

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 18, No. 3, Sept. 1985

〈연구논문〉

Pb-Sn-Cu 삼원 합금 전착층의 균일성 연구

남궁 역 · 권 식철

한국기계연구소
경남 창원시 상남동 66A study on the uniformity of the electrodeposits
in Pb-Sn-Cu ternary alloy plating

E. NamGoong, S. C. Kwon

Korea Institute of Machinery & Metals
Chang Won, Kyungsangnam-do 615, Korea

Abstract

Lead-tin-copper ternary alloy electrodeposition is conducted onto the inner bore surface of plain bearings as an overlay in order to investigate the effect of slot width, current density and fluoboric acid concentration on the uniformity of overlay. The thickness of overlay is analyzed by means of current distribution resulting from the overvoltage of plating bath and the apparent distance between cathode and anode.

The results demonstrate that the uniformity of overlay is remarkably dependent on the slot size and current density, but has little bearing on the fluoboric acid concentration over 100g/L. This present study indicates that uniform overlay is obtainable within the tolerable thickness of $\pm 2\mu\text{m}$ by using the slot width of 22mm. The surface morphology examination also shows the important role of concentration polarization on the micro-uniformity of overlay. The micro-uniformity has improved at the low concentration polarization which resulted from operating at the low current density and high fluoboric acid concentration. The surface morphology of deposits exhibits the vivid pyramid crystalline in the plating condition of low concentration polarization and all deposits have columnar structure parallel to the applied electric field regardless of the electroplating condition used.

1. 서 론

Metal bearing은 기계의 동력전달 부분에 필수적인 요소부품으로서 기계의 수명과 품질에 직접적인 영향을 미치고 있다. Metal bearing의 수명은 그표

면의 윤택성에 의존하므로 윤택성능을 향상시킬수 있는 윤택재료의개발 및 그 coating 기술의 개발이 중요시되어 왔다.

Metal bearing에 사용되는 윤택재료로는 Pb, Sn, In, Ag 등의 저용점금속이 주로 이용되고, 실용조건에 맞게 적절한 재료를 선택 합금화하여 사용되고

있다. 또한 bearing 내면에 tribological 응용면에서 이들 윤활재료들을 전착시킨 overlay (얇은 윤활 피막층)의 도입은 오래전부터 실용화되어 bearing의 수명연장과 관련 널리 응용되고 있다.⁽¹⁻⁵⁾

자동차 부품용 합금 bearing의 overlay는 보통 10~50 μ m 두께의 전착층으로 그 조성은 Pb에 Sn, In, Sn-Cu를 합금화시킨 Pb-10Sn, Pb-8In과 Pb-10Sn-2.5Cu가 주류를 이루고 있다. 한편, 항공기 부품인 stainless steel bolts나 titanium compressor blades에는 고가의 Ag나 Ag-Pb의 합금이 overlay로 피복 활용되고 있다.⁽⁶⁾

이러한 overlay들은 metal bearing 표면의 tribological 개선으로 아래의 특성을 부여하는 것으로 알려졌다.⁽⁷⁾

- ① 국부적인 고하중의 재분배 및 초기경계윤활 개선으로 seizure 방지
- ② 오염된 윤활유나 연소생성물에 대한 내식성 향상
- ③ 윤활유내 혼입된 particle들에 대한 embedability 부여
- ④ Bearing assembly시 conformability 개선

종전에는 이들 특성을 갖는 윤활재료로 Pb-10Sn overlay가 널리 사용되어 왔으나 engine의 성능이 점차 고속, 고하중으로 변천됨에 따라 Pb-Sn-Cu 3원 합금 overlay가 개발되었다. 현재 가장 널리 응용되고 있는 Pb-Sn-Cu overlay 제조는 R. A. Schaefer가 1947년 붕불산 전해액을 이용한 전착법을 최초로 개발하였고⁽⁸⁾, 1952년 bearing 제조업체인 Cleveland Graphite Bronze Co.에서 특허를 발표하므로써 실용화 단계에 이르렀다.^(9,10) 또한, A. H. Beebe⁽¹¹⁾에 의해 1956년 고속, 고하중용 Al-base 합금 bearing 상에 Pb-Sn-Cu overlay를 피복시키기 위한 합금도금액 조성 및 작업조건이 제시되었으나, 실제 제조공정 및 품질관리에 직결되는 전착층의 두께 균일성에 관한 연구가 없었다.

본 연구에서는 붕불산욕을 사용한 전착 overlay 제조와 관련하여 반원형 음극내에 overlay를 균일하게 피복시킬 수 있는 제인자(slot size, 전류밀도,

붕불산의 농도)의 영향을 고찰하였고, 표면의 조직 관찰을 통하여 micro-uniformity와 표면결정구조 형태와의 관계를 조사하였다.

