

## 황산용액 중에서 전해철표면상에 아연-니켈 합금도금에 관한 속도론적 연구

이응조 · 노재호  
고려대학교 금속공학과

### A Kinetic Study on the Zinc-Nickel Plating on an Electrolytic iron Sulfate Bath

E. C. Lee · J. H. Ro

Department of Metallurgical Engineering  
Korea University, Seoul. 136-701

The rate of electrodeposition of zinc-nickel alloy on to electrolytic iron in sulfate solution both under an inert and air atmospheres has been studied by use of a rotating disc geometry.

The kinetics shows 1st order reaction, and the rate constants are proportional to the square root of rpm, however, they are less than the values suggested by Levich. The rate constants of zinc deposition approach the total mass transfer rate constants with increasing potential and deviate with increasing rotating speed, but those of nickel deposition are constant. Below 40°C the activation energies of zinc deposition and nickel deposition were 4.4Kcal/mol and 6.3Kcal/mol respectively. These results show that overall reaction rate of zinc-nickel plating is controlled by mixed reaction and zinc deposition is more affected by mass transfer reaction than nickel.

The current density for the zinc-nickel plating was less in an air atmosphere than in a nitrogen atmosphere. The cathode efficiency increased with decreasing cathode rotating speeds, potentials, and increasing temperatures. Zinc-nickel platings are more improved in microhardness than zinc platings.

#### 1. 서 론

자동차 차체의 내식성 향상을 위해 널리 사용되어 온 아연도장판의 한계이상의 내식성을 요구하는

경우 더 두꺼운 도금을 하여 그것을 가능하게 하나 차체의 무게가 늘어나고 성형이나 용접을 어렵게 하는 단점이 있다.<sup>1)</sup> 이러한 아연도금이 가지는 한계이상의 내식성은 아연과 니켈을 동시에 전착시킴

으로써 가능하게 하는데 니켈의 조성이 10~15% 정도일때 같은 두께의 아연도금층보다 5~7배 정도 더 우수한 내식성을 가진 도금층이 얻어진다고 보고 되어져 왔다.<sup>2~4)</sup>

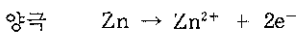
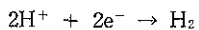
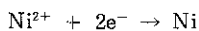
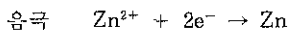
아연-니켈 합금도금은 아연, 카드뮴의 단일 금속의 도금이나 카드뮴-티타늄합금도금보다 더욱 우수한 내식성을 가져 철강의 방식용으로서 그 중요성뿐만 아니라 1984년에 보고된 항공산업에서의 카드뮴 대체효과 및 기타 장식용도금으로 응용되어 최근에 많은 연구가 보고 되어지고 있다.<sup>5, 6)</sup>

또한 종래에는 주로 도금의 조건에 따른 전류효율 및 광택성, 미세조직변화 내식성에 대한 연구만이 보고 되어져 왔다.<sup>7~10)</sup>

전기도금 반응은 속도론적으로 용액으로부터 전극으로 금속이온의 날질전달과 전극표면화학반응이 관계된다.<sup>11)</sup> 그런데 실제로 도금의 광택성 및 기계적성질이 좋은 조건하에서 속도론적인 반응의 연속 단계를 규명한 실험이 행해지지 않아 본 연구에서는 물질전달속도상수가 이론적으로 잘 확립된 회전원판계를 사용하여 원판회전속도, 온도, 전압의 변화와 음극전류-전압분극곡선을 통해 도금속도와 반응기구를 규명해 보고자 한다.

## 2. 이론적 배경

일반적으로 전기도금반응은 비자발적인 비균질반응으로서 Fig. 1의 Eh-pH평형도를 살펴보면 아연이온과 니켈이온이 환원하여 음극에 석출하는데 필요한 전기화학적 전압을 외부에서 공급해 주어야 한다. 즉, 용해성 양극을 사용하여 이 반응을 반쪽 반응으로 표시하면



양극을 사용할 때에는 다음과 같이 표시된다.

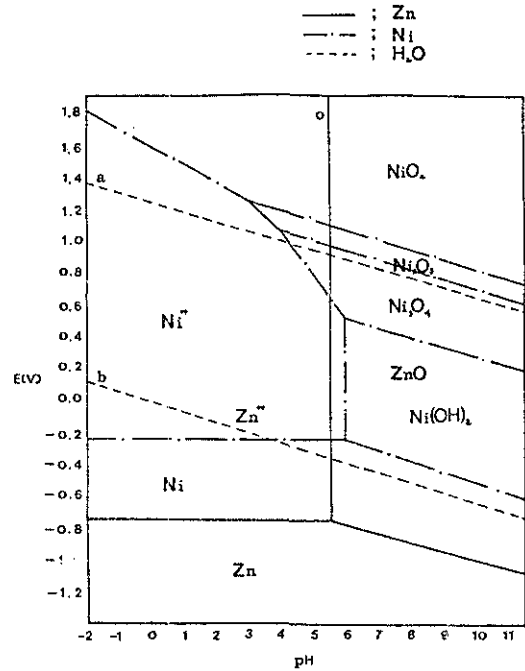
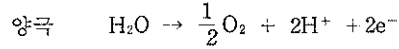
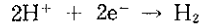
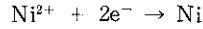
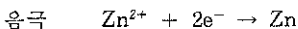


Fig. 1 Potential-pH diagram of zinc-nickel-water system at 25°C

한편, 전기도금반응을 반응속도론적으로 고찰해 보면 다음과 같이 물질전달과 화학반응을 포함하는 3단계의 비균질(heterogeneous) 반응이다.

