

전착조건에 따른 Ni-W합금전착에 관한 연구

이 수 갑 · 문 재 열 · 유 황 룡* · 장 시 성* · 황 운 석
인하대학교 재료공학부, *재능대학 표면처리과

Study on the Electrodeposition Behavior of Ni-W alloy with Various Conditions

S. K. Lee, J. Y. Moon, H. R. Yoo*, S. S. Jang*, W. S. Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha Univ.

**Dept. of Surface Treatment, Jaemung College*

Effects of various electrodeposition conditions and ion concentration contained in solution on Ni-W alloy deposit were investigated. Electrodeposition was performed with various conditions : current density, temperature, pH, and W, Na⁺ and SO₄²⁻ concentrations in citrate-containing solution. In the both solutions containing W concentrations of 0.144M and 0.212M, as the current density was increased, current efficiency was decreased but W content in the Ni-W alloy deposit was increased and reached the highest value of 41wt.% in the W concentration of 0.212M. When the pH was increased, the current efficiency was increased because the H₂ evolution reaction was decreased on the cathode surface. As the temperature was increased, the current efficiency was increased and the W content was increased up to 41wt.%. From the above results, the highest W content in the deposit was 41wt.% and the optimal conditions for the Ni-41wt.%W alloy deposit were current density of 10A/dm², temperature of 70°C, pH 6 and W concentration of 0.212M. In addition, as the Na⁺ ion concentration was increased, the current efficiency was decreased but nearly constant with an addition of NH₄OH. Cathodic voltage was decreased with adding NH₄OH. It was considered that NH₄OH played a role as a ligand for metallic complexes in the solution. SO₄²⁻ ion may have not affected the electrodeposition behavior.

Keywords : electrodeposition, Ni-W alloy deposit, current efficiency, W content, ion concentration

1. 서 론

경질크롬전착은 높은 내마모성, 경도 및 부식저항성 등으로 인하여 종래부터 널리 사용되어온 표면처리방법이다. 그러나 최근 환경에 대한 관심이 높아짐에 따라 환경오염을 유발하는 경질크롬전착에 대한 규제가 강화되고 있어, 이를 대체하기 위한 습식

표면처리법 개발의 필요성이 제기되고 있는 실정이다. 이 중 Ni-W합금전착은 우수한 내마모성, 경도 및 부식 저항성등을 나타내는 것으로 알려져, 최근 경질크롬전착을 대체하기 위한 표면처리법으로 크게 주목받고 있다.¹⁻⁵⁾

Ni-W합금전착은 음극표면에 석출된 Ni의 촉매작용으로 환원반응에 대한 과전압이 매우 높아 단독

으로 석출될 수 없는 W이 Ni과 합금을 이루어 석출되는 유기공석형 기구를 따르는 것으로 대부분의 연구자들이 의견을 같이 하고 있다.^{6,7)} 이러한 유기공석형 합금전착의 메카니즘에 대해서 음극표면에서의 촉매효과를 근거로한 가설,⁷⁻⁹⁾ W과 철족금속이온간의 복합체형성을 기초로한 가설,¹⁰⁻¹¹⁾ 고용체 및 금속간화합물 형성을 통한 W의 석출전위의 개선을 가정한 가설⁹⁾ 등이 제안되고 있으나, 아직까지 정확한 메카니즘에 대해서는 규명되지 않고 있다.

Holt등⁷⁾은 음극표면에서의 촉매효과를 근거로 하여 W석출을 위한 촉매역할을 하는 철족원소와 W이 교대로 적층되어 층상구조를 이루면서 전착되는 것으로 제안하였다. 즉, Ni-W합금전착에서는 철족원소인 Ni이 음극표면에 석출하며 이러한 Ni표면에 W이 석출하여 Ni표면이 완전히 덮여지면 W석출은 중단되고 다시 Ni이 석출하게 된다. 이렇게 Ni과 W이 반복하여 석출되어 전착층을 형성한다. 그러나 이 가설은 Ni-W합금전착층을 단순히 Ni과 W의 혼합체인 것에 기초를 두고 있기 때문에, Omi등⁵⁾ 여러 연구자들이 XRD등을 이용하여 분석한 바와 같이, 고용체를 형성하고 있다는 사실과는 대치되고 있다.

