

## 전해질 용액중에서 자연대류 시작

김래현\*·박인준·최창균·이종대

\*서울산업대학 화학공학과  
서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1987년 8월 21일 접수, 1988년 8월 4일 채택)

## The Onset of Natural Convection in Electrolyte Solution

L.H. Kim\*, I.J. Park, C.K. Choi, and J.D. Lee

\*Department of Chemical Engineering, Seoul National Polytechnic University, Seoul 132-242, Korea  
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 21 August 1987; accepted 4 August 1988)

### 요 약

수평으로 위치한 평면전극 사이에  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 의 용액이 있을 때 발생하는 자연대류의 시작에 대하여 고찰하였다. 자연대류의 발생시점은 실험적으로 확산이동시 흐르는 전류량과 자연대류시 전류량을 직접 비교함으로써 얻었다. Nernst 확산층 두께를 기준으로 한 임계 Rayleigh수는  $1250 \pm 100$ 이었다. 본 연구에서 자연대류 발생을 감지한 임계시간은 "전파이론"에 의하여 제시된 임계시간보다 4배 정도 큰 것으로 나타났다.

**Abstract**— The onset of natural convection has been investigated in a  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  solution placed between parallel and horizontal plane electrodes. The onset time was obtained experimentally by directly comparing the current of diffusion control with that of natural convection control. The critical Rayleigh number based on the Nernst diffusion layer thickness was found to be  $1250 \pm 100$ . This critical time marking the detection of convection was four times larger than that predicted by the propagation theory.

### 1. 서 론

전기화학계에서 도금 용액중의 두 극판 사이에 전압을 걸 경우 전기도금이 진행된다. 이때 최초의 도금 용액이 정지 유체라면, 도금이 진행됨에 따라 전극 가까운 부근의 반응이온의 농도가 낮아져 비선형농도분포를 나타낸다. 이 농도분포는 밀도가 불안정한 상태일 때, 도금이 진행됨에 따라 더욱 부력효과가 증가하게 된다. 결국 이 부력이 유체층의 점성력보다 커지는 순간 자연대류가 발생된다. 이러한 현상은 열전달, 증발, 추출,

흡수 등의 공정에서도 유사하게 나타나고 있어 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 결과 농도나 온도분포가 선형인 상태에서 자연대류가 시작되는 경우는 이론적인 결과와 실험적인 결과가 잘 일치하는 것으로 알려져 있다 [1]. 그러나 실제 문제에서는 대부분 비선형온도, 농도분포에서 자연대류가 발생되는데, 이 경우는 이론과 실험적 결과가 많은 차이를 나타내고 있어 논란의 대상이 되고 있다.

본 연구에서는 반응이온의 물질이동속도가 도금의 속도를 결정하는 한계전류기법(limiting current tech-

nique)을 이용하여 비선형농도분포일 때 자연대류 발생시점에 관한 실험적 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전기화학계의 특성

부력의 차이에 의한 자연대류 발생을 실험하기 위한 계로서 본 연구에서는  $\text{CuSO}_4$  용액중에서 구리이온이 반응하는 계를 선택하였다. 이 계는 상온에서 용해도가 좋으며, 화학적으로 안정하고, 전극표면에 가용성 산물을 생성하지 않는 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 구리의 도금이 일어날 때 벌크상과 전극표면 사이의 밀도 차이가 커서 자연대류를 발생시키는 추진력이 크며, 전극표면에서 반응속도가 빨라서 본 연구에 적합한 것으로 사료된다[2].

음극과 양극은 모두 구리전극을 사용하였다. 음극에서의 반응은



이고 양극에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.

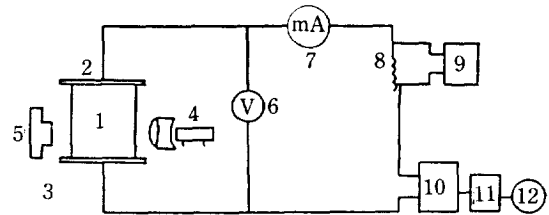


한편 유체층의 전기장에서 발생하는 전기이동효과(electromigration effect)를 감소시키기 위하여, 황산을 첨가하였는데, 이에 따른 영향은 Selman과 Newman[3]에 의하여 연구된 바 있다. 본 연구에서도 이들 연구결과를 토대로 Selman과 Tavakoli-Attar[4]가 제시한 식을 이용하여 전기이동효과를 고려하였다. 또한 넓은 범위의 Schmidt수의 영향을 살펴보기 위하여 0~4 M의 글리세린을 사용하였다. 이들 첨가물들에 의한 밀도, 점도, 확산계수 등의 물리적 특성치는 문헌에서 잘 알려져 있다[4, 5]. 본 연구에서도 이들 자료를 이용하였다.