1) 석출금속이온이 내부(bulk)용액으로부터 석출면으로 이동

2) 석출면을 통해 전자를 받음

3) 환원 및 석출결정 격자에서 원자들의 병합

정상상태하에서는 실제로 각 단계의 속도는 동일할 것이므로 전반속도는 단계 1) 반응이 느린 경우 확산속속이며 회전원판의 경우에는 층류조건하에서의 반응속도는 교반속도의 제곱근에 비례한다. 또한 단계 2), 3) 반응이 느리면 표면화학반응이 전반속도의 율속과정으로서 온도변화에 대단히 민감하게 된다.

본 실험에서는 이론적으로 잘 정립된 회전원판을 사용하여 층류조건하에서 도금속도를 측정하였다. 만약 전반응속도가 용액을 통한 물질전달과정에서 율속된다면 다음과 같이 원통형으로 나타낸 대류확산의 연속방정식으로 표시할 수 있다.

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\phi}{r} \frac{\partial c}{\partial \phi} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right) \quad (1)$$

Levich<sup>12)</sup>에 의하면 회전원판계에서 확산이온의 농도는 원판면으로 부터의 거리  $y$ 만이 함수이고 원판의 반경이나 각의 함수가 아니므로

$$v_y \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (2)$$

(2)식은 다음과 같은 경계조건으로 풀 수 있다.

경계조건 :  $y=0$ 에서  $c=0$

:  $y=\infty$ 에서  $c=C_b$

이 경계조건을 이용하여 (2)식을 풀면 물질플럭스(mass flux)  $J_L$ 은

$$J_L = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_b \quad (3)$$

$$k_L = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (4)$$

즉, 물질플럭스(mass flux)  $J_L$ 은 회전원판반경의 함수가 아니며 오직 원판표면으로부터의 거리의 함수로써 원판표면에 균일하게 접근한다. (4)식을 이용하여 이론적인 물질전달속도와 실험에서 구한 반응속도를 비교함으로써 반응기구를 규명할 수 있다.

전기도금실험에서 내부(bulk)용액으로부터 원판 표면으로의 석출이온의 flux는 다음과 같이 표시된다.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{V}{A} \frac{dC_b}{dt} = -k(C_b - C_s) \quad (5)$$

만일 용액에서 석출이온의 확산이 율속단계이면 표면농도  $C_s$ 가 0이며

$$\frac{dC_b}{dt} = -\frac{A}{V} k C_b \quad (6)$$

(6)식을 적분하면

$$\log \left( \frac{C_b}{C_{b0}} \right) = -\frac{kA}{2.303} \int_0^t \frac{dt}{V} \quad (7)$$

$$k = -\frac{2.303}{A} V_{ave} \frac{\log \left( \frac{C_b}{C_{b0}} \right)}{t} \quad (8)$$

(7)식을 무차원농도의 대수 대 시간을 표시하면 직선을 얻을 수 있으며 이 직선의 기울기로 부터 실험에서 구한 속도상수를 Levich식으로 부터 구한 물질전달계수와 비교하여 반응기구를 규명할 수 있다.

전기도금반응에서는 대류확산에 의한 물질플럭스(mass flux)외에 전기장(electric field)에 의한 물질플럭스를 고려하여야 하므로 전물질플럭스는 다음과 같이 쓸수 있다.

$$J_T = J_L + J_E = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_b + \mu E C_b \quad (9)$$

$$K_T = k_L + k_E = 0.62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} + \mu E \quad (10)$$

마지막으로 결보기 활성화에너지  $E_D$ 는 Arrhenius 방정식으로 부터 계산되며 온도에 의존하는 확산계수와 동점도의 Arrhenius형태는

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$$

$$\nu = \nu_0 \exp(+E_\nu/RT)$$

이때 층류조건 하에서 회전원판에 대한  $E(\text{laminar})$ 는 Levich식으로 부터

$$E(\text{laminar}) = (4E_D + E_\nu)/6$$

으로 표시된다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3-1 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도가 Fig. 2에 나타나 있다. 회전원판은 99.97%순도의 전해철을 사용하였으며 제작된 테프론원판에 전해철을 가공하여 원판과 전해철을 접착시켰으며 전해철의 뒷면에 은으로 도금된 스프링을 은으로 용접하여 Electrode Rotater(HR-103A)의 축부분과 접촉하게 하여 회전시켰으며 전압은 전해액의 IR drop으로 인한 전압계의 전압이 변동이 없는 고정항전압계 ( $>10^{12} \text{Ohm}$ )가 부착된 Potentiostat(HA-301)를 사용하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극(Saturated Calomel Electrode)을 사용하였고 전해액의 저항을 최소로 하기 위해 음극과의 거리를 최대한으로

