

한국부식학회지  
 J. Corros. Sci. Soc. of Korea  
 Vol. 17, No. 4, Dec, 1988

〈研究論文〉

## 「亞鉛-鐵-니켈 三元合金電析에 관한 研究」

李在夏·金泳根

全北大學校 工科大學 金屬工學科

### A Study on the Electrodeposition of Zinc-Iron-Nickel Ternary Alloy from Acidic Sulfate Solution

J. H. Lee · Y. G. Kim

*Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering,  
 Chonbuk National University 560-756*

To figure out the behavior of zinc-iron-nickel alloy electrodeposition, this study is made through the experiments such as galvanostatic electrolysis, potentiostatic electrolysis, measurement of pH in the vicinity of the cathode, and the observation of structure by SEM.

The results are as follows:

- 1) In case of zinc-iron-nickel alloy electrodeposition, zinc show the best preference in anomalous codeposition among those elements.
- 2) The polarization curves show that zinc gets depolarized, while nickel and iron become polarized. Polarization width of nickel is wider than that of iron.
- 3) The possibility of forming the film of zinc hydroxide is formed by measuring the pH value of the surface of cathode.
- 4) It is found that the crystal grains of the film made in alloy bath are finer than those in single bath and the difference between anomalous codeposition and normal codeposition are confirmed with the help of X-ray image.

## 1. 서 론

수용액에서의 금속전석은 전기도금과 같은 금속 표면처리나 금속의 전해채취, 정제 등 금속제련의 기초가 되며, 그중에서도 합금전석이 최근 넓은 분야에 걸쳐 신기술로서 주목을 끌고 있는 것은 높은 내식성과 도장성은 물론 熱冶金學的 方法으로

는 만들기 어려운 금속간화합물이나 非晶質合金 等도 합금도금이라는 濕式製造法으로는 만들 수 있기 때문이다!

특히 Zn-Fe 합금도금은 도장성에 있어서, Zn-Ni 합금도금은 내식성에 있어서 그 성능이 우수하기 때문에 각각의 특성을 살려 二層合金鍍金이 실용화되기에 이르렀다! 그런데 아연-철족금속 합금전석

은 전기화학적으로 뛰어서 전석하기 어려운 금속인 아연이 철족금속에 비하여 優先析出하는 현상이 나타난다. Brenner<sup>3)</sup>는 이것을 異常型共析(Anomalous Codeposition)이라고 부르고 이러한 型的 전석 거동을 나타내는 합금계로서 Zn-철족금속 이외에 철족금속-철족금속, Cd-철족금속, Ni-Sn 系等を 들고 있다. 그러나 이 이상형공석이 일어나는 원인에 관하여는 아직도 불분명하며 최근에 이르러서도 支持되고 있는것은 金屬水酸化物 生成說(吸着說, 皮膜說)<sup>4)</sup>과 金屬間化合物說(多核中間 錯化物 生成說)<sup>5)</sup>이 있다. 따라서 本 研究에서는 黃酸酸性溶液을 사용하여 Zn-Fe-Ni 三元合金의 금속전해석출거동에 관한 기초적 성질로서 각종 전해인자에 따른 전해공석거동조사, 주사전자현미경에 관한 조직관찰 분극곡선 및 음극부근의 pH측정을 통하여 그 전석기구를 이해하고자 한다.

이와같은 究明은 단지 합금석출뿐만 아니라 單一金屬析出에도 유익한 지식을 부여하며, 또한 高耐蝕塗裝性 表面處理鋼板이 절실히 요구되는 현실에서 전해에 의한 실용합금개발에도 기여할 것이다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 定電流 電解實驗

기본전해액조성 및 전해조건을 Table 1 및 2에 나타냈다. 電解電源은 D. C. Constant Current Power Supply (Metronix 製 Model592C)를 쓰고 電流計(Fulke 8050A)로 보정하였으며, 소정의

Table 1. Bath composition for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

Metal	Formula	Conc. (mol/l)	Metal (g/l)	Metal-% of Bath
Zn	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.5	32.69	36.34
Fe	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.5	27.92	31.03
Ni	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.5	29.35	32.63
		Sodium Acetate	0.2 mol/l	

Table 2. Plating conditions for Zn-Fe-Ni alloys.

Current Density	10 A/dm <sup>2</sup>
Temperature	40°C
pH	3
Amount of Charge	10 <sup>3</sup> C/dm <sup>2</sup>
Anode	Pt plate(1×2cm)
Cathode	Cu plate(1×2cm)
Quiescent Bath	

전기량을 알기 위하여 Coulometer (HOKUTO DE-NKO 製 HF201)를 사용하였다. 전해조는 500ml 용량의 유리製이며 음극실과 양극실이 Glass Filter로 격리된 것을 썼다. 또한 전해액온도를 40°C (±0.5°C)로 일정하게 유지하기 위해서 恒溫槽를 사용하였다. 電極으로서 양극은 白金板(1cm×2cm) 음극은 구리導線과 구리板을 납땀하고 電析面(1cm×2cm)만을 제외하고서 市販의 에폭시系樹脂로 絶緣被覆한 것을 썼다. 음극의 前處理는 에머리紙 1500番까지 연마→酸化알루미늄수에 의한 버프연마→酸洗→脱脂→酸洗 하였다. 얻어진 석출물은 1:1수로 용해하여 ICP-AES (Labtam Model710)로 Zn, Fe, Ni를 定量하고 電析物의 함유율 및 음극전류효율을 결정하였다. 또한 電析物의 형태를 관찰하고 약간의 定性分析을 하기 위하여 주사전자현미경(HITACHI X-650)과 여기에 부착된 WDX를 이용하였다.

