

< 綜合論文 >

電析니켈에 있어서 電着條件이

內部應力에 미치는 影響

高 錫 水*

Effect of Plating Conditions on Internal Stress of Nickel Electrodeposits

Koh, Suck Soo

ABSTRACT

Internal stress of electrodeposited metals affect physical and mechanical characteristics of deposits. Internal stress of nickel deposits was reviewed intensively. Important outcomes are as follows.

Substrate have an important effect on internal stress of electrodeposit. Origin of its internal stress could be explained mismatch of crystal lattice and coalescence of crystallites. When surface cleaning is not satisfying, instantaneous stress is low but the electrodeposited layer being thickened increasingly stress become to high and peeling phenomenon occurs.

Effect of current density and temperature on internal stress is variable. Internal stress increases rapidly at pH 5 and above because of codepositing colloidal materials caused hydrolysis. Concentrations of nickel ion and H_3BO_3 ion affect little on internal stress and solution which contains impurities tend to increase stress. Especially impurities of H_2O_2 and iron ion have a great effect on internal stress. Additives are divided in two kind. One is increasing tensile stress another is increasing compressive stress. Concentrations of additives have a great effect on internal stress.

1. 緒 論

電解金屬析出層은 거의 大部分 內部應力을 갖는다. 內部應力과 어느 鍍金의 特定한 性質과의 關係는 아직 分明하지 않다 1) 2) 3). 電着內部應力은 鍍金製品의 品質에 상당히 重要한 問題로 알려져 있다. 應力이 매우크면 電着物의 “버겨짐” “부풀음” “龜裂” 등이 생기고 또 素地金屬이 보다 腐蝕되기 쉽다⁴⁾.

그리고 이 應力의 크기는 “浴組成” “添加劑” “電解條件” “下地의 性質 및 淸淨度” 등과 같은 많은 因子에 의해서 影響을 받는다^{5) 6)}.

여러가지 鍍金金屬中 니켈은 높은 引張強度와 良好한 延性 및 鋼과 같은 彈性率등의 좋은 物理的 性質을 갖고 있고 또 耐蝕性和 高溫에서 뛰

어난 性質등을 갖고 있기 때문에 니켈鍍金은 鍍金中에서 가장 重要한 位置를 차지하고 있으며 이들 鍍金의 品質向上을 위해 內部應力의 研究가 매우 많이 行해져 있다. 그리고 니켈鍍金의 用途가 擴大되고 要求되는 物理的 機械的 性質이 多樣하게 됨에 따라서 內部應力이 重要視되고 있다.

따라서 本 研究는 各種 니켈鍍金浴에 있어서 電着니켈의 應力에 미치는 諸要因의 影響을 總合하고 考察하였다.

2. 電着應力의 解釋

大部分의 金屬은 室溫에서 壓縮 또는 引張力等 커다란 負荷를 걸면 塑性變形을 일으킨다. 이때 外部의 힘을 除去한 後에도 金屬의 內部에는 元狀態로 되돌아 가려는 힘이 생긴다. 이 힘을 應力

* 金烏工科學 機械工學部

이라 한다. 外部로부터 힘이 걸려있지 않아도 材料内部에 힘이 걸리는 原因이 있으면 이를 内部應力 또는 殘存應力이라 한다. 이것이 巨視的 應力의 定義이다.

電着物에는 흔히 應力이 생기게 되는데 電着物이 壓縮되었을때 그 反作用의 늘어나려고 하는 힘을 壓縮應力(-로 表示)이라 하며 下地와의 密着에 대부분 좋은 影響을 미치나 그 반대로 電着物이 引張되었을때 收縮하려는 힘을 引張應力(+로 表示)이라고 한다. 引張應力은 下地와의 密着을 나쁘게 하고 균열을 發生하거나 까지거나 變形을 일으키며 耐蝕性을 低下시킨다. 引張應力에 의해 下地로부터 剝離된 電着物은 약간 收縮을 일으키게 된다. 이러한 應力의 發生 原因은,

1) 몇개의 核으로 부터 外部로 向해 成長하고 있는 結晶이 合體하여 連續的 結晶이 되기때문에 끌어 당긴다고 보는 結晶合體說 (The Crystal Coalescence Theory) 8) 9) 10) 11) 12)

2) 水素이온의 放電에 의해 共析된 水素가 放出될때 體積變化가 일어난다고 하는 水素說(The Hydrogen-Hydride Theory) 13) 14) 15)

3) 析出金屬以外的 他物質의 共析에 의한 體積變化와 異物質이 析出金屬中에 殘留케 되어 發生한다고 하는 異物質共析說(The Occluded Matter Theory) 16) 17) 18)

4) 電着時 陰極過電壓을 理論平衡值에 대한 金屬原子가 갖고있는 過剩에너지라는 概念下에 電着中의 過電壓을 内部應力의 原因으로 보는 過剩에너지說(The Excess Energy Theory) 19) 20)

5) 格子欠陥, 特히 轉位, 空孔이 應力의 原因이라고 하는 格子欠陥說(The Dislocation Defect Theory) 21) 22) 23) 등이 있으나, 한가지 理論만으로는 應力現象을 完全히 說明할수는 없고 現在로서는 이들 理論을 組合해야 解析이 可能하다.