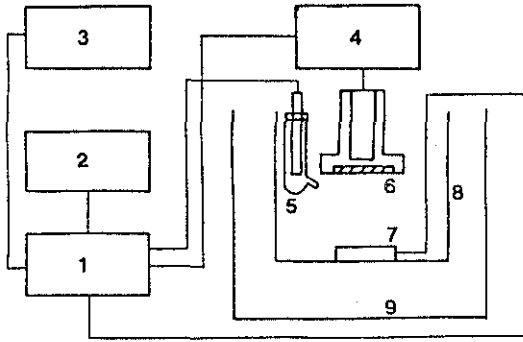


Fig. 2 Apparatus of plating cell

- |                                |                 |
|--------------------------------|-----------------|
| 1. Potentiostat                | 6. Cathode      |
| 2. X-Y recorder                | 7. Anode        |
| 3. Linear scanning unit        | 8. Plating cell |
| 4. Rotating disc system        | 9. Water bath   |
| 5. Reference electrode (S.C.E) |                 |

켜 일정한 거리를 유지시켰으며 보조전극은 반응기구를 규명할 때는 불용성 전극인 탄소판을 사용하였고 그 외에는 아연과 니켈의 가용성 전극을 만들어 사용하였다. 또한 가장 양호한 성질을 가진 아연-니켈도금의 육조성 및 도금조건을 설정하기 위해 표준혈셀시험장치를 이용하여 혈셀시험을 하였다.

### 3-2 실험방법

도금속도는 전처리하여 건조된 시편과 도금된 시편의 무게차를 계산하여 이를 농도로 환산하여 시간에 따른 도금속도를 계산하였고 도금된 시편의 조성은 원자흡광분석기를 사용하였다. 음극전류-전압곡선을 그리기 위해 Potentiostat에 Function generator와 X-Y recorder를 연결하여 사용하였으며 Scanning속도는 30mV/sec로 하였다. 전해액은 반응전에 질소를 2시간정도 주입하여 질소포화 용액으로 만들었으며 실험 중에도 계속 질소를 주입시켰으며 반응용기는 향온조(Circulator Haake D1)로서 원하는 온도를 유지시켰다. 또한 특별한 언급이 없는 한 본 실험의 표준실험조건은 반응온도는 30°C, 원판의 회전속도는 600rpm, 용액부피는 500ml, pH는 3으로 고정하였다. 또 도금조직의 합금상태를 살펴보기 위해 X선분석을 행하였고 도금

시 니켈의 함량변화에 따른 경도의 영향을 알아보기 위해 미소경도계(Micro vickers, Shimadzu Seisakusho)를 이용하여 경도값을 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

가장 양호한 육조성과 도금조건을 설정하기 위해 혈셀시험을 한 결과, 본 실험에서의 전해액의 육조성은  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  90 g/l,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  10 g/l,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  40 g/l,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  20 g/l,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$  60 g/l,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.7 g/l 으로 결정하였고 온도는 30°C, pH는 3으로 결정하였다.

### 4-1 도금속도에 미치는 도금조건 영향

#### 4-1-1. 원판회전속도와 전압의 영향

원판의 직경이 2.5cm일 때는 회전속도 5680rpm까지는 Reynolds수가  $1.03 \times 10^5$ 이하인 층류를 이루므로 본 실험에서의 회전속도는 항상 층류조건을 만족시켰다. 또 이론적인 물질전달속도상수를 구하기 위해 동점도(kinematic viscosity)값은 capillary flow method<sup>13)</sup>로 부터 구했으며 그 값은 약  $1.123 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$  이었고 아연과 니켈이온의 확산계수는 무한희박용액에서의 값과<sup>14)</sup> E.C. Lee<sup>15)</sup>의 실험결과

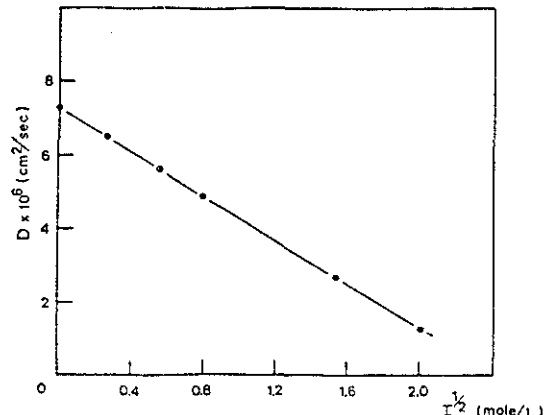


Fig. 3 Apparent diffusivity of zinc ions as a function of solution ionic strength

그리고 S.Y. Park<sup>16)</sup>의 실험결과를 사용하여 Debye-Huckel-Onsager식과 Nernst식을 이용하여 구하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 이온강도 4.253 및 30°C에서 니켈 및 아연의 확산계수는 공히 약  $1.27 \times 10^{-6} (cm^2/sec)$ 이었다.

