

< 講 座 >

# 알기쉬운 電氣鍍金 理論 (II)

편 집 부

전회에는 평형전위, 분극, 과전압 및 이들과 도금의 균일전착성과의 관계를 고찰하고 또한 금속의 석출과 수소발생의 관계에서 오는 전류효율의 문제와 전류효율을 높이기 위한 문제등을 다루었으나 이번회에는 EDTA의 성질, 기레이트 화합물등 착이온에 관계되는 문제와 어떠한 인자가 도금속도에 관계하고 있는지 도금할 때의 속도에 관해 알아보겠다.

## 7. 수용액중의 금속이온은 다소간 모두가 착이온이다

원자와 원자의 화학결합에는 (1) 이온결합 (2) 공유결합 (3) 배위결합 (4) 금속결합등이 있는데 여기에서는 (2)의 공유결합 (3) 배위결합에 대하여 알아본다.

우선 공유결합으로 구성되어 있는 물질로서 메탄 (CH<sub>4</sub>)을 예로 들어 본다. 탄소원소에는 외각전자가 4개 존재하며 수소에는 1개가 존재한다. 이를  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}$ , H로 쓰기로 한다. 여기에서 메탄은 그림 1과 같이 표시되며 탄소와 수소는 서로 전자를 공유하게 되어 안정된다. (탄소는 외각전자 8개를 갖게 되면 안정되고 수소는 2개를 갖게 되면 안정되므로) 이와 같이 각원자가 서로 간에 전자를 상호 제공해서 결합하는 것이 공유결합이다.

다음으로 암모니아 (NH<sub>3</sub>)와 암모늄이온 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)에 대하여 알아 보기로 한다.

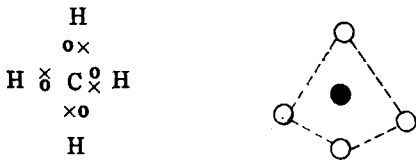


그림 1. 메탄의 구조 (실제로는 정사면체의 정점에 H(○)가 중심에 C(●)가 존재한다)

질소는 외각전자를 5개 갖고 있다. 즉  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}$ 이므로 암모니아는 그림 2의 (a)와 같이 된다.

이것도 공유결합이다. 그런데 암모니아를 구성하고 있는 질소에는 수소와의 결합에 관여하지 않는 1조 (2개)의 전자 (그림 2의 검게 표시한 전자로서 이것을 고립전자대라 부른다)가 존재하므로 수소이온 H<sup>+</sup> (이것은 외각에 전자를 갖고 있지 않다)가 존재하면 그것이 암모니아의 질소와 결합하여 그림 2의 (b)와 같이 되어 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 생기지만 여기서 결합한 H<sup>+</sup>는

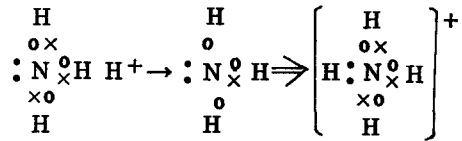


그림 2. 암모니아 (a), 암모늄이온 (b)의 구조

자기 자체로 부터는 전자를 전혀 제공하지 않고 질소로부터 전자대를 단지 받아들일뿐이다. 이와 같은 결합을 배위결합 그리고 이와 같이 배위결합에 의하여 생긴 이온을 착이온이라고 부른다 (그림 3참조).

물 (H<sub>2</sub>O)의 경우에는 산소의 외각전자가 6개 존재하므로 고립전자가 1조가 되고 그중의 1조가 배위결합에 관여할 수 있다.

