<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 44, No. 3, 2011.

doi: 10.5695/JKISE.2011.44.3.117

구연산 기반 구리-니켈 합금도금에 대한 분광학적/전기화학적 특성 연구

이주열*, 임성봉, 김만, 정용수

한국기계연구원 부설 재료연구소 융합공정연구본부

Spectroscopic and Electrochemical Study on the Citrate-based CuNi Codeposition

Joo-Yul Lee*, Seong-Bong Yim, Man Kim, Yongsoo Jeong

Materials Processing Division, Korea Institute of Materials Science 797 Chanwondaero,
Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received June 17, 2011 ; revised June 28, 2011 ; accepted June 29, 2011)

Abstract

We investigated the spectroscopic and electrochemical properties of the citrate-based CuNi solution at different solution pH and analyzed various surface properties of CuNi codeposition layer. By combining UV-Visible spectroscopic data with potentiodynamic polarization curves, it could be found that the complexation of Ni^{2+} -citrate pair was completed at lower solution pH than Cu^{2+} -citrate pair and was affected by the coexistent Cu^{2+} ions, while the complexation between Cu^{2+} ions and citrate was not sensitive to the presence of Ni^{2+} ions. Also, the electron transfer from cathode to Cu^{2+} -citrate and Ni^{2+} -citrate was hindered by strong complexation between $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ions and citrate and so apparent codeposition current densities were reduced as the solution pH increases. CuNi codeposited layers had a higher Cu content when they were prepared at high pH solution due to the suppression of Ni deposition, and when codeposition was executed in an agitated condition due to the acceleration of mass transfer of Cu^{2+} ions in the solution. Actually, solution pH had little effect on the surface morphology and deposits orientation, but greatly influenced the corrosion resistance in 3.5% NaCl solution by modifying the chemical composition of CuNi layers and so pH 3 was expected as the most suitable solution pH in the viewpoint of corrosion coatings.

Keywords: CuNi codeposition, Solution pH, Complexation, Citric acid

1. 서 론

2성분계 및 다성분계 전기도금층은 다소 복잡한 공정 시스템이긴 하지만, 단일 금속으로는 얻기 힘든 우수한 물성을 부여할 수 있으므로 분말 야금, 마이크로 일렉트로닉스 및 항공 산업에 적용되고 있다¹⁻³⁾.

최근 전기도금법에 의한 CuNi 합금도금층 형성에 대한 관심이 고조되고 있는데, 이는 합금층이 갖는 다양한 특성, 즉 높은 인장 강도와 유연성 등의 기계적 특성과, 강자성(ferromagnetism)인 Ni과 반

자성(paramagnetism)인 Cu의 결합에 의한 독특한 자기적 특성 및 우수한 촉매 특성에 기인한다⁴⁾.

최근에는 혹독한 환경에서도 내구성(내식성, 기계적 특성)을 갖는 소재 개발의 일환으로, 다양한 전기도금층 조성을 갖는 CuNi 합금 제조에 큰 관심이 집중되고 있다⁵⁾. 예를 들면, 도금액 내에 Ni 이온의 농도를 증가시킬수록 내식성이 높은 CuNi 합금층을 얻을 수 있다⁶⁾. 특히, 30-40%의 Cu 함량을 갖는 합금층의 경우 산성 환경, 염기성 환경 및 해수와 같이 염소 이온을 함유한 환경에서 내식성이 뛰어난 것으로 알려져 있어서, 상기 조성을 갖는 CuNi 합금은 원양어선 건설과 해수 냉각형 열 교환기 설비에 사용되고 있다⁷⁾.

*Corresponding author. E-mail : leeact@kims.re.kr

CuNi 합금층의 경우, Cu와 Ni이 모두 동일한 면심 입방 구조(face centered cubic structure), 전기음성도 (electronegativity) 및 원자가 전자 수를 가지고 있어서 합금층 형성 시 무작위적으로 상대 원자와 자리 바꿈을 하는 치환형 합금(substitutional alloy)에 속한다⁸⁾.

