

3 價크롬鹽에 의한 크롬鍍金

高錫水** 朴柄垚***

A Study on Chromium Plating from
Trivalent Chromium Salts

Suck Soo Ko and Byung Kak Park

Abstract

The trivalent chromium plating process have been studied by several group of orkers in the recent years.

In the plating process, Alecra 3 process is the most familiar one.

Potassium formate and potassium chloride of the bath compositions in the above process, are exchanged for sodium formate and sodium chloride, and then they have been examined characteristics of the electrodeposition using above bath solution and a few optimum conditions. The results are as follows,

(1) The characteristics of the electrodeposition; that is, throwing Power, covering power, appearance, and deposition rate are most satisfied when concentration of $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is 0.4 mol/l , and mol ratio of HCOONa to Chromium(III); $\text{HCOONa}/\text{Cr}^{+3}$, is 2 to 3.

(2) Throwing power, covering power, color and deposit rate show a similiar tendency to Alecra 3 Process

抄 錄

3價크롬 鍍金法은 6價크롬 鍍金法의 諸 欠點을 克服할 수 있다는 事實이 알려져 外國에 서는 오래 前 부터 工業的 實用化를 위한 研究가 活潑하게 行하여 졌고, 이중 최근에 發表 된 Alecra 3 process는 電着諸特性이 뛰어난 方法으로 裝飾크롬 鍍金 分野에 利用되고 있 다고 한다.

本 研究는 Alecra 3 process의 浴 組成中 개미산칼륨을 개미산나트륨으로, 염화칼륨을 염 화나트륨으로 代替한 浴의 電着諸特性을 調査하고 最適 塩化크롬의 濃度와 錯化比를 함께 調 査하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

*** 嶺南大學校文理科大學化學科 教授

** 金烏工業高等學校 金屬工學科 教師

(1) 外觀, 被覆性, 均一電着性 및 平均 電析 速度 등은 염화크롬의 濃도가 0.4 mol일 때 가장 良好하였다.

(2) 개미산나트륨 대 염화크롬의 mol 비는 염화크롬이 0.4 mol 일 때 2~3이 比較的 良好한 電着諸特性을 보여 주었다.

(3) 개미산나트륨 및 염화나트륨을 含有한 鍍金浴의 電着諸特性은 Alecra 3 Process의 特性和 비슷하였다.

I. 緒 論

1854年, Bunsen은 염화크롬(Cr^3) 溶液으로 부터 크롬薄膜을 析出하였고¹⁾ 한편 2年後 Geuther는 크롬산溶液(Cr^6)에서 크롬을 析出하였다.²⁾ 그 後 대부분의 研究家들은 6價의 크롬산浴의 研究를 發展시켜 오늘날 널리 이용되고 있는 Sargent浴에 의한 크롬鍍金의 工業화를 이루었다. 그런데 6價크롬에 의한 鍍金은 다른 일반 鍍金法에 比해서 被覆性 및 均一電着性이 매우 나쁘고, 電流效率이 극히 낮으며, 廢水中의 有毒性 6價크롬의 淨化가 困難한 點 등등의 欠點을 갖고 있음을 알게되어, 電着諸特性의 改善을 爲하여 1940年代까지 소홀히 했던 3價크롬 鍍金法의 研究가 다시 시작되었고, 吉田는 1950~1955년에 걸쳐 3價의 황산염을 主成分으로 한 황산암모늄 및 要素를 함유한 황산크롬浴을 基로하여 $Cr^{+3} \rightarrow Cr^{+6}$ 의 산화 防止法, 浴의 耐久性, pH에 따른 電流效率, 그리고 基本浴의 濃도에 따른 電導度와 均一電着性 등등에 關하여 詳細한 研究를 하였다. 또한 緩衝劑의 效果를 조사해서 礬산이 가장 좋다는 것도 아울러 알게되었다.³⁾ 그 後 Zell과 Kudryavtsev는 吉田의 硫酸크롬/硫酸암모