예컨데 황산동을 물에 용해했을 경우 Cu<sup>2+</sup>이온은 "알몸" 그대로 존재하는 것이 아니고 Cu<sup>2+</sup>와 H<sub>2</sub>O가 약하지만 배위결합을 하고 있는 것이다. 이와 같은 이온을 수화이온 (Aqua ion)이라 한다. 그러나 이 용액에 암모니아를 가하면 H<sub>2</sub>O보다도 NH<sub>3</sub> 쪽이 Cu<sup>2+</sup>와의 결

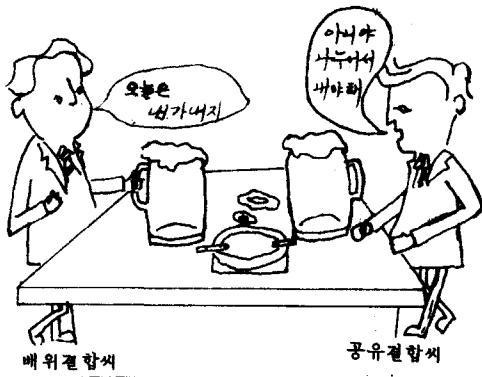


그림 3. 공유결합과 배위결합

합력이 강하므로 H<sub>2</sub>O가 밀려나서 그림 4(a)와 같은 착이온이 생긴다. 또한 시안이온(CN<sup>-</sup>)은 그림 4(b)와 같이 동이온(Cu<sup>+</sup>)과 시안화 동착이온을 형성한다. 이때의 H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup> 등을 배위자라 부른다.

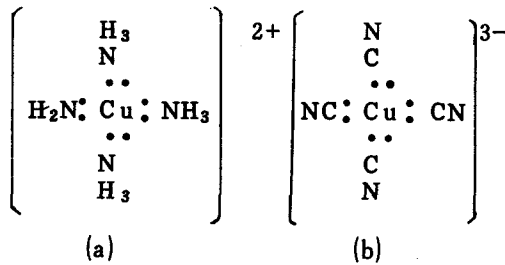
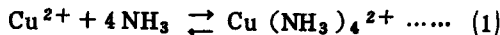


그림 4. 동이온 착이온(a) 및 동시안 착이온(b)의 구조

다음으로 배위결합의 강도 즉 착이온의 안정에 대하여 다시 고찰하기로 한다. 지금 동-암모니아착이온이 생기는 반응



을 예로 들어보면 (2)식이 성립된다(Cu<sup>2+</sup>에 배위하고 있는 H<sub>2</sub>O는 생략한다)

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K(\text{일정}) \dots\dots (2)$$

여기서 K를 안정도정수라 한다. (2)식에서 K가 크다는 것은 (1)식의 평형이 바른쪽으로 치우쳐 있다는 것이 된다. 즉 동-암모니아 착이온이 동의 수화이온보다도 안정되게 존재한다고 하는 것을 뜻한다. K의 값은 여러 종류의 금속이온과 여러가지의 배위자와의 반응에 관

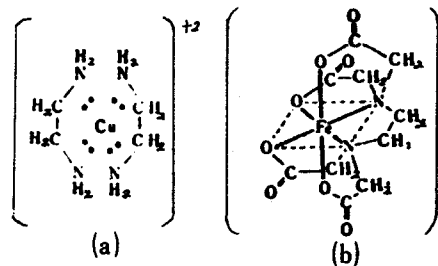
해서 측정되고 있지만 그 중의 몇가지를 표 1에 나타내었다.

도금액에 쓰여지는 에틸렌디아민도 배위자로 될 수 있는 물질로서 그 화학식은 H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>로 쓸 수 있다. 이 분자식으로 부터 알 수 있듯이 에틸렌디아민은 1분자중에 배위결합할 수 있는 장소를 2곳에 갖고 있다. 그러므로 CH<sub>2</sub>+와는 그림 5(a)와 같은 착이온을 만든다. 이와 같이 하나의 배위자가 중심 금속이온을 양편에서 끼우는 것처럼하여 2개소 이상에서 배위결합하고 있는 것을 특히 기

표 1. 안정도수(K)

착 이 온	log K
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10.8
Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	12.6
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	19.9
Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	30.3
Zn <sup>2+</sup> -(en) <sub>2</sub> *	10.4
Cu <sup>2+</sup> -(en) <sub>2</sub> *	19.6
Cu <sup>2+</sup> -EDTA	18.8
Fe <sup>3+</sup> -EDTA	25.1

\* 에틸렌디아민



(a) Cu<sup>2+</sup>에틸렌디아민 (b) Fe<sup>3+</sup>EDTA (굵은선이 배위결합)

그림 5. 기레이트 화합물(-는 공유결합)

레이트화합물(그림 6 참조) 그배위자를 기레이트 시약이라 부른다.