최근 Omi등¹²⁾에 의해 주장된 음극 계면에서의 pH상승과 용해도 감소에 의한 석출기구가 가장 타당성이 큰 것으로 판단된다. 이들에 따르면 초기에 음극계면에서 Na원자가 물과 수화반응을 일으켜 H₂가스와 OH⁻를 생성하여 음극계면의 pH를 상승시킨다. 이러한 pH의 상승으로 음극계면에 물리적으로 흡착되어 있던 [WO₄²⁻·Cit²⁻]⁴⁻이온의 용해도는 감소되어 음극표면의 Ni상에 W이 석출하게 된다. 또한 Ni은 [Ni²⁺·Cit²⁻nNH₄⁺]⁴⁻의 착화물을 형성하고, NH₄⁺는 착화제로서 Ni과 구연산의 착체에 (+)하전을 높임으로써 방전반응성을 높여 전착량을 증가시킨다.

Ni-W합금전착에서 착화제로서 주석산과 구연산이 주로 사용되고 있으며, Shio등^{13,14)}은 착화제인 주석산과 구연산에 대해서 전기전도도, 스펙트럼분광분석, 분극측정법등을 통하여 구연산과 W 및 Ni이온은 몰비 1:1인 조건과 pH가 5인 조건에서 가장 안정한 착화물을 형성하며, 구연산과 W 및 Ni이온의 착화물이 주석산의 경우보다 안정한 것으로

보고하고 있다.

또한 위에서 언급한 바와 같이 암모니아 역시 착화제로서 역할을 하는 것으로 보고되고 있으나, Younes등¹⁵⁾은 암모니아는 용액중의 pH를 조정하기 위한 목적이외에 리간드로서 Ni착체형성에 대한 역할은 하지 않는 것으로 주장하고 있다. 또한 용액중 암모니아를 제거하면 W전착이 용이하여 76wt.%의 높은 W함량을 가진 전착층을 얻을 수 있는 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 착화제로서 구연산을 사용한 전착용액에서 전류밀도, pH, 온도등의 전착조건이 합금전착층중의 W함량 및 전류효율에 미치는 영향과 용액중의 Na⁺, SO₄²⁻이온농도와 NH₄OH가 합금전착에 미치는 영향에 대해서 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 용액의 조성 및 전착조건

본 실험에서 사용한 전착용액 조성 및 전착조건을 Table 1에 나타내었다. 전착용액은 1급 시약을 사용하여 정량을 이온교환수에 용해하여 제조하였으며, Ni 및 W의 공급원으로서 각각 NiSO₄·6H₂O와 Na₂WO₄·2H₂O를 사용하였다. Ni와 W의 공석을 원활히 하기 위한 착화제로 구연산을 사용하였다.

2.2 시험편 제작

양극으로 불용성 양극인 백금을 5×6cm²으로 제

Table 1. Solution compositions and electrodeposition conditions.

Solution compositions		
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	47.6 g/l	0.144 M
	70 g/l	0.212 M
NiSO ₄ ·6H ₂ O	40 g/l	0.152 M
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	80 g/l	0.381 M
Electrodeposition conditions		
Current density (A/dm ²)	0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20	
Temperature (°C)	50, 60, 70, 80	
pH (adjusted by NH ₄ OH or H ₂ SO ₄)	4, 5, 6, 7, 8	

작하여 사용하였으며, 음극시편으로 저탄소강을 2×2cm²의 크기로 절단한 후 호마이카로 마운팅하여 사용하였다.

전착실험전 음극의 전처리로서 1μm 다이아몬드 페이스트까지 경면연마하였으며, 이 시편을 알칼리 탈지액에서 5분간 초음파 탈지를 하고, 수세후 60°C, 10wt.% H₂SO₄용액에서 5초간 활성화처리를 한 다음 수세하고 전착하였다.

