

회전원판 전극에서 비활성 현탁분체의 복합도금

박세용, 김래현, 김진성*, 최창균*.

서울산업대학 화공과, *서울대학교 화공과.

Composite coating of Suspended Inert Particles
in the Rotating Disk Electrode.

S.Y.Park, L.H.Kim, J.S.Kim*, C.K.Choi*.

Dept. of Chem. Eng., Seoul National Polytechnic University, Seoul.

*Dept. of Chem. Eng., Seoul National University, Seoul.

Abstract

The composite coating of suspended inert particles α - Al_2O_3 and copper from acid sulphate bath was investigated at the Rotating Disk Electrode. Effects of rotation speeds of electrode, physical properties of electrolyte, the size and concentration of suspended particles on the codeposition ratio of Al_2O_3 and the enhancement of mass transfer of copper ions were examined. Particularly, new experimental method for the measurement of the codeposition ratio was suggested and also the characteristics of the composite coating layer were measured by Rutherford Backscattering Spectrometry.

Mass transfer rates of suspended particles system were increased up to 40% more than those of without suspended particles system. Optimum conditions of current density, hydrodynamics of RDE, and particles concentration showing maximum codeposition ratio were appeared in our experimental ranges. It was shown that the suspended inert particles were codeposited mainly near the surface of the composite coating layer.

1. 서 론

전해질 용액중의 비활성분체와 금속이온의 공석 즉 복합도금은 소지금속의 표면에 물리적, 화학적으로 새로운 기능을 부여하여 내식성, 내마모성, 윤활성 등의 특성을 갖게하여 산업적인 응용에 상당한 관심을 끌고 있다. 내마모성 복합도금의 경우 실리콘 카바이드, 알루미늄, 텅스텐 카바이드 등과 같은 세라믹입자가 사용되며 윤활성을 부여하기 위해서는 폴리브덴 디설파이드, PTFE 등이며 강도를 증가시키기 위해 다이아몬드 등이 사용되고 있다.¹⁾ 그러나 복합도금에 미치는 인자가 너무 많아서 그 기구 (mechanism)는 아직도 확실히 밝혀지고 있지 않은 실정이다.

전해질 용액중의 금속이온들과 비활성 현탁분체의 복합도금에 관한 연구는 1962년 Withers²⁾ 의해 최초로 그 가능성이 제시된 이래 1966년 Metzger³⁾는 로타리 엔진의 벽면에 Ni-SiC 복합도금을 하여 산업적으로 이용하기 시작하였다. 복합도금기구에 대한 연구는 1972년 Guglielmi⁴⁾가

Langmuir의 등은 흡착에 근거하여, 물리적 특성에 의한 약한 흡착을 거쳐 전기장의 영향으로 강한 흡착을 하여, 성장하는 금속층에 매립되는 비활성분체의 2단계 흡착기구를 제시하였다. 이 모델의 유용성은 SiC, TiO_2 , γ - Al_2O_3 등의 분말입자에 대하여 많은 연구자들에 의하여 입증되고 정량적인 개념의 모델이기는 하지만 복합도금에 중요하게 영향을 미칠 수 있는 많은 변수들이 고려되지 않았다. 1987년 Celis⁵⁾ 등은 비활성분체의 복합도금에 관한 모델을 제안하였는데, 이 모델은 분체표면에 충분한 양의 금속이온들이 분체에 전착되어 환원되어지는 가능성을 제시한 것으로 몇가지 실험적인 인자들의 결정을 제외하고는 전해질 용액의 특성과 분체들이 복합도금에 미치는 영향에 의한 기구를 표현할 수 있는 것이다.

1990년 Graydon⁶⁾ 등은 적인 (red phosphorus) 분체와 구리의 복합도금에 관한 연구에서 현탁분체의 농도와 전류밀도, 온도, 첨가제 (aditives), 그리고 분체의 크기가 복합도금에 미치는 영향을 고찰하여, 복합도금은 전류밀도, 온도, 그리고

용액의 첨가제에 무관하며, 분체의 크기가 15 μm까지는 선형적으로 증가되었으며, 이 계에서의 분체의 거동은 Guglielmi에 의해 제안된 2단계 흡착기구에 의해 정확하게 모델화 되었음을 보고하였다.

한편, 전해질용액중의 분체에 의한 경계층교란효과 등으로 나타나는 물질전달 증대효과에 관한 연구로 1977년 Roha⁷⁾ 등은 회전원판전극(Rotating Disk Electrode)계에서 유리구를 현탁시켜 분체의 크기가 물질전달에 미치는 영향을 고찰하여 입자의 직경이 확산층의 두께와 같을 때 물질전달 속도가 최대로 나타났음을 보고하였다. 1989년 김래현⁸⁾ 등은 RCE(Rotating Cylinder Electrode)를 이용하여 K₃Fe(CN)₆의 환원반응에 비활성 현탁분체에 의한 물질전달속도를 증가시키는 여러가지요인에 대하여 고찰하였다. 1990년 Sonneveld⁹⁾ 등도 K₃Fe(CN)₆의 환원반응에 RDE를 이용하여 SiC를 현탁시켜 RDE의 회전속도와 현탁분체의 농도에 따른 물질전달속도를 연구한 바 있다.