우리들에게 극히 낯 익은 EDTA도 기레이트시약이며 EDTA이온은 알칼리성용액에서는 그림 7(a)와 같은 형태를 하고 있다. 이것은 1분자중에 배위하고 있는 장소를 6개소 갖

고 있다. 따라서 예컨대  $Fe^{3+}$  이온과는 그림 5 (b) 와 같은 기레이트 화합물을 만든다.



공주를 마수로부터 지키는 기사들

그림 6. 기레이트 화합물

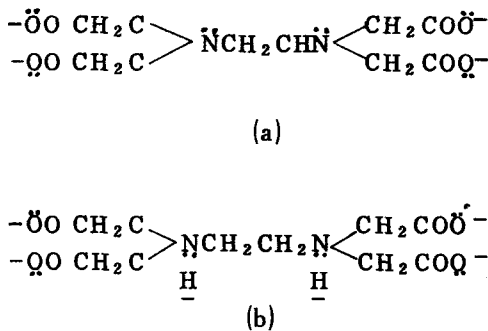


그림 7. EDTA 이온

이 EDTA 는 많은 금속이온과 안정된 기레이트 화합물을 만들므로 정량분석에 많이 사용할 수 있다. 도금에 있어서도 금속이온농도의 분석에 종종 EDTA 가 쓰이고 있으므로 그 성질에 대해서 간단히 알아보기로 한다. EDTA (Ethylen Diamin Tetra Acetic Acid)는 그 대로는 물에 조금밖에 용해되지 않으므로 통상적으로는 물에 잘 녹기 쉬운 EDTA-2Na 염이 쓰여지는데 그것은 수용액 중에서는 그림 7 (b) 와 같은 이온으로 되어 있다 (PH약5) 그리고 이 이온은 용액이 보다 알칼리성으로 되면 그림 7 (b) 의 밑줄을 그은 곳의  $H^+$  를 서서히 해리시켜서 마지막에는 그림 7 (a) 와 같은 이온으로 된다. 그런데 EDTA 가 금속이온과

배위결합하는 장소는 전술한 바와 같이 EDTA 의 고립전자대의 곳 (그림 7 의  $\bullet\bullet$  부분) 이므로 만약 거기에  $H^+$  가 결합되어 있으면 금속 이온은 EDTA 와 결합할 수가 없다. 따라서 EDTA 수용액 중의 금속이온은  $H^+$  와 EDTA 의 전자대의 탈환경쟁을 일으켜서 이기면 기레이트 화합물이 만들어지고 그 결과로서 유리된  $H^+$  로 인하여 용액의 PH는 낮아진다. 즉 기레이트 화합물은 용액의 PH가 높을 수록 ( $H^+$  가 적다) 발생이 쉽게 되는데 그와 동시에 EDTA와의 안정도 정수가 큰 금속이온일수록 낮은 PH의 용액중에서도 기레이트 화합물이 발생하게 된다. 그러나 이번에는 역으로 PH가 높아지면 지금까지 안정하게 존재해 있던 금속 이온인 EDTA 기레이트와의 사이에  $OH^-$  이온이 끼어들어서 마침내는  $OH^-$  가 EDTA 를 이겨내서 금속이온인 OH 화합물 (그결과 전체의 전하가 0으로 되면 수산화물의 침전이 생긴다) 이 생기게 된다. 그리고 이 경우에도 금속 이온인 EDTA 기레이트의 안정도정수가 큰것일수록 또 수산화물의 용해도적이 큰것일수록 수산화물은 생기기 어려운 것이다. 따라서 EDTA 를 써서 분석할 때에는 분석하는 금속 이온에 따라 적당한 PH범위를 선택하지 않으면 안되는데 한편 안정도정수에 커다란 차가 있는 금속이온을 함유하는 용액에서는 PH를 적당히 조작하므로써 이들 이온을 분리하여 분석할 수 있게 되는 것이다.

