

## Ni-Fe-P 합금전착에 미치는 Grain Refiner의 영향

서무홍\*, 김동진, 김정수

한국원자력연구소 원자력재료기술개발부

### The Effect of Grain Refiner on Ni-Fe-P Alloy Electrodeposition

Moo Hong Seo\*, Dong Jin Kim, Joung Soo Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Material Technology and  
 Development Division, Taejon 305-353, Korea

(Received 20 October 2003 ; accepted 17 November 2003)

#### Abstract

The effects of additive (grain refiner, GR) on process efficiency of the Ni-Fe-P alloy electrodeposition and the material properties of the deposit were investigated. Electrochemical properties of the deposits were investigated using polarization and electrochemical impedance techniques, and the material properties of the deposits were characterized through inductively coupled plasma (ICP), spiral contractometer, XRD, SEM and TEM. When the additive was added into the electrodeposition bath, current efficiency, Ni content and corrosion resistance of the deposit increased, whereas residual stress, surface roughness and grain size of the deposit decreased.

*Keywords* : Additive, Ni-Fe-P electrodeposition, Material properties

## 1. 서 론

재료의 미세구조를 나노구조로 변화시키면 우수한 연성과 강도를 얻을 수 있으므로 재료분야에서는 이에 대한 연구가 활발하게 진행 중에 있다. 특히, 자동차 및 항공산업에서는 나노기술을 응용하여 나노입자강화 경량 소재, 나노입자강화 타이어, 무세차용 도장, 내연 플라스틱, 제어용 전자장치, 자기복구 코팅 및 섬유 등을 개발하고자 연구가 진행되고 있다<sup>1)</sup>. 전착을 이용하면 이와 같은 나노재료를 경제적으로 제작할 수 있다.

Ni 계열 합금전착 중 Ni-P 및 Ni-Fe의 2원계 합금전착은 각각 기계적 및 내부식 특성의 향상과 우수한 자성합금 박막의 제조를 위해서 많은 관심을 받아 왔으나 이의 3원계인 Ni-Fe-P 합금전착에 대한 연구는 미비한 실정에 있다. 그러나, 최근들어 Ni-Fe-P 합금전착은 Ni-P 전착에 비하여 내마모성

및 내열성이 증가하며, Ni-Fe 전착에 비하여 Fe 함량 조절이 용이하여 관심이 집중되고 있다<sup>2,3)</sup>. 이제까지의 Ni-Fe-P 합금전착에 대한 기존 연구는 왓트욕 및 황산니켈욕을 이용하여 수행하였으며, 이러한 전착은 응력이 높고, 전착속도가 낮은 단점이 있어 실제 적용하기에는 경제성이 부족하다. 이에 반하여 설파민산니켈욕은 전착응력이 낮고 저온에서도 고전류밀도를 인가할 수 있다<sup>4)</sup>. 전착응력이 낮으므로 응력부식에 의한 부식에 저항성이 높으며, 욕의 조성이 간단하고 관리 유지가 용이하여 니켈전착의 물리적 성질 및 전착응력을 첨가제 또는 공정조건에 의해 광범위하게 조절할 수 있다.

전착의 실제에서 소량의 첨가제가 전착층의 재료 특성에 매우 큰 영향을 주며, 전착의 성공여부를 좌우하기도 한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 전착 과정에서 결정립 미세화는 핵생성 속도와 결정립계를 이루는 결합의 증가에 기인하며, 이는 비전도성 첨가제에 의한 과전압의 증가, 표면에 흡착된 첨가제에 의해 금속원자의 표면 이동 억제 또는 금속 결

\*Corresponding author. E-mail : ex-mhseo@kaeri.re.kr

정의 불규칙도 증가 등에 의해 이루어진다. 또한, 첨가제는 1) 광택도 향상, 2) 표면거칠기 감소, 3) 기계적특성 변화, 4) 핏팅 감소 등의 영향을 나타낸다<sup>5)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 전착속도가 빠르고, 전착응력이 낮은 설파민산염을 이용하여 Ni-Fe-P 합금 전착의 전착공정 및 전착층의 재료특성에 미치는 첨가제(grain refiner, GR)의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편제작

Ni-Fe-P 합금전착을 하기 위해서 Ni 공급원으로 설파민산 니켈( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ )을, Fe 공급원으로 설파민산 철( $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ )을, P 공급원으로 아인산( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )을 사용하였으며, 불용성의 Pt가 전착된 Ti를 양극으로, Alloy 600을 음극으로 사용하였다. 전착시편은 표 1에 나타난 바와 같은 조건 하에서  $10\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 의 크기로 제작하였다.