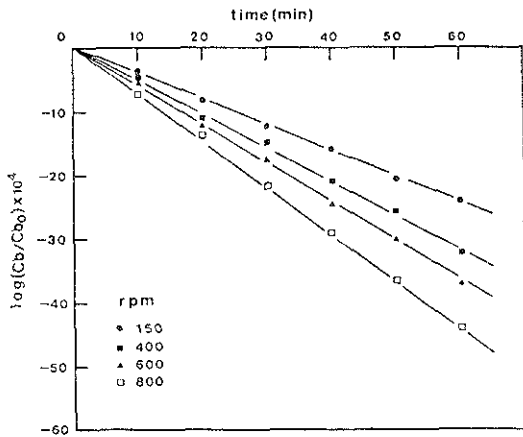


Fig. 4 The effect of disc rotating speeds for the plating rate with carbon anode(V vs SCE : 1.55)

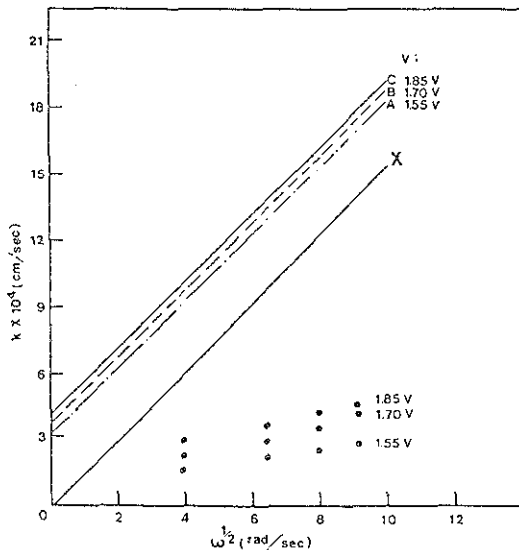


Fig. 5 Relationship between rzte constant and rotation speed(X : Mass-transfer coefficient A, B, C : Effect of electric field to X)

원판회전속도에 따른 도금속도의 변화를 Fig. 4에 나타내었는데 아연-니켈도금의 석출속도는 무차원 농도 대 시간의 그래프에서 직선적으로 변하고 있으며 이는 예측한 (7)식에 잘 부합되며 원판의 회전속도가 증가할수록 석출속도가 증가했다. Fig. 5는 회전원판의 기하학적인 표면을 기반으로 하여 이론적인 속도상수 그리고 실험에서 구한 결보기속도상수와 각속도의 제곱근과의 관계인데 (4)식에서 물질전달계수  $k_L$ 은 각 속도 ( $\omega$ )의 제곱근에 비례함을 알 수 있다. 그림을 살펴보면 결보기속도상수가 각 속도의 제곱근에 비례하기는 하지만 원점을 통과하는 직선이 아니며 각 속도의 증가에 따라 결보기속도상수가 조금씩 증가되나 물질전달계수  $k_L$  보다 작은 값들을 가지며 전압이 증가함에 따라  $K_L$ 에 접근함을 알 수가 있다. 또 전기장에 의한 물질전달을 고려하면  $k_T$ 는 전압의 증가에 따라서 증가됨을 알 수 있으며 결국 실험에서 구한 결보기속도상수는 대류 확산에 의한 물질전달계수 ( $K_L$ )와 전기장에 의한 물질전달속도상수( $k_E$ )와의 전물질전달속도상수( $k_T$ )에 비해 작은 값을 가지며 이것으로부터 전도금반응이 혼합물속임을 알 수 있다.

한편 도금층을 구성하는 아연과 니켈의 도금속도와 원판회전속도, 전압의 변화를 살펴보기 위해 합금도금층 각 금속의 함량을 분석한 결과 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. 이들 그림을 살펴보면 원판회전속도가 증가할수록 니켈의 함량이 감소하고 상대적으로 아연의 함량이 증가됨을 알 수 있는데 이는 아연이 물질전달에 더욱 큰 영향을 받는다는 것을 예측할 수 있다. 또 전압이 증가될수록 아연의 함량이 더 완만하게 증가됨을 또한 상대적으로 니켈의 조성도 완만하게 감소함을 알 수 있는데 이렇게 도금속도의 증가를 의미하는 원판회전속도의 증가, 전압의 상승에 따라서 더 귀한(more noble)금속인 니켈이 감소하고 덜 귀한(less noble)금속인 아연이 오히려 증가됨은 변칙적동시전착계(anomalous codeposition system)<sup>2, 17, 18)</sup>의 전형적인 경향으로 많은 사람들로 부터 보고되어진 hydroxide suppr-

ession mechanism<sup>2, 19)</sup>으로 설명되어 지는데 즉, 음극의 표면에서 발생하는 수소방출로 인한 음극표면에서 국부적인 pH상승으로 아연수산화물이 생성되어 표면에서 흡착층을 형성하여 이 아연수산화물의 흡착층으로부터 아연은 쉽게 석출되고 상대적으로 니켈은 석출이 억제된다고 할 수 있다.