### 2.2. 定電位 電解實驗

기본전해액으로부터 각 電位에서의 석출상을 보기 위하여 Potentiostat (HOKUTO DENKO HF301)를 써서 電位를 설정하고 Coulometer로 충전량을 읽었으며 Ammeter로 그때의 전류량을 차인 하면서 소정의 통전량이 되었을때 電解를 끝냈다. 기준전극으로는 銀-염화銀전극(Vs. Ag/AgCl)을 사용하였다.

### 2.3. 음극부근의 pH측정

전류밀도 변화에 따른 음극부근의 pH를 측정하기 위하여 유리관에 粉末狀 Sb(純度 99.99%)와 高

純度  $Sb_2O_3$ 를 혼합비 9:1로 잘 섞어서 만든 안티온 전극을 사용하였다.<sup>6)</sup> 이自作한 미소안티몬전극의 사용가능함을 확인하기 위하여 양극과 음극을 넣지 않은 상태에서 미리 기본전해액조성의 pH를 여러가지로 변화시키면서 안티몬 전극전위와 전해액 pH와의 관계를 구한 결과 좋은 직선관계가 얻어져 충분히 사용가능함을 확인하였다. 이 미소안티몬 전극과 Ag/AgCl기준전극의 Capillary를 10  $\mu m$ 까지 정확하게 움직일 수 있는 미동장치에 고정시켜 음극표면으로부터 所定의 위치에 설정하고 이 상태로 여러가지 전류밀도에서 定電流電解를 하여 그때의 음극부근의 pH를 측정하였다. 전해전원으로는 D.C. Constant Current Power Supply를 사용하고 電流計로 電流量을 보정하였으며 안티몬전극과 銀-염화銀전극의 電位差는 人力抵抗이 큰 Electrometer (CORNING Model5)를 통하여 X-Y Recorder (YOKOGAWA, 3036)에 기록하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 각종 전해인자의 변화에 따른 電解共析拳動

##### (1) 전류밀도의 영향

Fig. 1은 기본전해액조성 및 조건 가운데 다른 조건들은 그대로 고정시켜 놓고 전류밀도만을 0.01 A/dm<sup>2</sup> ~ 50 A/dm<sup>2</sup>로 변화시키면서 이것이 석출조성 및 음극전류효율에 미치는 영향에 대하여 조사한 것이다.

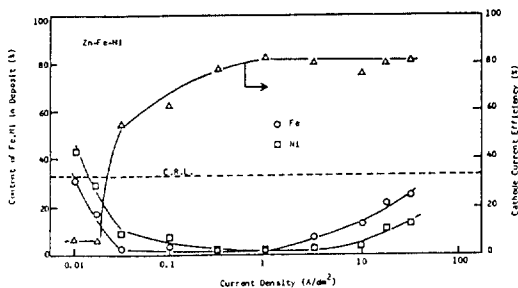


Fig. 1. Effect of current density on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

그림 가운데 点線은 電解液組成과 析出合金組成이 같은 경우를 나타내는 組成基準線<sup>3,7,8)</sup>(Composition Reference Line, 이하 CRL 이라함)으로 貴인 금속의 석출함유율이 이선의 上部에 위치하면 正常型共析이며, 卑인 금속이 위치하면 異常型共析이다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와같이 低電流密度領域, 즉 0.01~0.02 A/dm<sup>2</sup>에서는 正常型共析拳動을 하나 0.05 A/dm<sup>2</sup>에서 부터는 세금속중 전기화학적 으로 가장 卑인 Zn이 우선석출하는 異常型共析拳動을 하고있고 Fe와 Ni 두 금속만을 비교하면 1 A/dm<sup>2</sup>까지는 貴인 Ni가 우선석출하는 정상형 공석 형태이다. 그러나 5 A/dm<sup>2</sup> 이상, 즉 고전류밀도영역에서는 세 금속의 貴度가 완전히 역전된 전형적인 이상형공석거동을 하고 있다.

황산염용액으로부터 Zn-Fe-Ni3 원합금전석을 할 때 고체 음극상에 放電가능한 이온은 水素( $E_H = -0.18V$ , pH3에서), Ni( $E_{Ni} = -0.25V$ ), Fe( $E_{Fe} = -0.44V$ ), Zn( $E_{Zn} = -0.76V$ )이다. 이때 각 이온의 석출과전압을 무시한다면 H<sub>2</sub>, Ni, Fe, Zn의 순서로 放電할 것이다. 그러나 0.01~0.02 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 전류밀도가 너무 낮기 때문에 가장 석출하기 쉬운 수소의 발생속도도 낮고 따라서 각 이온의 석출속도도 억제되어 전류효율이 대단히 낮다. 여기에서 더욱 전류밀도를 높여주면 가장 卑인 Zn이 우선석출하는 이상형공석거동을 하는데 이는 수소의 발생속도가 커짐에 따라 음극부근의 pH가 증가하기 때문이라는 것을 예측할 수 있다. 그리고 1 A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서는 Ni보다 Fe의 석출량이 많아지는데 이는 Fe와 Ni이온의 析出特性에 원인이 있는것으로 Ni이온의 석출에는 이온농도, 다른 이온의 존재, 전극표면의 성질 등의 영향을 민감하게 받지만 Fe이온은 이들 인자에 그리 영향을 받지 않기 때문이라고 생각된다. 또한 25~50 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도영역에서는 합금조성과 전해액중의 금속이온농도비가 거의 같아지는데 이는 고전류밀도에서는 석출합금조성이 전해액중의 금속이온농도에 의해 좌우되는 확산지배로 되기 때문이다.

