, 이는 현재 생산중인 실제품(1.2 TCP wire)의 표면을 SEM으로 조사한 것이다. Tin 도금층은 3차원적 nodule-like 형태의 조직을 보이며, 각 nodule은 3~5 μm 정도의 크기를 갖으며 또한 tin 도금층의 조직은 상당히 porous한 양상을 보였다.

Tin 자체의 부식 저항성은 우수하나 도금층에 미세 기공이 존재하게 되면 이로 인해 모재와 tin 도금층간에 galvanic cell이 형성되어 도금층 또는 모재에 부식이 일어나게 된다. 도금층에 존재하는 미세기공의 수는 도금층의 두께에 크게 의존하게 되지만, 이는 또한 도금조직의 치밀도와도 관련이 있으리라 생각된다.

3. 2. 2 부식층의 단면조직

Fig. 2는 부식층의 단면조직을 SEM으로 관찰한 것이며, 시편준비과정에서 polishing으로 인한 부식층의 마모 손실을 줄이기 위해 tin 도금층 위에 nickel

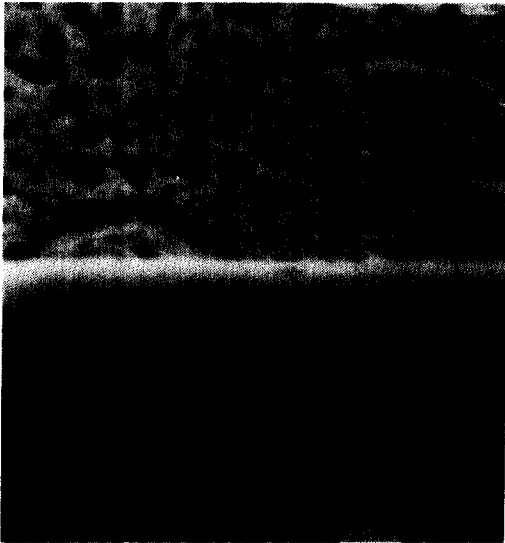


Fig. 2 SEM photographs of cross section of Fe-Cu-Sn lead wire exposed for 30 days at 90% relative humidity in a 0.1ppm H_2SO_4 atmospheres.

을 다시 도금하였다. 선택적으로 etching된 tin 도금층에서 부식층으로 감지할 만한 층은 5000배의 배율에서도 실제로 관찰되지 않았다.

3. 2. 3 부식층의 표면형상

대기부식 실험을 행한 시편들은 실험전에 비해 전체적으로 흐린 빛깔을 띄며, 부분적으로 황회색으로 변색된 양상을 보였다. Fig. 3은 25°C, 90% 상대습도 조건에서 30일간 유지한 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. Tin도금층의 표면형상은 도금 후 최종 인발과정을 거친 것이므로 Fig. 2에 나타난 tin 도금층의 표면 조직과는 다르다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 부식 실험후 tin 도금층의 표면에는 다수의 검은 반점이 생성되었으며, 이들은 주로 상대적으로 porous한 시편 표면을 중심으로 형성되었다. Lead선을 실제 대기중에 방치하였을 때도 이러한 반점들은 흔히 나타나게 되며, 심한 경우 육안으로도 관찰할 수 있었다.

Tin 도금층 표면에 검은 반점이 생성되는 이유는 도금이 완전하지 못하여 도금층에 미세 기공이 존재하기 때문이다. 즉, 대기중에서 응축된 수분이 도금층에 존재하는 미세기공을 통하여 tin과 모재인 copper간에 galvanic cell을 형성하게 된다. 이때 tin은 전기화학적 측면에서 copper에 비해 양극으로

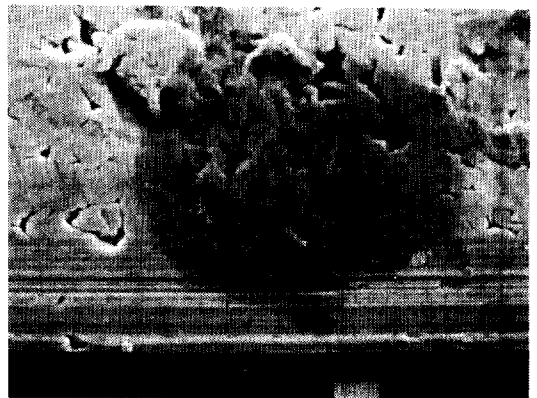


Fig. 3 SEM photographs of Fe-Cu-Sn lead wire exposed for 30 days at 90% relative humidity in a 0.1ppm H_2SO_4 atmospheres.