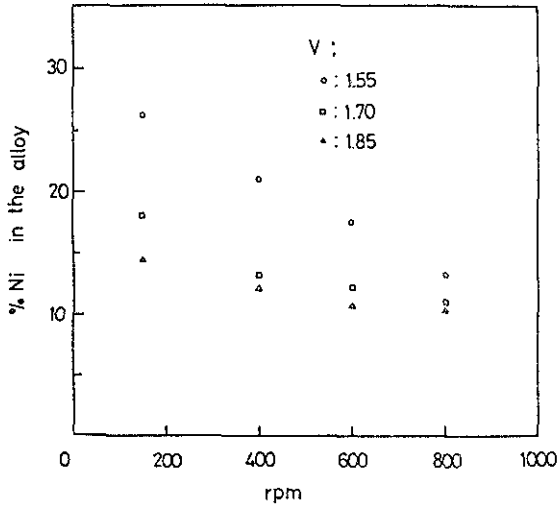


Fig. 6 The effect of potential and rotation speed on the percentage of nickel in the alloy deposit.

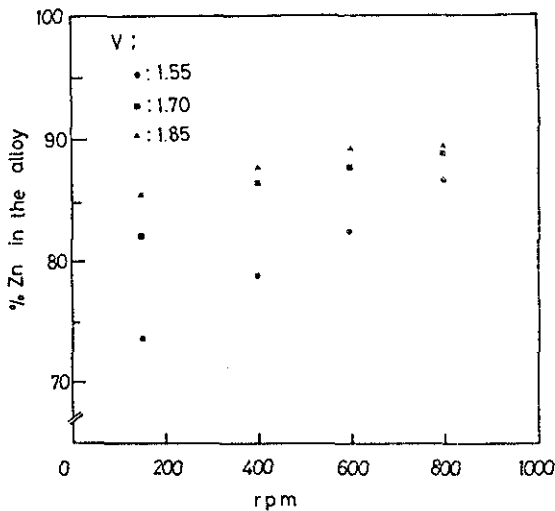


Fig. 7 The effect of potential and rotation speed on the percentage of zinc in the alloy deposit

또한 이러한 경향은 수소과전압<sup>20)</sup>현상으로도 설명할 수 있는데 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>중 아연의 수소과전압은 0.85V이고 0.1N HCl중 니켈의 수소과전압은 0.31V인데 니켈이 아연보다 수소과전압이 낮아서 수소의 발생이 더욱 쉽게 이루어질 수 있어 즉 아연이 니켈보다 상대적으로 석출이 용이하게 이루어질 수 있다.

Fig. 8, Fig. 9는 합금도금층중의 아연과 니켈을 각각 고려했을 때의 물질전달속도상수와 결보기속도상수 그리고  $\omega^{1/2}$ 의 관계를 나타내는 그래프인데 Fig. 8를 보면 전압의 증가에 따라 결보기속도상수 ( $k_{zinc}$ )가 전물질전달속도상수( $k_T$ )에 점점 접근함을 알 수 있으며 또 원판회전속도가 증가함에 따라 결보기속도상수가 전물질 전달속도상수가 전물질속도상수에서 이탈됨을 알 수 있으며 Fig. 9를 살펴보면 결보기속도상수( $k_{Ni}$ )가 전물질전달속도상수( $k_T$ )에 비해 아주 작은 값들이며 전압의 증가와 원판회전속도의 증가에 거의 영향을 받지 않음을 볼 수 있다. 따라서 결보기속도상수 값이 원판회전속도와

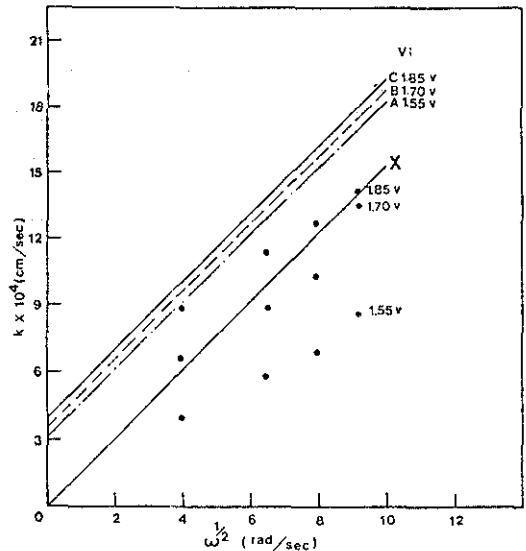


Fig. 8 Relationship between rate constant of zinc deposition and rotation speed(X : Mass-transfer coefficient A, B, C : Effect of electric field to X)

전압의 상승에 영향을 받고 아연이 니켈보다는 상대적으로 훨씬 물질전달에 크게 영향을 받음을 알 수가 있다.