늄/尿素를 基本 組成으로 한 電解浴을 다시 검토하고, Zell은 포름알데히드를 添加劑로 加하면 尿素에 의한 脆弱性을 防止할 수 있다고 하였다.⁴⁾ Kudryavtsev는 尿素가 脆弱한 電析의 原因이 된다고 하여 尿素를 電浴을 發表하였다.⁵⁾ Domnikov는 同一 組成을 갖더라도 浴의 調整方法이 다르면, 即 硫酸크롬이 綠色인가 紫色인가에 따라 電着條件, 電流效率 그리고 析出物의 性狀이 다르다는 것을 알았다.⁶⁾ Deyrup는 礬산, 염화칼륨, 그리콜산염을 基本浴에 添加해서 査사한 結果 被覆力이 나쁘고, 低電流密度部에 暗帶가 나타나며, 色調도 나쁘며, 2~3 AH/l의 電解로 電着이 停止됨을 알았다.⁷⁾ Bergin은 錯化劑로 개미산염과 그리콜산염 들을 사용해 보았으나 여전히 被覆性은 나빴다. 그러나 礬산은 pH 緩衝劑로 有效한 成分이라는 것을 알았으며, 礬산은 浴의 基本 成分으로 認定하였다.⁸⁾ 1972年 Bride는 위 두사람의 浴으로 研究를 해 본 結果 錯化劑로 그리콜산염, 수산염 혹은 유산염이 重要함을 인식하였으며, halocarboxylate가 形成된 것을 用해서 被覆力 및 均一電着性이 뛰어나고 아름다운 電析被膜을 얻었으나 色調가 暗色이고, 陽極에서 礬소 氣가 發生해서 實用化 되지 못했다.⁹⁾

Ward는 良好한 크롬電着을 얻는데 決定的인 要素는 pH를 유지시키는데 있다고 判斷하고, 緩衝劑에 對하여 研究를 하였다. 그 結果 緩衝劑는 雙極子 아프로틱 용매 (dipolar aprotic solvent)인 디메틸폴름알데히드 (DMF)가 最良을 알고, DMF와 염화크롬을 主成分으로 한 浴을 사용하여 電着特性이 뛰어난 電析被膜을 얻었다.¹⁰⁾ 그러나 이것 역시 多孔性 隔膜으로 陽極을 둘러싸야 하는 欠點, 좁은 部分에 電着이 어려운 點, 高電流密度部에 "담"이 생기는 것 등의 欠點이 있어 實用化되지 못했다. 1975年 Crowther 등은 3價크롬 鍍金浴의 開發은 錯化劑의 選定 如何에 左右됨을 認識하고, 集中的인 研究를 行하여, 適當한 錯化劑가 脂肪族 칼복실산系임을 發見하였다.¹¹⁾ 이들의 基本 浴組成을 "Alecra 3" 浴이라 命名하고 特許로 提出하였는데 그 基本 浴組成을 II항 實驗部의 Table 1의 밑에 註로 表示해 두었다. 이 3價크롬 鍍金法 (Alecra 3 process)은 이미 先進諸國에서는 裝飾크롬 鍍金分野에 採択하고 있는 實情이다.

本 研究는 우리나라에서도 3價크롬 鍍金의 實用化가 緊急한 課題임을 認識하고, Alecra 3浴의 組成中 錯化劑인 개미산칼륨과 電導 鹽인 염화칼륨을 보다 값이 싼 개미산나트륨 및 염화나트륨으로 代替하여 最適條件을 求하고 3價크롬鹽 (主成分)과 錯化比가 電着特性에 미치는 影響을 調査하였다.

II. 實驗 方法

1. 藥品 및 使用機器

電解浴을 調製하는데 使用한 藥品은 塩化第2 크롬, 개미산나트륨, 臭化암모늄, 塩化암모늄, 塩화나트륨 및 붕산 등이며, 모두 市販의 1級 試藥을 使用하였고, 浴의 調製 및 試料 등의 最終 處理에는 蒸溜水를 使用하였다.

한편, 本 實驗에 使用한 主要 機器는 다음과 같다.

① 電着實驗에 使用한 直流電源裝置는 東京 光電製의 電氣分析用 電解裝置 (DC-3/30V, DC 0-0.5/5A, model ANA-2)와 島津 理化製 電圧安定器 (model MVS-200)이며, 電解槽는 250 ml 容量의 円筒形 硝子製 Cell ($\phi 70 \times H 100 \text{ mm}$)을 使用하였다.