應力의 測定²⁴⁾ 에는 電着에 의해 휘어지는 程度로 應力을 求하는 Stony法, contractometer法, spiral contractometer法 등 機械的 測定方法과 기타 電磁式, stressometer法, X線 回折法, 電子回折法等 그 方法이 多樣하다. 測定方法이 다르고 下地의 狀態 鍍金의 두께等에 따라 다르므로 取扱된 應力의 數値는 絶對值보다는 相對的 數値로 理解되어야 할것 같다.

3. 電着條件이 内部應力에 미치는 影響

3-1 地下의 影響

銅上에 니켈을 析出し킬때와 銅上에 니켈을 析出し킬때 初期段階의 應力值가 다르게 나타나는데 銅上에 니켈을 析出し켰을 때가 銅上에서 보다 크다고 한다²⁵⁾. 銅 및 銅合金은 니켈과 같은 面心立方格子인데 銅은 體心立方格子이기 때문에 다르다고 보고 있으며²⁶⁾, 鍍金層은 初期段階에서 下地의 格子定數를 取한다고 한다^{27) 28)}. 銅上에 니켈을 鍍金할때 서로 格子定數(Cu a=3608 Å Ni a=3175 Å)가 다르기 때문에 殘存應力이 생기고^{14) 27)} 下地와 析出層의 格子定數差가 클수록 應力이 크다고 한다²⁹⁾.

Fig.1은 Weil³⁰⁾이 NiSO₄·6H₂O 112 g/l, H₃BO₃ 30 g/l의 淨化溶液에서 pH 3.0 電流密度 0.25 A/dm²의 條件으로 鍍金했을때의 初期段階의 應力을 測定한 結果로서 初期에 250 kg/cm²의 높은 應力을 나타내다가 급격히 減少하여 400 Å 두께에서 부터는 完만한 減少現象을 나타내어 下地影響을 벗어나고 있음을 말해준다. 添加劑가 없는 용액에서는 두께에 따라 점점 内部應力이 減少되는데 下地의 影響圈을 800 Å ~ 1000 Å^{17) 31)} 또는 下地構造와 析出構造가 같아지게되는 鍍金 두께로 본다면 25 μm이 된다고도 하나³²⁾ 이는 條件과 解析의 差異라고 보겠다. 그리고 添加劑와 下地와의 關係에서 初期段階의 應力에는 別差가 없으나 두께가 增加함에 따라 사카린을 添加한 것은 引張應力의 減少率이 커서 0.8 μm에서 應力이 零이 되고 그 以上の 두께에서는 壓縮應力을 나타낸다고 한다³⁰⁾ 이 現象을 Weil³⁰⁾은 格子欠陥說과 結晶合體說로 說明하고 있다.

그리고 下地와 同種 金屬의 鍍金時는 格子定數의 差에서 其因하는 殘存應力이 없어 下地의 影響을 받지 않는다고 보는 것이 원칙이나 그러나 組織과 構造가 다른 影響이 있다^{3) 30)}. Fig.1에서도 보는바와 같이 구리의 立方構造와 單結晶構造일때 初期段階의 니켈의 電着應力이 다르게 나타나 있고 또한 密着性이 큰 鍍金을 하려면 에칭을 해야하는데 이와같이 處理를 받은 面은 원래의 表面과 달라 殘存應力이 남는다고 한다³⁾.

그리고 下地의 清淨度가 다를때도 影響을 많이

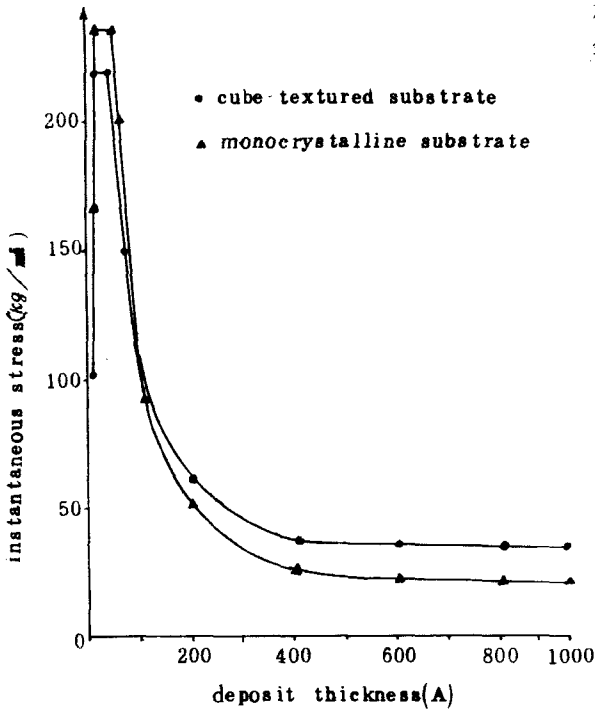


Fig.1
Instantaneous stress vs, thickness for deposits plate on cubetextured copper and on(100) monocrystalline copper substrates from an additive free bath

받는데, 예를 들면 깨끗이洗净된 鋼에 鍍金を 하면 下地와 니켈層間의 密着力을 두金屬間의 原子的인 結合에 의해 鋼의 引張力에 가까운 約 20 kg/cm²의 값이 되나 淸淨度가 나쁜 鋼에서는 密着力이 約 0.1 kg/cm²以下로 低下된다. Watts 浴에 의한 니켈鍍金屬層의 内部應力은 보통 10~15 kg/cm²임³⁾으로 淸淨한 鋼上에서는 密着性이充分하나 淸淨度가 나쁜 表面은 곧 剝離가 일어나게 되는 것이다. Fig. 2³⁾는 스테인레스 鋼上에 W-atlas浴에서 니켈鍍金한 例로서 曲線 a는 淸淨이 잘된 것으로 鍍金初期에 應力이 급격히 上昇하는 것은 異種金屬間에 強한 接着에서 오는 格子定數의 差異에 其因하는 것이라고 보겠으며 곧 下地金屬의 影響을 벗어나 應力이 減少한다. 曲線 b는 淸淨度가 나쁜 下地에 대한 것으로서 두께의 增

加에 따라 서서히 應力이 增加해서 P點에서 鍍金屬의 剝離를 일으키는 것을 나타내주는 것이다. 以上으로 보아 電着應力은 언제나 下地와 關係를 지어 考慮해야 한다는 것을 알수 있다.