본 연구에서는 회전원판 전극계에서 황산구리 전해질 용액에 α-Al₂O₃를 현탁시켜 현탁분체에 의한 구리이온의 물질전달속도에 미치는 영향을 살펴 보고, 이러한 물질전달 증진 효과와, 전극의 회전속도변화에 따른 유체역학적인 영향, 전해질용액의 물리적특성치, 현탁분체의 농도변화등이 비활성 현탁분체의 복합도금 양상과 분체의 복합도금비중에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2-1 복합도금 모델

Celis⁵⁾ 등이 제시한 모델을 중심으로 유체역학적인자등을 고려하면, 회전원판 전극계에서는 Fig. 1.에서 보여지는 바와 같이 다음의 5단계에 의해 비활성 현탁분체가 전해질 용액중의 금속이온과 복합

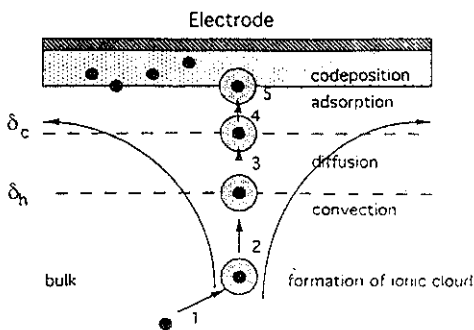


Fig 1. Schematic diagram of mass transfer mechanism of electrocodeposition

도금된다고 보여진다. 1단계에서는 전해질 용액중의 여러가지 이온이 현탁분체의 표면에 흡착하여 전자운(ionic cloud)이 형성되며 이것은 분체의 특성과 Bulk상에서의 유체의 물리적 성질등에 의하며, 2단계에서는 Bulk상에 현탁된 분체가 유체역학적인 힘(항력, 부력, 중력)에 의해 이동하여 음극의 유체역학적 경계층에 도달한다. 3단계에서는 분체가 Brownian 확산으로 농도 경계층으로 이동한다. 4단계에서는 비활성 현탁분체가 음극표면에 느슨한 흡착을 하게 되는데, 분체 주위의 전자운에 의한 정전기적 힘에 의한 것이다. 이것은 현탁분체와 음극 표면의 특성, PH, 온도, 농도등에 의한 유체계면에서의 물리적 성질과 전기이중층, 흐름 유체의 속도등에 의한 항력등이 상관되어 매우 복잡한 양상을 나타낸다. 5단계에서는 음극표면에서 강한 흡착을 하여, 분체의 주위에 전해질 용액중의 금속이온이 환원됨에 따라, 공석되어 복합도금이 되는 단계로 전극표면에서의 체류시간(residence time), 유체의 흐름속도에 의한 항력(drag force), 음극의 거침(morphology)효과, 금속이온의 전착속도등이 중요한 인자로 작용할 것으로 사료된다. 입자에 작용하는 여러가지 힘을 고려하면 다음의 관계식으로 표시할 수 있다.

$$m_p \frac{dV_z}{dt} = F_d + F_a - F_c - F_g \quad (1)$$

좌편은 입자의 관성력을 나타내며 m_p는 입자의 질량, V_z는 속도 그리고 부력을 감안한 중력 F_g는 다음식으로 표시된다.

$$F_g = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_p - \rho) g \quad (2)$$

여기서 ρ_p, ρ는 입자 및 전해질 용액의 밀도이다. 그리고 g는 중력 가속도, a는 입자의 반경이다. 유체 흐름에 의한 항력 F_d는 음극 근처에서는 Re << 1이 되어 Stokes law를 적용하여 다음식으로 표시할 수 있다.

$$F_d = 6 \pi \rho v a V_z \quad (3)$$

F_a는 London-Van der Waals 힘으로

$$F_a = \frac{A_{eff} a}{6Z^2} \quad (4)$$

이며 Z는 입자의 표면과 음극과의 떨어진 거리이며, A_{eff}는 Harmaker 상수이며 대부분의 물질에서는 10⁻¹⁹-10⁻²⁰Joule 이다.¹⁰⁾ 또한, 전기이중층을 나

타내는 전기반발력 F_r 은

$$F_r = 16 \epsilon \kappa a (kT/Zie_0)^2 \eta_1 \eta_2 \exp(-\kappa Z) \quad \text{---(5)}$$

로 표시된다. 여기서 ϵ 는 유전상수, κ 는 전기이중층 두께의 역수이다. k 는 Boltzmann상수, T 는 절대 온도, Z 는 구리이온의 가전자수, e_0 는 elementary charge이다. $\eta = \tanh(Zie_0\phi/4kT)$ 로 표시되는데 ϕ 는 전위이다.¹⁰⁾

비활성분체가 현탁되지 않은 전해질용액 계에서의 물질전달 기구는 현재 많은 연구에 의해 밝혀져 있으며 회전원판 전극계에서 Levich¹¹⁾는 이론적으로 다음과 같이 Sherwood 수로 얻었다.

$$Sh = 0.62 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{---(6)}$$

이때 한계전류 밀도는

$$I_L = 0.62 ZiFD^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2} \quad \text{---(7)}$$

농도 경계층의 두께는 다음 (8) 식으로 나타내었다.

$$\delta_c = 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad \text{---(8)}$$

속도경계층과의 관계는 다음식으로 쓸수 있다.

$$\delta_c / \delta_h = 0.5 (Sc)^{-1/3} \quad \text{---(9)}$$

무차원수인 Sherwood수, Reynolds수, 그리고 Schmidt수는 다음과 같이 정의된다.