② Hull Cell panel 試驗에 使用한 直流 電源은 山本鍍金試驗器製의 Hull Cell 試驗用 整流器 (DC 0-15 V, DC 0-10 A)와 電圧安定器이며, Hull Cell은 山本製의 267 ml 標準 Hull Cell (梯形, 空氣導入孔이 있음)과 空氣攪拌裝置는 山本製의 送風量 調節式 裝置를 使用하였다

③ 化學天秤은 島津製作所製 直讀式天秤 (200 g, 0.1 mg)이며, 膜厚計는 中央製作所製 電解式 膜厚計 (model TH-7)이며, pH計는 島津製 硝子電極式 pH計 (휴대형 pH 0-14)를 使用하였다.

2. 電解浴의 組成

電解浴은 Alecra 3浴의 組成中, 개미산칼륨 및 塩化칼륨을 개미산나트륨 및 塩화나트륨으로 代替시켜, Table 1에 表示한 바와 같이 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 濃度를 0.2, 0.3, 0.4 mol/l,

HCOONa : Cr 의 mol 比를 2, 3, 4 로 각각 變化시킨 9 種의 基本浴 組成에 塩化나트륨, 臭化암모늄, 塩化암모늄 및 붕산등을 Alecra 3 浴과 같은 濃度로 添加시켜 電解浴으로 하였다. 電解浴의 調製는 成分 藥品別로 먼저

蒸留水로 溶解시킨 다음 混合시켜 500ml 씩 調製하고 各浴의 pH를 測定하여 約 1 週 間 防置해 두었다가 電着實驗 및 Hull Cell Panel 試驗에 使用하였다.

Table 1. The conditions of bath composition for trivalent chromium electrodeposition

Bath Composition	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
CrCl ₃ ·6H ₂ O (mol/l)	0.2			0.3			0.4		
HCOONa / Cr (mol ratio)	2	3	4	2	3	4	2	3	4
NH ₄ Br (mol/l)	0.1								
NH ₄ Cl (mol/l)	1								
NaCl (mol/l)	1								
H ₃ BO ₃ (mol/l)	0.65								
pH	1.9	2.2	3	2.2	2.8	3.0	2.3	2.6	3.2

Remarks: The patented bath composition of Alecra 3 are CrCl₃·6H₂O:0.4 mol/l, HCOOK:1 mol/l, NH₄Br:0.1 mol/l, NH₄Cl:1 mol/l, KCl:1 mol/l, H₃BO₃:0.66 mol/l and wetting agent:1 ml/l

3. 電着實驗 方法

電析外觀 및 電析速度 등을 調査하기 위하여 陰極試片은 0.5 mm 두께의 黃銅板을 光 버프로 鏡面研磨한 20×20 mm 크기의 것인데 뒷 面을 絶緣테이프로 完全히 絶緣시켜 天秤으로 精秤하여 電析前의 重量을 秤量한 것을 使用하였고, 陽極은 黑鉛板을 使用하였다.

電解浴은 Table 1 에 揭示한 浴 I ~ IX 의 9 種의 浴을 200 ml 씩 取하여 使用하였고, 電解前 60 °C 恒温水槽中에서 1 時間 加温하여 溶液을 均一하게 만든 다음 22±1 °C로 調整하였다.

電流密度는 5, 10, 20, 30 A/dm² 範圍로 變化시켜 各 電流密度 條件마다 3 分間 電着을 行하였고, 通電量은 電量計를 使用치 않고 定電流電解方法으로 行한 結果로 代身하였다.

攪拌은 電動式과 手動式을 並行하였고, 兩極間 距離는 4~4.5 cm, 陽極과 陰極의 比는 2:1 로 하여 各 條件마다 2~3 回以上 實施하였다.

電後前後의 處理는 常法에 따라 알칼리脫脂, 酸浸 및 中和處理를 行하여 使用하였고 電着試片의 重量을 精秤하여 電着前試片의 重量과 比較하여 電析重量을 求하였고, 電析皮膜의 外觀은 肉眼 및 放大鏡, 立體顯微鏡을 使用하여 檢査하였다.