### 2-2. 실험장치

도금조는 가로, 세로 3cm, 높이 5cm의 투명아크릴로 제작하였다. 옆면에는 공기배출과 용액 주입을 위하여 직경 3mm인 두개의 구멍을 뚫었다. 이 조의 상부와 하부는 전극인 구리판을 놓고 철타로 죄었다. 아크릴과 구리판 사이는 얇은 실리콘고무를 사용하여 밀폐시켰다. 구리판의 두께는 3mm, 크기는 가로, 세로 각각 5cm이다. 전체 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

여기서 어떤 순간에 흐르는 전류량은 전류계(YO-KOGAWA M4DO787)로 관찰하고 기록계(Cole-par-



- |                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| 1. solution     | 2. electrode        |
| 3. cell         | 4. shadowgraph set  |
| 5. camera       | 6. voltmeter        |
| 7. ampere meter | 8. rheostat         |
| 9. recorder     | 10. DC power supply |
| 11. stabilizer  | 12. power source    |

Fig. 1. Experimental apparatus.

mer, 8377-10)를 설치하여 연속적으로 기록하였다. 한계전류에서는 도금이온의 물질이동이 바로 전류량의 변화로 나타나므로 순간 순간의 물질이동속도 변화를 연속적으로 정확하게 측정할 수 있다. 두 전극사이의 전압차이는 디지털멀티메타(Fluke Model 8050A)로 측정하였다. 또한 유체층의 가시화 장치로 레이저빔과 렌즈로 구성된 shadowgraph를 설치하였다. 따라서 어떤 상태의 전류량의 변화와 그때의 경계층내의 유동 상태를 동시에 직접 비교 검토할 수 있었다.

### 2-3. 실험절차

본 실험에서는, 음극이 아래로 향하는 경우 안정된 밀도구배에 의하여 물질전달이 확산에 의하여 되는 확산실험과, 음극이 위로 향하는 경우 불안정한 역밀도구배에 의하여 자연대류가 발생하는 자연대류 실험을 한 쌍으로 실시한다. 실험절차는 자연대류 발생실험과 확산실험을 순서대로 한다.

(1) 마련된 구리판 전극을 가는 사포(No1000)로 연마하고, 증류수와 아세톤으로 세척한 다음 언급된 방법에 따라 도금조에 설치한다.

(2) 실험용액을 제조한 다음 도금조와 주입구를 통하여 기포가 남지 않도록 가득 주입한다.

(3) 극간의 전압차를 한계전류의 전압으로 조정하고, 실험장치에 도금조를 수평으로 설치한다. 이때 상부전극은 양극에, 하부전극은 음극에 각각 연결한다.

(4) 용액을 주입한 후 수평을 유지하게 하고 유체의 유동이 완전히 정지된 후 on-off 스위치를 사용하여 순간적으로 앞에서 고정시킨 전압으로 올린다.

(5) 전류량을 측정하고, 동시에 shadowgraph에 의하여 유동상태를 영상화한다.

(6) 기록계에서 전류값이 정상상태의 한계전류값에 도달하면, 자연대류 발생실험을 마친다.

(7) 도금조에 앞에서 실시한 자연대류 실험과 마찬가지로, 새로운 용액으로 교환한 다음 도금조의 상부와 하부를 뒤집어서 수평으로 도금조를 설치한 다음 확산 실험을 실시한다.

(8) 두 실험을 비교하기 위하여, 자연대류 실험에서 시작한 위치에 기록계 바늘을 놓고 시간에 따른 전류량의 변화를 측정하고 shadowgraph로 가시화한다.