전착을 위해서 사용한 용액조는 용량이 1l인 파이렉스 유리셀이며, 전착용액을 500ml를 채워 사용하였다. 용액내 음극과 양극사이의 거리는 5cm로 일정하게 유지하였다.

2.3 Na⁺, SO₄²⁻이온농도가 합금전착에 미치는 영향 검토

전착용액중 Na⁺, SO₄²⁻이온이 합금전착에 미치는 영향에 대한 검토를 위하여 위의 2.1과 2.2 실험에서 도출된 최적의 전착용액 및 조건에서 Na₃·Cit (C₆H₈O₇·Na₃·2H₂O)와 Na₂SO₄를 사용하여 Na⁺와 SO₄²⁻이온농도를 변화시켜 전착실험을 수행하였다. Table 2에 용액조성 및 전착조건을 나타내었다.

Table 2. Solution compositions and electrodeposition conditions for evaluating the effect of Na⁺, SO₄²⁻ and NH₄OH on electrodeposition behavior.

Solution compositions		
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	70 g/l	0.212 M
NiSO ₄ · 6H ₂ O	40 g/l	0.152 M
C ₆ H ₈ O ₇ · H ₂ O	80 g/l	0.381 M
C ₆ H ₈ O ₇ ·Na ₃ · 2H ₂ O	0-144g/l	0.424 - 3 M
Na ₂ SO ₄	0-255g/l	0.424 - 3 M
Electrodeposition conditions		
Current density (A/dm ²)	10	
Temperature (°C)	70	
pH (adjusted by NH ₄ OH or H ₂ SO ₄)	6	

2.4 전류효율 측정 및 텅스텐함량 분석

각 전착조건에서의 전류효율을 구하기 위하여 공급한 전기량과 전착량 및 합금조성으로부터, Ni와 W의 전극반응가수를 각각 2가와 6가로하여 이론적

출량을 구하였다. 실제석출량은 10⁻⁵g까지 측정할 수 있는 정밀천칭을 이용하여 전착 전·후 시편의 질량증가량을 측정하여 구하였다. 이렇게 구한 실제 석출량을 이론석출량으로 나누어 전류효율을 구하였다.

Ni-W합금전착 표면에서의 W함량은 일본 Shimadzu사의 EPMA-1400을 이용하여 가속전압 20kV인 조건으로 하여 측정하였으며, 전착층 전체 W함량은 일본 Seiko Instruments사의 SPS 700A ICP분석기를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전착조건에 따른 전류효율 및 W함량변화

3.1.1 전류밀도의 영향

Fig. 1에 전류밀도에 따른 전류효율을 시험한 결

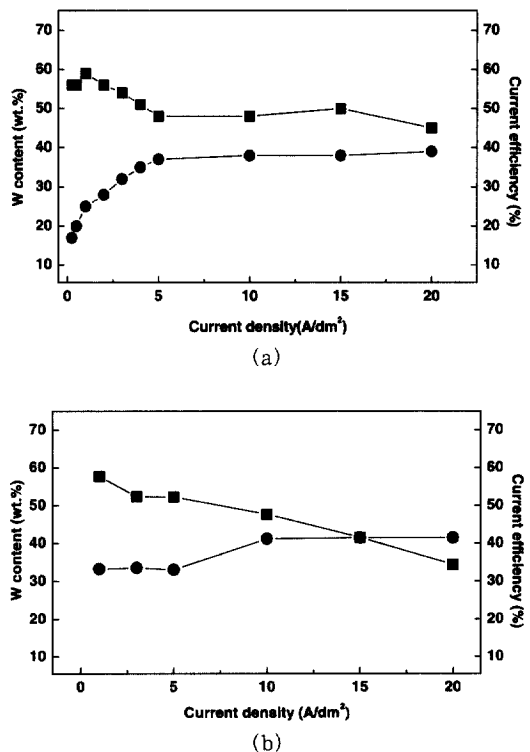


Fig. 1. Effect of current density on current efficiency(■) and W content(●) in Ni-W alloy deposit. (W concentration in solution: (a) 0.144M, (b) 0.212M)