4. 질셀 試驗

질셀槽는 267 ml 標準질셀槽를 使用하였고 試驗片은 두께 0.5 mm의 黃銅板을 標準規格인 100×65 mm의 것을 光 버프로 鏡面研磨한 다음 알칼리脫脂 및 酸浸 處理를 行하여 使用하였다. 陽極板은 두께 4.5 mm의 黑鉛板을 使用하

하였고, 攪拌은 空氣攪拌法과 手動法을 併行 實施하였다. 또한 液溫의 上昇을 抑制하기 爲해서 鋅槽를 冷水박트속에 넣어 使用하였다.

電解浴은 電着實驗에 使用한 것과 같은 浴造成分을 가진 浴 I ~ IX의 9種의 浴을 各各 267 ml 씩 取하여 試驗에 使用하기 前 60°C에서 1時間 加溫하여 溶液을 均一하게 만든 다음 使用하였다.

試驗條件은 浴溫: 20 ~ 27°C, 總電流: 5 A, 時間: 3分의 條件으로 各浴 共히 同一하게 實施하였다.

電着된 鋅板은 常法과 같이 後處理를 完全히 行하고 나서, 鋅板標準尺으로 試驗部分을 標識하여 두고, 電析外觀은 肉眼放大鏡 및 立體顯微鏡으로 觀察하였고, 被膜 두께는 電解式 膜厚計로 測定하였다.

III. 結果 및 考察

1. 浴의 狀態

Table 1의 浴 I ~ IX의 各浴을 調製한 直後에는 어느 浴이나 모두 綠青色의 均質溶液이던 것이 放置해 두었더니 浴 I을 除外한 大部分의 浴에 綠色의 無定形 不溶解性物이 生成되고 차츰 量이 增加되다가 飽化狀態에 到達하였는데 대체적으로 濃度가 진한 浴일수록 生成되는 量이 많고 빨리 飽化되었다.

그런데 이러한 不溶解性物이 包含된 浴에서 良好한 光沢크롬의 電析被膜을 얻었고, 本 實驗에서 約 1週日 放置하고 60°C에서 1時間 加溫한 浴中에 不溶解性物이 相當量 生成되어 있는 狀態의 浴으로 電着實驗 및 Hull Cell 試驗을 行한 結果 良好한 光沢크롬電析을 얻

었으며 適當한 攪拌法을 實施한다면 電解浴으로 充分히 使用할 수 있음을 알았다.

그리고 各浴의 調製置後의 pH는 1.9 ~ 3.2의 分布를 가지고 있는데 HCOONa/Cr 의 mol比가 커질수록 pH는 높으며, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 濃度에는 別로 差異가 없음을 Table 1에서 알 수 있다.

2. 電析被膜外觀 및 被覆性

電着實驗에서 얻어진 電析外觀의 特徵을 Table 2에 表示하였고, Hull Cell 試驗結果를 鋅槽模式圖를 作成하여 Fig. 2에 圖表하였다.

Table 2와 Fig. 2에서 電析外觀 및 被覆性은 塩化第 2 크롬 成分의 濃度 影響이 分明하게 나타나 있다. 即 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.2 \text{ mol/l}$ 및 0.3 mol/l 인 浴 (Bath I ~ Bath VI)의 경우는 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 黑色析出物, 黑色條痕 및 핏트(pits)가 있는 電析外觀이며 0.4 mol/l 인 浴 (Bath VII ~ Bath IX)의 경우는 良好한 光沢크롬의 電析外觀을 보여주고 있다. 또한 Fig. 2의 鋅槽模式圖에서 보여주는 鋅槽挙動은 0.2 mol/l 의 浴 (Bath I ~ Bath III)은 良好한 光沢크롬의 析出範圍가 좁고, 7 A/dm^2 以下에서만 光沢크롬이 電析되고 그 以上の 高電流密度範圍에서는 色調가 어두운 光沢被覆이 電析되고 있는데 이것은 金屬크롬 以外에 水酸化크롬 ($\text{Cr}(\text{OH})_3$)이 共析되고 있는 것이 아닌가 생각되어진다. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.3 \text{ mol/l}$ 인 浴 (Bath IV ~ Bath VI)은 HCOONa/Cr 의 mol比 濃度의 影響이 매우 뚜렷하게 나타나고 있는데, mol比가 2인 浴 (Bath IV)은 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.2 \text{ mol/l}$ 浴의 挙動과 類似하고, $7 \sim 13 \text{ A/dm}^2$ 範圍에

黑色条痕이 나타나 있으며, mol比가 4인浴 (Bath VI)은 高電流密度部 (20A/d㎡以上) 에 黑色析出物이 나타나고 있다. mol比 3인浴 (Bath V)은 比較的 넓은 範圍에 光沢크롬이 電析되고 있으나 低電流密度部の 被覆性이 좋지 않다.