작용하게 되어 미세기공 주변의 tin이 부식되고 이것이 검은 반점형태로 나타난다.⁵⁾ 이 경우 미세기공을 통해 노출된 copper의 면적에 비해 양극으로 작용하는 tin의 면적이 훨씬 크므로 양극전류밀도가 낮아 심한 부식은 일어나지 않는다. 그림 Fig. 3의 하단에 줄무늬는 최종 인발시 생긴 것으로 tin이 부식된 검은 반점 위에서도 그대로 존재하며, 이는 tin의 부식이 표면에 국한된 것임을 보여준다. 일반적으로 12 μ m이하의 tin도금층에는 정상적인 도금일 경우에도 도금층에 미세 기공이 존재하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

결과적으로 tin 표면에 나타난 검은 반점 및 검은 반점 형태의 부식은 tin과 copper의 galvanic cell 형성으로 인한 것이며, 이는 주로 도금층에 존재하는 미세기공 및 제조공정시 발생하는 여러가지 도금결함이 원인이 되어 일어난다.

3. 2. 4 도금층의 결정학적 특성 및 부식층의 X-선 회절분석

Fig. 4(a)는 부식실험을 하지 않은 시편의 X-선 회절분석 pattern이며, Fig. 4(b)는 부식실험을 한 시편의 경우이다.

Fig. 5은 이들의 diffraction plane의 우선 방위를 나타내는 texture coefficient를 나타내었다. Texture coefficient는 Herreris method⁷⁾에 따라 개선하였으며, 다음식으로 주어진다.

$$\text{Texture coefficient} = \frac{I_{hkl}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{hkl}}{I_{0, hkl}}}$$

여기서, I_{hkl} 은 {hkl}면의 상대 적분 회절세기 (relative integrated intensity), $I_{0, hkl}$ 은 powder method로 측정된 ASTM standard pattern의 회절세기를 나타내며, n은 {hkl}면의 수이다. 시편의 완전히 random한 방위를 갖는 경우에는 모든 결정면의 texture coefficient는 1로 나타난다.

부식실험을 하지 않은 시편의 경우(212)면 및(112)면의 coefficient가 크며, 따라서 도금층은 <212> 또

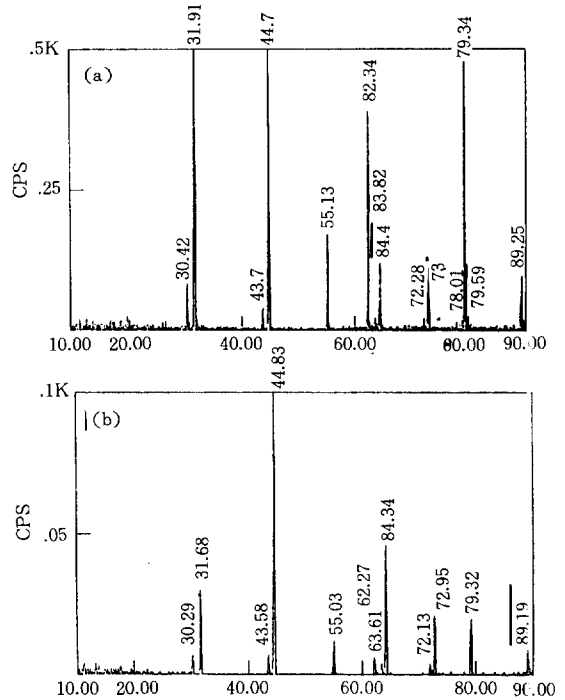


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of electrodeposited tin : (a) specimen is free from corrosion : (b)specimen is exposed for 30 day at 90% relative humidity in a 0.1ppm H₂SO₄ atmospheres