과와 이 때 전착층의 W함량 변화를 분석한 결과를 나타내었다. Fig. 1의 (a)는 pH 6, 온도 70°C, 전착 용액중의 W농도 0.144M ($[W]/([Ni]+[W])=0.49$)인 경우이고, (b)는 용액중의 W농도 0.212M ($[W]/([Ni]+[W])=0.58$)인 경우이다.

(a)의 경우에는 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율은 감소하였으며, 5A/dm²이상의 고전류밀도 영역에서는 약 40wt.%로 거의 일정한 경향을 나타내었다. 또한 전착층중의 W함량은 전류밀도증가에 따라 증가하여 5A/dm²에서부터 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. (b)의 경우에도 전류밀도증가에 따라 전류효율은 감소하는 경향을 나타내었으며, 전착층중의 W함량은 전류밀도가 증가함에 따라 10A/dm²까지 증가하여 10A/dm²에서 41wt.%의 최고치를 보이고, 그 이상의 전류밀도 증가에 대해서는 W함량의 변화가 없었다.

이들 결과는 W함량은 전류밀도가 증가함에 따라 증가하나 일정 전류밀도이상에서는 석출되는 W조성이 일정하다는 것을 보여주고 있다. Miyashige 등¹⁶⁾은 전류밀도가 1~10A/dm²인 범위에서 실험한 결과 전착층중의 W함량이 35~40wt.%로 일정하여 전착층중의 W함량은 전류밀도에 거의 영향을 받지 않는다고 보고하고 있다. 반면에 본 연구에서 사용한 전착용액과 유사한 NiSO₄를 사용한 Omi 등¹⁷⁾은 8A/dm²이상인 고전류밀도 영역에서는 W함량이 일정하다고 보고하고 있어 본 연구결과와 일치하고 있다.

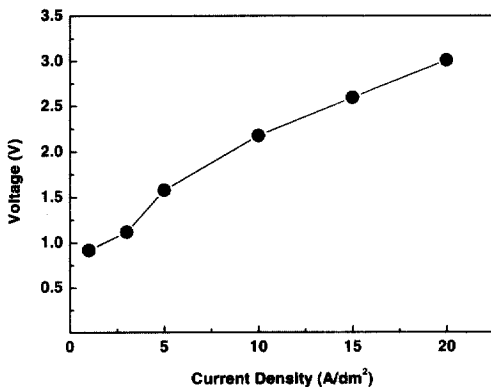


Fig. 2. Current density-voltage curve for Ni-W alloy deposition (W concentration in solution of 0.212M).

Fig. 2에 전류밀도에 따른 전압변화를 측정된 결과를 나타내었다. 앞의 전류밀도증가에 따른 전착층중의 W함량 증가는 Fig. 2의 전류밀도-전압변화 곡선에서 보는 바와 같이 전류밀도 증가에 따라 음극과전압이 연속적으로 상승하여 물분해반응($2H_2O+2e^- \rightarrow 2H_2+2OH^-$)이 증가하는 것으로 설명이 가능하다. 즉, 음극계면에서의 pH가 상승함에 따라 W착화물의 용해도가 감소하게 되어, 음극표면에 금속 W이 환원되기 쉬운 환경이 조성되기 때문인 것으로 판단된다. 이것은 Omi 등¹²⁾이 제안한 Ni-W합금전착 메카니즘과 동일한 결과이다.

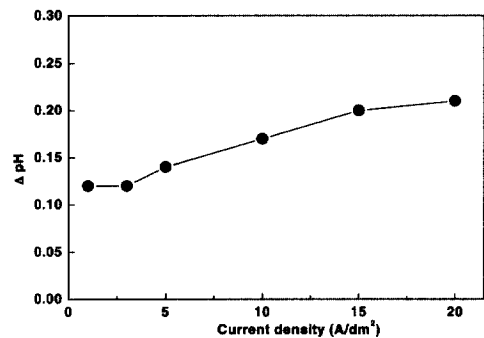


Fig. 3. Effect of current density on 4pH in the solution (W concentration in solution of 0.212M).