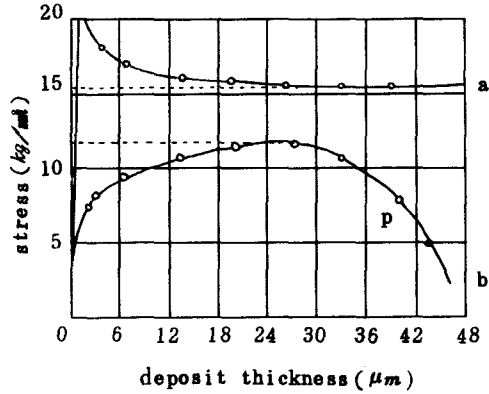


Fig.2 Effects of internal stress on cleanness of substrates

3-2 電流密度의 影響

Fig. 3³³⁾ Fig. 4³⁴⁾ 및 Fig. 5³⁵⁾와 같이 電流密

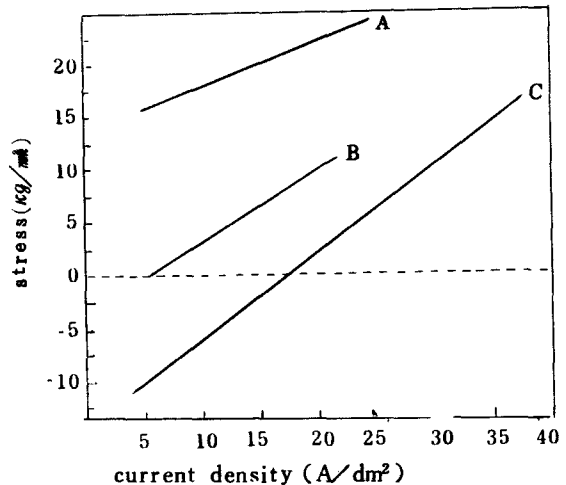
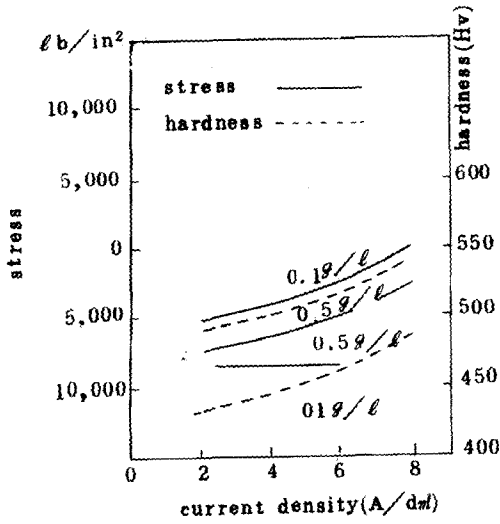


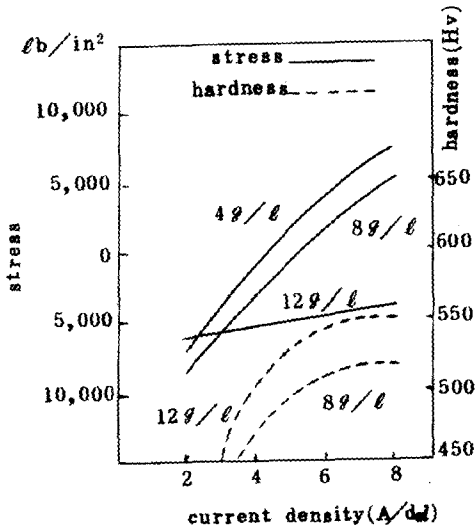
Fig.3 Deposit stress in three nickel plating solutions:

- A:Watts solution.
- B:Conventional sulphamate solution
- C:Ni-speed solution

도의 增加는 引張殘存應力을 增加시키는 것으로 나타나 있으나 2) Fig.6 18)에서 보는바와 같이 電流密度 10 A/dm²까지는 應力이 減少하다가 그 이상의 電流密度에서 完滿하게 增加현상을 나타낸다. Konishi 36)는 1~9 A/dm²의 범위에서 應力減少가 있고 그 이상의 電流密度에서는 一定하다고 하였으며 Fig.6 에서와 같이 어느 中間電流密度 範圍에서 最少의 應力值를 나타내는지 같다 17) 18) 37).