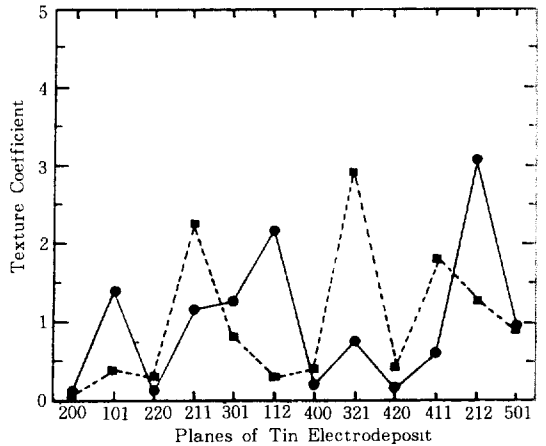


Fig. 5 Relationship between the texture coefficient and the {hkl} plane of electrodeposited tin : ●—●, specimen is free from corrosion : ■—■, specimen is exposed for 30 days at 90% relative humidity in a 0.1ppm H₂SO₄ atmospheres.

는 <112>의 우선 방위를 가진다. 이에 비해 부식 실험을 한 시편의 도금층은 <321> 또는 <211> 방향의 우선 방위를 가진다. β -tin은 body-centered tetragonal의 결정구조를 가지며 {212}면과 {112}면이 이루는 각은 13.0° 이며 {312}면과 {211}면 사이의 각은 13.7° 이다. 도금층의 우선 방위가 서로 다른 것은 금속이온의 농도, 온도, 전류밀도, 첨가제의 양등의 도금 변수가 서로 다른 것에 기인되며, 실제로 X-선 회절에 사용된 시편은 서로 다른 날에 생산된 제품들이다. 도금층의 우선 방위의 변화는 결정면의 surface energy⁸⁾ 및 핵생성 및 성장의 율속 단계의 변화⁹⁾ 등과 관련이 있는 것으로 보고 되어 있으며, 우선방위의 변화에 따른 부식 특성에 변화에 대해서는 세부적인 연구가 필요하리라 생각된다.

Tin이 산화되어 표면에 tin산화물이 생성되면 표면이 연한 황회색의 빛깔을 띄게 된다. 부식 실험을 끝낸 시편은 도금층에 미세기공의 존재로 tin과 copper간에 형성된 galvanic cell의 결과로 나타난 검은 반점외에 표면이 변색된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 부식으로 인한 시편의 무게 변화는 측정되지 않았으며, SEM을 이용한 단면 조직에서도 부식층은 관찰되지 않았다. Fig. 4(b)는 부식으로 인해 변색된 시편의 X-선 회절 pattern으로 β -tin 이외의 extra peak이 관찰되지 않았다. 또한 부식으로 변색된 시편의 표면만을 칼로 긁어 powder를 만들어 X선 회절시험을 행하였으나, tin산화물의 회절 peak은 관찰되지 않았다. 최근의 연구결과¹⁰⁾에 의하면 두께에 따른 빛의 굴절에 의해, 산화층 두께가 400\AA 정도일때 pink, 700\AA 정도에서 green으로 변화한다. 두께가 1000\AA 1700\AA 으로 증가함에 따라 다시 pink, green의 색조가 반복되어 나타난다.

이러한 결과들을 종합해 볼때 tin 표면에 형성된 산화물 층은 대단히 얇고 국한된 것으로 판단할 수 있다.

Tin의 산화물로는 SnO, SnO₂ 및 Sn₃O₄들이 있으며, 이들중 SnO는 SnO₂에 비해 열역학적으로 안정하지 못하지만 SnO에서 SnO₂로의 산화 반응이 속

도론적으로 대단히 느리기 때문에 tin의 산화물은 SnO로 존재하는 경우가 많다. 실제로 tin 표면에 생성되는 산화물의 유형은 tin의 피복방법에 크게 의존한다.¹¹⁾