또한 위에서 논의한 전류밀도증가에 따른 계면에서의 pH 상승은 Fig. 3의 전류밀도에 따른 전착용액의 pH변화로 부터도 확인할 수 있다. Fig.3에 전착전과 후의 용액의 pH변화를 나타내었는데 전류밀도 증가에 따라 pH가 상승하고 있는 것을 알 수 있다. 그 이유로서 전술한 바와 같이 pH가 6으로 거의 중성에 가까운 본 전착용액에서는 음극계면에서의 물분해반응이 전착용액의 pH를 상승시키는 주된 반응이기 때문이다. 그리고 전류밀도 증가에 따라 음극계면에서 물분해반응은 계속 증가하나 금속 이온의 석출량은 확산속도에 의한 한계전류밀도에 도달하기 때문에 일정전류밀도 이상에서는 전착층중의 W함량은 일정하게 유지되는 것으로 판단된다.

3.1.2 pH의 영향

Fig. 4에 pH 변화에 따른 전류효율 및 전착층중의 W함량 변화를 시험한 결과를 나타내었다. 온도

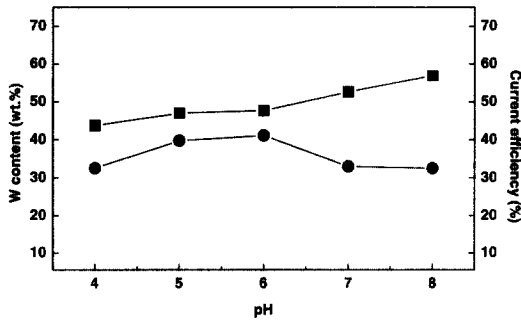


Fig. 4. Effect of pH on current efficiency(■) and W content(●) in Ni-W alloy deposit (W concentration in solution of 0.212M).

70°C, W농도 0.212M인 전착용액에서 전류밀도 10A/dm²인 조건으로 pH를 4, 5, 6, 7, 8로 변화시키면서 시험하였다. pH가 상승함에 따라서 전류효율은 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 pH 증가에 따라 음극에서 수소의 환원반응이 감소하고 금속이온의 환원반응이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

또한, 도금층중의 W함량은 pH가 상승함에 따라 증가하여 pH 5에서는 39wt.%이었으며, pH 6인 경우에 41wt.%로 최고값을 나타내었으며, 그 이상의 pH용액에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

Shio¹³⁻¹⁴⁾은 전기전도도, 스펙트럼분광분석, 분극측정법등을 통하여 구연산과 W 및 Ni이온은 물비 1:1인 조건과 pH 5에서 가장 안정한 착화물을 형성하는 것으로 보고하고 있으며, 또한 Alekhina¹⁸⁾은 pH 5~7인 영역에서 W착화물이 형성될 가능성이 높은 것으로 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서 pH 5~6의 범위가 W함량이 39~41wt.%로 가장 높은 영역을 나타내는 것은 구연산과 W 및 Ni착화물이 가장 안정하여, 음극표면에 W이 석출되기 쉬운 활성상태인 W착화물의 공급이 원활하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 pH 5이하와 7이상에서 전착층중의 W함량 감소는 Atanassov¹⁹⁾의 보고와 일치하는 결과로서, 전착용액에서 W 및 Ni착화물의 불안정성에 따른 착화물양의 감소 때문인 것으로 생각된다.