2. 실험방법

Pb-Sn-Cu 3원 합금도금은 붕불산욕에서 Pb-10Sn의 용해 주조된 합금양극을 음극시험편의 면적과 같은 55cm² (11cm × 5cm)으로 하여 상온에서 DC 전원으로 20분간 하였다. 사용한 도금액 조성은 Table 1과 같이 붕불산욕으로 하였고, 사용된 시약의 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Pb-Sn-Cu overlay plating bath composition

Chemicals	Composition
Copper	1 - 4g/L
Lead	100 - 130g/L
Free HBF ₄	Varied
Stannous Tin	8 - 13g/L
Boric Acid	Saturated
Additive # 1	2 - 5g/L
Additive #2	0.5 - 2g/L

Table 2. Chemical properties of lead-tin-copper fluoborate and fluoboric acid.

Chemicals		Properties		
		wt %	g/L	Density
Lead Fluoborate	Pb (BF ₄) ₂	50	875	1.75
	HBF ₄	0.7	12.3	
	H ₃ BO ₃	4.0	70	
Stannous Fluoborate	Sn (BF ₄) ₂	49.6	795	1.60
	HBF ₄	1.8	29	
	H ₃ BO ₃	2.0	32	
Cupric Fluoborate	Cu (BF ₄) ₂	45	693	1.54
	HBF ₄	0.7	10.8	
	H ₃ BO ₃	3.0	46	
Fluoboric Acid	HBF ₄	49	671.8	1.37
	H ₃ BO ₃	0.5	6.85	

음극시험편은 Fig. 1의 (A)와 같이 강판상에 Cu와 Pb분말을 소결, 압착시켜 lining시킨 복합판재를 18.4mm 폭으로 절단하여 $\phi 63.5$ mm로 가공한 반원형 bearing으로 이용하였다. 3원도금에 사용한 jig는 Fig. 1의 (B)와 같이 PVC로서 3개의 음극 시험편을 중적으로 일렬로 조립하여 처리할 수 있도록 제작, 사용하였다.

반원형 bearing내면에 전착된 도금층의 두께 균일성을 조사하기 위하여 cathode jig의 slot width를 11~55mm, 전류밀도 1~4 A/dm², 붕불산 농도를

30~400g/L로 변화시켰다. 각 조건에서 얻어진 시험편은 도금층의 두께 측정과 표면조직사진을 통하여 균일성을 평가하였고, 붕불산 농도에 따라 액의 전도도를 측정하여 붕불산 농도가 균일성에 미치는 영향을 조사하였다.

도금층의 두께는 Fig. 1의 (A)에서와 같이 세 시험편의 a, b, c 세 point를 전해식 두께 측정기로 세 시험편의 각 point에서 얻은 두께값의 평균값을 data로 사용하였다. 도금액의 전도도는 cell 상수가 9.27cm⁻¹인 cell을 이용하여 conductometer로 측정하였으며 전착층 표면을 SEM으로 관찰, 미세 균일성에 미치는 전류밀도 및 붕불산 농도의 영향을 조사, 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 Slot width의 영향

음극표면상에 전류분포(current distribution)를 균일하게 하여 음극형상과 같은 등전위면(equi-potential)을 형성시켰을때 전착층의 metal distribution은 균일하게 된다. 이 metal distribution은 음극의 기하학적인 형상의 차이(전극의 모양, 크기, 위치 및 도금 tank의 크기)에 의한 1차 전류분포(primary current distribution)와 도금액의 종류나 작업조건에 따라 전위분포(potential distribution)가 변화되는 2차 전류분포(secondary current distribution)에 의해서 영향을 받게 된다.⁽¹²⁻¹⁵⁾

Slot cell은 기하학적으로 Fig. 1의 (B)와 같은 방법으로 전류를 차단시켜 음극표면의 1차 전류분포를 조절하여 도금층을 균일하게 피복시키는 방법으로서 metal bearing과 같은 반원형 시험편에 적합한 것으로 알려졌다.^(16, 17)

Fig. 2와 Fig. 3은 붕불산 농도가 60g/L인 도금액에서 2 A/dm²와 4 A/dm²의 전류밀도로 20분간 전해 도금한 시험편상의 Fig. 1(A)의 a, b, c 세 point에서 측정된 도금층 두께 변화를 slot width 변화에 따라 각각 plot한 것이다.

전류밀도가 2 A/dm²와 4 A/dm²의 조건에서

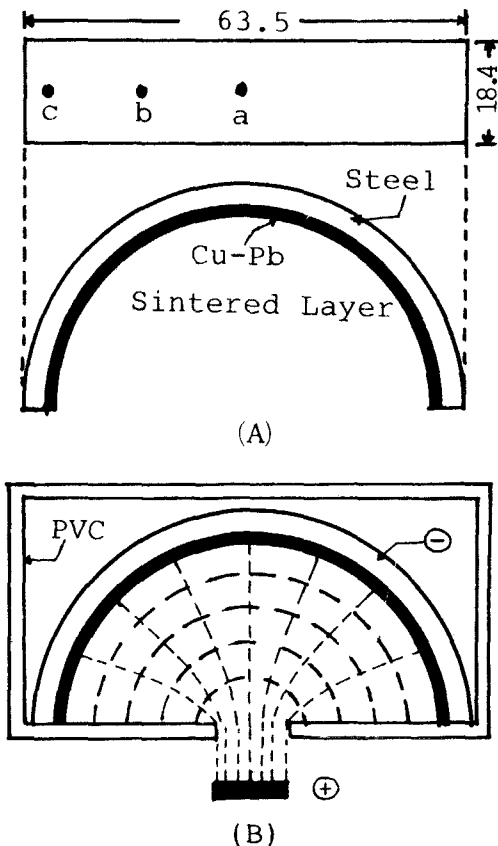


Fig. 1. Plating jig to control the distribution of current over a surface and its specimen.