한편, 전기화학적으로 Cu(+0.34)와 Ni(-0.25)은 약 0.6 V의 표준 환원 전위차를 가지고 있으므로 전기도금법으로 CuNi 합금도금층을 제조하기 위해서는 각각의 이온이 적절한 착화합물과 착화상태를 이루어야 한다. 착화염은 전기 도금 과정에서 용액 내에 있는 전기화학 활성종의 안정성을 확보하는 역할을 하므로, 합금도금에서 착화제의 역할은 매우 중요하다⁹⁾. 현재 전기도금법에 의한 CuNi 합금층 형성을 위해 구연산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 타르타릭산(tartaric acid) 등의 유기 착화제가 사용되고 있는데, 그 중 구연산이 전류 효율 및 용해도 측면에서 가장 유용한 것으로 알려져 있다¹⁰⁻¹²⁾. 구연산은 단순히 착화제 역할 뿐만 아니라 광택제, 평탄제 및 완충제 작용을 동시에 수행함으로써 기타 첨가제를 혼입하지 않아도 되는 장점이 있다. 이로 인해 구연산은 Cu 이온의 전착 전위를 음의 방향으로 이동시키고, 도금층의 표면 형상, grain size, 화학적 조성 등에 변화를 가져온다¹³⁾.

본 연구에서는 CuNi 합금도금을 위해 구연산을 착화제로써 사용하였을 때, 도금액의 pH가 도금층의 물리적, 화학적, 전기화학적 특성에 미치는 효과를 살펴보았다. 또한, CuNi 합금도금층의 화학적 조성과 도금층의 내식성을 연관지었다.

2. 실험 방법

CuNi 합금도금액의 제조는 일정량의 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Samchun, >99.0%), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Samchun, >98.5%), 구연산(citric acid, Sigma Aldrich, >99.0%)를 증류수에 용해한 후 H_2SO_4 및 NH_4OH 로써 용액의 산도를 조정함으로써 이루어졌다. 본 연구에서 합금도금층 제조를 위해 사용된 CuNi 합금도금액의 농도는 40 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.4M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Samchun, >99.0%) 및 0.4 M 구연산이며, Cu 도금은 용액의 교반없이 실온 조건에서 진행되었다.

도금액의 pH 변화에 따른 분광학적 특성 변화는 UV-Visible spectrometer(Varian, Cary 5000)를 이용하여 측정되었다. 또한, CuNi 합금도금의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 potentiostat/ galvanostat (Autolab, Eco-Chemie)로써 전극에 전위를 인가하였고, 작업 전극으로는 glassy carbon 회전전극

(99.99%+, 직경 5 mm) 혹은 Si wafer(가로 2 cm × 세로 2 cm)을, 상대 전극과 기준 전극으로는 Pt 평판(면적 5 cm²)과 SCE(saturated calomel electrode) 전극을 각각 사용하였다. 도금액의 교반 속도에 따른 CuNi 합금층의 전기화학적 특성은 potentiostat과 rotator(Pine Instruments model AFMSRX)을 시스템적으로 연동시킨 후, 교반속도를 0-2000 rpm 영역에서 변화시키면서 측정되었다.

도금액 pH 변화로 야기되는 CuNi 합금도금층의 구조적 특성을 살펴보기 위하여 정전위 분극법(-1.3 V vs. SCE)으로써 합금도금층을 제조한 후 X-ray diffractometer(XRD, D/Max-2200, Rigaku)를 사용하여 도금층의 상(phase)을 관찰하였고, CuNi 도금층의 표면 형상은 scanning electron microscopy (SEM, JSM-5800, Jeol)으로써 관찰하였다. 한편, CuNi 합금도금층의 내식성 비교를 위해 frequency response analyzer(Solatron SI 1255 HF)를 통해 100 kHz-100 mHz 영역에서 5 mV 진폭을 갖는 AC wave를 전극시스템에 공급함으로써 전기화학적 임피던스 실험(electrochemical impedance spectroscopy)을 수행하였다. 전기화학적 임피던스 데이터는 각각의 합금도금층을 3.5% NaCl 수용액 내에 5분간 침윤시킨 후, 열린 전위에서 10 points/decade 속도로 수집하였다.

3. 결 과

그림 1은 용액 pH 변화에 따른 Cu^{2+} -citrate, Ni^{2+} -citrate 및 $\text{Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ -citrate 도금액의 UV-Visible spectra 변화를 관찰한 것이다. 용액 pH 변화에 따라 Cu 이온과 Ni 이온이 물 분자 및 citrate와 착화합물을 형성하는 세기가 달라지므로, UV-Visible spectra를 통하여 도금 용액 내의 '화합종' - $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Cu}(\text{Cit})_2$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ni}(\text{Citrate})_2$ -의 양태 변화를 확인하였다.