3.1.3 온도의 영향

전착용액의 온도가 높으면 용액중의 암모니아 증

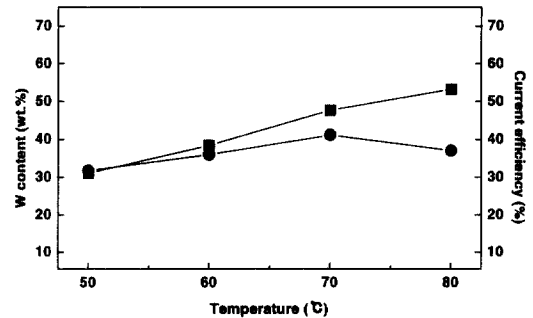


Fig. 5. Effect of temperature on current efficiency(■) and W content(●) in Ni-W alloy deposit (W concentration in solution of 0.212M).

발로 인하여 전착욕 관리가 어렵고, 고온에서는 암모니아의 증발에 따른 약취등 작업조건의 문제가 발생하므로 적절한 온도를 설정하는 것이 매우 중요하다. 따라서 온도를 50, 60, 70, 80°C로 변화시키면서 온도의 영향에 대한 실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 정리하였다.

온도가 상승함에 따라 전류효율은 증가하는 경향을 나타내었으며, 이것은 온도의 상승에 따라 금속이온들의 이동도 증가와 반응속도 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고, 온도상승에 따라 전착층중의 W함량은 증가하여 70°C에서 41wt.%로 최대치를 보이고, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 온도상승에 따라 금속착화물의 이동도가 상승하여 공석을 위한 W착화물이 음극면에 축적되기 때문인 것으로 판단되며, 따라서 온도의 상승은 Ni보다 W의 석출에 유효하게 작용하는 것으로 생각된다. 여러 연구자들^{17,20,21)}에 의한 연구결과와 유사하게 70°C이상의 고온에서는 W함량이 감소하고, 전착용액중 휘발성분의 증발로 인하여 전착용액의 관리가 어렵기 때문에 본 연구에서 사용한 전착용액에서의 온도는 70°C가 가장 적당한 것으로 판단된다.

3.2 NH₄OH 및 Na⁺, SO₄²⁻이온농도에 따른 전착 거동의 변화

3.2.1 NH₄OH 및 Na⁺이온농도의 영향

NH₄OH가 금속의 석출전위 개선에 미치는 영향을 검토하기 위하여 농도를 변화시켜 석출전압을

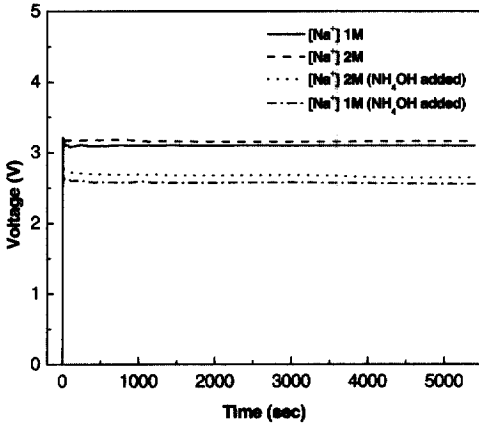


Fig. 6. Effect of Na⁺ ion and NH₄OH on electrodeposition voltage.

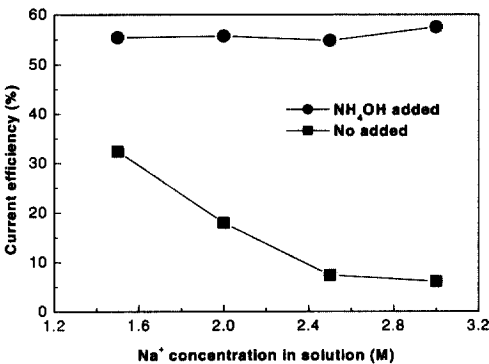


Fig. 7. Effect of Na⁺ ion and NH₄OH on current efficiency.