a: add saccharin



b: add naphthalene trisulfonic acid

Fig.4 Variation in internal stress with current density sulfamate bath at 32°C

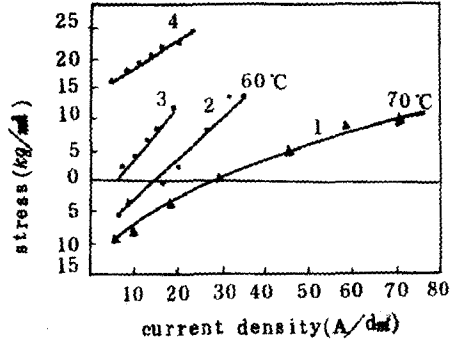


Fig.5 Variation in internal stress with current density

1. high conc. sulfamate bath
2. conventional sulfamate bath
3. Watts bath
4. Watts bath

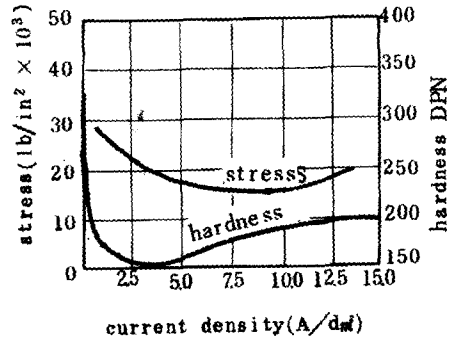


Fig.6 Variation in internal stress and hardness with current density. Watts bath at 54°C and pH 3.0.

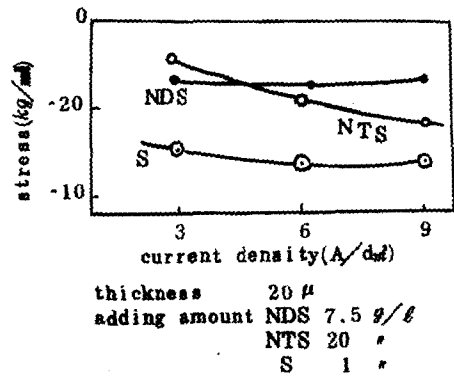


Fig.7 Variation in internal stress with current density. Watts bath at 50°C and pH 4.0

thickness 20 μ
 adding amount NDS 7.5 g/l
 NTS 20 "
 S 1 "

電流密度는 應力에 影響을 주지않고 38) 39) 添加物에 따라서는 Fig.7 40)과 같이 引張應力の 增加와 반대로 壓縮應力の 增加를 일으키며 Fig.8 41)과 같이 一定치 않음을 나타내는 것으로 보아 添加物, 浴種類, 溫度, pH等에 따라 最少應力을 나타내는 電流密度의 適定範圍가 있는 것이라 생각된다.

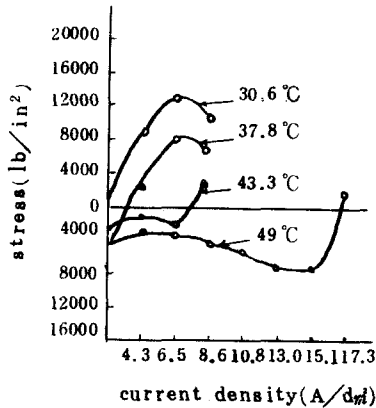


Fig. 8 Effect of current density and temperature on stress with 7.4 g/l stress reducer

3-3 PH의 影響

Fig. 9는 鹽化物이 含有된 sulfamate 니켈浴에서의 PH의 影響을 나타낸 것이다 39).

급격한 應力增加現象이 pH 5 부근에서 보이며 pH 4 以下에서도 급격하지나 않으나 應力增加現象을 보인다.

Fig. 10 18)과 같이 다른 많은 研究者들 11) 42) 43)도 pH 4에서 pH 6사이에 應力이 上昇한다는 것을 일반적으로 認定하고 있다. Fig. 10은 Watts浴에서의 pH의 影響을 나타낸 것이나 Fig. 9와 비교할때 應力値가 좀더 큰 別 差異가 없이 pH 5 附近에서 급격한 應力增加現象을 보인다.

pH 5附近 以上에서 pH 上昇에 따라 應力の 급격한 上昇은 pH 上昇에서 加水分解에 의해 生成되는 colloid物質이 共析되기 때문이라고 생각된다.

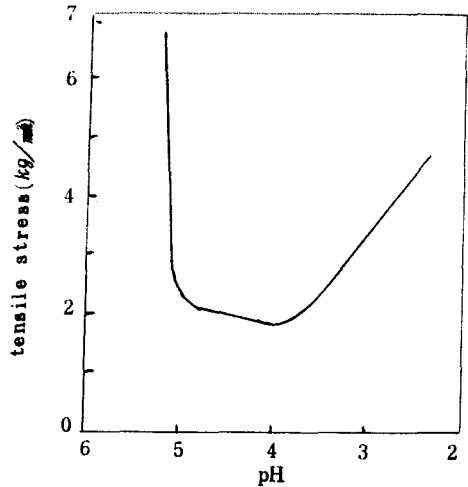


Fig. 9 Variation in internal stress with pH.

Composition of bath;
 $Ni(NH_2SO_3)_2$ 340 g/l, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 3.3 g/l
 H_3BO_3 30 g/l
 50 °C, 4.3 A/dm²

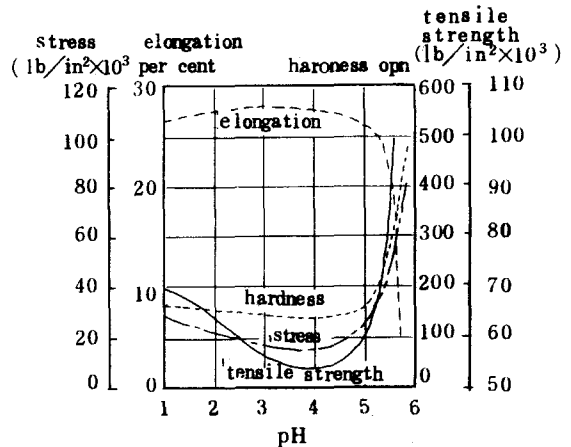


Fig. 10 Variation in internal stress, tensile strength, ductility and hardness with pH. Watts bath at 54 °C and 5 A/dm²

3-4 溫度的 影響

많은 研究者가 浴溫度的 上昇에 따라 應力이 減少된다고 밝히고 있다 17) 21) 40).