(A) Specimen (B) Plating jig

도금두께 분포는 slot width가 11mm인 경우 center 부위(a)가 edge 부위(c)보다 두껍게 나타났으나, 22mm의 slot width에서는 그 반대의 현상이 관찰되었다. 또한 slot width가 33mm 이상의 경우는 다시

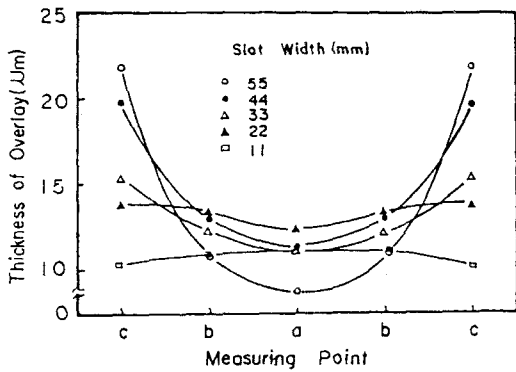


Fig. 2. Variation of thickness of overlay with slot width at 2A/dm², HBF₄ 60g/L.

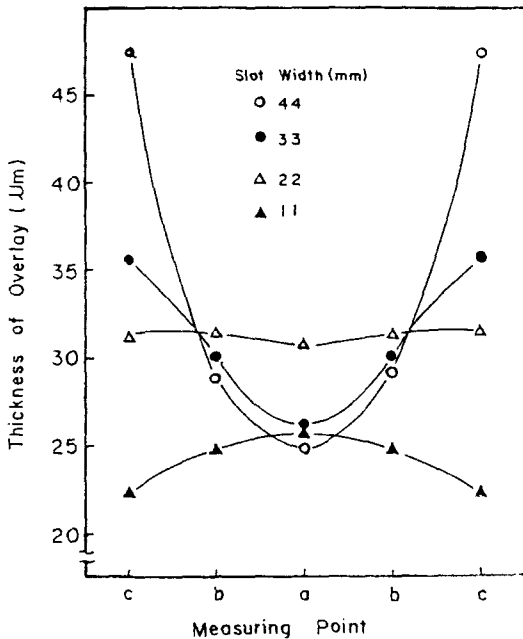


Fig. 3. Variation of thickness of overlay with slot width at 4A/dm², HBF₄ 60g/L.

edge 부위(c)가 center 부위 (a)보다 두꺼운 도금층이 나타나 두께 불균일성이 증가하게 되었으며, 이러한 두께 불균일성은 slot width가 증가할수록 그리고 전류밀도가 증가할수록 현저하게 나타남을 알 수 있다.

이러한 도금층의 불균일성에 대하여 W. Blum 과 H. E. Haring¹⁹⁾은 도금층의 불균일이 음극표면의 각 부위에서 국부적인 전류분포 차이에 기인한다고 생각하고 Fig. 4 (A)와 같은 반원형 음극(C)과 point anode (A) 사이에 나타나는 전류분포는 수식적으로 다음 (1)식과 같이 표시됨을 보이고 있다.

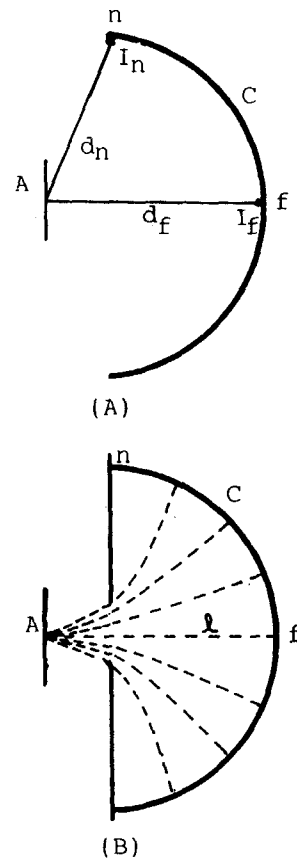


Fig. 4. Illustration of a simple case of current distribution (A) Before shield (B) After shield

$$\frac{I_n}{I_f} = K \left(1 - \frac{e_f - e_n}{E_f} \right) \dots \dots \dots (1)$$

I_n : Current density of the cathode nearest to the anode.

I_f : Current density of the cathode furthest from the anode.

e_n : Cathode single potential at n

e_f : Cathode single potential at f

E_f : Potential drop through solution only, from anode to f

K : Primary current ratio ($= \frac{d_f}{d_n}$; numerical value)

d_n : Interdistance between anode and n of cathode.

d_f : Interdistance between anode and f of cathode.

$\frac{I_n}{I_f}$: Actual or secondary current ratio.