측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. NH₄OH를 첨가한 경우가 첨가하지 않았을 때보다 음극과 전압이 낮게 나타났다. Younes¹⁵⁾은 NH₄OH는 pH조정 역할이외에 Ni착체 형성을 위한 리간드 역할은 없는 것으로 주장하고 있다. 그러나 본 연구 결과로 볼 때, NH₄OH첨가에 의해서 음극석출전위가 개선되는 것은 높은 pH에서도 용해도는 높으나 (+)전하가 낮기 때문에, 음극반응에 참여하기 어려운 금속이온의 Cit⁻이온 착체와 NH₄⁺이온이 결합하면 (+)전하가 높아져 방전반응성이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 NH₄OH는 음극계면 근방에서 금속이온과 착체를 형성하는 리간드로서 작용하는 것으로 생각된다.

또한 용액중 Na⁺농도를 0.5M에서 3M까지 변화

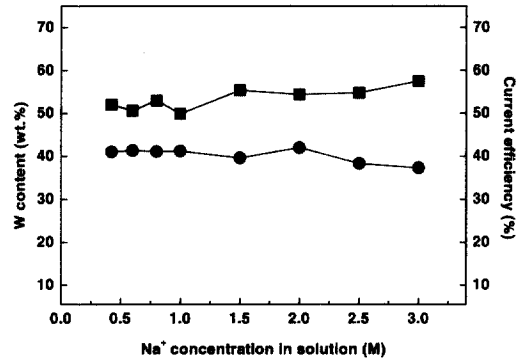


Fig. 8. Effect of Na⁺ ion on current efficiency (■) and W content (●) in Ni-W alloy deposit (added NH₄OH over 0.163M).

시켜가며 NH₄OH를 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 전류효율 변화를 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, Na⁺농도 0.424M에서 전류효율은 48.4%이었으며, 3M일 경우에는 전류효율이 4.5% 까지 급격히 감소하였다. 또한 Na⁺이온농도가 증가함에 따라 음극계면에서 Na⁺농축에 의한 것으로 생각되는 침전물이 생성되는 현상을 관찰되어, Na⁺농도 증가에 따른 전류효율의 급격한 감소는 침전물에 의해서 금속이온의 석출이 방해받기 때문인 것으로 판단된다.

그러나 Fig. 7과 Fig. 8의 결과로 볼 때, 전착용액중에 NH₄OH가 일정농도(0.163M) 이상 첨가되면, Na⁺이온농도에 관계없이 전류효율 및 W함량이 일정한 경향을 나타내었다. 이것은 Na는 액체암모니아에 용해되는 성질이 있기 때문에 NH₄OH첨가로 Na⁺고농축에 의한 침전을 발생이 방지되고, 음극석출전위가 개선되기 때문인 것으로 판단된다.

3.2.2 SO₄²⁻이온농도의 영향

Fig. 9에 SO₄²⁻이온 농도변화에 따른 전류효율의 변화를 나타내었다. 전류효율은 SO₄²⁻농도 0.152M에서 53%를 나타냈으며 농도가 증가함에 따라 1M에서 57%로 약간 상승하다가 2.5M에서는 52%를 나타내고 있어, SO₄²⁻이온 농도 2.5M까지 52~57% 범위로서 크게 변화하지 않았다. 따라서 SO₄²⁻농도는 전류효율에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

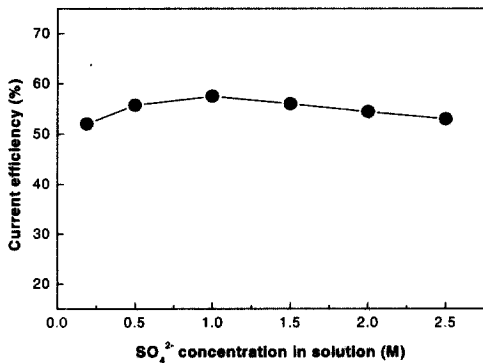


Fig. 9. Effect of SO_4^{2-} ion on current efficiency (added NH_4OH over 0.163M).