전기도금된 lead선을 상온에서 다습한 분위기에 장시간 보관하게 되면 tin 표면에 SnO₂가 생성된다.¹²⁾

Lead선을 수증기 분위기 또는 상온에서 장시간 유지하게 되면 lead선의 solderability가 감소하게 되며, 이는 lead선 표면에 생성된 SnO₂ 산화물 때문인 것으로 여겨져 왔다. 그러나 본 연구 결과에 나타난 바와 같이 tin 표면에 형성된 산화물층은 대단히 얇기 때문에 실제 soldering시 tin 산화물들은 flux 및 용융된 solder의 작용으로 접합부 밖으로 밀려나 solderability에 큰 영향을 미치지 못하며, 이보다 tin 표면에 생성된 검은 반점등의 부식 생성물들의 양이 많을 경우 이들이 lead선의 solderability에 직접적인 영향을 줄 수 있을 것으로 예상된다.^{12, 13)}

3. 2. 5 도금층의 성분 분석

Energy-dispersive X-ray spectrometer(EDS)를 이용하여 도금층의 성분을 정성분석을 행한 결과, 도금층에는 불순물 원소로 sodium, aluminum, silicon 및 copper가 존재하는 것을 보여준다. 도금층에 존재하는 불순물 원소들의 source는 주로 도금 용액 및 도금 양극에 존재하는 불순물 원소들이다. 따라서 고순도의 tin을 도금하기 위해서는 고순도의 도금용액 및 도금양극을 사용하는 것이 필수적이다.

실제품 생산시 도금양극으로 사용하는 tin ingot의 성분을 EDS를 이용하여 분석한 결과는 도금양극에는 불순물 원소로 sodium, aluminum, silicon, molybdenum, lead 및 iron들이 존재하였다. 이러한 결과는 도금층에 존재하는 sodium, aluminum, silicon의 불순물 원소는 도금 양극에서 유입된 것으로 판단된다.

도금층 및 도금 용액에 존재하는 불순물 원소들은 tin 도금층의 질을 저하시킬 뿐 아니라 도금 양극의 전류 효율을 감소시키는 원인이 된다.

Tin에 존재하는 iron, copper, zinc 및 cadium들은 tin의 부식 저항성을 저하시켜 대기부식을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다.¹⁴⁾

3. 3 Lead선의 대기 부식 방지를 위한 제안

3. 3. 1 제조 공정상의 측면

제조공정상의 측면에서 lead선의 대기 부식을 억제하기 위한 방안의 강구는 보다 근본적이고 필수적인 것이라 할 수 있으며, 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

① 도금층의 두께 조절

전기 도금법에 의해 얻어진 피복층의 조직은 비교적 치밀하지만 도금층의 두께가 얇은 경우 도금층에는 도금 결합의 일종으로 미세기공이 존재하게 된다. Lead선의 도금층에 미세 기공이 존재하면 대기 부식 과정에서 모재 금속과 tin 도금층간에 형성된 galvanic cell에 의해 부식이 진행되게 되며, 모재 금속이 동 및 동합금인 경우 본 연구 결과에서 나타난 바와 같이 tin 도금층이 부식되어 검은 반점의 형태로 나타난다. 모재 금속이 철 및 철계 합금인 경우 모재가 부식되어 lead선의 전기적 특성에 직접적인 영향을 줄 수 있다.

Lead선에서 도금층의 적정 두께는 사용환경 조건 및 용도에 따라 다르며, 사용환경 조건이 severe 할수록 도금층의 두께는 25 μ m 이상일때 도금층에는 미세기공이 거의 존재하지 않게 되며,¹²⁾ 습도가 높은 공장 지대의 환경조건에서 tin 도금 두께는 최소한 15 μ m 이상인 것이 바람직하다.¹³⁾

도금층의 두께는 전류밀도, 금속 이온의 농도, 도금시간 등의 도금 변수들에 크게 의존하게 되므로 이들을 조절하며 적정 도금 두께를 유지해야 한다.

② 도금 결합의 방지

도금층에 존재하는 미세기공외에 여러가지 도금 결합이 존재하게 되면 이로 인해 도금층의 부식이 촉진될 수 있다. 이러한 도금 결합이 대표적인 것으로 도금층의 수지상 성장(treeing)을 들 수 있으며,

수지상 성장을 하게 되면 표면이 porous하고 거친 양상을 보인다. 도금층의 수지상 성장은 첨가제를 항상 적정량으로 유지하여야 한다. 도금욕중에 첨가제의 양이 많아 첨가제가 전착층에 과다하게 석출되면 soldering시 gas의 방출로 solderability가 감소하게 되므로 유의하여야 한다.