Fig. 11 40)은 溫度 上昇에 따라 壓縮應力이 零으로 減少함을 나타내주는 것이고 3章 2項의 Fig. 8은 溫度 上昇에 따라 相當量의 應力減少現象을 나타내 준다.

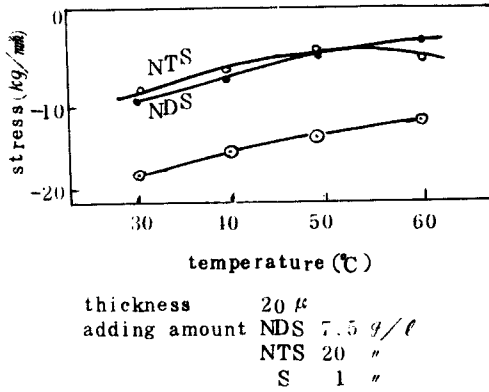


Fig. 11 Effect of temperature on stress. Watts bath at pH 4.0 and current density 3 A/dm²

Fig. 12 41)는 낮은 온도에서는 온도상승에 따라 應力減少現象이 현저하게 나타나나 어느 範圍 以上에서는 別 影響이 없거나 오히려 完만한 增加 現象을 보여준다고 볼 수 있다.

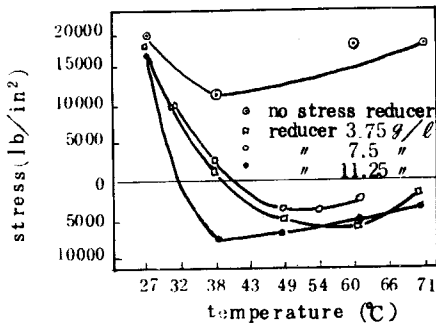


Fig. 12 Typical stress curves for a nickel sulfamate solution at various temperatures and with varying additions of stress reducer

이것은 온도상승에 의해 液内の 化學的 變化的 原因으로 應力減少現象을 抑制 44) 하게 되는것이 아닌가 생각된다.

그리고 온도의 영향은 實驗誤差에 지나지 않는다는 報告 18)와 또한 浴에 添加劑가 存在할때 36) 및 應力이 급격히 變化하는 pH值 以上일때 온도의 영향은 一定치 않고 다른 原因, 특히 pH增加

에 의해 發生하는 應力增加現象에 比較하면 아주 完만한다는 것등으로 미루어 볼때 溫度는 應力에 커다란 影響은 미치지 않는다고 보겠으나 일반적인 範圍에서 溫度上昇에 따라 應力減少가 認定된다고 보아야 할 것이다.

3-5 浴組成의 影響

(1) 浴基本成分의 영향

니켈이온 濃度의 影響은 그 量이 增加함에 따라 應力도 多少 上昇되나 그다지 큰 影響을 미치지 않는다고 한다.

低 pH Watts浴에서는 니켈이온의 濃度는 影響이 없었다고 하며 45), 30g/l의 範圍에서 니켈이온의 增加는 内部應力을 上昇시킨다고 한다 46). 그들은 낮은 金屬이온 濃度에서의 낮은 内部應力은 均一한 析出層이 되기 때문이라고 한다. 또한 슬와민 酸鹽浴에서 75g/l~100g/l의 니켈이온 濃度 範圍에서는 니켈이온이 增加하면 應力도 上昇된다고 한다 42).

硼酸의 濃度는 影響을 미치지 않는다는 많은 報告가 있으며, 低 pH浴에 있어서나 Watts浴과 슬와민 酸鹽浴에서는 그다지 影響을 미치지 않는다고 한다 39) 42) 46) 47). 또 硼酸의 濃度를 26~49g/l의 範圍로 變化시켜도 슬와민 酸鹽浴에서의 니켈鍍金의 内部應力에는 影響이 없다고 한다 42).

浴中の 負이온中, 鹽素이온은 内部應力을 上昇시킨다는 것이 알려져 있으며 11) 17) 18) 19) 43) 45) 46), 應力과 鹽素이온 濃度間에는 直接的인 關係가 있다고 한다 11) 17). 全鹽化物浴은 内部應力이 가장 높은 析出層을 만든다. 슬와민 酸鹽浴에서는 鹽素이온이 陽極不動態化를 減少시켜 内部應力에 影響을 주고 陽極이 不動態化되면 應力을 減少시키는 黃化物이 만들어 진다고 한다 19).

鹽化物을 含有치 않은 浴中에서 硼酸이온은 全鹽化物浴보다 應力이 낮다고 한다 19). 또 鹽素이온을 含有하는 슬와민 酸鹽浴에서의 内部應力은 硼酸鹽浴에서의 값과 같다고 한다 32).

黃酸이온의 濃度는 크게 應力에 影響을 미치지 않는다고 한다 48).