그림 1(a)의 Cu^{2+} -citrate 용액에서 약 730 nm 파장 영역에서 완만한 봉우리 형태로 발견되는 흡수파장은 $\text{Cu}(\text{citrate})_2$ 에 의해 발생하는 것이다¹⁴⁾. Cu 이온의 경우 용액 pH가 증가함에 따라 흡수파장이 단파장 영역으로 점진적인 이동이 야기되는데, 이는 Cu 이온 리간드가 물 분자로부터 citrate로 치환되고 있음을 의미한다¹⁴⁾. 또한, 용액 pH가 증가할 때 흡광도의 증가가 나타나는데, 이는 Cu 이온과 citrate 간의 착화합물 형성이 점진적으로 이루어지고 있으며, pH 7 이상에는 흡광 스펙트럼 변화가 없는 것으로써 pH 7에서 Cu 이온과 citrate 간의 착화물 형성이 완료됨을 알 수 있다.

Fig. 1. UV-Visible Spectra of (a) 4 mM Cu^{2+} -citrate solution, (b) 70 mM Ni^{2+} -citrate solution, (c) (4 mM Cu^{2+} -citrate + 40 mM Ni^{2+} -citrate) mixed solution.

그림 1(b)의 Ni^{2+} -citrate 용액에서도 Cu^{2+} -citrate 용액과 유사한 UV-Visible spectrum의 변화가 발생하였다. Ni^{2+} -(H_2O)₆의 흡수 파장은 396 nm와 664 nm이며¹⁴⁾, Ni 이온이 citrate에 의해 착화됨에 따라 흡수 파장이 384 nm 및 630 nm로 각각 단파장 영역으로 이동하였다. 도금액 pH 증가 시, Ni^{2+} -citrate 용액의 Ni 이온과 citrate의 착화합물 형성이 이뤄지나, pH 5 이상에서는 흡광도의 강도(intensity) 변화가 없는 것으로써 Cu 이온보다 낮은 pH에서 착화합물 형성이 완결됨을 확인할 수 있다.

그림 1(c)는 $\text{Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ -citrate 합금도금액의 농도를 약 10배 희석하여 얻은 UV-Visible spectra이며, 합금도금액의 spectrum이 Cu^{2+} -citrate 용액과 Ni^{2+} -citrate 용액에서 얻은 spectrum의 단순 합이 아님을 알 수 있다. 즉, 합금도금액에서는 용액 pH가 증가함에 따라 730 nm 파장에 해당하는 $\text{Cu}(\text{citrate})_2$ 의 흡광도는 순수 Cu^{2+} -citrate 용액의 흡광도를 반영하나, $\text{Ni}(\text{citrate})_2$ 에 해당하는 파장대의 흡광도 크기는 pH 변화에 비례적으로 증가하는 결과를 보여 순수 Ni^{2+} -citrate 용액에서 얻은 경향과는 다르게 나타났다. 이는 Ni 이온의 착화도가 합금 용액에 존재하는 Cu 이온에 의해 영향을 받으며, Ni 이온보다 Cu 이온이 citrate와 더 안정한 착화합물을 형성함을 의

Fig. 2. Open circuit potential transition at different pH in (a) 40 mM Cu^{2+} -citrate solution, (b) 0.4 M Ni^{2+} -citrate solution, (c) (40 mM Ni^{2+} -citrate + 0.4 mM Cu^{2+} -citrate) mixed solution.

미한다. 이러한 사실은 Cu^{2+} -citrate 착화합물의 안정화 상수($\log \beta_1=2.42$, $\log \beta_2=8.26$)가 Ni^{2+} -citrate 착화합물의 안정화 상수($\log \beta_1=1.91$, $\log \beta_2=7.50$)보다 높은 것과 일치한다¹³⁾.

그림 2는 용액 pH 변화에 따른 Cu^{2+} -citrate, Ni^{2+} -citrate, 및 $\text{Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ -citrate 도금액의 열린 전위(open circuit potential) 변화를 도시한 결과이다. 열린 전

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves obtained in (a) 40 mM Cu^{2+} -citrate solution, (b) 0.4 M Ni^{2+} -citrate solution and (c) mixed (40 mM Ni^{2+} -citrate + 0.4 mM Cu^{2+} -citrate) solution at different pH: (a) 3.0, (b) 5.0, (c) 7.0, (d) 9.0. Scan rate is 10 mV/s.