여기서 I_L 은 한계전류밀도(limiting current

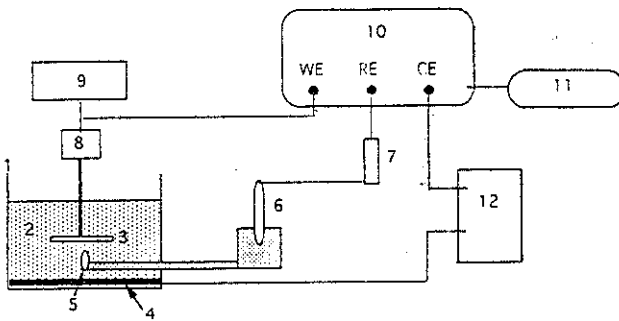
$$Sh = \frac{R_0 I_L}{ZiFCD} \quad Re = \frac{R_0 \omega}{\nu} \quad Sc = \frac{\nu}{D}$$

density), R_0 는 회전원판전극의 직경, F 는 Faraday상수이며, D 는 확산계수, C 는 전해질 용액의 농도, ω 는 회전원판전극의 각속도, ν 는 전해질 용액의 동점도이다.

3. 실험

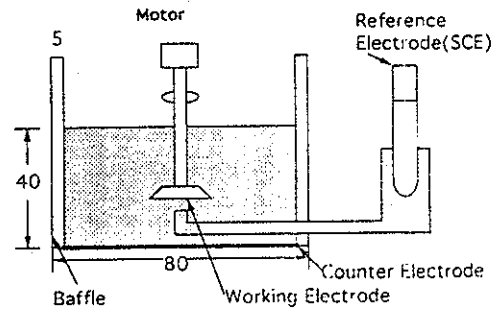
3-1 실험 장치

본 실험의 장치는 Fig. 2.와 같으며 크게 복합도금이되는 도금조와 일정한 전압을 공급하고 유지하는 Potentiostat, 전류를 측정하는 전류계등으로 구성하였으며, Potentiostat는 미국 EG & G사의

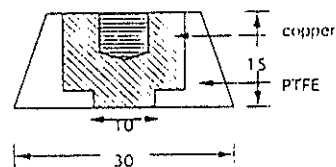


- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1. electrochemical cell | 2. electrolyte |
| 3. working electrode | 4. counter electrode |
| 5. Luggin capillary | 6. SCE |
| 7. noise filter | 8. motor |
| 9. power supply and controller | 10. potentiostat |
| 11. multimeter | 12. amperemeter |

Electrochemical Cell



Electrode



Unit : mm

Fig 2. Schematic diagram of experimental apparatus

Model 173, 전류계는 일본 Yokogawa Electric Works사의 YEW M4D 3678, 기록계는 일본 Yokogawa사의 Model 4156 을 사용하였다.

도금조는 높이 80mm, 직경 80mm의 원통으로 내부면에 4개의 방해판(80 mm^H x 5mm^W x 5mm^L)을 설치하고 외부면에 자석을 설치하여 항온조의 증류수를 순환시켜 일정온도를 유지하게 하였으며, DC 모터의 속도 조절기에 연결된 원판 전극이 Working Electrode로, Luggin 모세관으로 연결된 포화 카로멜 전극(미국 Fisher사의 Porous Plug Type의 Calomel Reference) 기준전극(Reference Electrode)으로 사용되었다. Counter Electrode는 0.5mm의 구리선을 사용하고 원판전극은 직경 30mm, 높이 15mm의 PTFE내에 직경 10mm의 구리전극으로 하였다.

3-2 실험 조건

전해질 용액은 0.1M CuSO₄ 5H₂O 용액과 1M의 H₂SO₄ 용액을 보조전해질 용액으로 사용하였으며 실험조건은 Table 1 과 같다.

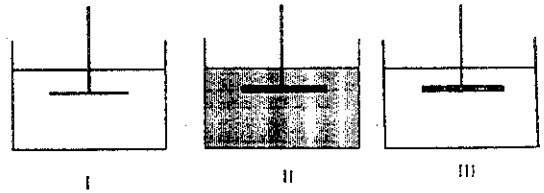
Table 1. Experimental conditions and relevant data for Cu- α -Al₂O₃ codeposition.

Hydrodynamics of RDE	500 < RPM < 1220 cf. at RPM = 1220 $\delta c = 12.4 \mu\text{m}$
Particle characteristic	α -Al ₂ O ₃ Size = 0.3 μm , 10 μm . Density = 3.4g/cm ³ CA203 = 20,50,100 g/l.
Electrolyte	0.1M CuSO ₄ + 1M H ₂ SO ₄ at 20°C D = 5.67 x 10 ⁻⁶ cm ² /s $\nu = 1.052 \text{ cst}$.