Ni-Fe-P 전착층에 대한 첨가제의 영향을 알아보기 위하여 GR를 첨가하여, 150 min 동안 전착을 수행하였다. 전착시 용액은 스테러를 이용하여 70 rpm 속도로 교반하였다. 전착층 제조 시 스트라이크처리를 하지 않았기 때문에 모재로부터 전착층 분리가 용이하였다.

### 2.2 전기화학실험

시편은 Alloy 600 판재를  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 의 크기로 절단하여 제작하였다. 시편 뒷면에 Cu wire로 용접한 다음 마운팅하였다. 표면마감은 SiC 연마지 2400 grit로 연마한 후에 증류수에서 초음파세척으로 하였다. 첨가제의 영향을 알아보기 위한 분극실험과 교류임피던스 측정은 전착시편제작조건과 동일한 표 1의 용액과 조건을 사용하여 무교반욕에서 수행하였다. 음극분극실험은 Potentiostat(EG&G PAR model 273A)를 사용하여 자연전위에서  $-1.8\text{ V}$  (SCE)까지  $5\text{ mV/sec}$ 의 주사속도로 실시하였다. 교류임피던스 측정은 Potentiostat와 주파수 응답장치(frequency response analyser, Schlumberger model SI 1260)를 사용하여  $-0.7\text{ V}$  (SCE)에서 수행하였다.

$-0.7\text{ V}$  (SCE)에  $\pm 5\text{ mV}$ 의 교류전위신호(alternating potential signal)를 인가하였으며,  $100\text{ kHz}$ 에서  $10\text{ MHz}$  주파수 범위에서  $5\text{ point/decade}$ 로 측정하였다. 전착층의 부식특성을 평가하기 위해  $30\text{ wt.}\%$  NaOH 용액에서 온도  $50^\circ\text{C}$ 의 조건으로  $-0.7\text{ V}$  (SCE)에서  $+0.7\text{ V}$  (SCE)까지  $0.5\text{ mV/sec}$ 의 주사속도로 분극실험을 실시하였다. 위의 모든 전기화학실험은 시편을 작동전극(working electrode)으로, 포화감홍전극(SCE)을 표준전극(reference electrode)으로, 그리고 백금 wire를 대전극(counter electrode)으로 장착한 3전극 시스템을 이용하였다.

### 2.3 전착층분석

성분분석은 ICP 분석을 수행하였으며, 경도는 Matssuzawa 사의 MXT-CX를 사용하여 하중  $100\text{ gf}$ 로 측정하였다. 전착응력은 QCI 사의 Spiral contractometer를 이용하여 in-situ 상태에서 측정하였으며, XRD는 Rigaku 사의 D/MAX-3C를 사용하여 전압  $35\text{ kV}$ , 전류  $15\text{ A}$ 에서  $4\text{ deg/min}$ 의 속도로 분석하였다. 미세조직관찰은 Jeol 사의 주사전자현미경 JSM5200과 Oxford Link(Model ISIS-5947) EDX가 부착된 투과전자현미경 2000FX를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 전기화학

그림 1은 온도  $50^\circ\text{C}$ , pH 1의 조건에서 GR 유무에 따른 FP1(without GR)과 FP2(with GR)의 음극분극곡선을 보여주고 있다. 여기에서 분극곡선은 수소 및 금속 환원에 대한 혼합분극곡선이며, 이와 관련된 표준전극전위 반응식은 식 (1)에서 (3)과 같다.