위 변화를 통해 용액 pH에 따라 전극 계면에 흡착되어 있는 전기화학적 활성종(Cu^{2+} -citrate, Ni^{2+} -citrate, Ni^{2+} , Cu^{2+})의 밀도를 상대 비교할 수 있다. 도금액의 pH가 증가함에 따라 Cu^{2+} -citrate, Ni^{2+} -citrate 및 $\text{Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ -citrate 도금액의 열린전위가 음의 방향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 도금액 pH 증가로써 착화된 화학종 $-\text{Cu}(\text{citrate})_2$ 와 $\text{Ni}(\text{citrate})_2$ -의 상대 분포가 증가함에 기인한다.

그림 3은 $\text{Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ -citrate 도금액에서의 용액 pH 변화에 따른 동전위분극 곡선이다. 그림 3(a)에서 $0.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하의 저전류 밀도 영역은 Cu 이온의 환원 반응 영역에 해당된다.¹⁰ C1은 구리 이온의 underpotential deposition, C2는 $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 반응이, 그리고 C3는 CuNi의 전착 반응 중 Ni 이온의 환원이 개시되는 전위 구간이다.¹⁰ 용액의 pH가 증가함에 따라 구리 이온 환원에 대한 개시 전위 (onset potential)가 음의 방향으로 점진적으로 이동하며, 이에 따라 구리 전착 과전위의 후퇴 및 도금 전류 크기의 감소가 관찰되었다. 특히, pH 7 이상

에서는 C2 환원 봉우리가 크게 감소하여 Cu^{2+} -citrate의 환원반응이 pH에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있는데, 이는 그림 1(a)의 결과와 일치하는 것으로써 착화합물 형성 반응이 Cu 이온의 환원반응에 영향을 미치고 있음을 보여준다.

한편, $\text{Cu}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ -citrate의 전기화학적 환원반응도 Cu^{2+} -citrate의 환원반응과 유사한 양상을 나타내었다. 그림 3(b)에서 CuNi의 전착 반응 중 Ni 이온의 환원이 개시되는 C3의 출현도 용액 pH가 증가함에 따라 음의 방향으로 순차적으로 이동하였으며, 고전위 영역에서 관찰되는 CuNi 환원 전류 밀도의 경우, 특히 pH 5 이상에서 현저하게 낮아지는 것을 볼 수 있다.

이로써, 높은 pH에서 Cu 이온과 Ni 이온은 citrate 이온과 강력한 착화합물을 형성하여 전극으로부터 금속 이온으로의 전자 전달 반응이 저해되며, Cu^{2+} -citrate은 pH 7에서, Ni^{2+} -citrate은 pH 5에서 급격한 화학적/전기화학적 변화가 야기됨을 알 수 있다. 그러나, 높은 pH 영역과 고전위 영역에서 UV-Visible spectra 결과와 동전위 분극 곡선 결과가 완전히 일치하지는 않는 것을 볼 수 있는데, 이는 동전위 분극 곡선이 금속 이온종의 착화합물 형성 반응 외에 수소발생반응과 금속 이온종 간의 상호작용을 포함한 정보를 나타내기 때문이다. 이는 E. Chasaing 및 공동저자가 Cu 이온의 전기화학적 환원반응은 Ni 이온의 존재에 의해 저해되는 반면, Ni 이온의 환원 반응은 Cu 이온의 공존으로 인해 촉진되는 결과를 보고한 것으로 설명될 수 있다.¹⁵⁾

그림 4(a)는 다양한 pH를 갖는 CuNi 합금도금액 내에서 정전위 분극법으로써 형성한 CuNi 합금도금층을 화학분석한 결과이다. 합금도금액의 pH가 3에서 5로 증가할 때 CuNi 합금도금층 내 구리의 상대 함량은 두드러지게 증가하지만, pH 5~9에서는 구리의 상대함량이 크게 변화하지 않았다. 이러한 현상은 용해된 도금층 내 Cu 이온과 Ni 이온의 절대 농도 변화를 비교함으로써 설명될 수 있다. 표 1을 보면, CuNi 합금도금액의 pH가 증가함에 따라 합금도금층 내 구리 함량은 거의 변화하지 않지만 니켈 함량이 감소하였으므로, 합금 용액의 pH 변화는 구리 전착 과정 보다는 니켈 전착 과정에 주로

Table 1. ICP chemical analysis of each CuNi codeposit obtained from CuNi solution of different pH

Solution pH	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
Cu (mg/liter)	0.59	0.60	0.60	0.58
Ni (mg/liter)	0.50	0.25	0.24	0.28
Sum (mg/liter)	1.09	0.85	0.84	0.86

Fig. 4. Chemical composition analysis of CuNi codeposit layers prepared (a) at different solution pH, (b) at different agitation speed. Each CuNi codeposit layer was formed at constant potential of -1.3 V (vs. SCE) (a) at rotation speed of 2000 rpm, (b) at pH 5.