8. 동-시안착이온 용액중에서는 왜 철 위에 동이 화학치환되지 않는가.

시안화동 도금 욕에서는 동일시안착이온은 주로  $Cu(CN)_3^{2-}$  로서 존재하지만 그 안정도정수는 (3) 식으로 나타낸다.

$$K = \frac{[Cu(CN)_3^{2-}]}{[Cu^+][CN^-]^3} \dots\dots\dots (3)$$

그리고  $K = 10^{25.6}$  이란 값이 얻어지고 있다. 지금 이 용액중의  $Cu^+$  의 전극반응  $Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$  를 고찰할때 Nernst 의 식은 25°C 의 경우  $E = 0.521 + 0.059 \log [Cu^+]$  로 된다. 한편 같은 용액중의  $Cu(CN)_3^{2-}$  의 전극반응  $Cu(CN)_3^{2-} + e \rightleftharpoons Cu + 3CN^-$  를 고찰하면,

Nernst 의 식은 25°C 의 경우

$$E = E_0 - 0.059 \log \frac{(\text{CN}^-)^3}{\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}} \text{ 로 되고}$$

(3) 식을 써서 변형하면

$$E = E_0 + 0.059 \log k + 0.059 \log [\text{Cu}^+] \dots (5)$$

가 된다.

여기서 (4) 식에 의해  $E_0 = 0.521 - 0.059 \log k$  로 된다.

$K = 10^{25.6}$  을 대입하면  $E_0 = -1.09 \text{ V}$  로 된다. 한편  $\text{Fe}^{2+}$  는  $\text{CN}^-$  와  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  의 착이온 (페로시아이온) 을 만들고 그 안정도 정수는

$$K = \frac{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} = 10^{24} \text{ 이다.}$$

그러므로 여기서도 위와 마찬가지로 계산을 하면  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + 6\text{CN}^-$  의 표준 전위는  $E_0 = 1.15 \text{ V}$  가 된다. 즉 시안착이온 용액중의 동과 철의 표준전위가 거의 일치하므로  $\text{Fe} + 6\text{CN}^- + 2\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  의 반응은 일어나지 않고 동이 철위에 화학치환하지 않는다.

따라서 시안화동용액을 철에 대한 스트라이크 용으로써 쓸수가 있다. 이에 대하여 황산동 용액중에서는 동 의 표준전위는  $+0.34 \text{ V}$  철의 그것은  $-0.44 \text{ V}$  이므로  $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$  의 반응이 용이하게 일어나 동이 화학치환되는 것이다.

그림 8 에 두가지의 경우의 전위-전류곡선

(개념도) 를 나타낸다.

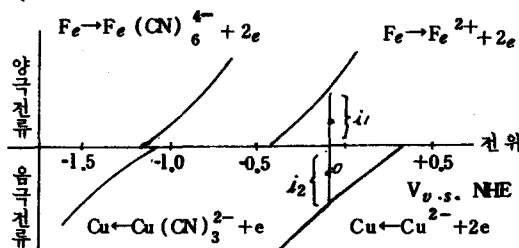


그림 8. 시안용 및 단순용중의 철과 동 의 분극 거동 개념도 (동이 화학치환 되어 있을 때는  $i_1 = i_2$ )

금속이 착이온으로부터 도금 (환원) 될 때에는 그 도금에서 배우자가 금속원자 (또는 이온) 로 부터 제거되는 과정이 포함된다. 그리고 금속이온과 배우자의 안정도정수가 크다면 배우자는 금속과 그만큼 강고히 결합하고 있으

므로 금속이온이 환원 되기 위하여 그만큼 큰 활성화 에너지 즉 활성화과전압 (11 권 3 호 P 50 3 항 참조) 이 필요하게 되는 셈이다.