(2) 不純物의 影響

不純한 浴에서는 電着物의 内部應力이 크게 나

타나는데 특히 鐵이온은 内部應力을 增加시킨다고 알려져 있으며, 第1鐵이온 또는 第2鐵이온中 어느것이 應力을 높이는데 관여되고 있는 가에 對하여는 意見의 不一致를 보이고 있다. 第1鐵이온은 Watts 浴에서와 같이 슬파민酸鹽浴에서는 内部應力 增加에 영향을 미치지 않는다고 한다⁴²⁾.

第2鐵이온은 内部應力을 增加시킨다고 하는 主張과^{17) 47)}, 0~5 g/l 까지는 거의 영향을 미치지 않는다고 하는 主張이 있다⁴⁸⁾.

銻鉛이온은 内部應力을 上昇시킨다고 하는 報告와^{47) 49)}, 한편 減少시킨다는 報告도 있다^{50) 51)}. 또 銻鉛이온은 低電流密度 領域에서는 1.7 g/l 의 濃度에서는 壓縮應力이며, 高電流密度 領域에서는 壓縮應力이 되지 않는다고 한다⁵²⁾. 또 다른 사람들은 本質적으로는 銻鉛은 内部應力에 영향을 미치지 않는다고 한다^{34) 37)}. 内部應力에 크게 영향을 미치지 않는다고 하는 다른 金屬不純物로는 나트륨, 구리, 납, 마그네슘 그리고 크롬등이 있다. 그러나 구리와 납은 應力을 上昇시킨다고 한다⁴⁹⁾.

슬파민酸鹽浴에서 應力에 미치는 다른 이온의 영향으로 코발트는 약간의 영향밖에 없다고 하며⁴²⁾, 니켈-코발트 合金鍍金은 應力을 생기게 한다고 報告하고 있다^{53) 54)}. 이와같은 相反된 見解가 있기 때문에 不純物의 内部應力에 미치는 영향은 電着條件 浴組成에 對해서 實驗的으로 求하지 않으면 안된다고 생각된다.

過酸化水素의 内部應力에 미치는 영향은 分明치 않지만 浴中の 過酸化水素의 添加는 應力을 크게 增加시킨다고 하며⁵⁵⁾, 2.5×10^{-3} g/l H_2O_2 濃度에서 應力 最小値가 얻어졌고⁵⁶⁾, pH 2에서 過酸化水素의 영향은 매우 적고, pH 4.75에서 큰 增加가 있다고 한다⁴⁷⁾.

(3) 添加劑의 影響

一般的으로 添加劑의 影響은 引張應力을 壓縮應力으로 轉化시키는 役割을 함으로서 内部應力을 減少시키는 效果를 준다고 하는 많은 研究가 있으며, 特別히 硬度를 改善하기 爲해서 또는 光澤을 改善하기 爲해서 添加되고 있는 有機光澤劑등은 特別히 内部應力을 強하게 變화시킨다고 알려져 있다. 硫黃을 含有하는 어떤 種類의 有機物은 약

간의 量이라도 内部應力을 減少시킬수가 있고 引張應力을 壓縮應力으로 轉化시킨다. 사카린은 内部應力을 低下시켜 어떤 濃度에서는 無應力에서 壓縮應力으로 轉化시킨다고 하며^{19) 42) 49) 57) 58) 59) 60) 61)}, 1.5 슬폰酸이라는가 나프타렌 1.3.6 슬폰酸도 같은 作用을 한다고 한다^{11) 23) 42) 49) 54) 62) 63) 64) 65)}.

硫黃을 含有치 않은 것으로 부틴디올의 内部應力에 미치는 영향은 單獨的으로는 巨視的 應力을 增加시킨다고 한다^{36) 43) 44) 61) 66)}. 쿠마린은 그 單獨的으로는 内部應力을 減少시킨다고 하며^{36) 49) 51) 67) 68)}, 같은 化合物인 메리룩酸은 應力을 增加시킨다고 한다⁵⁷⁾. 쿠마린과 폴름알데히드가 함께 存在하면 應力을 增加하고³⁶⁾, 한편 부틴디올과 초산은 함께 應力을 減少시킨다고 한다³⁶⁾. Fig.13은 Wa-

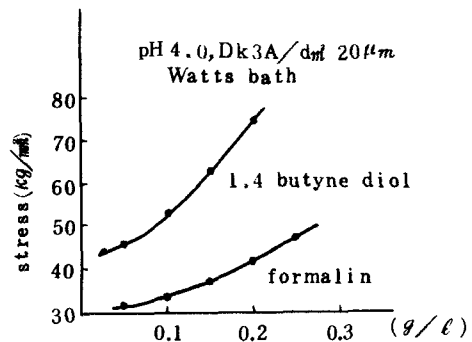


Fig.13 Effects of secondary brightner

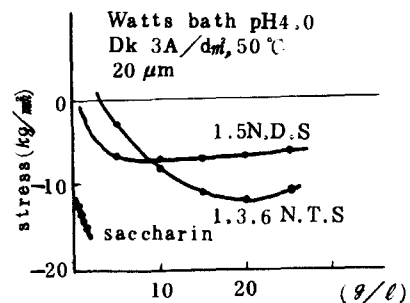


Fig.14 Effects of primary brightner

tts浴에 第2次 光澤劑만 單獨으로 添加했을 때의 引張應力의 增加를 나타내고 있고, Fig.14는 第1次 光澤劑만 添加했을때 壓縮應力이 됨을 나타내고 있다.