Table 2. Appearance and weight of deposit resulted from electrodepositions on bath compositions of the trivalent chromium electrolytes

Bath No.	CrCl ₃ · 6H ₂ O (mol/l)	HCOONa / Cr (mol ratio)	Dk (A/d㎡)	Weight of Deposit (g)*1	Surface Appearance**
I	0.2	2	5	0.0012	partly black pits
			10	0.0007	
			20	0.0003	
			30	0.0008	
II	0.2	3	5	0.0009	partly black pits
			10	0.0007	
			20	0.0004	
			30	0.0003	
III	0.2	4	5	0.0007	pits
			10	0.0010	
			20	0.0008	
			30	0.0003	
IV	0.3	2	5	0.0009	black streak
			10	0.0018	
			20	0.0008	
			30	0.0002	
V	0.3	3	5	0.0007	black streak pits
			10	0.0014	
			20	0.0007	
			30	0.0003	
VI	0.3	4	5	0.0009	black streak, pit
			10	0.0004	
			20	0.0008	
			30	0.0006	
VII	0.4	2	5	0.0013	
			10	0.0013	
			20	0.0009	
			30	0.0009	
VIII	0.4	3	5	0.0010	
			10	0.0011	
			20	0.0010	
			30	0.0011	
IX	0.4	4	5	0.0007	
			10	0.0011	
			20	0.0011	
			30	0.0013	

*1) time: 3 minutes

*2) described on defect only

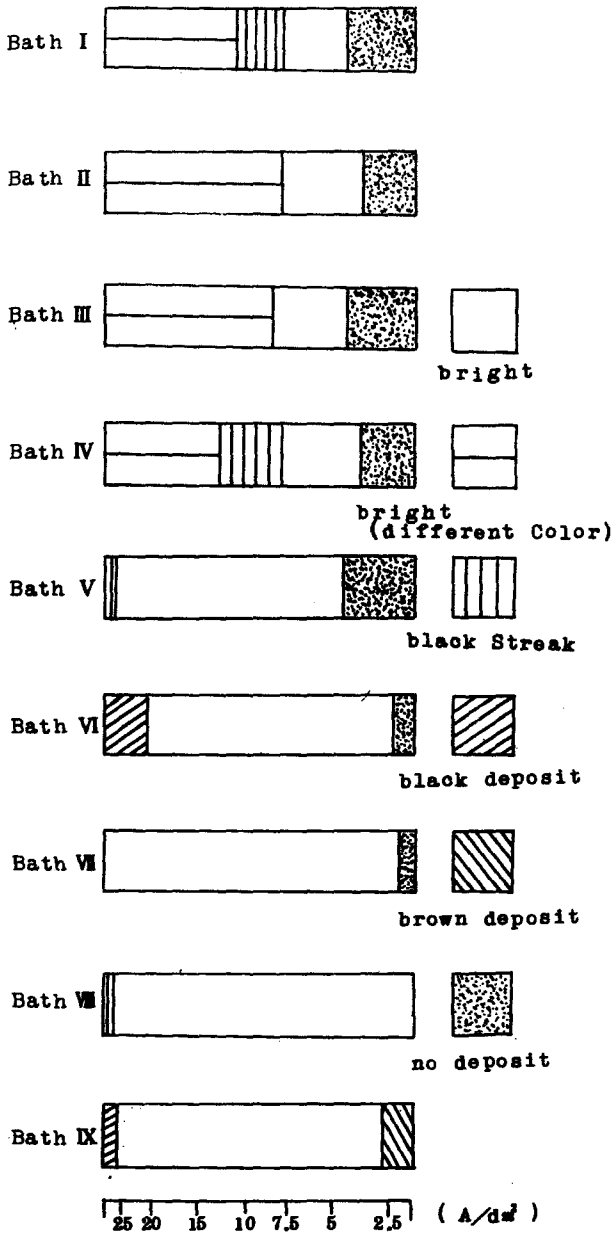


Fig.2. Characteristics of surface appearance for bath composition on the hull cell panel test (5 amp. 3 min).