3-3 실험 방법

실험은 비활성 분체인 α -Al₂O₃와 황산구리 전해질 용액의 구리이온의 복합도금에 의한 전극의 활성면적 감소와 α -Al₂O₃의 경계층 교란효과에 의한 물질전달 속도의 증가를 정량적으로 고찰하기 위해 Fig. 3과 같은 계를 고안하여 원판전극의 회전속도에 의한 유체역학적인 영향과 α -Al₂O₃의 농도와 크기, Sc수를 변화시켜 점도등에 의한 복합도금 양상을 고찰하고자 하였다.

Fig. 3의 실험방법에서 계 I 은 비활성분체가 현탁되지 않은 전해질 용액중에서 Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu 로 전극면에 Cu이온이 환원 되어 전착되는 계이다. 계 II 는 전해질 용액중에 α -Al₂O₃를 현탁시켜 복합



- I . copper electrode + electrolyte
- II . codeposited electrode + suspendel electrolyte
- III . codeposited electrode + electrolyte

Fig 3. Schematic diagram of experimental methods of system 1,2 and 3

도금을 하는 계이다. 계 III 은 계 II 에서 복합도금된 전극을 비활성 분체가 현탁되지 않은 전해질 용액에서 전착시키는 계로 α -Al₂O₃와 Cu이온의 복합도금에 의한 전극의 활성면적의 변화를 계 I 의 전류밀도와 비교하여 α -Al₂O₃의 복합도금비를 정량적으로 고찰하고자 하는 계이다.

4. 결과 및 고찰

4-1 복합도금계에서 물질전달

한계전류기법을 사용하여, 실험에서 구한 Sh수 와 Re수를 log좌표에서 도시한 결과 Fig. 4와 같이 식(6)의 Levich식에 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다. 여기서 실험치로 부터 구한 Reynolds수의 승수는 0.502였다. 이러한 결과는 본연구의 실험범위가 경계층에서 층류이며, 본 연구에 사용된 회전원

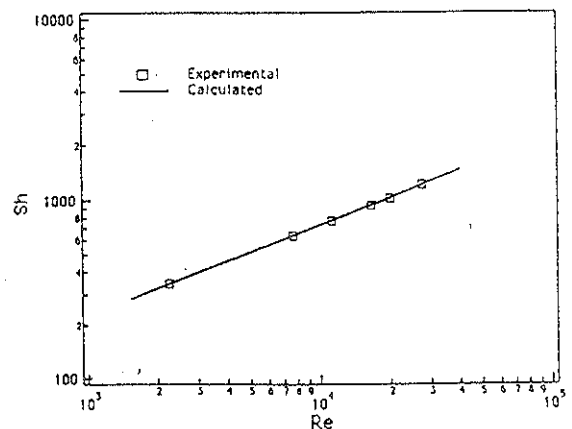


Fig. 4. Comparison of experimental Sherwood numbers with those calculated by levich's equation

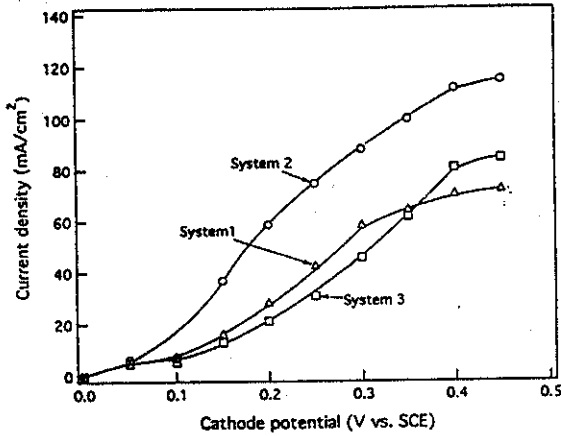


Fig 5. Current densities for system 1, 2 and 3 at different electric potentials, 1,220 RPM, and particle concentration 20g/liter, particle size 10 μm

판전극과 실험장치의 신뢰성이 있음을 확인 할수 있는 결과로 판단된다.

Fig. 5는 현탁분체에 의한 복합도금비를 정량적으로 고찰하고자, 0.1M 황산구리 전해질 용액에 10 μm 의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 20g/l 넣어 계 I, 계 II, 계 III의 Potential에 따른 전류밀도를 도식한 것이다. 전해질용액에 비활성 분체를 현탁시켜 복합도금을 하는 계 II가 분체가 없는 계 I에 비하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 현탁된 전해질용액이 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 현탁되지 않은 전해질 용액에 비해 전류밀도가 최대 40% 까지 증가한 것으로 나타났다.

원판전극의 회전속도가 1220 RPM의 경우 분체가 없는 계에서의 확산층의 두께 (δ)는 12.4 m이고 입자의 크기가 0.1 - 1.0 μm 의 경우 입자에 작용하는 관성력의 최소위치는 1.0 μm 정도의 크기에서 나타난다. 따라서 관성력이 최소가 되는 위치에서는 확산력이 지배하게 되므로 분체의 확산 경계층의 두께가 분체가 없는 계 I의 확산경계층 두께는 식 (8)에 의하여 계산된 값의 약 1/10 정도이므로 분체가 구리이온의 확산경계층 내부에서 수력학적 인 효과에 의하여 교란되어 구리이온의 전착속도는 증가하게 된다. 복합도금비에 영향을 미치는 여러가지 인자를 살펴보면 다음과 같다.