(9) 전극표면에서 수소가 발생하면 확산실험을 마친다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3-1. 한계전류측정

한계전류를 측정한 전형적인 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 여기서 전압차가 증가할수록 두 전극사이에 흐르는 전류는 초기에 급격히 증가하다가, 전압차가 어느 한도를 넘게 되면, 전류의 변화는 거의 나타나지 않는 상태가 계속된다. 그러다가 어느 전압차 이상이 되면 전류량의 급격한 상승과 함께 음극에서 기포가 발생하는 것을 관찰할 수 있다. 이때의 가스발생은 수용액중의 수소이온이 음극에서 전자를 받아 수소가스가 발생하는 것이다. 여기서 전압차의 상승에 대하여 전류량의 증가가 거의 없는 경우를 한계전류라 하며, Fig. 2에서 한계전류는  $14 \text{ mA/cm}^2$ 이고 이때의 전압범위는  $0.4$

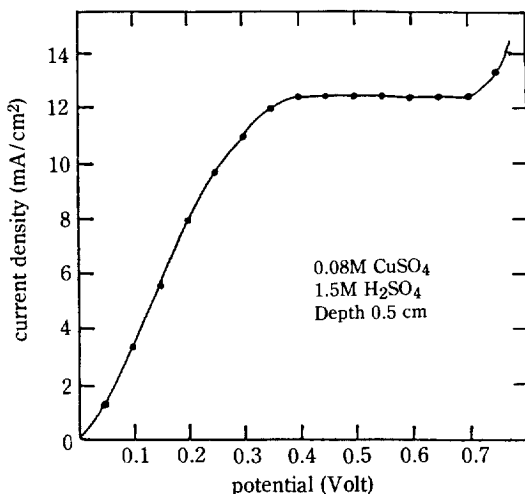


Fig. 2. Limiting current curve at parallel and horizontal plane electrodes.

$\sim 0.7 \text{ V}$ 이다. 실험은 이 전압범위에서 실시되었다.

#### 3-2. 분자확산에 의한 물질이동

도금조에서 한계전류의 범위에서 전압을 순간적으로 가하게 되면, 반응이온이 전극표면에서 반응함에 따라, 확산이동에 의하여 농도경계층이 형성된다. 이때 실험 조건으로 실험시작시 균일한 농도  $C_{A0}$ 를 유지하고, 농도경계층에 비하여 전 유체층이 충분히 깊어서 형성되는 농도경계층에 영향을 미치지 않는 반무한 (semi-infinite) 조건, 즉 벌크농도는 시간에 따른 변화없이  $C_{A0}$ 로 일정하게 유지된다는 의미이다. 마지막으로 전극표면에서의 조건으로, 본 실험은 한계전류기법을 이용하고 표면반응속도가 매우 빠른 전기화학계를 택하였으므로 전극표면에서 농도  $C_A$ 는 거의 영이 된다.

이상의 세조건으로부터 일차원 확산방정식을 풀면 농도분포  $C_A(z, t)$ 는 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$C_A(z, t) = C_{A0} \operatorname{erf} \left[ \frac{z}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (3)$$

한편 전극표면에서 반응이온의 Flux는 전류량에 비례하므로 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$-N_w|_{z=0} = D \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (4)$$

확산식을 풀어 얻은 (3)식과 한계전류에서 (4)식을 연결시키면, Cottrell 식으로 알려진 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{i_{lim}}{nFA C_{A0}} = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (5)$$

여기서  $i_{lim}$ 는 한계전류량이고,  $n$ 은 관계되는 전자수,  $F$ 는 Faraday 상수,  $A$ 는 전극 단면적,  $D$ 는 확산계수,  $t$ 는 경과시간이다. 위 식의 좌변은 모두 실험적으로 측정할 수 있다. 또한 식 (4)와 (5)에서 Nernst 확산층은  $\delta = \sqrt{\pi Dt}$ 로 표시할 수 있으며, 확산층은  $t^{1/2}$ 에 비례하여 두꺼워지는 것을 알 수 있다.

본 계에서는 비정상상태의 물질이동양상을 연속적으로 시간에 따라 정확히 측정할 수 있으므로 식 (5)와 실험치를 비교 검토하여, 본 실험조건의 실험장치의 타당성 여부를 확인할 수 있다. 이러한 실험을 위하여 도금조 실험장치에서 상부에 음극을, 하부에 양극을 위치하게 하고  $\text{CuSO}_4$  농도와 첨가제의 농도를 변화시키며 실험을 수행하였다.