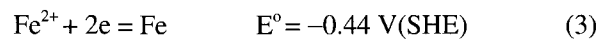
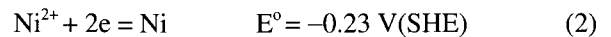
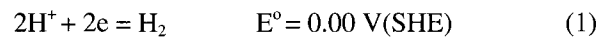


그림 1의 분극곡선은 첨가제의 유무에 따른 곡선의 상호 교차점인  $-0.8\text{ V}$  (SCE)를 기준으로 하여 구간 I, II로 구분할 수 있다.  $-0.8\text{ V}$  (SCE) 보다 귀한 전위에서는 첨가제에 의하여 분극곡선이 우측으로 이동하며,  $-0.8\text{ V}$  (SCE) 보다 비한 전위에서는 분극

Table 1. Electrodeposition process conditions

Sample No.	Current Density (A/dm <sup>2</sup> )	Temp. (°C)	pH	GR (ml/l)	Agitation (rpm)
FP1	15	50	1	0	70
FP2				4	

Solution =  $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$  1.39M +  $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$  0.005M +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.65M +  $\text{H}_3\text{PO}_3$  0.007M.

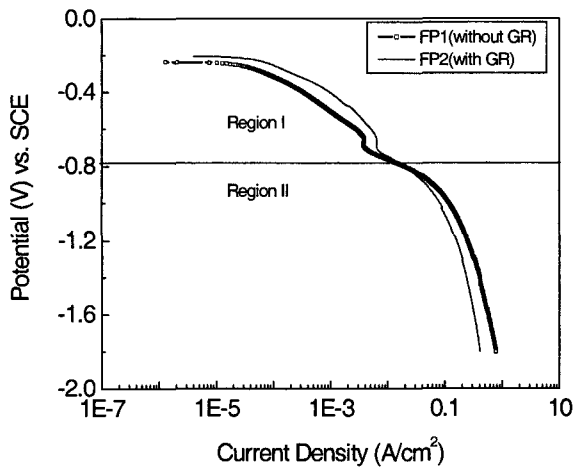


Fig. 1. Cathodic polarization curves obtained from a bath without GR (FP1) and from a GR-containing bath (FP2) at a scan rate of 5 mV/s.

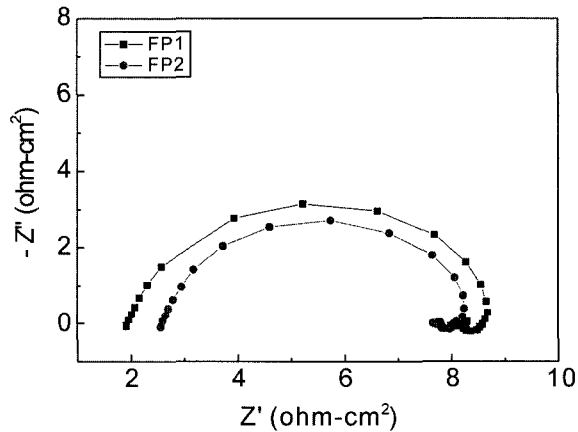


Fig. 2. Nyquist plots obtained from a bath without GR (FP1) and from a GR-containing bath (FP2) under  $-0.7\text{ V(SCE)}$ .

곡선이 좌측으로 이동하는 양상을 보인다. 일반적으로 첨가제는 금속환원반응에 대한 과전압을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 즉, 동일한 전위에서 전류밀도는 감소한다. 그림 1의 구간 II에서는 첨가제에 의하여 과전압이 증가하는 경향을 보였으나, 구간 I에서는 첨가제를 첨가하였을 경우 오히려 동일한 전위에서 전류밀도가 증가하는 경향을 보였다. 이를 확인하기 위하여 구간 I의  $-0.7\text{ V(SCE)}$ 에서 임피던스 측정을 수행하였으며, 구간 II에서 임피던스 측정은 과도한 수소발생으로 인한 노이즈 현상으로 측정이 곤란하여 실제 전착실험을 수행하였다. 그림 2는  $-0.7\text{ V(SCE)}$ 에서 GR 유무에 따른 FP1 (without GR)과 FP2(with GR)의 Nyquist plot을 보여주고 있다. FP1과 FP2 모두 고주파수 영역에서는 capacitive loop를, 저주파수영역에서는 inductive loop를 나타내고 있다. Capacitive loop는 금속환원