4-2 유체역학적인 영향

회전원판전극의 회전속도가 증가하면 Fig. 6에서 입자에 작용하는 최소 관성력의 위치가 음극표면 근처로 이동하게 된다. 따라서 수력학적 경계층과 확산경계층의 두께는 감소하게 되며, 물질전달속도는

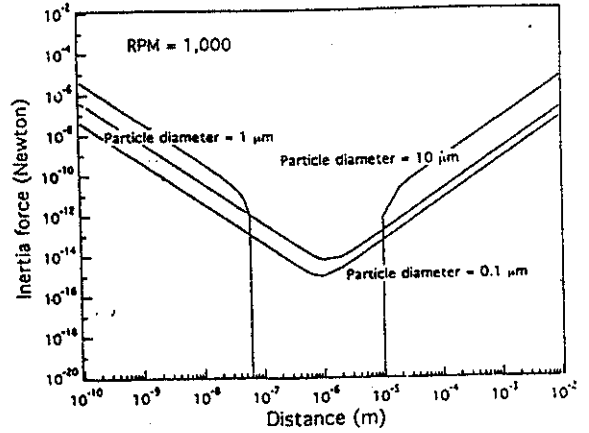


Fig 6. Inertia force of a particle from electrode surface with the parameter pf particle size at constant RPM

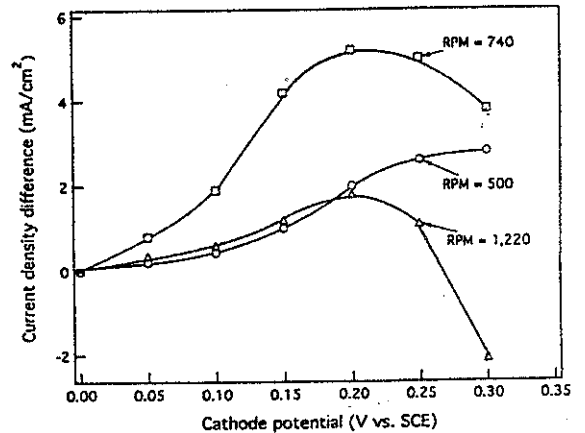


Fig 7. Hydrodynamic effect on the electrodeposition ratio in the Cu- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ system at the condition of particle size 1.0 μm and particle concentration 50g

확산이 율속단계인 경우 확산층의 두께에 반비례하므로 증가하게 된다. 그러나 회전속도가 한계 이상으로 증가하면 항력이 지배하게 되어 약하게 흡착되어 있는 분체들을 새롭게 들어오는 입자의 충돌에 의해 떨어지게 되어 복합도금비는 오히려 감소하게 된다. 한편, 회전속도가 너무 낮은 경우, 입자의 최소 관성력이 음의 값을 나타나게 되는데 이러한 경우는 입자가 전극 표면으로 이동하지 못하게 된다. 그러므로 전극표면으로 입자가 이동하기 위한 최소 회전속도 즉, 임계 회전속도가 존재하며 또한 최대

복합도금비를 나타내는 최적 회전속도가 나타나리라 예상된다.

입자의 크기가 α - Al_2O_3 를 50g/l 넣어 500, 740, 1220 RPM 에서 계 I 과 계 III 의 차로 나타나는 전류밀도차이에 의한 α - Al_2O_3 의 복합도금 비를 Fig. 7에 나타내었다. 740 RPM에서 최대복합도금비를 나타냈다.

4-3 분체의 크기 효과

현탁분체의 크기가 물질전달에 미치는 영향을 고찰하기 위해 Fig. 8은 0.3 μm 와 10 μm 의 α - Al_2O_3 를 각각 20g/l 넣어 원판전극의 회전속도가 500RPM 에서, 계 I 과 계 III 의 차이로 나타나는 전류밀도를 비교하여 α - Al_2O_3 의 복합도금비를 나타낸 것이다. 10 μm 의 α - Al_2O_3 이 0.3 μm 에 비하여 약 4배 정도 높은 복합도금비를 나타냈다. Chen¹²⁾등은 1.0 μm 의 α - Al_2O_3 가 0.3 μm 의 α - Al_2O_3 에 비하여 Cu와의 복합도금비가 높게 나타났음을 보고한 바 있다.

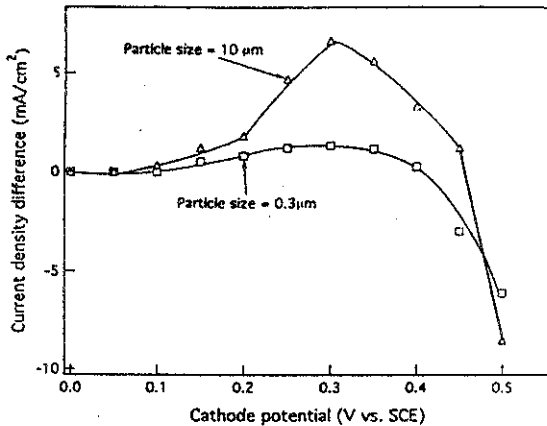


Fig. 8. Particle size effect on the electrocodeposition ratio in the Cu- α - Al_2O_3 system at the condition of particle concentration