대표적인 실험결과를 Fig. 3에 제시하였다. Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 32초 이전에는 실험치가 식 (5)의 Cottrell식[13]의 결과와 잘 일치하였다. 이러한 결

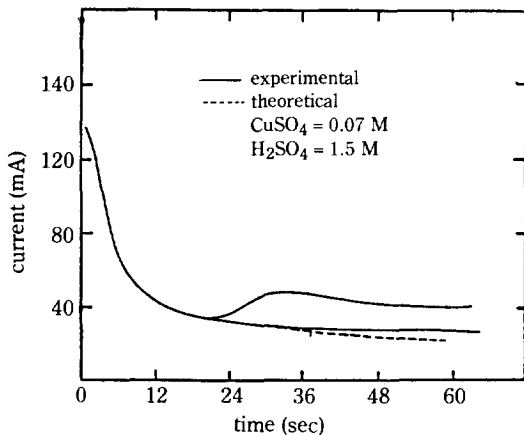


Fig. 3. Comparison of theoretical and experimental results for diffusion control.  
(area =  $9\text{cm}^2$ ,  $0.07\text{M CuSO}_4$ ,  $1.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ )

과는 Fenech와 Tobias[5]가  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 계에서 제시한 확산계수값이 본 실험에서도 잘 맞고 있음을 알 수 있다. 그러나 32초 이후에는 실선에 나타난 실험치가 점선으로 표시한 이론치와 약간 벗어나고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 시간이 진행됨에 따라 확산층이 두꺼워지면서  $\text{Cu}^{++}$ 이온의 공급이 부족하여 전극표면에서 다른 반응이 진행되어 수소기포가 전극표면에 발생하여 표면반응면적을 줄이기 때문으로 생각된다. 육안으로 표면상태를 관찰해 보면 이 시각보다 약간 늦게 표면에 순간적으로 기포가 발생하는 것을 관찰할 수 있었다.

그러나 Schmidt수를 변화시키기 위하여 글리세린의 농도를 변화시킨 경우에는 농도 증가에 따라, 식 (5)의 이론치와 실험치가 상당히 벗어난 결과를 얻었다. 이는 글리세린농도에 따라 확산계수의 변화폭이 크기 때문으로 사료된다.

한편 황산구리의 농도는 본 실험에서  $0.01\sim 0.12\text{M}$  까지 변화시키며 실험을 수행하였다. 그 결과를 식 (5)에 의하여 황산구리농도를 표준화하여 한 도표에 도식해 보면 Fig. 7같이 이 농도범위에서 거의 식 (5)의 결과에 일치하여 한 곡선으로 나타났다. 본 연구에서는 문헌[4, 5]에 있는 황산구리농도에 함수인 확산계수를 사용하였는데 위와같은 사실로부터 황산구리농도에 따른 확산계수의 변화는 크지 않다는 것을 알 수 있었다.

이상의 실험동안 shadowgraph에 의한 가시화 방법에 의해 관찰한 결과, 유체층의 대류는 관찰되지 않았으며, 전류량을 기록한 기록계에도 어떠한 변곡점도 나타나지 않는 것으로 보아 상부에 음극, 하부에 양극으로 한 밀도안정한 분포가 예상되는 계에서는 어떠한 자연

대류도 발생하지 않고 순수한 분자확산에 의해서만 물질이동이 진행됨을 알 수 있었다.

또한 확산실험 결과가 식 (5)의 결과와 잘 일치하는 것으로 보아, 본 실험의 전극표면, 농도, 벌크농도, 확산계수 등이 가정한 조건과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.

### 3-3. 자연대류 발생시점

모든 조건을 확산실험과 동일하게 고정시키고, 음극을 하부에, 양극을 상부로 바꾸어 놓은 경우는 자연대류가 예측된다. 이 경우 본 실험에서는 특별히 제작된 밀폐된 도금조를 사용하였다. 이러한 실험장치의 장점은 음극과 양극의 전극을 교환하지 않고 도금조 자체의 상부와 하부의 위치만을 교환하여, 앞에서 실시한 확산 이동시의 실험조건과 정확히 동일한 실험조건에서 밀도가 불안정한 자연대류실험을 할 수 있다. 따라서 확산 이동과 자연대류의 전류변화 상태를 실험적으로 직접 비교 검토가능하다. 또한 도금조에 유체가 가득 차있는 상태에서 밀폐되어 있어서, 외부에서 물리적 힘에 의한 외란이 유체층에 도입되는 것을 방지할 수 있었다.