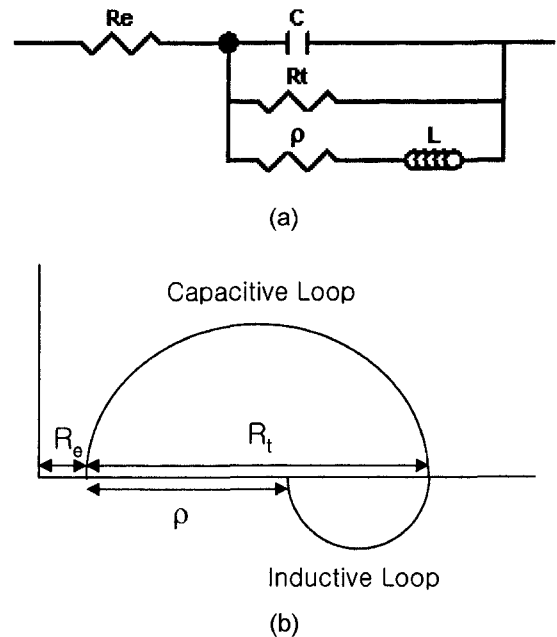


Fig. 3. (a) Schematic diagram of the electrochemical equivalent circuit for Ni-Fe-P alloy electrodeposition. Re=the solution resistance, C=Capacity of the electrochemical double layer, Rt=Transfer resistance,  $\rho$ =Faradaic resistance, L=Self inductance (b) Schematic diagram of impedance locus for Ni-Fe-P electrodeposition from a sulfamate bath.

반응과 inductive loop는  $\text{NiOH}_{\text{ads}}$ 와 같은 중간상형성과 관련이 있으며<sup>6)</sup>, GR에 의하여 두 반응 모두 증가한다. 그림 3은 그림 2의 교류임피던스 측정 결과에 대한 등가회로와 임피던스 궤적을 보여준다. FP1에 비하여 FP2는 GR에 의해 capacitive와 inductive loop의 크기가 모두 감소하며, 캐피시턴스는 190에서  $230\ \mu\text{F}$ 로 증가한다. 또한, 용액저항은 증가하나, 전하전달저항과 faradaic 저항은 감소한다. 용액저항의 증가는 GR의 비전도성에 기인한다. 전하전달저항의 감소와 캐피시턴스의 증가는 동일한  $-0.7\text{ V(SCE)}$ 에서 GR의 첨가에 의해 전류밀도가 증가한다는 것을 보여준다. 이는 구간 I에서 GR 첨가에 의하여 과전압이 감소하는 음극분극 실험결과와 일치하며, GR이 전극표면에 흡착되지 않는다는 것을 나타낸다. 만약 GR이 전극표면에 흡착되었다면 비전도성물질의 흡착에 기인한 전극의 유효표면적 감소로 인해 전하전달저항은 증가하고, 캐피시턴스는 감소하였을 것이다. Franklin<sup>7)</sup>은 환원반응은 내부 또는 외부 헬름홀츠층에서 일어나며, 첨가제에 따른 동일한 전위에서 전류밀도의 증가는 헬름홀츠층의 전위변화에 기인한다고 보고하였다. 또한, 그는 Thiourea의 경우, 0.001 M을 기준으로 그 이상의 농도에서는 과전압을 증가시키나, 그 이하의

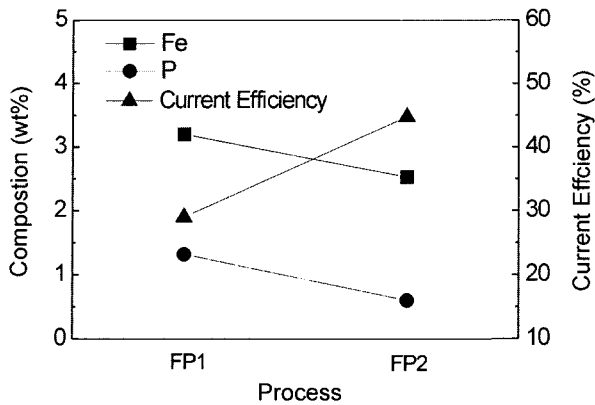


Fig. 4. Chemical composition and current efficiency of Ni-Fe-P alloy deposits obtained from a bath without GR (FP1) and from a GR-containing bath (FP2).