4-4 분체의 농도효과

현탁분체의 농도에 따른 복합도금 양상을 고찰하기 위하여 Fig. 9는 10 μm 의 α - Al_2O_3 를 20, 50, 100g/l 넣고 1220 RPM에서 계 I 과 계 III 의 전류밀도 차이를 비교하여 α - Al_2O_3 의 농도에 따른 복합도금 비를 나타낸 것이다. 20g/l를 넣었을 경우 최대값을 나타내었다. 이것은 현탁분체의 농도가 0.25 - 2.0 wt% 까지는 육조의 기계적 교반에 의하여 현탁을 가능하게 하나, 2.0wt% (약 20g/l) 이상의 입자의 함유는 입자의 영김으로 균일하게 현

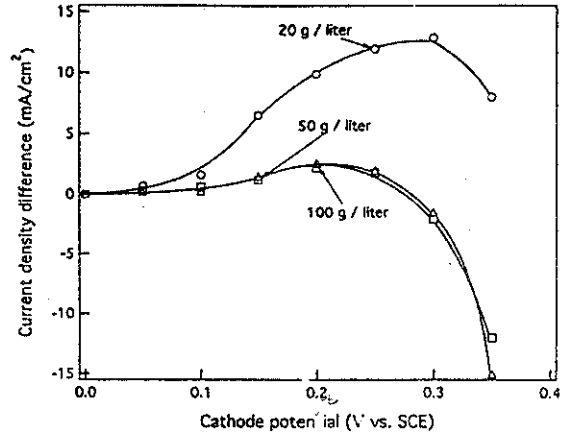


Fig. 9. Particle concentration effect on the electrocodeposition ratio in the Cu- α - Al_2O_3 system at 1,220 RPM, and particle size 10 μm

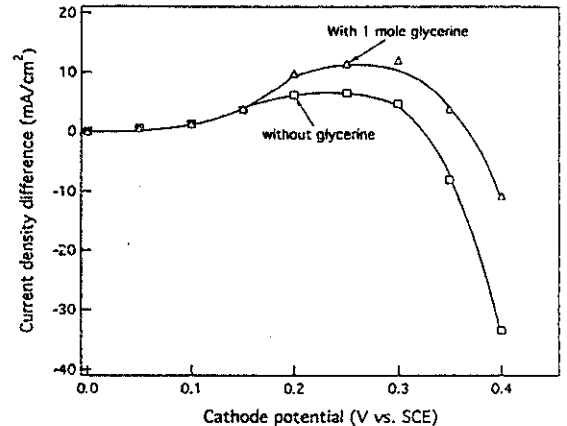


Fig. 10. Viscosity effect on the electrocodeposition ratio in the Cu- α - Al_2O_3 system at the condition of particle concentration 50g/liter and 740 RPM

탁되지 않고 도금조의 불안정성에 크게 영향을 미치기 때문이다.

4-5 점도 효과

전해질 용액의 점도변화에 의한 물질전달과 복합도금 양상을 고찰하기 위하여 전해질 용액에 1M의 Glycerine을 추가하여 Sc수를 증가시킨 용액과 Glycerine이 추가되지 않은 전해질 용액에 대한 α - Al_2O_3 의 복합도금비를 Fig. 10에 나타내었다.

50g/l의 α - Al_2O_3 를 넣어 740RPM에서 계 I과 계 III의 전류밀도차를 비교한 결과, 1M의 Glycerine이 추가된 전해질 용액에서 약 2배의 높은 복합도금비를 보였는데, 이것은 전해질 용액의 점도가 증가함에 따라 전류밀도는 감소하는 반면 항력이 증가되어 전극면에서의 α - Al_2O_3 의 체류시간(residence time)이 증가되어 α - Al_2O_3 의 복합도금 비가 증가된 것이다. Caprini¹³⁾ 등은 전해질 용액에 Glycerol을 추가한 경우, 전해질 용액의 점도가 증가함에 따라 전류밀도는 낮아진다는 보고를 한 바 있다.

4-6 전류밀도 효과

전류밀도에 의한 복합도금 양상을 고찰하기 위하여 20, 50g/l의 α - Al_2O_3 를 넣고 740, 1220 RPM에서의 α - Al_2O_3 의 복합도금 비를 Fig. 11에 나타내었다. 본 연구에서는 30mA/cm²의 전류밀도에서 최대 복합도금비 나타내었는데 Celis⁵⁾ 등은 수직의 음극을 사용하여 Cu- γ - Al_2O_3 계에서 약 20mA/cm²의 전류밀도에서 최대 복합도금 비를 보고한 바 있으며, Lee¹⁴⁾ 등도 20mA/cm²에서

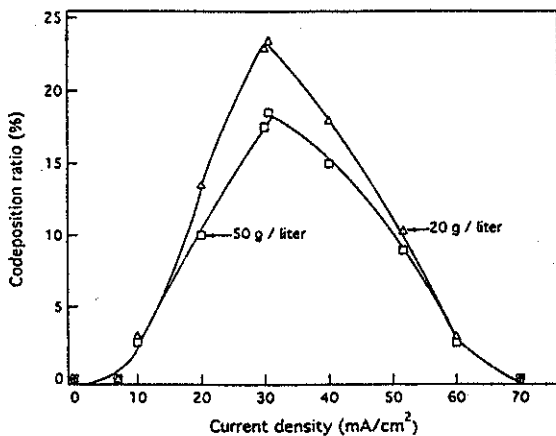


Fig 11. Current density effect on the electrocodeposition ratio in the system at the condition of particle size 10 μ m and 740 RPM

Alumina의 최대 전착을 보고하였다.