이것을 확산이동과 비교한 대표적인 결과가 Fig. 4, Fig. 5에 제시되어 있다. 두 그림에서 나타난 바와 같이 전류량은 확산실험결과와 일치하다가 갑자기 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 자연대류 발생에 의한 물질이동이 증가하기 때문이고, 이렇게 확산실험결과와

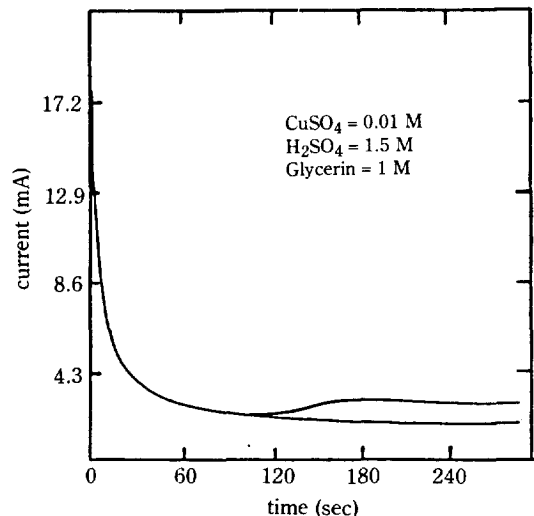


Fig. 4. Current-time behavior resulting from potential step experiment.  
(area =  $9\text{cm}^2$ ,  $0.01\text{M CuSO}_4$ ,  $1.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $1\text{M Glycerin}$ )

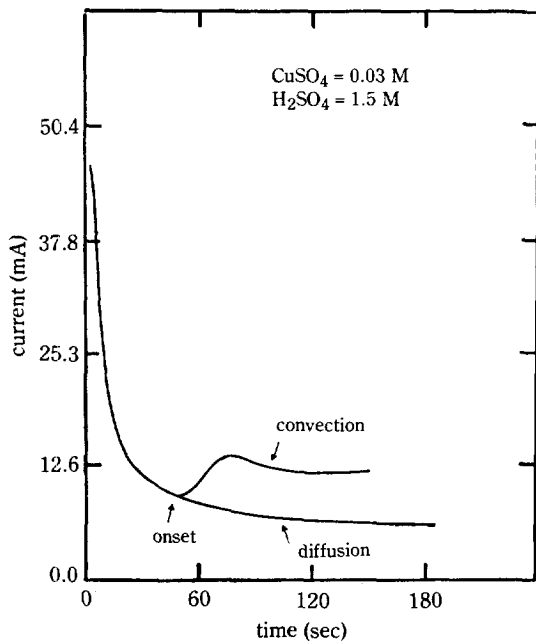


Fig. 5. Current-time behavior resulting from potential step experiment.  
(area =  $9\text{cm}^2$ ,  $0.03\text{M CuSO}_4$ ,  $1.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ )

분리되는 점을 자연대류가 발생하는 시간으로 보았다. Fig. 4는  $0.01\text{M}$ 의 황산구리 농도를 사용하여 실험한 결과로서 자연대류 감지시간은  $98\text{초}$ 였고, Fig. 5는  $0.03\text{M}$ 의 황산구리를 사용하여 자연대류가  $42\text{초}$ 에서 측정되어진다. 이와같이 저농도에서 자연대류가 늦게 측정되는 것은 Selman과 Newman[3]이 제시한 바와 같이 전기이동효과에 의해 영향을 받았으리라고 생각된다.

유체층을 가시화한 shadowgraph에 의해서는 본 실험범위에서,  $1\sim 8\text{초}$  정도 늦게 자연대류가 관찰된다. 전극표면에서 자연대류 양상을 shadowgraph에 의하여 영상화한 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 이 사진들은 상당히 대류가 발달된 후에 찍은 사진이다. 자연대류가 발생하기 전에는 벌크와 계면이 같은 상태로 있다가 확산실험결과와 벗어나는 점에서 자연대류가 일어날 것이다. 이러한 자연대류시 발생된 교란량은 실험에서 측정될 수 있을 만큼 확산층내에서 성장할 것이다. (a)에서는 전극 상하면에 국부적인 확산층과 자연대류가 발생되었음을 보여주고 있다. 확산층내에 축적된 불안정성은 undershoot time을 지나면서 에디를 확산층밖으로 분출할 것이다. 이때 물질전달량에 있어 급격한 상승이 일어난다. (b)에서는 확산층이 불안정하게 된 상태를 보여주고 있다. (c)에서는 에디들이 서로 얹혀