이런일들은 본 강좌 제 3 항에 적은바와 같이 착이온용액이 단순이온 (금속은 수화 이온으로서 존재한다) 용액에 있어서보다도 평활한 도금을 행하기가 쉽다는 것과 일치한다.

그러나 만약 용액중의 착이온의 농도가 낮은 경우에는 도금을 개시하자 곧 확산 지배 (제 2, 3 항 참조) 로 되고 말기 때문에 평활한 도금을 얻을 수 없다는 것이 된다.

### 9. 도금이 행해지는 속도는 무엇에 의해 결정되나.

우선 수용액중의 이온이 도금되는 과정을 좀 상세히 설명해 보겠다. 금속이온이 전해 석출되는 과정은 다음과 같이 세과정으로 나눌수 있다.

- ① 용액중의 금속이온이 음극전극면에 도달한다. (물질이동이라 부른다)
- ② 금속이온이 음극에서 환원된다 (음극으로부터 전자를 빌리어 이때 배위자를 이탈시키고 불안정한 흡착원자로 된다. (전하 이동))
- ③ 흡착원자가 전극표면을 확산하여 키크 (Kink : 転位된곳) 에 도달해서 결정격자에 맞추어지게 된다. 혹은 전극표면상의 불안정한 흡착원자가 어느 개수이상 집합하면 그 자신이 안정한 것이 되어 (결정핵) 결정이 거기서부터 성장하게끔 된다 (표면확산, 결정화)

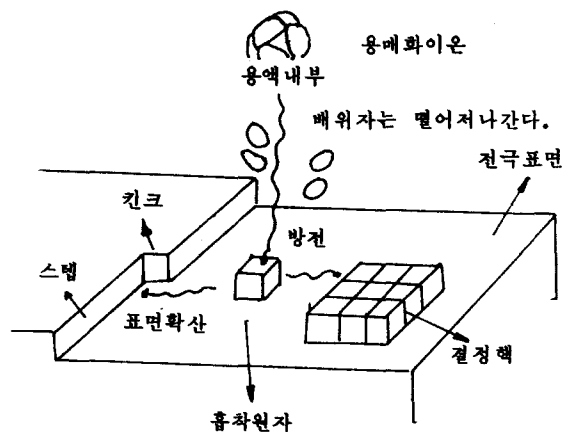


그림 9. 전극표면의 미시적 모형도

이상의 과정을 거쳐서 금속의 전석( 전해석출)이 이루어지는 것이나 이들중 가장 늦은 반응이 전체의 반응속도를 결정하는(律速段階라고 한다) 것이다.

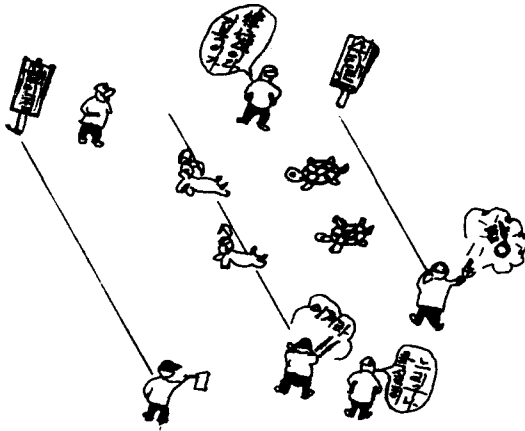


그림 10. 토끼와 거북이의 경주

전기도금일 경우는 보통 ①의 물질이동의 과정이 율속단계(律速段階)가 됨으로 이하 물질이동에 관해 고찰해 보겠다.

電析이 이루어지기 위해서는 용액중의 이온이 물질이동에 의해 전극계면에 운반되어야 하는데 물질이동은 ① 対流 ② 泳動(이온이 電場에 의해 힘을 받아 이동하는것 즉 ④의 이온은 ⊖극으로, ⊕의 이온은 ⊕극에 끌린다) ③ 拡散(물질의 농도차에 의해 생긴다. 즉 농도가 높은 쪽으로부터 낮은 쪽에 이동한다)의 방법으로 이루어진다. 이들중 ③의 확산에 의한 물질이동이 도금에 있어서는 가장 중요한 문제가 됨으로 이것을 중심으로 설명해 보겠다.