이것은 식 (10), (11)으로 부터 낮은 전류밀도에서는 구리이온의 전착속도가 느려서 표면에 위치한 입자 주위에 이온이 둘러 쌓여서 불을 시간이 충분하지 못하기 때문에 복합도금비는 낮아지게 되나 입자 주위에 이온이 끌고루 분포하기 때문에 조밀하고 균일한 표면상태를 유지하게 된다. 한편, 전류밀도를 계속 증가시키면 구리이온의 이동속도가 입자의 이

동속도 보다 상대적으로 빠르게 되어 복합도금비는 감소하여 거친표면을 나타내면서 입자의 결합력도 약하게 된다. 따라서 입자의 결합강도 및 조밀한 표면상태를 유지하는 복합도금비가 최대를 갖는 최적 전류밀도가 존재하게 된다.

4-7 복합도금비의 산출

현탁분체의 복합도금 비를 측정하는 기존의 방법들은 복합도금 후, 전착된 나머지의 분체량을 칭량하거나 전자현미경 사진(SEM)등을 분석하는 것으로 측정방법등에 의한 오차가 클 것으로 생각되고 있다. 본 연구에서는 새로운 실험방법을 고안하여 복합도금에 의한 전극의 활성면적 변화로 나타나는 전류밀도를 측정하여 α - Al_2O_3 의 복합도금 비를 산출하고자 하였다. 따라서 앞절의 실험방법에 의하여 계 I과 계 III의 전류밀도의 차이로 부터 α - Al_2O_3 의 복합도금에 의한 전극의 활성면적의 변화를 예측할 수 있으며 Suzuki¹⁵⁾ 등은 α - Al_2O_3 가 도금층에 균일하게 복합도금이 되는 경우 다음과 같이 제안하였다.

$$R_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Cu}} + V_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad (10)$$

여기서 $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 와 V_{Cu} 는 단위 부피당 전착된 α - Al_2O_3 와 Cu의 부피이다. 전류밀도의 함수로 α - Al_2O_3 의 복합도금 비를 표현하면

$$R_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{I_{\text{real}}(\text{Cu}) - I_{\text{ap}}(\text{Cu-Al}_2\text{O}_3)}{I_{\text{real}}(\text{Cu})} \quad (11)$$

여기서 $I_{\text{real}}(\text{Cu})$ 는 실제 음극전류밀도(Actual cathodic current density)이고 $I_{\text{ap}}(\text{Cu-Al}_2\text{O}_3)$ 는 겉보기 음극전류밀도(Apparent cathodic current density)이다. 따라서 새로운 실험 방법으로 부터 $I_{\text{real}}(\text{Cu})$ 는 계 I의 분체가 현탁되지 않은 전해질 용액에서의 전류밀도이고 $I_{\text{ap}}(\text{Cu-Al}_2\text{O}_3)$ 는 계 III에서 α - Al_2O_3 가 전극면에 복합도금 되어 전극의 활성면적의 변화로 나타나는 전류밀도이므로 식(11)을 이용하여 전해질 용액의 흐름속도에 의한 유체역학적인 영향과 현탁분체의 크기와 농도, 전류밀도와 전해질 용액의 점도에 따른 α - Al_2O_3 -Cu의 복합도금비를 산출하였다.

Fig. 12에서 복합도금비가 Suzuki¹⁵⁾ 등의 결과에 비하여 10배 정도 높게 나타났것은, 본 연구에서는 예길촌등¹⁶⁾의 보고와 RBS 이용한 복합도금 표면층의 분석결과 현탁분체가 복합도금층의 표면에 주로 편착되므로 전극표면에서의 복합도금비를 계산한 것이다. 반면, Suzuki등¹⁷⁾은 현탁분체의 복합도금

비를 금속이온과 현탁분체로 이루어진 전체 복합도금층에 대한 현탁분체의 비를 계산한 것으로 차이가 있는 것으로 판단된다.

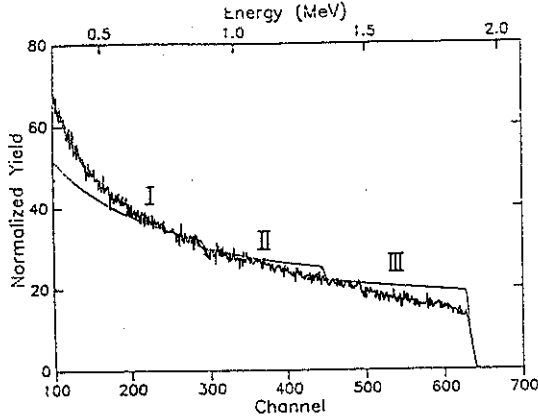


Fig 12. Analysis of electrocodeposition layer by Rutherford Backscattering spectrometry

4-8 RBS 를 이용한 복합도금층의 분석

회전원판전극에 소지금속을 Ag로 하여 복합도금 후 Cu와 α -Al₂O₃의 복합도금층을 RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)로 분석한 것으로 Fig. 13의 영역 I)에서는(0.3 - 0.9 MeV) 소지금속인 Ag층이 나타나고 II)영역에서는(0.9 - 1.4 MeV) 소량의 α -Al₂O₃가 포함된 Cu층이 나타나며, III) 영역에서는 (1.4 - 1.9 MeV) Cu를 포함한 α -Al₂O₃가 존재하는 것으로 나타나 α -Al₂O₃가 표면층에 주로 전착되어있는 비균질 분포를 확인 하였다. 이것은 Chen¹²⁾등과 예길촌¹⁶⁾의 연구 결과와 일치하는 것으로 Cu 이온이 현탁분체의 주위에 전착됨에 따라 현탁분체가 전착층의 표면 부위로 밀려 모이게 된 것으로 판단된다.