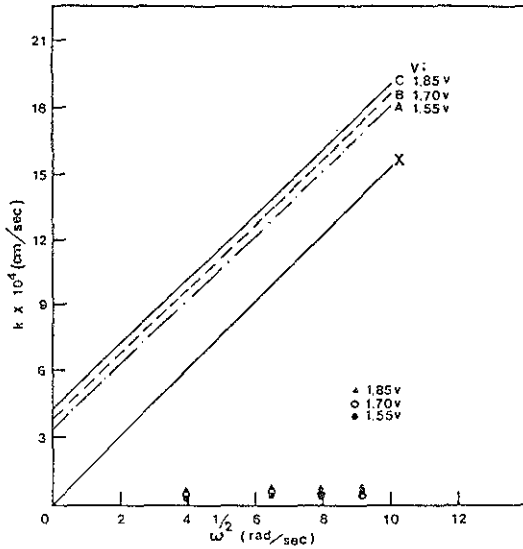


Fig. 9 Relationship between rate constant of nickel deposition and rotation speed (X : Mass-transfer coefficient A, B, C : Effect of electric field to X)

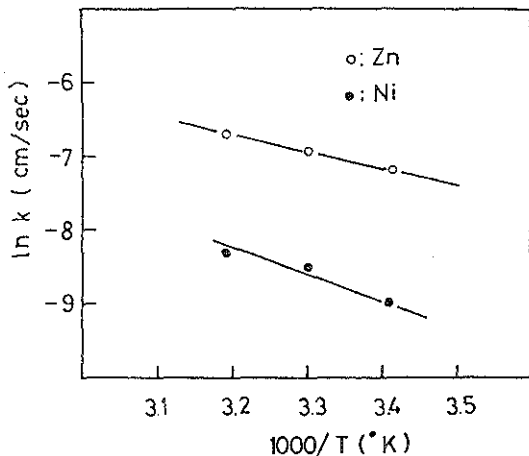


Fig. 10 Arrhenius plots for plating rate with carbon anode

#### 4-2-2. 온도의 영향

온도변화에 따라 도금층을 형성하는 아연과 니켈의 결보기반응속도를 Arrhenius Plot한 결과를 Fig.10에 나타내었다. 물질전달의 영향을 받지않는 니켈의 속도상수는 초기반응속도를 이용하여 구했다.

Fig. 10에서 구한 각 금속의 활성화에너지는 아연은 4.4Kcal/mol이며 니켈은 6.3Kcal/mol이었다. 회전원판계에서 Levich 식으로부터 구한 물질전달계수의 활성화에너지의 범위가 3~4Kcal/mole임을 볼 때 아연은 반응속도가 물질전달에 크게 속되어 반응속도가 음극회전속도의 영향을 크게 받음을 알 수 있으며 니켈의 활성화에너지가 아연보다 훨씬 큼을 볼 때 니켈은 반응속도가 물질전달에 거의 영향을 받지 않으며 화학반응에 더욱 큰 영향을 받아서 음극회전속도의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.

#### 4-2 음극전류-전압곡선에 미치는 도금조건외 영향

##### 4-2-1 원판회전속도의 영향

Fig. 11은 원판의 회전속도에 따른 음극전류-전압곡선의 변화를 나타내었는데 회전속도가 증가함에 따라서 일정한 전압에서 전류가 커지는 방향으

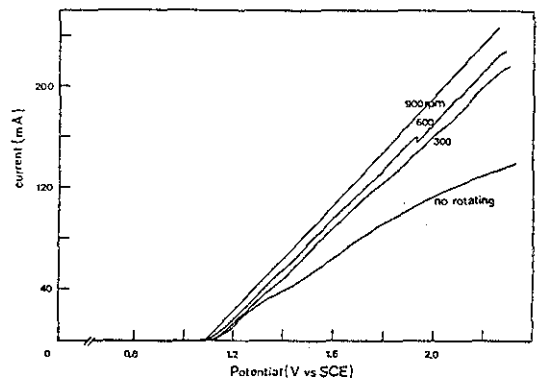


Fig. 11 The effect of disc rotating speeds for current-potential curve with soluble anode

로 이동하였으며 즉 석출속도가 증가함을 의미하는 것인데 앞의 실험들에서 원판의 회전속도가 증가함에 따라 석출속도가 증가하는 것과 잘 일치하고 있다. 회전속도에 따라서 분극곡선의 Tafel영역이 변하는 것을 보면 이 반응이 표면화학반응과 물질전달이 동시에 율속하는 혼합속반응임을 알 수 있다.

4-2-2 첨가제의 영향

Fig. 12은 광택제의 농도변화에 따른 음극전류-전압곡선과의 관계를 나타내었는데 일정한 전압에서 광택제를 첨가하지 않은 경우가 광택제를 증가시키는 것보다 더 높은 전류값을 가짐을 알 수 있는데 이는 광택제를 첨가하지 않으면 도금표면이 평활하지 않고 거칠게 되므로 석출물들이 굴곡이 심하여 전류가 많이 통과하기 때문인 것으로 생각되며 광택제의 양을 증가시킴에 따라 평활한 도금층이 형성되어 전류가 작게 통과하므로 곡선이 우측으로 이동하는 결과를 나타내고 있다고 사려된다.