CrCl₃·6H₂O : 0.4 mol/l 인浴 (Bath VII ~ Bath IX)은 光沢範圍가 가장 넓으나, HCOONa/Cr 의 mol比의 影響이 있음을 알 수 있다. 即, mol比가 2인浴 (Bath VII)은 光沢電流密度가 가장 넓다. 또 mol比

가 3인浴 (Bath VIII)은 高電流密度端에 黑色條痕이 나타나고 있지만 低電流密度部の 被覆性은 매우 좋다는 것을 알 수 있다. 한편 mol比가 4인浴 (Bath IX)은 高電流密度端에 黑色析出物이 나타나고 低電流密度部에서는 褐色被膜이 나타나 있다. 以上과 같은 結果로 被覆性이 뛰어난 光沢크롬의 電析은 塩化第2크롬의 濃度가 0.4 mol/l 일때 胂미산나트륨/크롬의 mol比 濃度가 2 및 3이 적당함을 알 수 있다.

3. 電析速度 및 均一電着性

電着實驗에서 20×20mm 試片에 電析된 被膜의 重量을 Table 2에 表示하였고 電析速度에 미치는 浴成分濃度の 影響을 알아보기 爲하여 重量/電流密度 曲線을 Fig.3(a), (b) 및 (c)에 圖示하였다.

各浴의 電析速度는 Fig.3에서 浴組成에 關係없이 대체적으로 10A/dm²의 電流密度部에게 가장 크며, CrCl₃·6H₂O의 濃度가 0.4 mol/l 인浴 (Bath VII~ Bath IX)을 除外한 其他의 浴은 電流密度가 增加함에 따라 電析速度는 減少되고 있으며, 30 A/dm²의 電流密度에서 大部分 激減되고 있다. 한편 電流效率은 Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이 低電流密度部 (5~10A/dm² 試驗條件上)는 高電流密度部 (20~30A/dm²)에 比해서 훨씬 높음을 알 수 있다.

그리고, 被覆性이 良好하고 Fig.3-(c)에서 電析速度가 各電流密度에서 比較的 一定한 浴 ; CrCl₃·6H₂O : 4 mol/l, HCOONa/Cr 의 mol比 : 2의 平均電析速度는 1分間에 約 0.145 μm (0.125~0.164 μm)이며, Alecra 3浴의 平均電析速度 0.1μm (10A

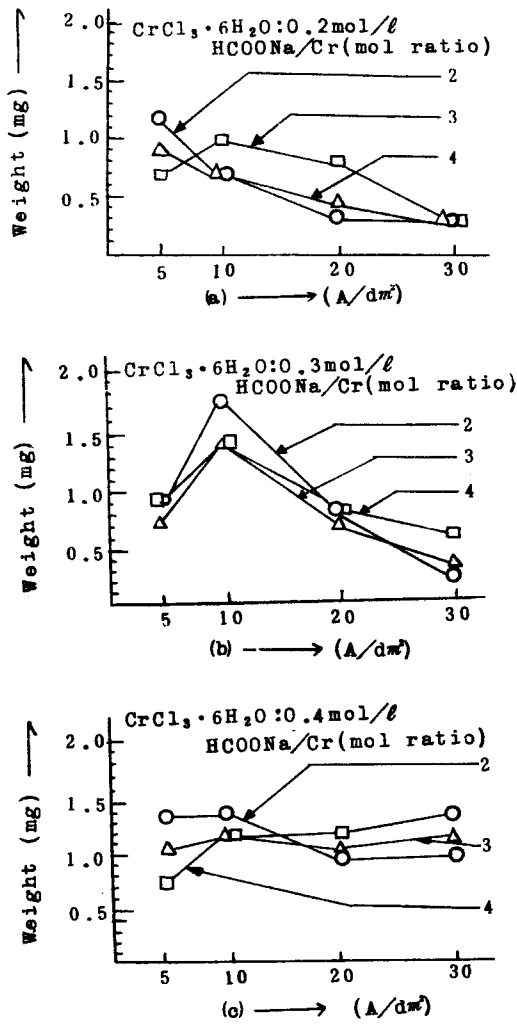


Fig.3. Weight/current density curves on bath compositions of trivalent chromium electrolyte contained sodium formate and sodium chloride (3 min).