Fig. 4 (A)에서 I_n 은 최단 극간거리 d_n (anode(A)와 cathode(C) 상 n부위간 거리) 사이의 전류밀도이며, I_f 는 극간거리가 최장인 d_f 사이의 전류밀도로 이 두 부위 사이의 전류밀도는 식(1)과 같은 관계로 나타낼 수 있다.

음극 분극이 일어나지 않는 경우 ($e_n = e_n = 0$)와 음극분극이 어느점에서나 동일한 ($e_n = e_n \neq 0$) 경우의 1차 전류분포는 수식(1)로부터 아래의 수식(2)로 표시된다.

$$\frac{I_n}{I_f} = K \dots \dots \dots (2)$$

즉 n부위에서의 전류밀도 I_n 은 f부위에서 전류밀도 I_f 보다 고전류밀도를 형성하여 두꺼운 도금두께가 얻어지게 된다. Fig. 2와 Fig. 3에서 slot width가 증가함에 따라 anode와 cathode의 center (a) 부위 사이의 거리는 일정한데 비하여 anode와 cathode의 edge 부위(C) 사이가 짧아지는 까닭에 도금두께가 center 부위보다 edge 부위가 증가하게 됨

을 알 수 있다.

한편 R. A. Schaefer는 두 전극사이에 baffle로서 shielding시켰을때 전류분포는 Fig. 4 (B)와 같이 변화되고, n부위와 f부위에서의 두 전극간 겉보기 거리(apparent distance)가 같아지게 되면 균일한 도금층을 얻을 수 있으며, 이때 음극 각 부위에서의 전류밀도 i 는 겉보기거리의 제곱(ρ^2)에 비례($i \propto \rho^2$)한다고 보고하고 있다.⁸⁾

Fig. 5는 slot width와 전류밀도 변화에 따른 3원합금 overlay의 평균두께값의 변화를 나타낸 것이다. 일정전류밀도에서 slot width가 증가함에 따라 평균두께값(상대 전류효율)은 parabolic하게 증가하였으며, 또한 이러한 두께 증가는 전류밀도가 증가함에 따라 그 경향이 현저하게 나타남을 알 수 있다. 이는 전원으로부터 공급된 총 전류량중 전해도금 반응에 직접적으로 사용된 전류량은 slot width가 증가함에 따라 증가하게 되지만, slot width

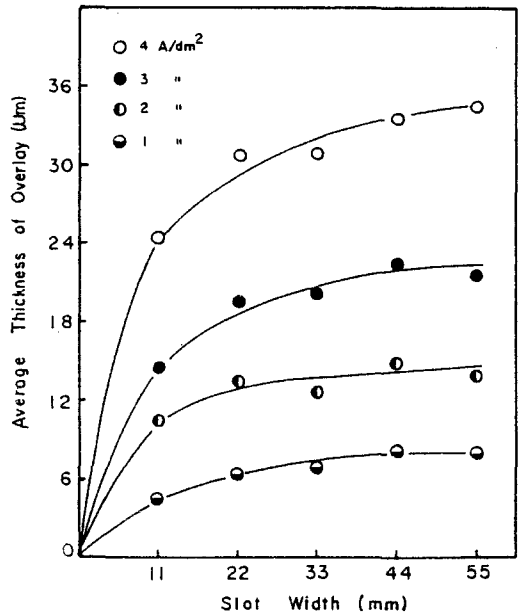


Fig. 5. Variation of average thickness (relative efficiency) with slot width at various current densities at HBF₄ 60g/L.

가 작아지면 slot에 의한 shield 영향 때문에 전해도금 반응에 쓰이는 전류량은 상대적으로 감소하게 된다. 즉 slot width의 감소는 일정 전류밀도에서 액저항 증가에 따른 전류효율 감소효과를 준다. 또한 일정 slot width에서 전착도금층의 평균 두께값은 전류밀도에 따라 직선적으로 증가하며, 이는 도금층의 석출량이 전해 반응시 통전된 전류량에 비례하기 때문이다.

3-2 붕불산 농도의 영향

붕불산은 전착 합금층의 조성 변화에 거의 영향을 주지 않고 도금액의 전도성 향상 및 양극의 용해작용을 활발히 시켜주어 양극 slime을 감소시켜주는 역할을 한다.¹⁸⁾

Fig. 6은 slot width가 22mm인 jig를 사용하여 일정 전류 4 A/dm²에서 20분간 전해도금시 붕불산 농도변화에 따른 overlay의 두께 변화를 표시한 것이다. 붕불산 농도가 60g/L에서 overlay 두께 균일성이 가장 좋은 전착층을 보여주며, 저농도 보다는 고농도에서 균일한 전착층을 얻을수 있음을 보여준다.