Fig. 2는 합금전석시 전류밀도 변화에 따른 석출 피막의 SEM조직 및 X-ray image이다. 이

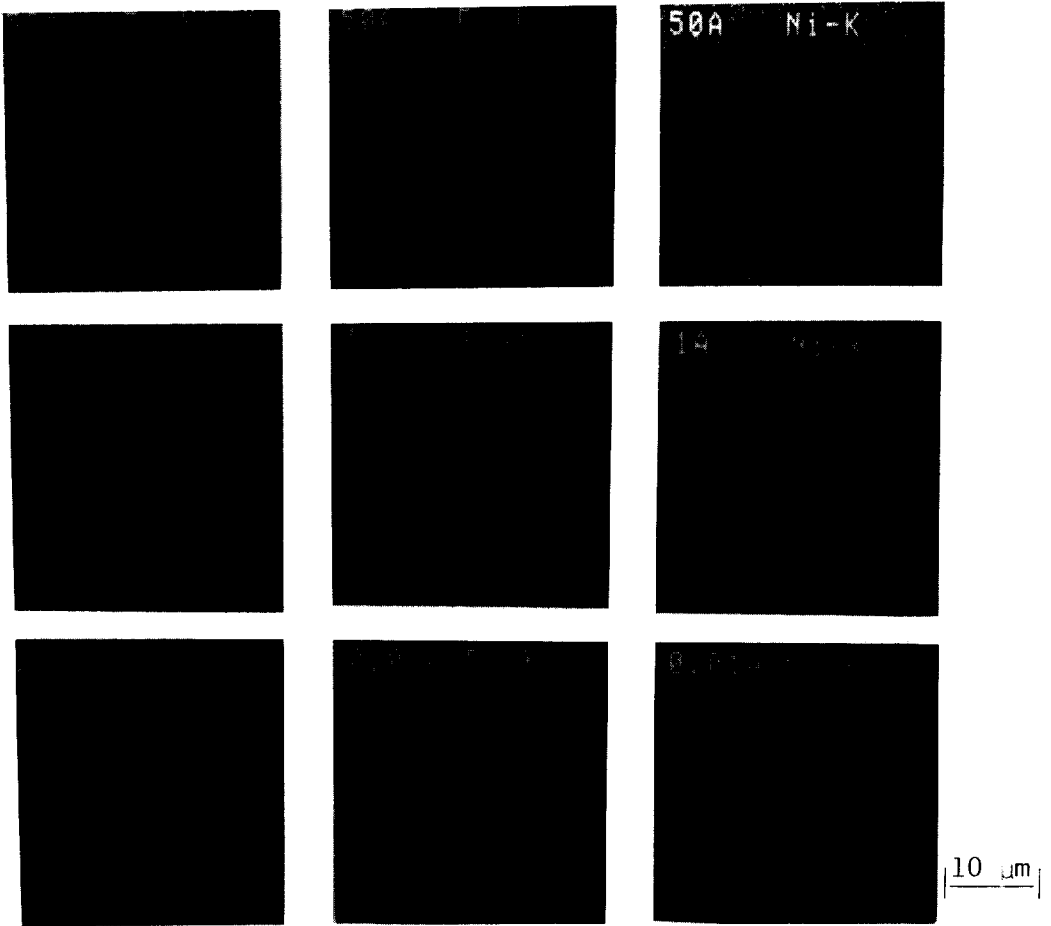
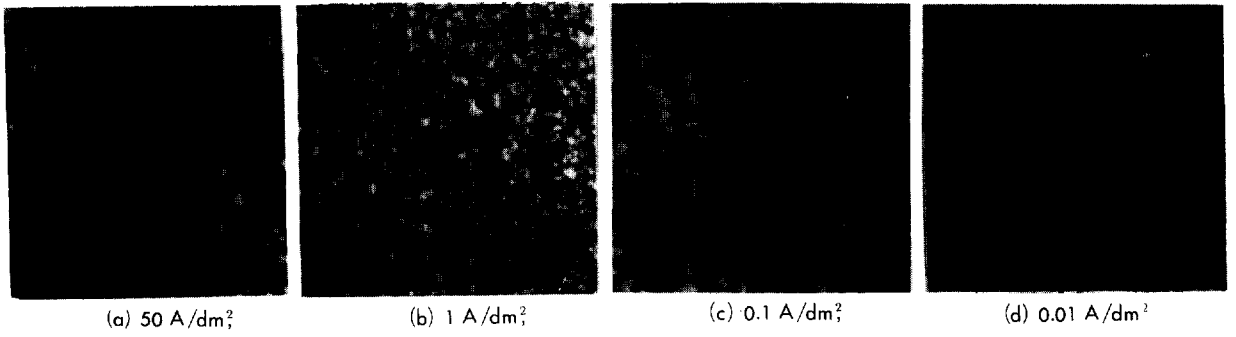


Fig. 2. SEM and characteristic X-ray images of surface of Zn-Fe-Ni alloy deposition on the variation of current density.