Table 2. ICP chemical analysis of each CuNi codeposit obtained from CuNi solution of different agitation

Rotation speed (rpm)	0	500	1000	2000
Cu (mg/liter)	0.21	0.45	0.56	0.66
Ni (mg/liter)	0.24	0.27	0.31	0.30
Sum (mg/liter)	0.45	0.72	0.87	0.96

영향을 미치는 것으로 판단된다.

그림 4(b)는 합금도금용액의 교반 속도가 CuNi 합금층의 조성 변화에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 교반 속도를 0-2000 rpm 범위에서 변화시켜가면서 도금층을 형성한 후, 화학 조성을 분석한 결과이다. 용액 교반 속도가 증가함에 따라 CuNi 합금도금층 내 구리 함량은 증가하는 결과를 나타내었다. 표 2의 ICP 분석 결과를 살펴보면, 교반 속도가 증가함에 따라, 물질 전달 과정이 용이하게 되면서 Cu 전착과 Ni 전착이 동시에 촉진되지만, 특히 Cu 전착이 크게 영향받은 것으로 나타났다. 즉,

Fig. 5. Surface morphology of CuNi alloy layers prepared at different pH: (a) 3.0, (b) 5.0, (c) 7.0, (d) 9.0. Each CuNi codeposit layer was formed at constant potential of -1.3 V (vs. SCE), where the total electric charge reached to 1.81C.

Fig. 6. XRD patterns of CuNi codeposit layers prepared at different solution pH. Each CuNi codeposit layer was formed at constant potential of -1.3 V (vs. SCE), where the total electric charge reached to 1.81C.

높은 과전위에서 큰 농도 분극을 갖는 Cu 이온이 교반에 의해 전극 표면으로의 이동이 원활한 것을 볼 수 있다.

각기 다른 pH를 갖는 CuNi 도금액 내에서 준비된 합금도금층은 표면 형상과 결정 배향에 있어서 뚜렷한 차이를 보이지는 않았다. 그림 5의 합금층의 표면 형상을 비교해 보면, pH3에서 전착된 CuNi 합금층의 입자 크기가 다소 크고 스펀지(spongy) 표면과 유사한 형상을 나타내었고, 용액 pH가 증가할수록 전착 입자의 크기와 공극 밀도가 감소하는 경향을 보이는데, 특히 pH 7에서 얻은 도금층 표면이 가장 치밀하고 균일하였다.

그림 6은 Si wafer 상에 형성된 CuNi 합금층의 XRD 측정 결과이다. pH 3~9에서 형성된 CuNi 합

Fig. 7. Electrochemical impedance spectra of CuNi codeposit layers prepared at different solution pH. Each CuNi codeposit layer was formed at constant potential of -1.3 V (vs. SCE), where the total electric charge reached to 1.81 C

금도금층의 Cu(111), Cu(200), Ni(200) 및 Cu(220) 봉우리 크기를 비교해 보면, 각각의 회절 봉우리 크기의 변화는 도금 용액의 pH에 관계없이 동일하여, 사실상 도금액의 pH가 CuNi 합금층의 결정 배향에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. XRD 측정 결과에서, pH 3에서 얻은 합금층의 회절 봉우리 크기가 가장 크고, pH 7에서 형성된 합금층의 봉우리 가장 작은 것을 볼 수 있는데, 이는 pH 3에서 형성된 CuNi 합금층이 가장 잘 발달된 결정립 구조와 배향을 가지고 있는 한편, pH 7에서 형성된 합금층은 낮은 수준의 결정립 구조를 갖고 있음을 의미하며, 이는 그림 5의 SEM 측정 결과와 일치한다.