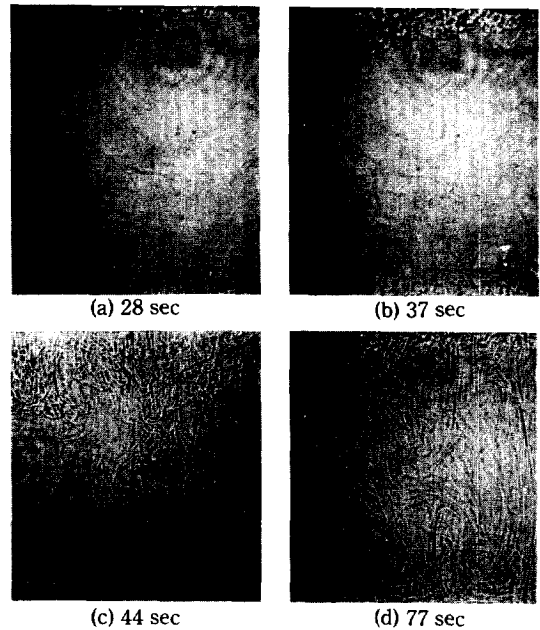


Fig. 6. Shadowgraph of development of convective motion.  
( $0.1\text{M CuSO}_4$ ,  $1.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $2\text{M Glycerin}$ )

진 상태를, (d)에서는 유체층이 완전히 난류상태로 되었음을 보여준다. 이와같은 실험결과는 Patrick과 Wragg[8]가 얻은 결과와 같은 성향을 보여준다.

본 실험은 황산구리 농도를  $0.01\sim 0.12\text{M}$ 까지 변화시키면서 수행하였다. 그 결과를 식 (5)에 의하여 황산구리 농도로 표준화하여 도시한 것이 Fig. 7의 그림이다. 자연대류는 황산구리 농도가 증가하면서 빨라지는 것을 알 수 있다. 자연대류가 측정된 시간으로부터 다음식으로 정의된 임계 Rayleigh수를 구하여 보면 Fig. 8과 같이 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다.

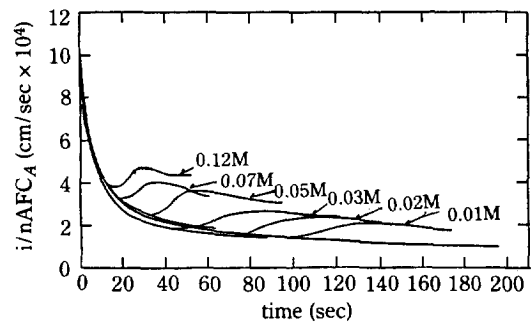


Fig. 7. Normalized current density-time plots with concentration of  $\text{CuSO}_4$ .

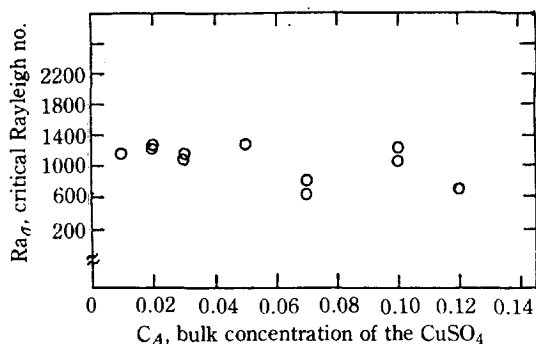


Fig. 8. Critical Rayleigh number with concentration of  $\text{CuSO}_4$ .

$$Ra_c = \frac{g \left( \frac{\partial \rho}{\partial C_A} \right) \Delta C_A \delta^3}{\mu D} \quad (6)$$

앞에서 언급했듯이  $\delta$ 는 분자확산이동에 의하여 전극표면에 형성된 Nernst 형태의 확산층 두께로서, 자연대류가 발생한 시간의 측정으로부터 계산이 가능하다.

$\frac{\partial \rho}{\partial C_A}$ 는 농도에 따른 밀도변화율을 나타낸 것으로, Fenech와 Tobias[5]가 구한 것과 같은 방법으로 구하였다.  $\Delta C_A$ 는 벌크와 계면농도의 차이를 나타낸다.