그림으로부터 알 수 있는 바와같이 전류밀도가 감소할수록 결정입자는 커지고 있다. 이는 전류밀도가 낮으면 전석해의 생성수는 적고 결정성장이 빠르나 전류밀도가 높으면 핵의 생성수는 많고 결정성장은 느리기 때문이다. 또한 순수한 아연에 비하여 Fe와 Ni가 첨가되므로써 결정립이 미세화하는데 이는 이들 세 금속이 서로 결정성장을 억제하기 때문이다. 따라서 일반적으로 단독금속의 전석 결정입자에 비하여 합금전석의 결정립이 아주 작다. 그러나 0.01A/dm<sup>2</sup>의 조건은 Fe 및 Ni가 석출물중에 각각 약 43.2%와 32% 함유되어 있으나 전류효율이 7% 정도로 낮으며, 전류밀도가 매우 낮기 때문에 결정입자를 볼 수 없다. 한편 X-ray image로부터도 알 수 있는 바와같이 0.01A/dm<sup>2</sup>의 저전류 밀도 영역, 즉 정상형공식에서는 전류효율이 낮고 Ni 함유량이 세 금속중 가장 많은것을 볼 수 있으나 1A/dm<sup>2</sup>에서는 Zn이 다량 석출하기 때문에 전류효율은 높으나 Ni 및 Fe의 석출량은 대단히 적다. 50A/dm<sup>2</sup>의 image는 전류효율도 높고 Fe 및 Ni의 함유량도 많은 것을 볼 수 있다.

(2) 合金이온 농도의 영향

기본 전해액 조성 및 조건으로부터 다른 조건들은

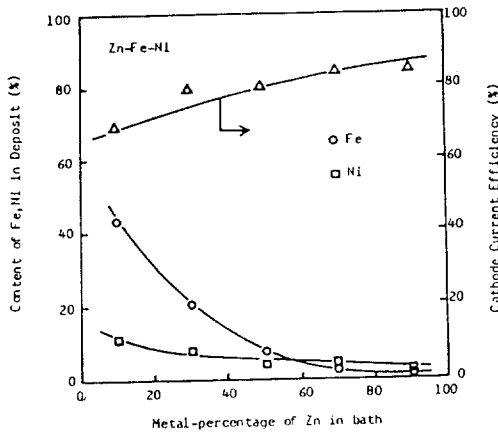


Fig. 3. Effect of metal-percentage of Zn in bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition. Metal-percentage of Fe in deposit =  $\frac{\text{Fe wt.}}{\text{total wt. (Zn + Fe + Ni)}} \times 100$ . Metal-% of Ni in deposit =  $\frac{\text{Ni wt.}}{\text{total wt. (Zn + Fe + Ni)}} \times 100$ .

그대로 고정해 놓고 전해액중의 전금속이온 농도만을 변화시켰을때 이것이 석출조성 및 음극전류효율에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 3~5에 나타냈다.

먼저 Fig. 3은 전해액중의 合金이온 농도를 1.5 mol/l로 일정하게 해놓고 Zn의 농도비율 10, 30, 50, 70, 90%로 변화시켰을 때의 전석합금조성 및 전류효율을 조사한 것이다. 전해액중에 Zn이온의 함유

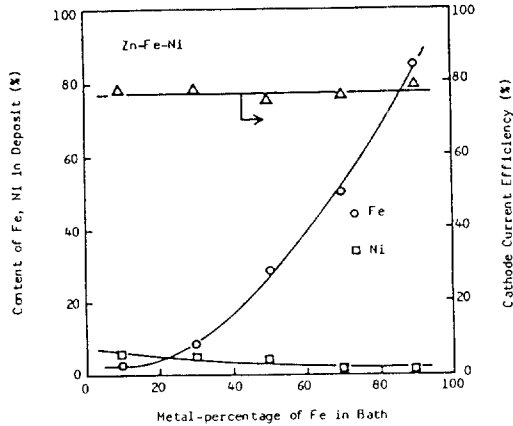


Fig. 4. Effect of metal-percentage of Fe in bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

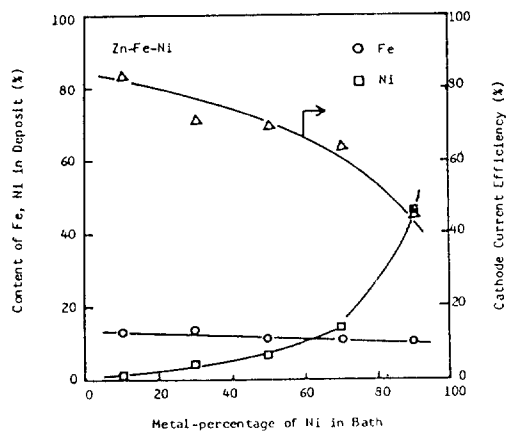


Fig. 5. Effect of metal-percentage of Ni in bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