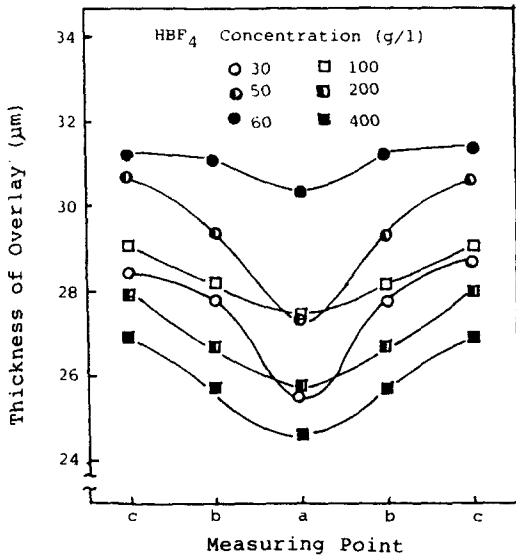


Fig. 6. Thickness of overlay as a function of fluoboric acid concentration at 4A/dm²

일반적으로 도금액의 전도도가 증가하게 되면 금속이온의 transfer속도가 증가하게 되어 음극계면에서의 농도분극은 적어지기 때문에 음극계면에서, 양극에 가까운 부위는 높은 전류밀도가, 먼 부위에서는 작은 전류밀도가 각각 형성하게 되어 전기 전도도가 작은 도금액에 비해 균일 전착성은 떨어지게 된다. 즉 전기 전도도가 큰 도금액의 전류분포는 극간거리에 의한 1차 전류분포에 의해 영향을 우선적으로 받게 된다. 따라서 Fig. 7의 전도도 곡선과 Fig. 6의 결과를 비교하여 볼때 전기 전도도가 낮을수록 균일 전착성이 좋아지게 되어 균일한 overlay를 전착시킬 수 있으며, 60g/L HBF₄에서 center부위(a)와 edge부위(c)와의 두께차가 1μm 이하의 균일한 도금층을 보여준다. 또한 붕불산 농도가 60g/L 이상에서도, 평균두께는 감소되었지만, 두께차가 2μm의 비교적 균일한 전착층을 보여주고 있다.

Fig. 7에서 도금층의 평균두께는 붕불산농도 60g/L에서 최대치를 나타내고 다시 붕불산 농도가 증가함에 따라 감소함을 보여준다. 이는 붕불산 농도

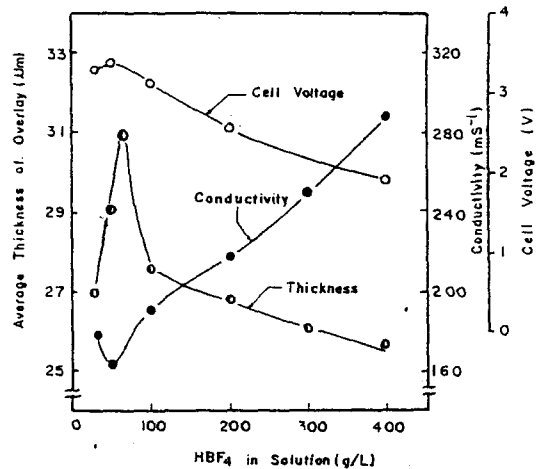


Fig. 7. Average thickness of overlay, conductivity and cell voltage with HBF₄ concentration at 4A/dm², slot width 22mm.

변화에 따라 금속 석출 전위 및 수소 발생 전위 변화에 기인되는 것으로 생각되며, 유리 붕불산 증가로 도금액에서의 H^+ 농도가 증가되게 된다. 이때 도금액의 산도는 증가되어 수소 발생전위는 저하되므로서 상대적으로 석출되는 금속의 양은 감소되어진 것으로 생각된다. 또한 Fig. 7에서 전기 전도도 곡선은 붕불산 농도 50g/L 근방에서 최소치를 나타내고 다시 붕불산 농도가 증가함에 따라 액의 전도도가 증가함을 보여준다. 도금액중에 유리되어 있는 이온의 농도가 증가하게 되면 전기 전도도는 일반적으로 증가하게 된다.

Pb-Sn-Cu 3원 도금액과 같이 세 종류의 금속이 공존하는 도금액에서 Pb나 Sn이 단독으로 존재할때보다 세금속은 어떤 고용물을 만들어 훨씬 높은 전위(less negative)에서 금속의 석출은 일어나게 된다.⁽¹⁸⁾ 따라서 Fig. 7의 붕불산 농도가 50g/L 근방에서 형성된 고용체는 포화된 것으로 생각되며, 이보다 적은 농도에서는 포화되고 남은 금속 이온에 의해, 높은 농도에서는 유리 붕불산 이온에 의해 전기 전도도가 각각 증가되어진 것으로 사료되며, 이에 의해 도금액의 cell voltage도 전도도가 증가함에 따라 감소하고, 감소함에 따라 증가함을 알 수 있다.

그러나 Fig. 7에서 보여주는 바와 같이 붕불산

농도가 50~60g/L 부근에서 나타나는 현상은 본 실험에서 나타난 독특한 결과로 전기화학적 측면에서 좀더 연구되어야 할 과제라고 생각된다.