A/dm^2 의 電流密度時)보다 크지만, Alecra 3浴의 경우 攪拌條件에 따라 $0.2 \mu\text{m}$ 까지 된다고 함으로 그 優劣을 論할 수 없다.

한편 Fig.3-(c)에서 重量/電流密度 曲線의 形狀이 水平狀에 가까운 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.4 \text{ mol/l}$ 인 浴은 均一電着性이 優秀하다고 생각되는, 同浴의 鍍板上的 電析被膜의 두께 分布狀態를 두께/電流密度·曲線으로 圖示하면

Fig.4와 같으며, 曲線의 形狀은 水平度가 相當히 좋고, 이것으로 미루어 볼때 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.4 \text{ mol/l}$ 인 浴은 均一電着性이 우수함을 알 수 있다. 또한 HCOONa/Cr 의 mol比의 影響을 살펴보면 Fig.3-(c) 및 Fig.4에서 兩曲線의 形狀이 一致되고 있지 않으나 HCOONa/Cr 의 mol比가 3인 浴이 가장 優秀함을 알 수 있다.

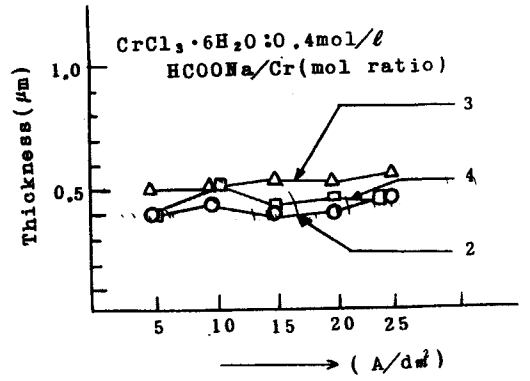


Fig.4. Thickness/current density curves for bath compositions on the hull cell panel test(5 Amp.3 min).

IV. 結 論

以上の 實驗結果를 要約하면 다음과 같다.

1. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 濃度는 0.4 mol/l 일때 外觀, 平均電析速度, 均一電着性 및 被覆力은 共に 가장 良好하다.
2. HCOONa/Cr 의 mol比는 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 濃度가 0.4 mol/l 일때, 2 및 3인 경우 比較的 良好한 電着諸特性을 보여주었고, 따라서 最適 mol比는 2.5로 생각된다.
3. 개미산나트륨 및 塩化나트륨을 使用한 3價크롬

욕에서 $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.4 \text{ mol/l}$, HCOONa /
Cr의 mol比 : 2 및 3인 욕 VII과 욕 VIII의
電着諸特性은 개미산칼륨 및 塩化칼륨을 使
用한 3價크롬욕(Alecra 3 욕)의 特性과
비슷하다고 判斷되었다.

參 考 文 獻

- 1) Bunsen, R.; Pogg. Ann., 91, 619 (1854)
- 2) Geuther, A.; Liebig's Ann., 99, 314 (1856)
- 3) 吉田忠, 外; 工業化學會誌, 53, 3, 47, 103, 234, 273, 319, 374 (1950)
- 工業化學會誌, 56, 67, 140, 220 (1953)
- 工業化學會誌, 58, 86, 89 (1955)
- 4) Zell, M.R.; Met. Finish., 55(1), 57 (1957)
- 5) Kudryavtsev, T., et al; Inst. Electrochem., 26, 105 (1959)
- 6) Domnikov, L.; Met. Finish., 64(6), 107 (1966)
- 7) Deyrup, A.; USP 3, 006, 823 (Patent applied for 7/10/59)
- Deyrup, A.; USP 3, 069, 333 (25/7/61)
- 8) Berzins, T.; USP 3, 021, 267 (Patent applied for 3/8/60)
- 9) Bride, J.E.; Plating, 59(11), 1027 (1972)
- 10) Ward, J.J.B., et al; Trans. Inst. Met. Finish. 49(4), 148 (1971)
- 11) Crowther, J.C., et al; Electroplating and Met. Finish., 28(5), 6 (1975)