Fig. 15⁶⁹⁾는 第1次 光澤劑와 第2次 光澤劑가 適當量씩 함께 添加되면 電着應力이 억제됨을 보여 주고 있는데 이것은 第1次 光澤劑의 應力減少劑의 效果이다.

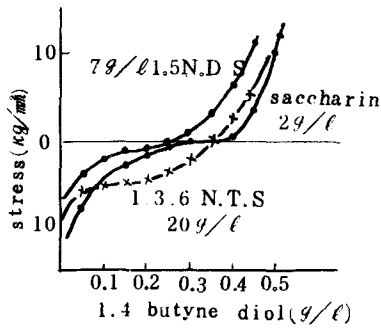


Fig. 15 Effects of brightening bath

Watson²⁰⁾은 니켈電析物에 있어서 應力에 미치는 20種以上에 해당하는 添加劑의 影響을 調査하였는데 硫黃을 含有한 大部分의 有機物은 浴中에서 低濃度로 存在해도 内部應力을 增加시키고, 濃度가 上昇하면 應力을 減少시켜 壓縮應力으로 바꾸고 高濃度로 되면 다시 引張應力이 된다고 한다. 界面活性劑도 니켈의 内部應力에 影響을 미친다. 이들 界面活性劑에 對한 測定結果 添加劑인 라울릴黃酸나트륨은 1g/l까지는 거의 影響이 없다^{20) 39) 43) 66) 70)}. 以上과 같이 添加劑는 種類와 量에 따라 應力에 미치는 影響이 대단히 크다.

4. 結 論

金屬電析物의 内部應力은 鍍金屬의 物理 化學的, 機械的 性質에 많은 影響을 미친다. 工業적으로 重要한 位置를 차지하고 있는 니켈鍍金에 있어서의 内部應力에 對한 研究를 總合하여 다음과 같은 結論을 얻을수 있었다.

1) 下地와 析出層의 格子定數 및 構造등이 다를때 初期段階의 應力이 크며 下地의 淸淨度가 나쁠때에는 初期應力은 적으나 析出層의 增加와 함께 應力이 增加되면서 剝離하게 된다.

2) 電流密度의 增加에 따라 引張應力이 增加할때도 있고 添加劑에 따라서는 電流密度의 增加에 따라 壓縮應力의 增加를 일으키기도 한다. 또 適定範圍의 電流密度에서 最少應力을 나타내고 있어 添加物, 浴種類, 溫度, pH, 등의 因子에 支配를 많이 받는다고 생각되며 作業電流密度 範圍에서는 別 影響이 없는 것으로 본다.

3) pH 5 부근에서 pH上昇에 따라 應力이 급격히 上昇되는데 이는 加水分解에 의해 生成되는 colloid物質이 니켈金屬과 함께 共析되기 때문에 일어나는 現象이라고 생각된다.

4) 溫度上昇에 따라 대체적으로 應力減少의 傾向이 있으나 溫度上昇에 의한 液内の 化學的 變化의 原因으로, 특히 添加劑가 存在할때와 適定 pH值 以上일때 應力增加 現象을 나타내는등, 다른 要因에 支配를 받아 一定치 않으나 一般的인 範圍內에서는 溫度上昇에 따라 應力減少 傾向을 볼수 있다.

5) 浴成分은 内部應力에 많은 影響을 주는데 특히 添加劑의 影響이 크다. 添加劑에는 引張應力을 增加시키는 것과 引張應力을 減少시키는 것이 있어 鍍金時 그 選擇과 添加量에 특별한 주의를 요하는 것이라 보겠다. 그리고 鹽素分이 많을때 應力을 增大시키고 主成分인 니켈의 濃度 및 硼酸의 濃度는 應力에 미치는 影響이 적다.

不純物이 많은 浴에서는 内部應力의 增加現象이 있는데 특히 過酸化水素와 鐵分이 應力增大에 많은 影響을 주는 因子로 생각된다.

參考文獻

1. R. Weil; *Plating*, 57, 1231 (1970)
2. J.B. Kushner; *Proc. Am. Electroplaters Soc.*, 45, 28 (1958)
3. H. Binder; *Metalloberflaiche*, 17, 263 (1963)