우선 도금이 시작되면 전극계면의 금속이온의 농도가 감소하고 전극계면과 용액의 내부와의 사이에 농도차가 생긴다. 이것이 驅動力이 되어 농도가 높은 쪽으로부터 낮은 쪽에 이온이 이동한다. 이때의 상태는 Fick의 제 1법칙(1)에 의해 표현된다.

$$i = nFD \frac{\partial c}{\partial x} \dots \dots \dots (6)$$

여기서  $i$ 는 전류밀도(A/cm<sup>2</sup>),  $n$ 은 반응에 관여하는 전자수,  $F$ 는 Faraday 정수(96,500 쿨롬),  $D$ 는 확산정수(cm<sup>2</sup>/sec),  $x$ 는 전극에서의 거리(cm),  $c$ 는 농도(mol/cm<sup>3</sup>)이다.

$\frac{\partial c}{\partial x}$ 는 그림 11에 나타낸바와 같이 전극계면에 있어서의 濃度勾配가 된다. 이것은 보통

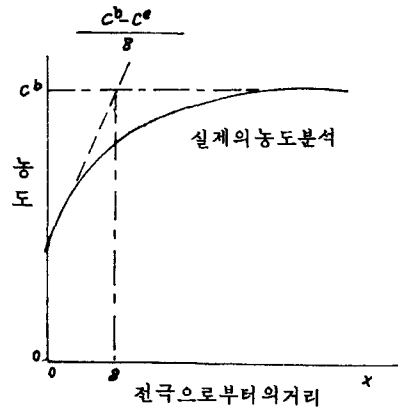


그림 11. 전극계면의 농도구배

그림 11에 점선으로 나타낸바와 같이  $(c^b - c^e) / \delta$ 에 근사하다. 그렇다고 볼때 (b)식은 (7)식과 같이 된다.

$$i = nFD \frac{c^b - c^e}{\delta} \dots \dots \dots (7)$$

여기서  $c^b$  및  $c^e$ 는 각각 용액내부, 전극계면에 있어서의 이온의 농도,  $\delta$ 는 확산층의 두께이다. 여기서 (7)식에 있어서  $c^e = 0$ 일 경우 다른 변수가 일정하다면 가장 큰 전류가 흐르는 것이 된다. 이때의 전류밀도  $i_d$ 를 限界電流密度라고 한다(이에 관해서는 본지 11권 3호에 상세히 해설 하였음)

그렇게 되면 (7)식은 (8)식과 같이 된다.

$$i_d = nFD \frac{C^b}{\delta} \dots \dots \dots (8)$$

(8)식에 의하면 한계전류밀도를 보다 크게 하기 위해서는  $D; C^b$ 를 크게하고  $\delta$ 를 적게 해야한다.

요컨대 일정시간에보다 두터운 도금을 올리기 위해서는 ① 확산정수가 큰 이온의 용액을 선택할 것, ② 용액중에 목적하는 이온농도를 높게 할것, ③ 용액을 격렬하게 교반하여 対流의 효과로 확산층을 얇게 할것, 등이다.

그 위에 용액의 온도를 높이면 확산 정수는 보다 크게 되며 또 용액의 電導度도 높게된다. 이들은 바람직한 일이지만 역으로 수소과전압이 낮아져 수소가 발생하기 쉽게 됨으로 그 결과 전류효율이 낮아진다.

따라서 적당한 온도범위에서 도금하는 것이 필요하다. 또한 D의 크기는 대략  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  cm/sec,  $\delta$ 는 액이정지되어 있을때는  $2 \sim 3 \times 10^{-2}$  cm, 심하게 교반하면  $10^{-3}$ cm 정도로 된다.