농도에서는 과전압을 감소시키는 복극(Depolarization) 작용을 나타낸다고 하였다.

3.2 조성 및 전류효율

그림 1의 구간 II에 대한 검증은 실제 전착실험을 통하여 수행하였다. 그림 4는 온도 50°C, pH 1, 전류밀도 15 A/dm<sup>2</sup>의 조건에서 GR 유무에 따른 Ni-Fe-P 전착실험결과, 전착층에 대한 화학성분과 전류효율의 변화를 보여주고 있다. GR를 첨가하지 않은 FP1과 첨가한 FP2의 전착층에서 화학성분은 각각 Ni-3.2wt.%Fe-1.3wt.%P, Ni-2.5wt.%Fe-0.6wt.%P로 GR를 첨가한 FP2에서 Fe 및 P의 함량이 감소한 것으로 나타났다. 귀한 금속은 전극표면의 오목한 부분에 전착되며, 비귀한 금속은 볼록한 부분에 전착된다고 한다. 또한, 첨가제는 볼록한 부분에 전착하여 전착층의 평활성을 증대시킨다고 한다<sup>5)</sup>. 따라서, GR 첨가에 따른 전착층에서 Fe 농도의 감소는 전극표면의 볼록한 부분에서 첨가제와의 경쟁적인 흡착에 기인한 것으로 판단되며, P 함량의 감소는 P가 Fe에 의해 유도공석되기 때문에 Fe 함량 감소와 더불어 감소된 것으로 분석된다<sup>2)</sup>.

전류효율은 FP1, FP2에서 각각 약 30%, 45%로 GR를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 약 15% 정도 높게 나타났다. GR에 의한 과전압의 증가에도 불구하고 전류효율이 높게 나타났는데, 이는 니켈이온의 공급부족으로 증가하는 수소의 환원반응이 첨가제에 의해 억제되기 때문인 것으로 해석된다<sup>8)</sup>. Franklin<sup>7)</sup>에 의하면 전착과정에서 수소는 아래의 (4), (5), (6) 과정을 거쳐서 발생한다고 한다. 따라서, 첨가제가 존재할 경우 수소와 첨가제의 경쟁적인 흡착에 의한 상관성으로 반응 (4) 자체가 억제되는 것으로 해석된다.

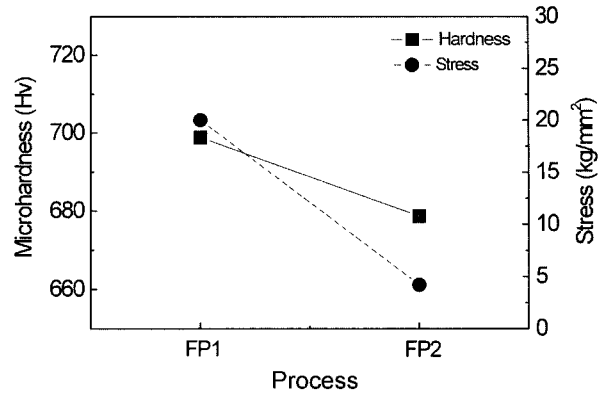


Fig. 5. Hardness and residual tensile stress of Ni-Fe-P alloy deposits obtained from a bath without GR (FP1) and from a GR-containing bath (FP2).