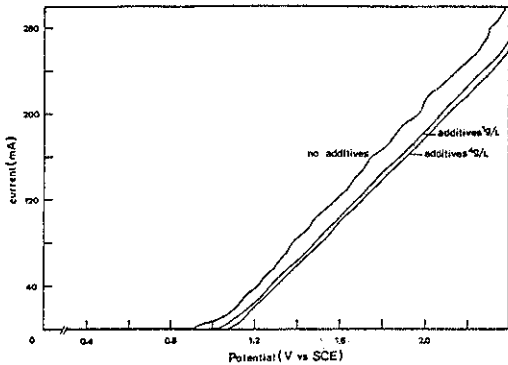


Fig. 12 The effect of brighteners for current-potential curve with soluble anode.

4-3 합금도금의 X선분석과 경도

아연과 니켈의 합금상태도를 살펴보면 여러상으로 존재하나 전기화학적으로 형성된 아연-니켈합금은 β상은 잘 형성되지 않는다고 알려져 있다. 본 실험에서의 도금층의 합금상태를 살펴보기 위해 X

선 분석결과를 Fig. 13에 나타내었다. X선측정시 Target은 구리를 사용했으며 Scanning speed는 4°/min로 행하였다. X선분석결과를 살펴보면 본 실험에서 합금조성인 Zn(80-85%)—Ni(15-20%)의 경우 도금층이 γ상을 형성하는 것을 확인했다. 이는 D.E. Hall<sup>2)</sup>의 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다. 또한 고전류밀도시 형성되는 δ와 η상의 합금층은 X선 회절분석으로는 쉽게 구별할 수 없다고 알려져 있다.

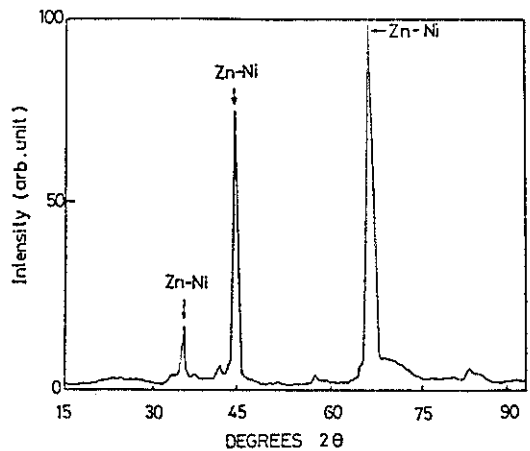


Fig. 13. X-ray diffraction pattern of the Zn-Ni alloy deposition.

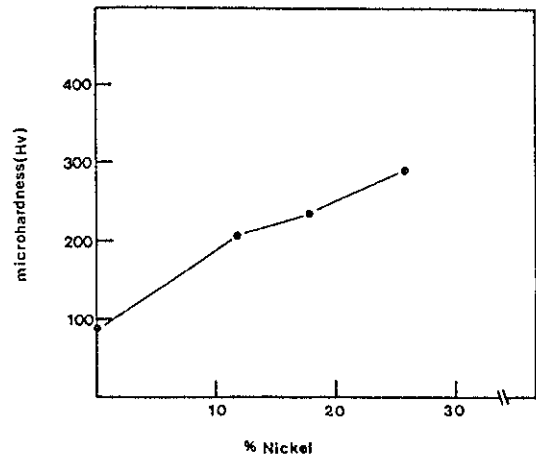


Fig. 14 Variation of microhardness with percentage of nickel



또 Fig. 14은 니켈함량에 따른 아연-니켈합금도금층의 경도변화를 나타낸 그래프이다. 니켈의 함량이 적어질수록 경도는 감소하고 니켈이 많아질수록 경도가 증가되는 경향을 나타내며 순수한 아연도금층에 비해서 니켈이 첨가됨으로써 입자가 미세해져서 경도값이 커지는 것으로 생각된다. 니켈의 함량에 따른 경도 값의 변화는 S. R. Rajagopalan<sup>3)</sup>, B.A. Sheno, et al<sup>7)</sup>가 이미 보고한 바 있다.

## 5. 결 론

1) 철 표면에서 아연-니켈합금도금시의 결보기속도상수값은 이론적인 물질전달계수보다 작은 값을 가지며 음극전류-전압곡선에서 원판의 회전속도에 따라 곡선의 Tafel영역이 영향을 받는 것으로 볼 때 전 반응속도는 혼합속과정이라 사려된다.

2) 아연석출의 결보기속도상수( $k_{zinc}$ )는 전압의 증가에 따라 전물질전달속도상수( $k_T$ )에 접근한다. 또한 원판회전속도의 증가에 따라 아연의 석출속도도 증가하여 물질전달속도에 상당히 지배된다. 그러나 니켈석출의 결보기속도상수( $k_{nickel}$ )은 거의 영향이 없다.