그러면 여기서 (8)식을 사용하여 동도금에 관하여 이상적인 경우의 한계전류밀도를 계산하고 그 전류밀도에서는 얼마만큼의 도금 두께가 어느 시간내에 오르는지 계산해 보겠다.

황산동 용액의 확산정수는 상온에서  $6 \times 10^{-6}$  cm/sec 임으로 1M의 황산동용액 (250g/l) 으로부터 동을 석출시킬때의 한계전류밀도는  $n = 2, F = 96,500$  쿨롱,  $C^b = 10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup> 정지욕에서는  $\delta = 3 \times 10^{-2}$  cm 임으로  $i_d = 3.9 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> = 3.9 A/cm<sup>2</sup> 액을 심하게 교반할 경우에는  $\delta = 10^{-3}$ cm 임으로

$$i_d = 1.2 \text{ A/cm}^2 = 120 \text{ A/dm}^2 \text{ 이 된다.}$$

그리고 도금두께는 (9)식에 의해 구해진다.

$$d = \frac{Mit\phi}{96500 z\rho} \dots\dots\dots (9)$$

- d : 도금두께 (cm)      M : 금속의 원자량
- i : 전류밀도 (A/cm<sup>2</sup>)    t : 도금시간(초)
- $\phi$  : 전류효율            z : 이온의 전하
- $\rho$  : 밀도 (g/cm<sup>3</sup>)

따라서 정지욕일 경우에는 도금의 두께는 도금시간을 10분, 전류효율을 1 (100%)로 하면  $M = 63.5, i = 0.039 \text{ A/cm}^2, t = 600$  초,  $\phi = 1, z = 2, \rho = 8.9 \text{ g/cm}^3$  임으로 (4)식으로부터  $d = 0.00087 \text{ cm} = 8.7 \mu$  교반욕일 경우에는  $d = 0.0266 \text{ cm} = 266 \mu$  이 된다.

불활화동일 경우에는 확산정수가 황산동보다도 6배나 커서  $D = 36 \times 10^{-6}$  cm/sec 임으로 한계전류밀도도 6배가 크게 된다. 이러한 사실은 불활화동속이 황산동속보다도 커다란 전류밀도로 동도금을 할 수 있다. (高速度도금속으로 쓰여진다)고 하는 것과 관계가 있다.

다음에 泳動에 의한 물질이동에 관해 생각해 보겠다. 電析에 의해 흐르는 전전류를  $i_T$  라 하면 확산전류  $i_D$ 와 영동전류  $i_M$ 의 사이에는 (10)식이 성립된다 (이온이 +일 경우)

$$i_T = i_D + i_M \dots\dots\dots (10)$$

그런데 영동전류와 전전류에는 (11)식의 관계도 있다.

$$i_M = i_T t_M \dots\dots\dots (11)$$

여기서  $t_M$ 은 도금되는 이온의 轉率(전극에 흐르는 전전류 중, 그 이온에 의해 운반되는 전류의 비율)이다.

(11)식은 (10)식에 대입하면 (12)식이 얻어진다.

$$i_T = \frac{1}{1-t_M} i_D \dots\dots\dots (12)$$

여기서 용액에 무관계 전해질 (전해하고 있을 때 전극에서 산화도 환원도 되지 않는 염으로서 예를 들면 Na2SO4 또는 Na2CO3 등이다)이 목적의 이온에 비해 다량으로 존재하면 그들의 이온의 수율이 커지기 때문에  $t_M$ 은 적게 되어 (전 이온의 수율을 가하면 1이 됨으로)

(12)식 분모는  $1-t_M \approx 1$ 로 됨으로  $i_T \approx i_D$ 로 된다.