Fig. 8에서 벌크상의 황산구리 농도가 0.01~0.05 M의 저농도에서는 임계 Rayleigh수가 거의 일정한  $1250 \pm 100$ 의 값을 나타내었다. 그러나 농도가 증가하면 임계 Rayleigh수의 변화폭이 약간 더 커졌다. 이는 농도가 커지면 전류밀도가 커져서 전극표면이 불일정하여 나타나는 현상으로 사료된다. 또한 농도가 커지면, 확산계수 및 시간측정의 작은 오차도 임계 Rayleigh수 계산에 더 큰 영향을 미친다. 따라서 저농도에서 측정한 임계 Rayleigh수가 좀 더 정확한 값을 나타냈으리라 생각된다. 저농도에서의 실험결과를 근거로 임계 시간을 예측하면 다음 식으로 표시된다.

$$\frac{t_c D}{L^2} = (36.94 \pm 6.86) Ra_c^{-2/3} \quad (7)$$

여기서  $L$ 은 임의의 길이로서 임계시간이 유체층 전체 깊이에 무관함을 나타낸다.

한편 본 실험의 경우와 같이 비선형온도분포에서 자연대류가 발생하는 경우에 대한 많은 이론적인 연구가 있었다[6, 7]. 최근 Choi 등[7]은 정지된 수평면상에 유체층의 경계온도가 일정하게 유지되며 급격히 가열될 때, 밀도차에 의하여 발생하는 자연대류 현상을 새로운 각도에서 이론적으로 해석하였다. 이 이론은 자연대류 발생 즉시 교란량이 고정적인 유동특성을 보이지 않고

시간에 따라 변화될 것이라는 “전파이론”을 근거로, Rayleigh의 선형안정성 이론에 입각하여 지배방정식을 유도하고 이로부터 임계조건을 구하는 독창적인 방법이다. 여기서 Choi 등[7]이 이론적으로 구한 임계시간은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{t_c D}{L^2} = 7.80 Ra_c^{-2/3} \quad (8)$$

본 연구의 실험값과 이론값을 비교하여 볼 때, 임계 시간에서 4배 정도 차이가 난다. 이러한 차이는 Choi 등[7]이 보고한 바와 같이 자연대류 시점에서 발생된 미소한 교란량들이 실험에서 측정되어질 수 있는 유한한 교란량들로 성장하는 시간과의 차이를 나타내는 것으로 생각된다.

이와같은 경향은 Patrick과 Wragg[8]가 자연대류에 관한 전기화학실험을 하여 얻은 결과에서도 볼 수 있다. 이들은 undershoot 시간 전에 자연대류가 발생되었다는 것을 확인하였으며, 교란량들이 측정할 수 있을만큼 성장한 undershoot 시간을 전극길이를 기준으로 다음과 같이 구하였다.

$$\frac{t_c D}{d^2} = 32.5 Ra_c^{-2/3} \quad (9)$$

또한 Inoue 등[9]은 임계시간이 매우 작을 때에는 속도 및 농도교란은 유체층 상하면에 국부적으로 존재하고, 임계시간은 유체층 전체 깊이  $L$ 에 의존하지 않는다는 것을 보고하였다. 이들의 결과는 아래와 같다.

$$\frac{t_c D}{L^2} = 39.5 Ra_c^{-0.66} \quad (10)$$

본 연구의 결과는 임계시간에 있어서 Inoue 등[9]의 값과 Patrick과 Wragg[8]의 결과의 중간 정도의 값을 얻었다. 이러한 실험결과는, 자연대류가 발생하여 임계시간의 4배 정도 되었을 때, 교란량들이 증폭되어 가시대류(manifest convection)가 일어난다는 최근 이론들의 경향과 잘 부합된다[7, 10]. Baranowski와 Kawczynski[11]는 이론적으로 전기화학계에서 선형 밀도 구배가 전극표면에 형성되는 경우 임계 Rayleigh수는 1707을 보고한 바 있다. 한편 실험적으로는 Baranowski와 Kawczynski[12]가  $\text{CuSO}_4$  수용액중에서 임계전류(critical current)와 한계전류로부터 임계 Rayleigh수를 구한 바 있으나 본 연구와 직접 비교하기는 Rayleigh수의 정의가 달라 곤란하다.