3.3 경도 및 응력

그림 5는 Ni-Fe-P 전착층에서 GR 유무에 따른 경도와 잔류응력의 변화를 보여주고 있다. FP1과 FP2에서 경도는 각각 695VHN, 680VHN으로, 잔류인장응력은 각각 20 kg/mm<sup>2</sup>, 4.2 kg/mm<sup>2</sup>으로 GR을 첨가한 FP2가 경도 및 잔류인장응력에서 모두 낮게 나타났다. 이는 GR에 의해 전착층에서 Fe 및 P 함량이 감소하여 고용강화량이 감소하였으며, 전극계면에서 GR의 우선 흡착으로 전착층으로의 수소 혼입이 억제되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한, GR 첨가로 수소발생량이 감소하고, 이에 따라 전극표면의 pH가 감소하여 수산화물 생성이 억제되었기 때문인 것으로 분석된다<sup>9)</sup>. Raub 등<sup>10)</sup>은 전착층에 흡착된 첨가제 및 그들의 생성물이 경도 및 응력을 증가시킨다고 하였으나, 본 연구결과에서는 GR 첨가시 오히려 경도 및 응력이 감소하였다. 이는 본 연구에 사용된 전착조건에서 금속의 전착반응속도보다 GR의 흡착, 탈착속도가 높아 GR의 흡착량이 미미하였기 때문인 것으로 해석된다<sup>11)</sup>.

3.4 결정구조

그림 6은 FP1과 FP2에 대한 우선배향성 측정결과를 보여주고 있다. FP1은 (200) 격자면의 집합조직이 우세한 (111)+(200) 혼합배향을 나타내었다. FP2에서는 FP1에 비하여 (111), (200) 면의 peak 강도가 크게 감소하였으며, 비정질에 가까운 형태를 보여주고 있다. 첨가제는 전착층 결정의 핵 생성 및 성장과 이들에 의한 전착 면의 우선방위에 영향을 주어 전착층 특성을 변화시키는 것으로 알려져 있

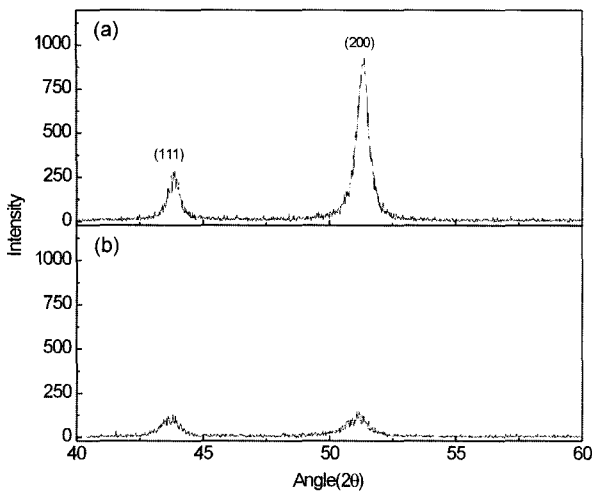


Fig. 6. The XRD results for FP1 (a) and FP2 (b).

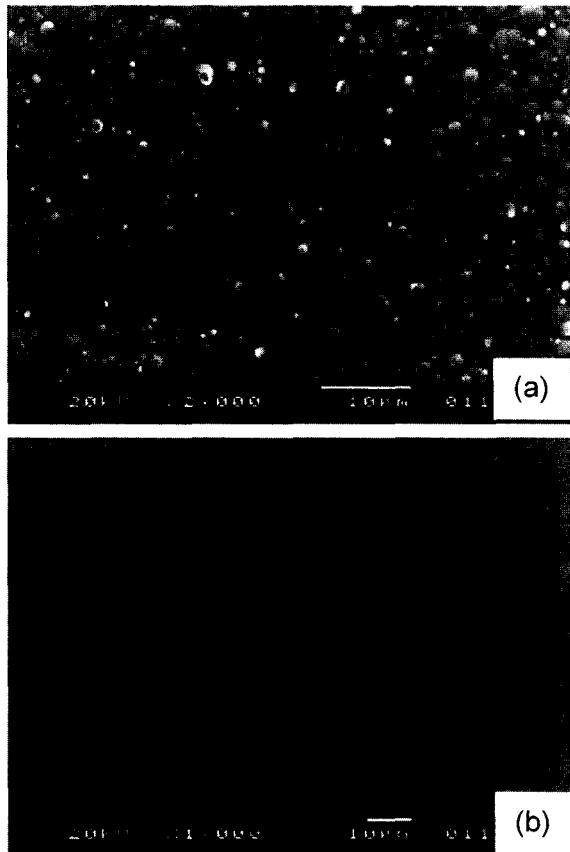


Fig. 7. SEM photographs of FP1 (a) and FP2 (b).