Tin 도금시 음극에 석출되는 금속이온은 stannous ion(Sn^{+2})이며 만약 도금욕중의 stannous ion이 stannic ion(Sn^{+4})으로 산화되어 Sn^{+4} 이온이 과다하게 존재하면 도금층이 거칠게 된다. 따라서 조업시 과다한 pumping등으로 도금욕중에 air가 용해되는 것을 방지해야 한다.

그밖에 최종 인발 과정에서 도금층에 생길 수 있는 흠집등의 결함을 방지할 필요가 있다.

③ 도금 조직의 미세화

도금 조직을 가능한 한 미세하고 치밀하게 함으로써 도금층에 존재하는 미세기공의 수를 줄일 수 있으리라 생각된다. 도금시 전류밀도가 증가할수록 도금 조직은 조대하게 되며 전류밀도가 너무 낮으면 정상적인 도금이 되지 않는다.

불불화 도금욕에서 tin의 도금은 주로 2A/dm²의 전류밀도에서 행해지는 것이 바람직하다.

④ 고순도의 도금

순수한 tin의 표면에 형성된 산화물은 대단히 얇고 치밀하여 tin을 부식으로부터 보호하는 기능을 갖는다. Tin에 불순물 원소들이 존재하게 되면 이들에 의해 tin의 산화 및 부식이 촉진될 수 있으며, 이러한 불순물 원소로는 Fe, Cu, Zn, Cd들이 있다.

Tin산화물은 그 두께에 따라 색조가 변하게 되며, lead선에서 흔히 관찰되는 황회색으로의 변색은 tin산화물의 생성에 기인된다. 따라서 산화물의 성장으로 인한 lead선의 변색을 방지하기 위해서는 고순도의 tin을 석출시켜 산화물 성장에 미치는 불순물 원소의 영향을 배제하여야 한다.

도금층에 존재하는 불순물 원소의 주요 근원은 도금용액 및 도금양극에 존재하는 불순물 원소들이

며, 따라서 고순도의 도금 용액 및 도금 양극을 사용하여 이들의 유입을 방지해야 한다.

3. 3. 2 제품 관리상의 측면

제품 관리상의 측면에서 대기 부식을 억제하기 위해서는 먼저 사용 환경을 올바르게 이해하고 이에 대한 적절한 대응책을 강구해야 할 것이다.

Lead선을 장기간 보존하기 위해서는 제조 과정에서 결함이 없는 제품을 생산해야 하며, 제품의 관리에도 특별한 관심을 가져야 한다.

① 온도 및 상대습도를 일정하게 유지

일반적으로 온도가 증가하게 되면 부식 반응 속도는 증가하게 되며, 이는 대기부식 속도는 대부분 부식층을 통한 이온들의 확산에 의해 지배되기 때문이다. 대기중의 수분의 함량이 적은 경우 부식은 화학적 과정을 통하여 이루어진, 수분의 함량이 증가하면 전기 화학적 과정을 통하여 대기 부식이 촉진되게 된다. 따라서 가능한 한 온도 및 상대습도를 낮게 유지함으로써 대기 부식을 억제할 수 있을 것이다.

실제로 대기 부식 과정에서 중요한 것은 평균 온도가 아니라 시간에 따른 온도의 변화이다. 온도가 증가하게 되면 동일한 수분 함량에서도 상대습도는 감소하게 된다. 따라서 밤낮의 일교차와 같은 온도 변화에 의해 금속 표면에 수분이 응축 및 증발되는 과정이 반복되어 대기 부식이 촉진되게 된다. 우리나라의 경우 하절기에 특히 대기중의 수분함량이 증가하고 일교차가 비교적 크기 때문에 부식이 촉진될 수 있다. 따라서 하절기에 특히 심한 lead선의 대기 부식을 억제하기 위해서는 제품보관소의 온도를 일정하게 유지하고 상대습도를 낮추는 것이 필요하리라 생각된다.