율이 10%이고 Fe, Ni는 각각 45%씩 임에도 불구하고 석출합금중의 Zn 함유율(wt.)이 46%로 가장 많고 Fe가 44%, Ni10% 순으로 전형적인 이상형 공식기동을 하고 있다. 물론 전해액중의 Zn 농도비가 증가함에 따라 전석합금중의 함유율도 따라서 증가하고 있다. 한편 전류효율은 전석합금중의 Zn 함유율이 많아짐에 따라 증가하고 있다. 즉 Fe, Ni가 다량 석출하면 전류효율은 감소한다.

Fig. 4는 전해액중의 銻屬이온 농도를 일정하게 하고 Fe의 농도비를 변화시켰을 때의 합금조성 및 전류효율을 조사한 것이다. 전해액중의 Fe 농도비가 증가할수록 전석합금중의 함유율도 급격하게 증가하지만 전류효율은 변화가 없이 일정하다. 전류밀도 10A/dm<sup>2</sup>에서는 전석합금중의 Fe 함유율이 농도가 증가함에 따라 급격하게 증가함에도 불구하고 전류효율에 변화가 없다는 것은 Ni가 Fe보다 전류효율을 더 감소시키는 금속임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ni의 농도비 변화에 따른 석출조성 및 전류효율을 조사한 것이다. 전해액중 Ni 농도비가 증가함에 따라 전석합금중의 함유율도 증가하지만 그 幅이 Fig. 4의 Fe보다 작고 전류효율도 급격하게 감소하고 있다. 이와같이 전류효율이 급격하게 감소하는 원인으로서는 Ni가 다량 석출할때는 커다란 과전압을 필요로 하기 때문이라 생각된다.

### (3) 전해액 온도의 영향

Fig. 6은 기본전해조건 가운데 다른 조건들은 그대로 고정해 놓고 전해액 온도만을 변화시켰을 때 이것이 석출조성 및 전류효율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 온도가 상승함에 따라 전석합금중 Fe, Ni 함유율은 거의 변화가 없으나 전류효율은 약간 증가하고 있다. 그러나 보다 값싼 금속들인 Fe, Ni가 C.R.L의 하부에 위치하고 있어 이상형공식기동을 하고 있음을 알 수 있다.

### (4) pH의 영향

Fig. 7은 전해액의 pH가 석출조성 및 전류효율에 미치는 영향을 조사한 것이다. 전해액중의 pH를 상승시킴에 따라 석출합금중 Fe, Ni 함유율도 증가하지만 어느 pH 영역범위에 걸쳐서도 C.R.L의 하부에 위치하고 있어 이상형공식임을 알 수 있다. 또한 pH가 높아짐에 따라 전류효율도 증가하는데 이는 pH가 낮으면(強酸)수소의 발생속도가 커지기 때문이다. 수용액으로부터의 합금전석, 특히 황산염용액으로부터의 합금전석은 수소와 경쟁반응이기 때문에 전해액의 pH는 매우 중요하다. 그 예로 Fig. 8, 9의 pH2 및 pH1에서 전류밀도 변화에 따른 합금조성 및 전류효율을 보면 잘 알 수 있다. 앞에서 언급한 Fig. 1의 pH3에서는 正常型에서 異常型으로 移行하는 轉移電流密度가 0.02

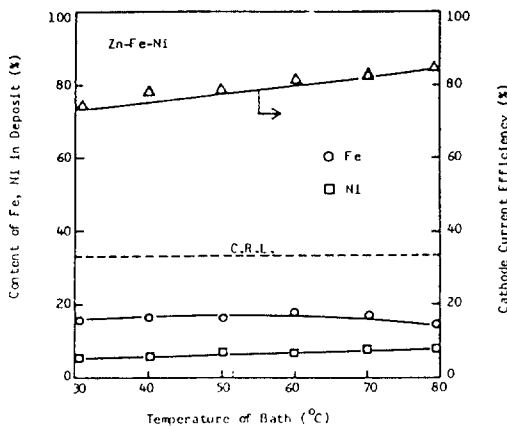


Fig. 6. Effect of temperature in bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

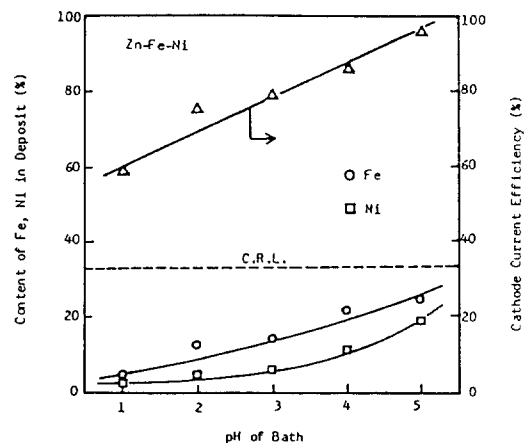


Fig. 7. Effect of pH in bath on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

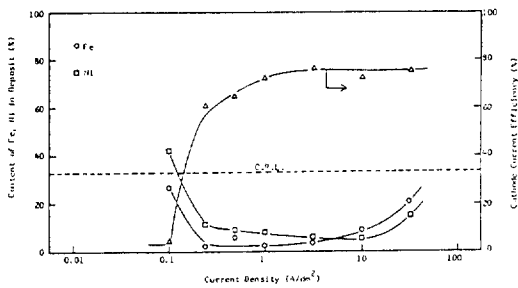


Fig. 8. Relation between the current density and the content of deposits obtained from pH 2 in Zn-Fe-Ni alloy bath.