이러한 사실은 전전류는 거의 확산전류로 됨으로 영동에 의한 전류는 거의 무시할 수 있다고 하는 이야기가 된다. (그림 12) 그러나

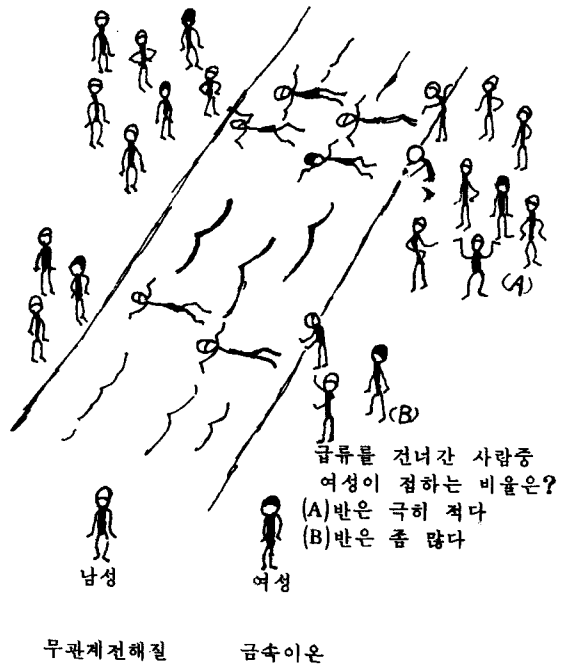


그림 12. 금속이온의 영동전류가 접하는 비율

이상의 사실로서 알수있는바와 같이 무관계 전해질이 다량으로 존재하지 않을때는 (보통 도금액일때 이에 해당된다) 영동전류를 무

시할 수 없다. 전전류는 확산전류와 영동전류의 합이 된다. 예를 들면 목적의 이온수율이 1/5로서 전전류가 5A라고 하면 그중의 1A는 영동전류라고 말할 수 있다. 이와같은 이유로 금속이온의 확산과정을 연구하고자 할 경우에는 용액에 다량의 무관계 전해질을 가해서 영동전류의 영향을 무시할 수 있도록 해야하는 것이다.

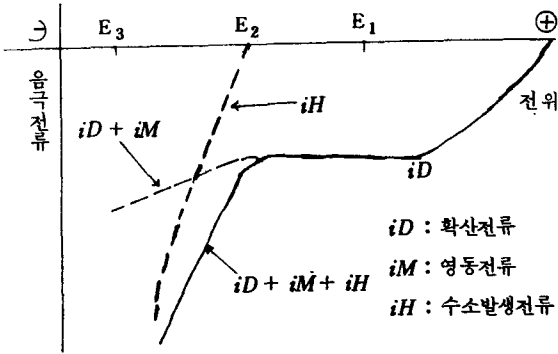


그림 13. 영동전류가 무시될수 없는 경우의 음극분극  
다량으로 무관계 전해질을 함유시켜 영동전류가 무시되는 조건으로 금속의 전해석출을 할때

전위  $E_1$ 에서는 이미 한계전류를 나타내게된다.

여기서  $E_1$ 보다 전위를 낮추게하면  $E_2$ 에서 수소가 발생하기 때문에 전류가 또다시 증가하고 또한  $E_2$ 보다 낮은  $E_3$ 에서는 한계전류에 비해 매우 커다란 전류가 흐르게 된다. 이때  $E_1$ 에 있어서는 금속의 석출은 확산전류에 의해서만 행해지고 있으나(영동전류는 무시됨으로)  $E_3$ 에 있어서는 전전류가 극히 크게 됨으로  $i_M = t_M i_T$ 의 관계에 의해 금속이온의 영동전류가 무시할수 없을 만큼 크게된다.

즉 그와같은 상태에서는 금속의 전해석출은 확산전류에 의한것과 영동전류에 의한것과의 합이 된다.  $E_1$ 에 있어서 보다도  $E_3$ 에 있어서, 보다 많은 금속이 석출하는것이 된다.(그림13)

이상 물질이동이 律速段階일때의 전해석출의 속도에 대해 설명하였다. 그러나 만약 활성화과정이 律速段階이라고 하면(안정도 정수가 큰 착이온으로 부터의 석출로서, 농도가 높고 거기에 전류가 적은 경우), 예를들어 용액을 교반하여도 도금속도는 크게되지 않는다.