3-3 표면결정구조

3원 도금액의 전착시 결정성장은 도금액의 파단면으로부터 성장방향이 전장의 방향과 일치하는 columnar 조직을 Fig. 8과 같이 관찰할 수 있었다. 전착층의 표면조직은 Fig. 9와 Fig. 10에서와 같이 pyramid 형상의 결정으로 구성되어 있고, 전류밀도

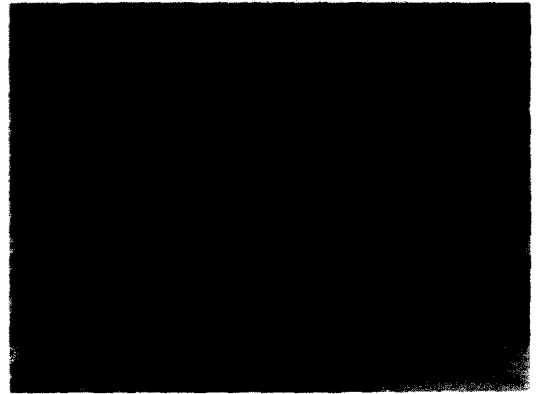


Fig. 8. SEM micro-structure of fracture surface of as-plated LTC overlay at $4A/dm^2$, slot width 22mm, HBF_4 60g/L.

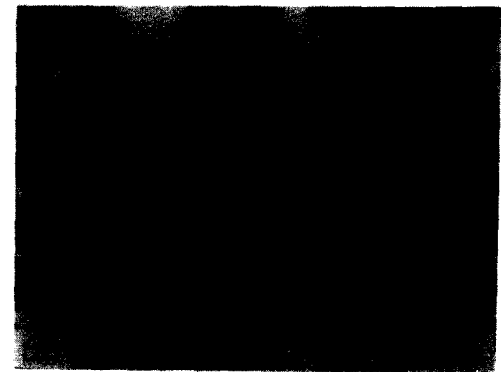
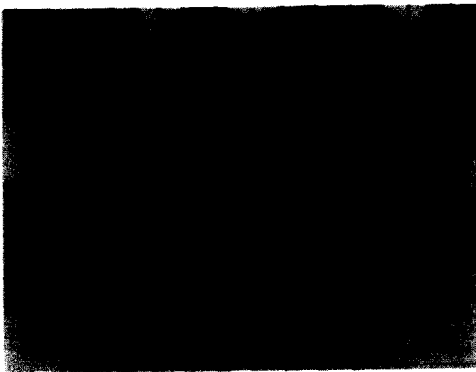


Fig. 9. SEM micro-structure of as-plated LTC overlay with the current density at slot width 22mm, HBF_4 60g/L.

(A) $2A/dm^2$

(B) $4A/dm^2$

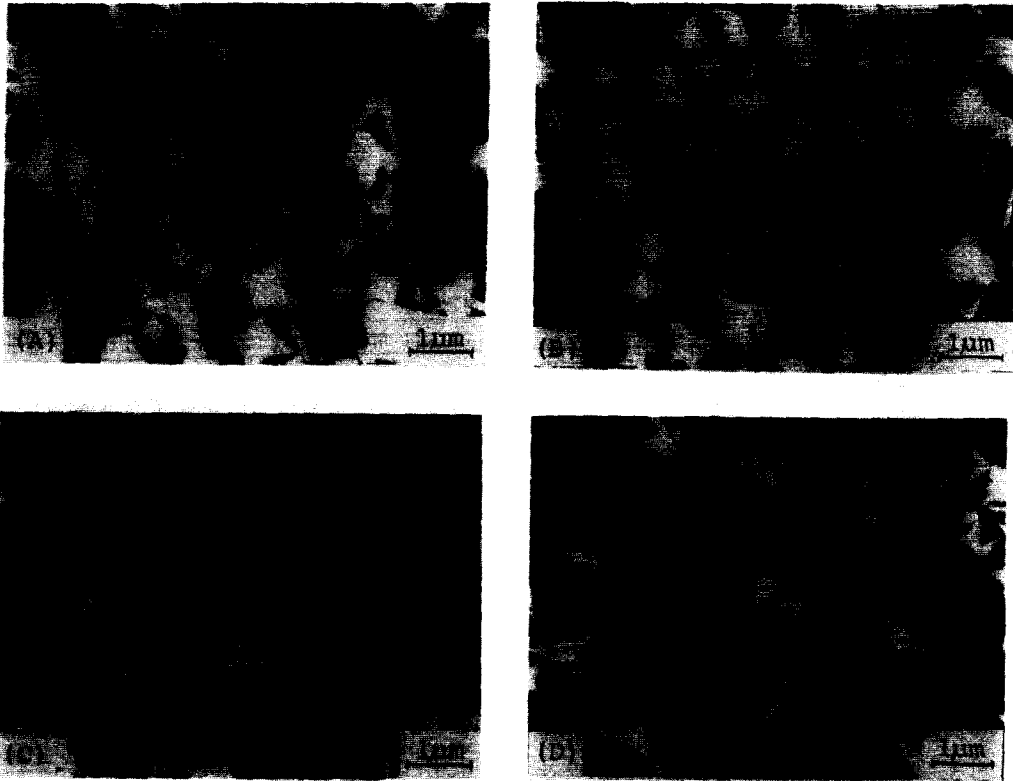


Fig. 10. SEM micro-structure of as-plated LTC overlay surface with HBF_4 concentration at $4\text{A}/\text{dm}^2$, slot width 22mm.