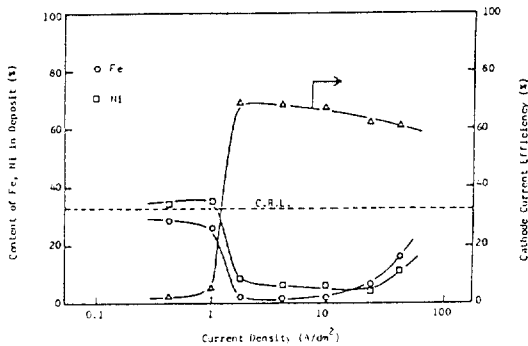


Fig. 9. Relation between the current density and the content of deposits obtained from pH 1 in Zn-Fe-Ni alloy bath.

A/dm<sup>2</sup> 이내 반하여 pH2에서는 0.1A/dm<sup>2</sup>, pH1에서는 1A/dm<sup>2</sup>이다. 이것은 음극계면 pH가 본 합금계의 전석기구에 직접 관련되어 있다는 것을 잘 반영하여 주고 있는 것이다. 또한 전이전류밀도는 저pH 전해액 일수록 높은 값을 나타낸다는 것과 pH완충능이 큰 전해액일수록 이상형공석을 잘 일으키기 때문에 고전류밀도를 필요로 한다는 것을 알 수 있다. 이와같이 전해액의 pH는 보통 전해특성에 영향을 주는 것은 물론, 완충특성에 의한 합금의 전석거동에 커다란 영향을 미칠 가능성이 크기 때문에 pH의 선정은 신중할 필요가 있다.

(5) 초산나트륨의 영향

Fig. 10은 전해액의 초산나트륨 농도를 변화시키면서 석출물의 Fe, Ni 함유율과 전류효율의 변

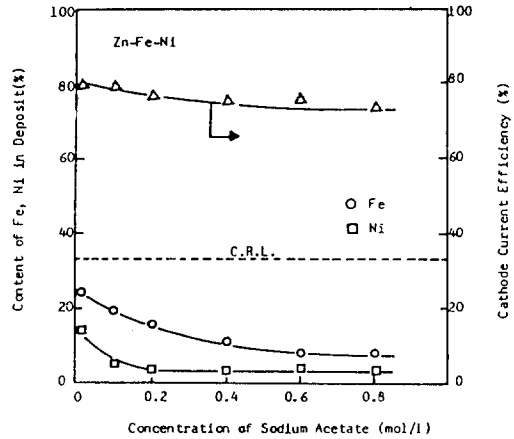


Fig. 10. Effect of sodium acetate in bath on the electrodeposited alloy composition and on cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

화상태를 조사한 것이다. 초산나트륨의 농도를 증가시키는 경우 전석합금중의 Fe, Ni 함유율이 약간씩 감소하였으며, 이들이 CRL의 하부에 위치하고 있어 역시 이상형공석을 나타낸다. 한편 전류효율도 약간 감소하고 있음을 볼 수 있다.

3.2. 분극곡선에 의한 합금전석과정의 검토

(1) 기본전해액 조성 및 조건에서의 분극곡선 측정

Fig. 11은 기본전해액을 써서 陰極電位를 변화시키면서 합금석출시 Zn, Fe, Ni의 부분분극곡선과 전체분극곡선을 조사한 것이다. -0.7~0.9V에서는 전기화학적 貴度에 따라 Ni, Fe 및 Zn순으로 전석속도가 크게 나타나 정상형석출을 하지만 -1.0V보다 卑인 電位에서는 Zn의 전석속도가 갑자기 커져 이상형공석거동을 한다. 그러나 Fig. 1에서와 마찬가지로 Fe와 Ni 두 금속만 비교하면 -1.1V보다 貴인 電位까지도 Ni가 우선석출하는 정상형석출을 하다가 -1.05V보다 卑인 電位에서는 Fe의 전석속도가 커져 이상형석출형태를 하고 있다. 또한 여기에는 나타내지 않았지만 합금전해액에서 얻은 각각의 부분분극곡선과 단독전해액에서 얻은 각각의 부분분극곡선을 비교한 결과, Zn은 합금화하므로서 復極되나 Fe는 합금화함에 따라 분