다<sup>12)</sup>. Kim<sup>8)</sup>은 우선배향성은 각각의 결정면 성장속도차이에 의하여 나타나는 현상으로 첨가제의 우선흡착에 의해 달라지며, 결정화과전압 증가, 결정립 미세화로 성장방위가 불균질해진다고 보고하고 있다.

3.5 미세조직

그림 7은 FP1과 FP2에 대한 SEM 사진이다. FP1은 표면에 미세한 분말이 달라붙어 있는 porous한

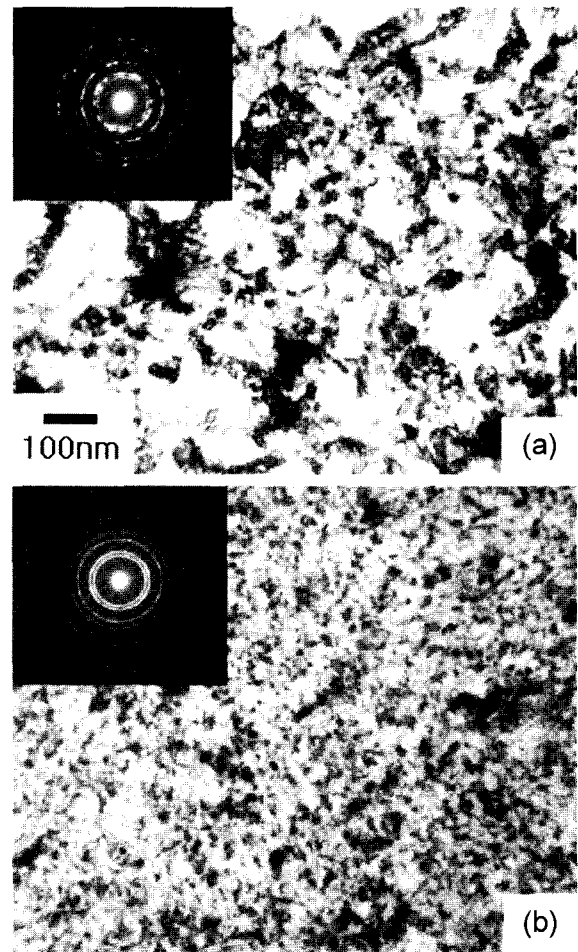


Fig. 8. TEM photographs of FP1 (a) and FP2 (b).

형태를 보이고 있으며, FP2는 조밀결정형태를 보이고 있다. 전위-전류밀도에 따른 전착형태 곡선에 의하면 전류밀도 증가에 따라 조밀결정, 수지상정, 분말형태의 순으로 나타난다고 한다<sup>13)</sup>. Grunwald<sup>14)</sup>은 sodium selenate를 포함하는 용액으로부터 Ag 전착시 100~150 g/dm<sup>-3</sup> 정도의 KNO<sub>3</sub>을 첨가함으로써 조밀결정 전류밀도 범위를 4 A/dm<sup>2</sup>에서 10 A/dm<sup>2</sup>으로 증가시킬 수 있었다고 하며, Oniciu와 Muresan<sup>5)</sup>는 레벨러의 양이 증가할수록 조밀결정 전류밀도 범위가 증가한다고 하였다. 따라서, 본 연구에서도 GR에 의해 조밀결정 전류밀도 범위가 크게 확장된 것으로 해석된다.

그림 8은 FP1과 FP2에 대한 TEM 사진이다. FP1은 평균 65 nm 크기의 결정립을 나타내며 국부적으로 100 nm 이상의 조대한 결정립이 존재하는 반면, FP2의 경우는 평균 10 nm 크기의 균질한 나노 결정립을 나타낸다. 이는 GR의 전극표면흡착으로 결정립성장점으로의 금속원자의 이동이 방해받고, 과전압 증가에 의해 핵생성속도가 증가되기 때문인 것으로 판단된다. 이는 음극분극결과와 일치

하며, Vetter<sup>15)</sup>는 식 (7)를 통하여 과전압 증가에 따른 핵생성속도의 증가를 설명하였다.

$$J = k \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) = k \exp\left(\frac{-A}{\eta_k}\right) \quad (7)$$

여기서  $J$ 는 핵발생속도,  $k$ 는 속도정수,  $A$ 는 정수,  $\eta_k$ 는 과전압이다.