그림 7은 CuNi 합금도금액 내에서 -1.3 V(vs. SCE)에서 동일 전하량(1.81 C)을 인가하여 CuNi 합금도금층을 형성시킨 후, 이를 3.5% NaCl 용액 내에 침지하여 열린 전위에서 전기화학적 임피던스를 측정한 결과이다. CuNi 합금도금층의 분극 저항에 해당하는 반원의 크기를 비교해 보면, $\text{pH } 3 > \text{pH } 9 > \text{pH } 7 > \text{pH } 5$ 의 순으로 도금층의 분극 저항이 감소함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 그림 4의 CuNi 합금층의 화학적 조성 분석 결과로 설명할 수 있다. 즉, 합금층의 내식성에 영향을 미치는 일차적인 요인은 도금층 표면 형상과 같은 구조적인 요소보다는 도금층의 화학적 조성이며, Ni 상대함량이 증가할수록 내식성이 향상됨을 보여준다. 그리고, pH 5~9에서 형성된 CuNi 도금층과 같이 CuNi 합금층의 화학적 조성이 유사한 경우, 도금층의 표면 균일도가 합금층의 내식성과 연관되어 pH 9에서 얻은 도금층이 다소 높은 부식 저항성을 갖는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 용액 pH 변화에 따른 구연산 기반의 CuNi 합금도금액의 분광학적/전기화학적거동을 관찰하였고, 이와 함께 전착된 CuNi 합금도금층의 조성, 표면형상 및 내식성을 측정하였다.

(1) 구연산을 착화제로 사용한 CuNi 합금도금액의 경우, 용액 pH 상승에 따라 Cu^{2+} -citrate간의 착화합물 형성은 점진적으로 이루어지는 반면, Ni^{2+} -citrate간의 착화합물은 pH 5에서 완결되었다. 또한, Ni^{2+} -citrate의 착화도는 CuNi 합금도금액 내에 존재하는 Cu 이온에 의해 영향을 받는 반면, Cu^{2+} -citrate의 착화도는 Ni 이온에 의해 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

(2) 높은 용액 pH에서, Cu 이온과 Ni 이온 citrate 이온과 강력한 착화합물을 형성함으로써 전극으로부터 금속 이온으로의 전자 전달 반응이 저해되며, Cu^{2+} -citrate은 pH 7에서, Ni^{2+} -citrate은 pH 5에서 급격한 화학적/전기화학적 변화가 야기되었다.

(3) 용액의 pH가 증가할수록 합금층의 Cu/Ni 비율은 증가 추세를 보이는데, 이는 Ni 금속의 전착 저해 현상에 기인하였다. 한편, 전기도금 시 교반속도를 증가시키면, 과전위가 낮은 Cu 이온의 물질 전달이 촉진되어 비례적으로 Cu/Ni 비율이 증가한다.

(4) CuNi 합금도금 용액의 pH 변화는 합금도금층의 표면형상이나 결정배향에는 크게 영향을 주지 않으며, 사실상 pH 5 이상에서는 거의 유사한 표면 특성을 나타내었다. 반면에, 합금 도금층의 내식성은 pH 3에서 전착된 합금이 가장 우수하였고, 이는 Cu/Ni 비율이 낮은 전착 조성이 주요인이었다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 21세기 프론티어기술개발사업의 일환인 차세대 소재성형 기술 개발사업과 산업원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. Turonova, M. Galova, M. Supicova, J. Solid State Electrochem., 7 (2003) 684.
2. H. V. Venkatsetty, J. Electrochem. Soc., 117 (1970) 403.
3. V. Tutovan, N. Velican, Thin Solid Films, 7 (1971) 219.
4. M. Zhou, N. Myung, X. Chen, K. Rajeshwar, J. Electroanal. Chem., 398 (1995) 5.

5. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 4182.
6. W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 879.
7. V. P. Gibin, B. V. Kuznetsov, T. N. Vorobyova, *J. Alloys. Comp.*, 386 (2005) 139.
8. I. Tabakovic, S. Riemer, M. Sun, V. A. Vasko, M. T. Kief, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) C851.
9. I. B. Casella, *J. Electroanal. Chem.*, 520 (2002) 119.
10. E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 617.
11. C. Bonhote, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 2407.
12. J. Crousier, I. Bimaghra, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 775.
13. T. A. Green, A. E. Russel, S. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, 14 (1998) 3.
14. L. Mizushima, M. Chikazawa, T. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1978.
15. E. Chasaing, K. vu Quang, *J. Appl. Electrochem.*, 17 (1987) 1267.
16. L. C. Melo, P. de Lima-Neto, A. N. Correia, *J. Appl. Electrochem.*, 41 (2011) 415.