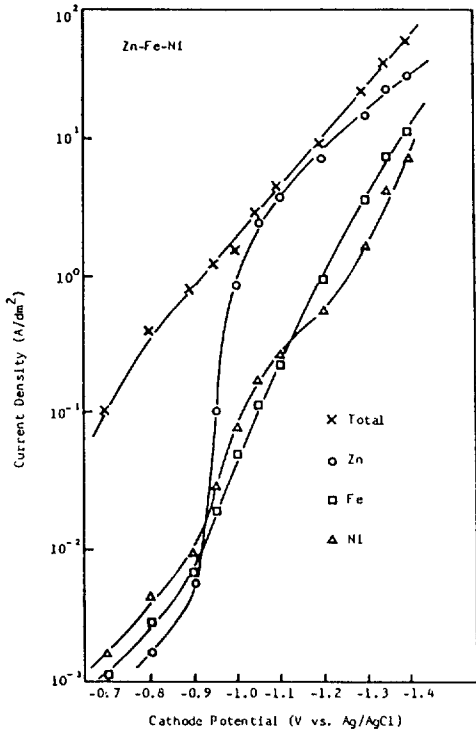


Fig. 11. Polarization curves in Zn-Fe-Ni alloy deposition.

極되고 Ni는 그 分極幅이 대단히 크을 알았다.

(2) 電位와 전석합금조성의 관계

Fig. 12는 각 電位에서 합금석출시의 전석합금 조성 및 전류효율을 나타낸 것이다.

전석합금중의 Fe와 Ni 함유율은 음극전위가 -0.9 V보다 貴인 전위에서는 Zn에 비하여 우선석출하여 있음을 알 수 있으나 전위가 다시 卑로되면 Fe와 Ni의 함유율은 급격하게 감소하여 점차 전해액중의 함유량에 접근하게 된다. 즉 전위가 -0.9V보다 貴인 영역에서는 정상형공석을 하나 그보다 卑인 영역에서는 이상형공석을 한다. 한편 전류효율은 -0.9 V보다 貴인 電位에서는 대단히 낮는데 이는 세 금속 속 모두 分極하기 때문이다.

3.3. 합금전석시 음극부근의 pH 변화

Fig. 1에서 나타난 바와같이 전류밀도가 0.01~

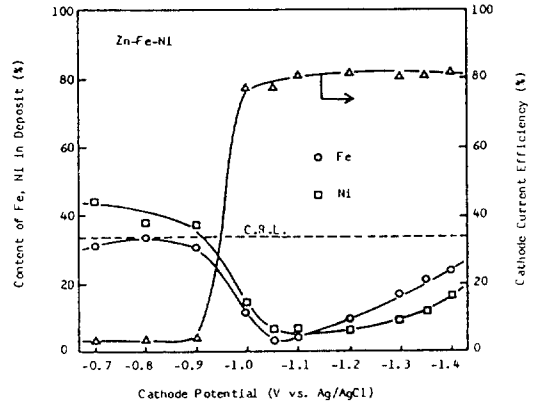


Fig. 12. Effect of cathode potential on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for Zn-Fe-Ni alloy deposition.

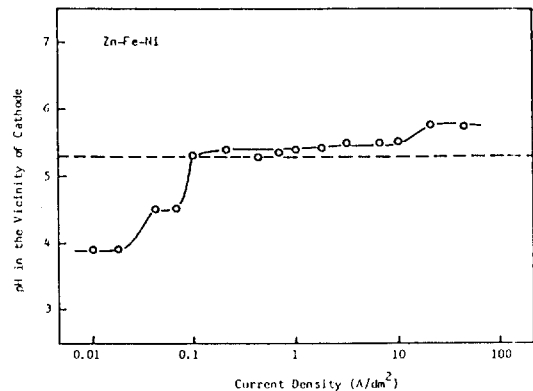


Fig. 13. Relationship between the pH in the vicinity of cathode and current density during the electrodeposition of Zn-Fe-Ni alloy.

0.02A/dm<sup>2</sup>에서는 정상형공석거동을 하며 0.03A/dm<sup>2</sup>에서 부터는 이상형공석거동을 하는데 이는 水素 발생속도의 증가에 따른 음극부근의 pH 상승을 端의으로 말해주고 있는것 이다. 따라서 기본전해액조건으로부터 전류밀도를 변화시키면서 음극부근의 pH를 측정하 결과를 Fig.13에 나타냈다.

먼저 각 금속이 水酸化物을 생성할 수 있는 9계 pH를 살펴보면 Zn 5.48, Fe6.65, Ni6.09<sup>11)</sup>로써 Zn이 세 금속중 가장 낮은 pH값에서 수산화물을 생성한다. Fig. 13에서 전류밀도 0.02A/dm<sup>2</sup>까지는 전



해액 Bulk pH보다는 높지만 3.9 정도에서 머물다가 전류밀도를 더 증가시켜 0.05~0.08 A/dm<sup>2</sup>가 되면 4.5부근에서 정체를 하는데 이는 醋酸의 解離反應(pK=4.74)<sup>12)</sup>에 의한 pH와 증작용 때문이라고 생각되며, 다시 0.1 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도가 되면 수소이온의 방전속도가 커져 pH는 Zn(OH)<sub>2</sub> 피막생성영역까지 증가하게 된다. 일단 Zn(OH)<sub>2</sub> 피막이 생성되면 그 이상 전류밀도를 증가시켜도 Zn(OH)<sub>2</sub> 생성에 의한 pH 완충작용 때문에 pH는 Fe나 Ni의 수산화물생성 임계영역까지 상승하지 못하고 Zn(OH)<sub>2</sub> 생성 pH인 5.3부근에서 정체를 하고 있다. 따라서 Fe나 Ni는 이온 상태로 Zn(OH)<sub>2</sub> 피막을 통하여 음극상에 방전해야 한다. 그러나 이 Zn(OH)<sub>2</sub> 피막은 Fe나 Ni이온에 대하여 일종의 抵抗作用을 하기 때문에 일단 금속이면서 그 전속속도는 억제되고 Zn의 방전속도와 역전된 결과 Zn의 우선석출이 일어난다.