4. A. Brenner and S. Senderoff; *J.S. Research Natl. Bur. Standards*, 42, 105 (1949)
5. J.E. Strareck, E.J. Seyb, & AC. Tulumello; *Plating*, 42, 85 (1955)
6. C. Williams and R.A.F. Hammond; *Trans. Inst. Metal Finish.*, 32, 85 (1955)
7. F.H. Reid; *Trans. Inst. Metal Finish.* 36, 74 (1959)
8. N.P. Fedot'ev and A.A. Khonikevich; *J. Appl. Chem. (Russ.)*, 32, 2497 (1959)
9. J.B. Kushner; *J. Electrochem. Soc.*, 112, 413 (1965)
10. G. Wranglen; *Electrochim. Acta*, 2, 130 (1960)
11. N.P. Fedot'ev; *Plating*, 53, 309 (1966)
12. J.B. Kushner; *Plating*, 60, 1246 (1973)
13. D.J. Evans; *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1086 (1958)
14. M. Clarke; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 38, 186 (1961)
15. D.R. Gabe and J.M. Weat; *Trans. Inst. Metal Finishing* 40, 197 (1963)
16. E.H. Lyons Jr.; *J. Electrochem. Soc.*, 401, 376 (1951)
17. J.B. Kushner; *Metal Finishing*, 56, [4]47, [5]82, [6]18, [7]52, (1958)
18. V. Zentner, A. Brenner and C.W. Jennings; *Plating*, 39, 865 (1952)
19. K.G. Soderberg and A.K. Graham; *Proc. Am. Electroplaters Soc.* 34, 74 (1947)
20. S.A. Watson; *Trans. Inst. Metal Finishing* 40, 41 (1963)
21. K. Noji and M. Nishihara; *J. Met. Finishing Soc., Japan*, 17, 157 (1965)
22. E.R. Thompson and K.R. Lawless; *Appl. Phys. Letters*, 9, 138 (1966)
23. E.R. Thomson and K.R. Lawless; *Electrochim Acta*, 14, 269 (1969)
24. 伊勢; *金屬表面技術*, 12, 236 (1961)
25. R. Pinner; *Electroplating Metal Finishing*, 9, 391 (1956)
26. A.K. N. Reddy and H. Wilman; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 36, 97 (1959)
27. C. Cochrane; *Proc. Phys. Soc., (London)*, 48 723 (1936)
28. J.B. Kushner; *Metal Finishing*, 56, 6, 56 (1958)
29. C. Marie & J. Thon; *Compt. Rend.*, 193, 31 (1931)
30. H. Feigenbaum and R. Weil; *Plating & Surface Finishing*, 66, 64~67 (1979)
31. C. Schmidt; *Galvano-Berichte*, 2, 57 (1965)
32. W. Katz; *Metall-Verlag*, 1959, p. 254
33. *Canning Hand Book on Electroplating*, p. 575 (1978)
34. I.L. Newell; *Metal Finishing*, 58 (10), 56 (1960)
35. R. Hammond; *Metallobertfläche*, 26 (4), 130 (1972)
36. S. Konishi; *J. Metal Finishing Soc. Japan*, 15, 479 (1964)
37. J. S. Konishi; *J. Metal Finishing Soc. Japan*, 11, 273 (1960)
38. V.J. Marchese; *J. Electrochem. Soc.*, 99, 39 (1952)
39. D.A. Fanner and R.A.F. Hammond; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 36, 32 (1958/9)
40. 青谷, 今井, 川合; *金屬メッキ技術*, 119 (1979)
41. L.F. Spencer; *Metal Finishing*, 71 (4), 52 ~ 57 (1973)
42. J.L. Marti; *Plating*, 53, 61 (1966)
43. S. Konishi; *Metal Finishing*, 63 (4), 67, (1965)
44. R. Weil; *Plating* 50, 56 ~ 56 (1971)
45. B. Martin; *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, 32, 206 (1944)
46. A.L. Rotinian and E.S. Kosich; *J. Appl. Chem. (Russ.)*, 31, 411 (1958)
47. C.E. Heussner, A.R. Balden and L.M. Morse; *Plating*, 35, 554, 719 (1948)
48. N.N. Bolasshova, etal.; *J. Appl. Chem. (Russ.)*, 38, 2850 (1965)
49. R. Bilfinger and A. Strauch; *Wiss. Z. Hochsch. Electrotech., Hmenau*, 8, 327 (1962)

50. V. Kohlschutter and E.A. Vuilleumier; Z. Electrochem., 24, 300 (1918)
51. Elc Vuilleumier; Trans. Electrochem. Soc., 42, 99 (1922)
52. A. Knodler; Metalloberflache, 21, 321 (1967)
53. T.E. Such; Trans. Inst. Metal Finishing, 31, 190 (1954)
54. T.E. Such; Electroplating Metal Finishing, 8, 308 (1955)
55. P.A. Jacquet; Trans. Electrochem. Soc., 66, 393 (1934)
56. W.M. Phillips and C.L. Clifton; Proc. Am. Electroplaters' Soc., 34, 97 (1947)
57. J. Edwards and M.J. Levett; Trans. Inst. Metal Finishing 41, 157 (1964)
58. K. Ebush, S. Yamazaki and A. Kuroda; J. Metal Finishing Soc. Japan, 15, 15 (1964)
59. E. Raub, N. Baba, A. Knodler and M. Stalzer; Trans. Inst. Metal Finishing, 42, 108 (1964)
60. A. Knodler; Metalloberflache, 20, 52 (1966)
61. A. Knodler; Oberblache-Surface, 10, 390 (1969)
62. A.W. Hothersall and C.J. Leadbeater; J. Electrodepositors' Tech. Soc., 14, 207 (1938)
63. M.B. Diggin; Trans. Inst. Metal Finishing, 31, 243 (1954)
64. E.J. Seyb, A.A. Johnson and A.C. Tulumello, Proc. Am. Electroplaters' Soc., 44, 1 (1957)
65. R.J. Kendrick; Trans. Inst. Metal Finishing, 40, 19 (1963)
66. R. Schneider; Z. Metallkunde, 58, 339 (1967)
67. M. Ya. Popereka and V. Avramenko; Protection of Metals (Russ.), 2, 206 (1966)
68. W.H. Cleghorn, S. Gowri, P.L. Elsie and B.A. Sheno; Metal Finishing, 67, 65 (Aug. 1969)
69. 金屬表面技術便覽, P218 ~ 282 (1975)
p 218 ~ 282 (1975)
70. H. Wiegand, H. H. Piltz and R. Schulmeister; Metal oberfluiche, 16, 117 (1962)