#### 4. 결 론

$\text{CuSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액중에서 구리전극을 사용하

여 전기도금을 하는 경우, 자연대류 발생시점에 관한 문제를 고찰함에 있어서, 밀폐 도금조를 사용함으로써, 외적으로 유입될 수 있는 실험오차를 최대한 줄이며, 안정한 밀도구배를 갖는 확산이동과, 불안정한 밀도구배에 의하여 자연대류가 발생하는 경우를 실험적으로 직접 비교함으로써 자연대류가 측정되는 시간을 가시적으로 얻을 수 있었다.

전류량 측정에 의한 확산실험결과는 이론식과 잘 일치하였다. 또한 shadowgraph에 의하여 관찰된 대류 발생은 전류량 변화를 기준으로 해서 얻은 결과보다 약간 늦게 감지되었다. 여기서 Nernst 확산층 두께에 기준을 둔 임계 Rayleigh수는 본 실험범위내에서  $1250 \pm 100$ 의 값을 얻었다. 자연대류 발생을 측정한 임계시간은 "전파이론"을 근거로 얻은 이론적인 결과보다 4배 정도 큰 것으로 나타났다. 이것은 자연대류 발생시점에서의 미소한 교란량들이 측정되어질 수 있을만큼 성장하는데 필요한 시간이라고 생각된다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것입니다. 본 연구진은 한국과학재단에 사의를 표하는 바입니다.

## NOMENCLATURE

- A : Area ( $\text{cm}^2$ )  
 $C_A$  : Concentration of species A ( $\text{mole}/\text{cm}^3$ )  
D : Diffusion coefficient ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )  
d : Diameter of electrode surface (cm)  
e : Electron  
F : Faraday's constant ( $= 96,487 \text{ C/equiv}$ )  
g : Acceleration of gravity ( $\text{cm}/\text{sec}^2$ )  
i : Current (mA)  
 $i_{lim}$  : Limiting current (mA)  
L : Fluid depth (cm)  
n : Number of electrons transferred in the electrode reaction  
Nw : Flux at the electrode surface ( $\text{mole}/\text{sec cm}^2$ )  
 $Ra_d$  : Rayleigh number based on electrode diameter  
 $[= g(\frac{\partial \rho}{\partial C_A}) \Delta C_A d^3 / \mu D]$

$Ra_L$  : Rayleigh number based on fluid depth

$$[= g(\frac{\partial \rho}{\partial C_A}) \Delta C_A L^3 / \mu D]$$

t : Time (sec)

z : Distance from the electrode surface of the vertical direction (cm)

## Greek Letters

$\delta$  : Nernst diffusion layer thickness (cm)

$\mu$  : Viscosity ( $\text{g}/\text{cm}, \text{sec}$ )

$\rho$  : Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

## Subscript

C : Refers to the critical state

## REFERENCES

1. Berg, J.C., Acrivos, A., and Boudart, M.: "Adv. in Chem. Eng.", Academic Press, N.Y., **6**, 66 (1966).
2. Selman, J.R. and Tobias, C.W.: "Adv. in Chem. Eng.", Academic Press, N.Y., **10**, 211 (1978).
3. Selman, J.R. and Newman, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1070 (1971).
4. Selman, J.R. and Tavakoli-Attar, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1049 (1980).
5. Fenech, E.J. and Tobias, C.W.: *Electrochimica Acta*, **2**, 311 (1960).
6. Morton, R.B.: *J. Mech. Appl. Math.*, **10**, 433 (1957).
7. Choi, C.K., Lee, J.D., Hwang, S.T., and Yoo, J.S.: Proc. Int. Conf. Fluid Mech., pp 1193-1198, Beijing (July 1987).
8. Patrick, M.A. and Wragg, A.A.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **18**, 1397 (1975).
9. Inoue, Y., Akutagawa, S., Saeki, S., and Ito, R.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **9**, 359 (1983).
10. Lee, J.D., Choi, C.K., and Shin, C.B.: *Hwahak Konghak*, **26**(3), 330 (1988).
11. Baranowski, B. and Kawczynski, A.L.: *Rocz. Chem.*, **44**, 2447 (1970).
12. Baranowski, B. and Kawczynski, A.L.: *Electrochimica Acta*, **17**, 695 (1972).
13. Bard, A.J. and Faulkner, L.R.: "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, NY (1980).