이상을 종합해볼 때 Zn-Fe-Ni 합금전석은 수소발생속도에 크게 영향을 받는다고 생각된다. 수소발생속도는 여러가지 인자에 의해 좌우되지만 Fig. 1에 나타난 결과는 전류밀도의 수소발생에 대한 효과를 단적으로 말해주고 있다. 즉 전류밀도가 낮은 범위에서는 수소발생속도가 음극부근의 pH를 Zn(OH)<sub>2</sub> 생성영역까지 상승시킬만큼 크지 않지만 전류밀도의 증가와 함께 수소발생속도도 커져 음극부근의 pH가 Zn(OH)<sub>2</sub> 생성영역까지 도달했을 때 이상형공석이 일어난다. 그러나 전류밀도가 25~50 A/dm<sup>2</sup> 정도로 너무 높으면 석출합금조성은 전해액중의 금속이온 농도비에 따라 결정되어지는 擴散支配로 되기 때문에 전석합금조성은 전해액중의 금속이온 농도비에 접근하게 될 것이다. 즉 이상형공석시 異常度는 亞鉛水酸化物 피막두께에 의존하지만 피막두께는 가수분해에 의한 화학적 피막생성속도와 Zn 전석에 의한 전기화학적 소비속도{Zn(OH)<sub>2</sub>+2e→Zn+2(OH)<sup>-</sup>}를 조합시키므로써 결정된다. 전류밀도는 Zn 전석속도와 대응되기 때문에 고전류밀도 영역에서는 피막생성속도보다 소비속도가 크게되어, 피막두께 감소, 즉 이상도가 감소하여 최종적으로 兩金屬은 擴散支配로 되어 합금조성은 전해액조성과 같아지게 된다.

## 4. 결 론

황산염전해액에서의 Zn-Fe-Ni 3원 합금전석거동을 조사하기 위하여 정전류전해실험, 정전위전해실험, 음극부근의 pH측정 및 SEM에 의한 조직관찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Zn-Fe-Ni 3원합금전석은 넓은 전해액조성 범위에 걸쳐 전기화학적으로 가장 빠린 금속 Zn이 우선석출 하였으며, 전석합금조성에 미치는 전류밀도의 영향은 전류밀도의 증가에 따라 정상형에서 이상형으로 移行하는 轉移電流密度가 존재한다. 분극곡선을 측정된 결과 Zn은 復極하나 Fe와 Ni는 分極하는데 이들중 Fe보다 Ni의 分極幅이 더 크고 음극부근의 pH측정결과 이상형공석이 일어나는 원인은 음극부근의 pH상승으로 음극상에 생성한 Zn(OH)<sub>2</sub> 피막이 Fe나 Ni이온의 방전을 억제하여 Zn이 우선석출하기 때문이다. 전류밀도가 매우 높으면(25~50 A/dm<sup>2</sup>) 석출합금조성은 전해액중의 금속이온 농도비에 접근한다. 또한 SEM에 의한 조직관찰결과, 전류밀도가 증가함에 따라 석출피막의 결정립이 미세화함을 알았으며, X-ray image를 통하여 정상형공석이 일어났을 때의 피막과 이상형공석이 일어났을 때의 피막을 비교하므로써 확실하게 그 差를 알 수 있었다.

## 5. 참 고 문 헌

1. T. Akiyama, H. Fukushima & K. Higashi, *ISIJ*, **8**, 918, (1986)
2. S. Richard, *Plat. and Surf. Fini.*, **74** 30, (1987)
3. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys," Vol. 1, Academic Press, New York and London, U. S. A., (1963)
4. D. Dahms & I. M. Croll, *J. Electrochemistry Society*, **122**, 711, (1965)
5. M. Kurachi & A. Sakoda, *J. Metal Fini. Society of Japan*, **31**, 515, (1980)
6. 東敬, 福島久哲, 秋山徹也, 日野英治, 西日本腐食防食

- 防食, 第7號, 1, (1977)
7. A. Tanaka, T. Nakamura, Y. Ueda & F. Noguchi, *J. Japan Institute of Metals*, **44**, 741, (1980)
8. T. Akiyama, H. Fukushima, H. Nakayama & K. Higashi, *J. Mining and Met. Ins. of Japan*, **102**, 317, (1986)
9. M. Kurachi & K. Fujiwara, *DENKI KAGAKU*, **38**, 601, (1970)
10. S. Oyama & K. Taniuchi, *J. Mining and Met. Ins. of Japan*, **90**, 781, (1974)
11. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria," 2nd ed., p. 313, 409, National Association of Corrosion Engineers, Belgium, (1974)
12. 松田好晴, 小倉興太郎, "溶液内イオン平衡," p. 194 (株)化学同人, Japan, (1977)