5. 결 론

1. 구리와 α -Al₂O₃의 복합도금계의 경우 본 연구에서 고안한 방법들은 현탁분체가 전극의 표면에 복합도금되는 비율을 밝히는 데 매우 효과적이었으며, 복합도금층을 RBS분석에 의하면 복합도금된 α -Al₂O₃는 도금층의 표면에 편착되는, 비균질 분포를 나타내는 것으로 판단된다.

2. 복합도금계에서도 금속이온은 비활성 현탁분체(α -Al₂O₃)의 경계층 교란효과에 의하여 물질전달

속도를 최대 40% 이상 증가시키는 것으로 나타났으며, 복합도금양상에도 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3. α -Al₂O₃의 복합도금의 경우 최적 전류밀도와 유동상태 그리고 비활성분체의 최적농도가 존재하는 것으로 나타났으며, 30mA/cm²의 전류밀도에서 최대 복합도금비를 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원(91-1001-026-2)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사 용 부 호

- a : Particle radius (m)
- A_{eff}: Hamaker constant (Joule)
- C : Concentration of electrolyte(g mole/liter)
- D : Diffusivity (m²/sec)
- e₀ : Elementary charge (C)
- F : Faraday's constant (C/equiv)
- F_a : London-Van der Waals force(Newton)
- F_d : Drag force (Newton)
- F_g : Net gravity and buoyance force (Newton)
- F_r : Double layer repulsion force (Newton)
- g : Gravity acceleration velocity (Newton)
- I : Current density (mA/cm²)
- I_{ap}(Cu-Al₂O₃): Apparent cathodic current density (mA/cm²)
- I_{real}(Cu) : Actual cathodic current density (mA/cm²)
- k : Boltzmann's constant (Joule/°K)
- m_p : Mass of a particle (kg)
- R₀ : Radius of RDE (m)
- RA_{l2O3} : Codeposition ratio of α -Al₂O₃(%)
- t : Time (sec)
- T : Absolute temperature (°K)
- V_{Al2O3} : Volume of α -Al₂O₃ codeposited (m³)
- V_{Cu} : Volume of Cu codeposited (m³)
- V_z : Component of fluid velocity in a Z-direction (m/s)
- Z : Distance from electrode (m)
- Z_i : Ionic valence (-)
- δ : Boundary layer thickness (m)
- δ_c : Diffusion boundary layer thickness (m)
- δ_h : Hydrodynamic boundary layer thickness (m)

- ϵ : Dielectric constant (-)
 κ : Debye's reciprocal double-layer thickness (m^{-1})
 ρ : Fluid density (kg/m^3)
 ρ_p : Particle density (kg/m^3)
 ν : Fluid kinematic viscosity (m^2/sec)
 ω : Angular velocity (sec^{-1})
 ψ : Electrical potential (volt)

참 고 문 헌

1. R. Narayan, Review on Coating and Corrosion, 2, (1981) 113
2. J.C. Withers, Prod. Finishing, 26, (1962) 62
3. W. Metzger, et al. Galvanotechnik, 61, No.1, (1970) 998
4. N. Guglielmi, J. Electrochem. Soc., 119, No.8, (1972) 1009
5. J.P. Celis, J.R. Roos, and C. Buelens, J. Electrochem. Soc., 134, No.6, (1987) 1402
6. J.W. Graydon and D.W. Kirk, J. Electrochem. Soc., 137, No.7, (1990) 2061
7. D.J. Roha, M.S. Thesis, University of California, Berkely, CA, LBL-12737, (1981)
8. L.H. Kim, R.H. Muller, and C.W. Tobias, Lawrence Berkely Laboratory LBL-27473 (1989)
9. P.J. Sonneveld, W. Visscher and E. Barenprech, J of Appl. Electrochem. 20, (1990) 563
10. C.A. Miller, D. Neogi, Interfacial Phenomena, Marcel Dekker Ins., New York Basel (1985) 96
11. V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall (1962)
12. E.S. Chen, J.R. Lakshminarayanan, and F.K. Sautter, Met. Trans., 2, (1971) 937
13. A. Caprini, M.M de Ficquelmant-Loizos and M. Nack-acke Physico Chemical Hydrodynamics, 6, (1985) 567
14. C.C. Lee, and C.C. Wan, J. Electrochem. soc., 135, No.8, (1988) 1930
15. Y. Suzuki, and Osamu Asai, J. Electrochem. Soc., 134, No.8, (1987) 1905
16. 예길촌, 강식성, 안덕수, 금속표면처리, 20, No. 3, (1987) 118
17. Y. Suzuki, M. Wajima and O. Asai, J. Electrochem. Soc., 133, No.2, (1986) 259