3) 도금층을 형성하는 아연과 니켈의 활성화에너지는 각각 4.4Kcal/mol, 6.3Kcal/mol로써 아연의 석출반응은 니켈보다 물질전달에 크게 지배된다.

4) 음극전류-전압곡선에서 일정한 전압일 때 음극회전속도가 증가할수록 광택제 양을 감소할수록 높은 전해전류값을 갖는다.

5) 아연단일금속의 도금보다 니켈을 동시전착시킴으로써 석출물은 더욱 미세해져 경도값이 증가되었다.

## 참 고 문 헌

- R.G. Baker, C.A. Holder: *Plat. and Surf. fin.*, May (1985) 54
- D.E. Hall: *Plat. and Surf. fin.*, Nov. (1983) 59
- S.R. Rajagopalan: *Metal Finishing* 70. Dec. (1972) 52
- Richard Sard: *Metal Finishing* Feb. (1987) 30
- Grace. F. Hsu: *Plat. and Surf. fin.*, Apr. (1984) 52
- Plat. and Surf. fin.*, (1982) 34
- B.A. Sheno et al: *Metal Finishing*, May. (1983) 85
- J.W. Dini, H.R. Johnson: *Metal Finishing* 78. Aug. (1980) 45
- J.W. Dini, H.R. Johnson: *Metal Finishing* 77. Aug. (1979) 31
- J.W. Dini, H.R. Johnson: *Metal Finishing* 77. Sept. (1979) 53
- A. Weymeersch, R. Winard, L. Renard: *Plat. and Surf. fin.*, 68 (1981) 118
- V.G. Levich: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 65-69.
- Duncan. J. Shaw: *Introduction to colloid and surface chemistry* Butterworths. London, (1970) 189
- Pickett: "Electrochemical Reactor Design" Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam, (1979) 99
- E.C. Lee, F. Lawson: *Trans. Inst. Min. Metall.*, 84 (1975) 87
- S.Y. Park: M.S. Thesis Korea Univ. Seoul, Korea (1987)
- Jean Horkans: *J. Electrochem. Soc.*, 128, Jan. (1981) 45
- Abner Brenner: "Electrodeposition of alloys vol.1." Academic Press, N.Y. London, (1963) 75
- H. Dahms and I.M. Croll: *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 771
- H. Uhlig, R. Winston Revie: "Corrosion and

## 분극곡선에 의한 황산염 용액에서의 코발트 석출기구

백민선\* · 김기호\* · 강탁\* · 손헌준\*\*

\* 서울대학교 공과대학 금속공학과

\*\* 서울대학교 공과대학 자원공학과

### Mechanism of Cobalt Deposition using Polarization Measurements in Sulfate Solution

M. S. Paik\* · K. H. Kim\* · T. Kang\* · H. J. Sohn\*\*

\* Dep't of Metallurgical Eng., Seoul National Univ.

\*\* Dep't of Mineral and Petroleum Eng., Seoul National Univ.

Seoul, 151-742, Korea

Mechanism of cobalt deposition was investigated using the potentiodynamic and potentiostatic methods in sulfate solution of pH 4 and pH 6.4. In all experimental conditions, polarization curves showed two regions with different Tafel slopes and the reaction order of cobalt ion was varied with the pH. It is believed that the deposition mechanism depends not only on the potential but also on the pH.

#### 1. 서 론

코발트 금속은 그 자기적 성질로 인해 자기기록 매체나 영구 자석 등에 널리 이용되고 있는데 현재 쓰이고 있는 기록 매체는 그 기록 방식이 면내기록 방식이지만 원리적으로 보면 수직기록 방식이 고품질 기록에 유리하다.<sup>1)</sup> 수직자기 기록 매체의 제작 방법으로는 스퍼터링법, 진공증착법, 무전해도금법 및 전기도금법이 있는데 이들 제작 방법의 원리는 코발트가 석출될 때 자화용이축인 c-축 수직배향성을 높이는 것으로써 자성의 결정이방성을 이용하는 것으로 알루미늄 판을 양극산화시킬 때 그 산화 피막에 생긴 기공 안에 철이나 코발트를 도금 하면

석출되는 금속 입자의 형태 이방성에 의해 수직자기이방성을 갖는 박막이 얻어진다.

전기도금법에의 코발트와 그 합금을 석출시킬 때 코발트의 c-축을 기판면에 평행하게 배열시켜 면내기록용 기록매체를 만드는 것은 1969년 대에 활발히 연구되었으며<sup>2, 3)</sup> 수직기록 방식이 제안된 후 순수한 코발트를 도금하여 수직기록 매체로 이용하고자 하는 연구가 행해지고 있다. Iwasaki등<sup>4)</sup>은 순수한 코발트의 수직자기 이방성 에너지가 정자 에너지(magnetostatic)  $2\pi M$  보다 적기 때문에 면내기록 방식만이 가능하다고 하였다. 그러나 Tu Chen 등<sup>5, 6)</sup>은 전류밀도와 용액의 온도, 조성을 조절하면, 비자성 물질인  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 에 의해 분리된 침상 결정