(A) 30g/L (B) 100g/L (C) 200g/L (D) 400g/L

가 증가함에 따라 날카롭고 조대화된 결정으로 구성된 거친 표면을 Fig. 9에서 보여주고 있다. 또한 붕불산 농도에 따라 관찰된 Fig. 10의 저농도 (A)에서는 pyramid 형태가 명확치 않은 크고 작은 결정들로 구성된 거친 표면조직이 나타나고, 붕불산 농도가 증가함에 따라 pyramid의 형태는 명확해지면서 결정은 조금씩 조대화되어 붕불산농도가 100g/L인 Fig. 10의 (B)에서는 결정 size가 약 1~2 μm 정도의 균일한 pyramid 결정조직을 보여주고 있다.

K. R. Lawless⁽²⁰⁾에 의하면 이러한 pyramid 결정은 Cu, Pb, Ag, Cd의 전착표면에서도 관찰되며

특히 저전류밀도 (low overvoltage)에서 이러한 type의 결정이 나타난다고 보고하고 있다. 도금액에서 하나의 핵이 생성되어 성장할때까지의 발포된 mechanism으로는 Fig. 11과 Fig. 12와 같은 경로를 거쳐 이루어진다고 보고하고 있다.^(20,21) Fig. 11은 도금액에서 전장을 걸어주었을때 음극계면 구조를 미시적으로 도시한 것으로 도금되기 전에 금속 이온들은 이러한 전기 이중층 (electrical double layer)을 지나 음극계면에 도달하게 되며, 음극계면에 도달한 금속이온은 Fig. 12와 같은 경로를 거쳐 하나의 전기도금층의 핵이 생성, 성장하게 된다. 즉, 음극계면에 흡착된 adion이 surface diffusion 되어

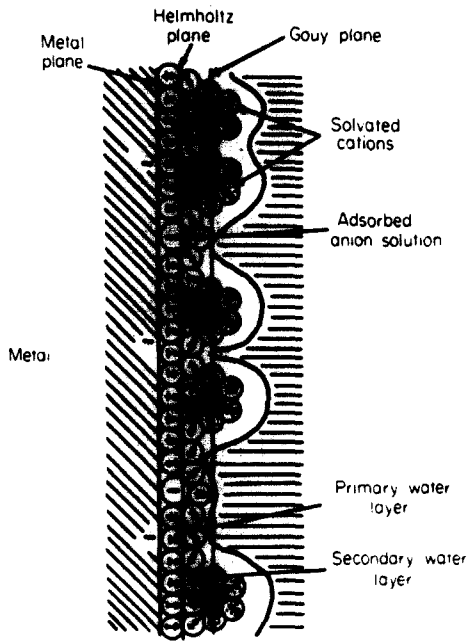


Fig. 11. Schematic representation of electrical double layer at metal surface in an aqueous solution.

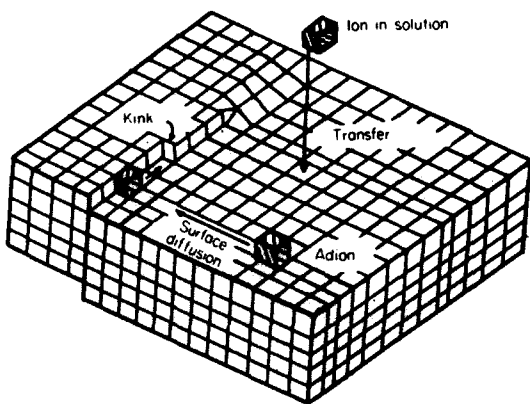


Fig. 12. Consecutive stage involved in the incorporation of an ion at a kink site.

kink site로 이동되면 lattice와 작용(incorporation)하여 하나의 핵이 성장하게 된다. 전착핵이 성장하는 과정에서 impurity같은 물질이 결정내에 혼입되면 shear stress가 발생되어 screw dislocation이 야기되거나⁽²²⁾, 작은 micro-orientation을 갖는 두 결정이 동시에 성장되어 마주칠때 그 접합점에서 하나의 screw dislocation이 발생되어⁽²³⁾ Fig. 13과 같은 과정에 의해 pyramid 결정이 형성되는 것으로 알려졌다. 용액속의 금속이온이 음극에서 석출되는 반응 가운데 어떤 특정 반응 속도가 늦어지면 전체 반응속도는 그 속도에 의해서 지배를 받게 된다. 일반적으로 high overvoltage에서는 금속이온의 transfer 단계가, low overvoltage에서는 adion의 surface diffusion 과정이 율속단계(rate-determining step)가 되는것은 널리 알려진 사실이다. 즉 농도과전압이 큰 용액에서는 전기이중층을 지나는 금속이온의 diffusion 속도에 지배를 받아 음극표면에서의 금속이온이 부족한 상태로 되어 거친 도금층을 형성하게 된다. 따라서 Fig. 9에서 고전류밀도(B)는 저전류밀도(A)보다 농도과전압이 커져 표면층이(A)보다 거칠게 나타나 결정의 균일성(micro-uniformity)은 저조하게 되어진 것으로 생각된다.