4. 결 론

Ni-W합금전착에 있어 착화제로서 구연산을 사용한 전착용액에서 전류밀도, pH, 온도등의 전착조건이 합금전착층중의 W함량 및 전류효율에 미치는 영향과 용액중의 Na^+ , SO_4^{2-} 이온농도와 NH_4OH 가 합금전착에 미치는 영향에 대해서 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전착용액중의 W농도 0.212M에서 전류밀도의 증가에 따라서 전류효율은 감소하고, W함량은 증가하여 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 41wt.%의 최고치를 보이고 그 이상의 전류밀도 증가에 대해서는 W함량 변화가 없었다.

2. pH가 증가함에 따라서 전류효율은 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 pH 증가에 따라 음극에서 수소의 환원반응이 감소하고 금속이온의 환원반응이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

3. 온도가 상승함에 따라 전류효율은 증가하고, 전착층중의 W함량도 증가하여 70°C 에서 41wt.%로 최대치를 나타낸 이후, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 이상의 전착용액중 W농도변화, 전류밀도, pH, 온도변화에 따른 전착실험을 통하여 전류효율 48%, W함량 41wt.%인 전착층을 얻을 수 있는 용액조성 및 전착조건을 도출하였다.

5. NH_4OH 의 첨가로 인하여 음극석출전위가 개선되는 것은 NH_4^+ 와 금속이온사이에 착체가 형성되기 때문인 것으로 판단된다. Na^+ 농도가 증가함에

따라 전류효율은 감소하지만, NH_4OH 가 일정농도 (0.163M) 이상 첨가되면 Na^+ 이온농도에 관계없이 전류효율 및 W함량이 일정한 경향을 나타내었다.

6. SO_4^{2-} 농도 증가에도 불구하고 전류효율은 거의 일정한 경향을 나타내어, SO_4^{2-} 농도는 전착거동에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 인하대학교 교내연구비지원에 의하여 수행된 과제로서 연구비지원에 감사드립니다.

References

1. T. Yamsaki, P. Schloßmacher, K. Enrich and Y. Ogino, *Nanostuctured Materials*, **10**, 375 (1998)
2. T. Yamsaki, R. Tomohira and Y. Ogino, *Proc. PRICM3*, 1527 (1998)
3. V. Landa, J. Vitek and J. Neuman, *Plating and Surf. Fin.*, **82**, 128 (1995)
4. T. Miyashige and R. Suzuki, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **22**, 216 (1971)
5. T. Omi, M. Umatate and H. Yamamoto, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **40**, 311 (1989)
6. T. Watanabe, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **38**, 210 (1987)
7. M. L. Holt and L. E. Vaaler, *J. Electrochem. Soc.*, **94**, 43 (1946)
8. A. Brenner, P. Burkhead and E. Seegmiller, *J. Res, Nat'l. Bur. Stand.*, **39**, 351 (1947)
9. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys* vol. 2, Academic Press, p.397 (1963)
10. T. P. Hoar and I. A. Bucklow, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **32**, 186 (1955)
11. G. L. Davis and C. H. R. Gentry, *Metallurgia*, **53**, 3 (1956)
12. T. Omi and M. Okuda, *Denki Kagaku*, **60**, 550 (1992)
13. H. Shiio and T. Shimizu, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **20**, 105 (1969)

14. T. Inui, *J. Metal Finishing Soc. Japan*, **9**, 4 (1958)
15. O. Younes and E. Gileadi, *Electrochemical and Solid-Solution Letters*, **3**, 543 (2000)
16. T. Miyashige and R. Suzuki, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **22**, 170 (1971)
17. T. Omi, H. Masumoto and H. Yamamoto, *J. Metal finishing Soc. Japan*, **40**, 1287 (1989)
18. T. A. Alekhina, I. A. Shoshina et. al., *J. Appl. Chem*, **11**, 249(1990)
19. N. Atanassov, K. Gencheva and M. Bratova, *Plating and Surf. Fin.*, **82**, 67 (1995)
20. N. Isaev and J. G. Osteryoung, *J. Appl. Electrochem*, **25**, 1091 (1995)
21. S. Morioka, Y. Sawada and R. Shimazaki, *J. Metal Finishing Soc. Japan*, **16**, 512 (1965)