② 유해 gas 및 대기오염 물질의 유입을 차단

대기 부식은 여러가지 대기 오염 물질들에 의해 촉진되게 되며, 따라서 제품 보관소에 가능한 한 이들의 유입을 억제할 필요가 있다. 대기오염 물질중 화석연료의 연소시 발생하는 아황산 가스는 대기부

식에 특히 유해한 영향을 미치며, 대기중의 매연이나 charcoal등은 수분의 응축핵으로 작용하여 대기 부식을 용이하게 한다.

4. 결 론

본 연구는 Fe-Cu-Sn Lead선(제품명 : 1/2 TCP wire)의 대기부식 방지법에 관한 연구로서, 현재 생산중인 실제품을 시편으로 사용하여 대기 부식에 주된 영향을 미치는 온도 및 상대습도를 변화시켜 부식시험을 하고 이를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도(25°, 35°, 37°) 및 상대습도(90, 100%)를 변화시켜 27~38일 동안 부식시험을 한 결과 시편 표면에는 여러가지 형태의 부식이 진행되었으나 이로 인한 무게 변화는 측정되는 않았다. 이러한 결과는 시편 표면에 형성된 부식층이 대단히 얇아 표면에 국한되어 있기 때문인 것으로 판단되며, 이를 시편의 단면 조직 및 X-선 회절분석 결과로 뒷받침 할 수 있었다.

2. 부식 시험후 시편의 표면에는 tin과 copper간의 galvanic cell 형성으로 야기된 상당수의 검은 반점이 관찰되었다. 이것은 도금층에 미세기공, 수지상 결정 성장 등의 도금 결함이 존재하여 이들 결함 주위의 tin이 부식되어 나타난 것이다.

3. 도금층의 성분 분석결과 도금층에는 sodium, aluminum, silicon 및 copper의 불순물 원소가 검출되었으며 이들은 주로 도금 양극으로 사용하는 tin ingot에서 유입된 것으로 생각된다.

본 연구에서는 현재 생산중인 실제품을 짧은 연구기간 동안(1990. 12-1991. 3)환경 실험을 행하여 이로부터 lead선의 대기 부식을 촉진시키는 요인들을 규명하여 부식 방지를 위한 대책 수립에 중점을 두었으므로, 도금변수, 도금욕 관리 및 작업 조건에 대한 실험적 검토는 수반되지 않았다. 그러므로 lead선의 대기 부식을 방지하기 위해서는 향후 이들에 대한 체계적인 연구가 뒤따라야 할 것이다.

〈사 례〉

이 논문은 1990년도 대아리드(주)와 금오공대간의 산학협동 연구과제의 결과이며, 사의를 포함합니다.

참 고 문 헌

1. P.W. Brown and L.W. Masters, "Atmospheric Corrosion", p.31, Ailor, ed., 1982.
2. B. Sanyal and D.B. Bhadwar, J. Sci. Ind. Res., 18A, 69(1959)
3. H. Leidheiser, Jr., "The Corrosion of Copper, Tin and Their Alloys", John Wiley, New York, 1971
4. D. Rice, P. Phipps and R. Tremoureaux, J. Electrochem, Soc., 126, 1459(1979)
5. D.J. Maykuth, and W.B. Hampshire, "Metal Handbook", Vol. 13, p.770, 1987.
6. A. H. Champman, W. B. Hampshire and D. J. Maykuth, Plat. Surf. Fin., 70, 40(1983)
7. C. Barret and T.B. Massalski, "Structure of Metals", p.204. Pergamon Press, Oxford, 1980
8. I. Epelboin, M. Froment and G. Maurin, Plating, 56(12), 1356(1969)
9. J.S. Kim, S.I. Pyun and H.G. Lee, Plat. Surf. Fin., 76, 50(1989)
10. D. Das and R. Banerjee, Thin Solid Films, 147, 321(1987)
11. N.S. Choudhury, R.P. Goehner, N. Lewis and R.W. Green, ibid., 122, 231(1984)
12. S.C. Britton and J.C. Sherlock, Br. Corr. J., 9, 96(1974)
13. P.E. Davis, Plat. Surf. Fin., 72, 26(1985)
14. J.P. Langan, ibid., 71, 16(1984)