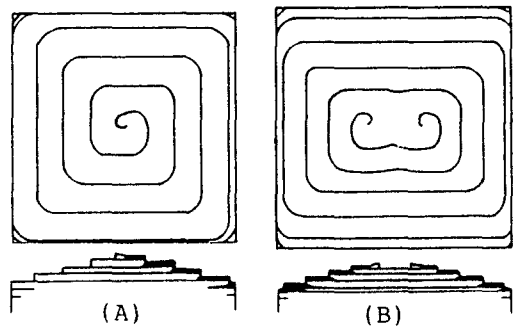


Fig. 13. Pyramidal growth due to screw dislocation.

- (A) Simple screw dislocation
- (B) A pair of screw dislocations of opposite sign

J. C. Fisher⁽²³⁾에 의하면 pyramid 결정은 작은 두 전착핵이 micro-orientation을 갖고 동시에 성장되어 마주칠때 그 접촉면에서 screw dislocation이 발생, 성장되어 이루어진다고 보고하고 있다. 붕불산 농도가 증가함에 따라 수소발생 때문에 음극 표면에 금속이온이 흡착될 수 있는 probability는 저해되어, micro-orientation을 갖는 두 전착금속 핵의 생성속도는 저농도에서보다 떨어지게 된다. 이때 음극 표면에 형성된 핵간의 거리가 떨어져 있으면 두 결정이 마주치는데 걸리는 시간이 길어지게 되어 고붕불산 농도에서의 결정조직은 Fig. 10 (D)와 같이 조대해지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

붕불산계 Pb-Sn-Cu 도금액의 균일 전착 특성을 조사하기 위하여 반원형 음극내에 합금층을 전착시킨후 두께측정 및 조직관찰 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① Slot size가 넓어질수록, edge로 갈수록 합금층의 두께는 증가하며 bearing 직경의 약 30%에 해당되는 22mm의 slot size에서 edge와 center의 두께가 거의 같은 균일한 피복을 얻을 수 있다.
- ② 붕불산농도의 증가에 의한 도금액의 전도도 상승으로 미시적인 균일성(표면결정의 균일성)은 향상되며, 거시적인 균일성(두께균일성)을 동시에 얻기 위한 최적 붕불산 농도는 100g/L 이상으로 사료된다.
- ③ 3원 합금도금층의 조직은 pyramid형 결정으로 약 1 μ m의 미세하고 균일하며, 그 단면조직은 전장 방향에 평행한 columnar 조직을 갖는다. 전류밀도가 증가할수록 결정크기가 서로 다른 거친 표면조직을 보이고, 붕불산 농도가 증가할수록 균일하고 조대한 pyramid형 결정을 이루게 된다.

5. 참고문헌

1. O.S. Paterson; U.S. Patent 2,533,160 (1950).
2. ASM; "Metal Handbook", 8th, Vol. 1, p. 854.
3. W.Y. Yahraus; Soc. of Auto. Eng. Inc., (1979) 2924.
4. H.C. Mougey; Ind. Eng. Chem. News Ed., 14 (1936) 425.
5. W.H. Bagley; U.S. Patent 2,316,119 (1951).
6. D.R. Eastham and C.S. Crooks; Trans. of Inst. of Met. Fin., Vol. 60 (1981) 9.
7. ASM; "Metal Handbook", 9th, Vol. 3, p. 804.
8. R.A. Schaefer; Iron Age, 159 (1947) 60.
9. A.A. Thornton; British Patent 679,947.
10. R.A. Schaefer and J.B. Mohler; U.S. Patent 2,605,149.
11. A.H. Beebe, Jr. F. Rchtschild and G.J. Leberasse; Proc. Am. Electroplaters' Soc., (1956) 164.
12. D.J. Picket; "Electrochemical Reactor Design", Elsevier Scientific Publishing Co., 2nd, (1979) 45.
13. H.E. Haring and W. Blum; Trans. Electrochem. Soc., 44 (1923) 313.
14. C. Kasper; Trans. Electrochem. Soc., 77 (1940) 353, 365.
15. J.B. Mohler; Met. Finishing, Vol 70, No. 12, (1972) 38.
16. J.A. Moris; Trans. of Inst. of Met. Fin. Vol 1 (1973) 56.
17. J.B. Mohler and R.A. Schaefer; Monthly Rev. Am. Electropl. Soc., Vol. 34 (1947) 1361.

18. E. NamGoong and S.C. Kwon; *J. Met. Fin. Soc. of Korea*, Vol. 18, No. 1, (1985) 12.
19. T. Kang, C.S. Cho and H.T. Yum; *J. Met. Fin. Soc. of Korea*, Vol. 4, No. 1, (1970) 16.
20. K.R. Lawless and R.E. Thun; "Phy. of Thin Films" Academic Press, (1967) 191.
21. J. O'M Bockris and A.K.N. Reddy; "Modern Electrochemistry" Plenum Press, 6th, Vol. 2, (1977) 1173.
22. F.C. Frank; *Advan. Phys.* 1 (1952) 91.
23. J.C. Fisher, R.L. Fullman and G.W. Sears.; *Acta Met.*, 3 (1955) 110.