FP2에서 GR에 의한 결정립 미세화에도 불구하고 경도가 낮게 나타난 것은 결정립크기가 임계값 이하로 감소하면 비정질에 가까워지기 때문에 경도가 오히려 낮아지는 것으로 생각된다<sup>16)</sup>.

결론적으로, 그림 1 분극곡선의 구간 II에서 GR 첨가에 의한 과전압 증가는 다음과 같이 설명되어 질 수 있다.  $-0.8$  V(SCE) 부근에서 GR이 전극표면에 흡착되기 시작하고, 이로 인하여 GR에 의한 복극작용 효과가 감소한다. 그 이후 전위가 비한 방향으로 이동할수록 전류밀도증가에 따라 GR의 흡착율이 증가하면서 전극의 유효표면적이 감소하여 과전압이 증가한다. 따라서, 그림 1의 분극곡선에서 첨가제에 따른 구간 I과 II의 구별은 전류밀도의 변화에 의한 첨가제의 전극표면 흡착 여부에 기인하는 것으로 사료된다. Oniciu와 Muresan<sup>5)</sup>은 첨가제에 관한 여러 문헌 검토에서 첨가제의 전극표면 흡착율은 전류밀도에 따라 증가한다고 보고하고 있다.

### 3.6 부식특성

그림 9는 용액 30 wt.% NaOH, 온도 50°C의 조건에서  $-0.7$  V(SCE)에서부터  $+0.7$  V(SCE)까지 0.5 mV/s의 속도로 주사한 FP1과 FP2에 대한 분극곡선이다. 부식전위는 FP1, FP2에서 각각  $-0.35$  V,  $-0.18$  V로 나타났으며, Dissolution Rate는 각각 2.4E-5, 1.9E-5로 나타났다. 따라서, 부식전위와 Dissolution

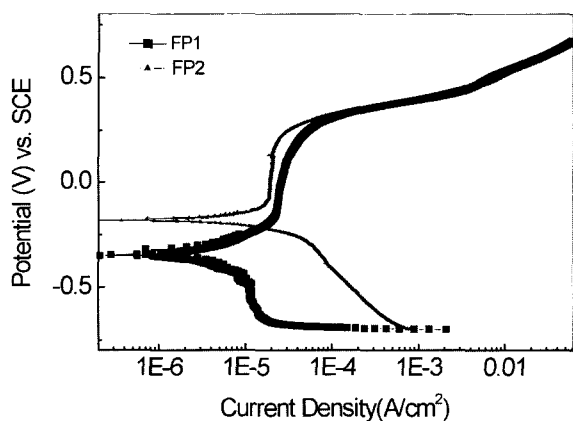


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves of FP1 and FP2 in 30 wt.% NaOH solution at 50°C with a scan rate 0.5 mV/s.

Rate에 대한 평가를 종합해볼 때 본 실험조건에서는 FP1보다 FP2가 내부식성이 우수한 것으로 보인다. FP1이 FP2보다 내부식성이 낮은 것은 내부식성이 약한 원소인 Fe 및 P 함량이 FP1에서 더 높고, 그림 7의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 FP1의 표면이 porous하여 부식성 물질의 농축이 용이하였기 때문인 것으로 해석된다.

## 4. 결 론

설파민산니켈욕을 이용한 Ni-Fe-P 합금전착에 있어서 전착공정 및 전착층에 미치는 GR(Grain Refiner)의 영향에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. GR의 작용 기구는 전류밀도에 따라 변화된다. GR은 저전류밀도에서는 전극의 헬름홀츠층의 전위에 영향을 주어 복극 작용을 나타내며, 고전류밀도에서는 전극표면에 흡착되면서 과전압을 증가시키는 것으로 판단된다.

2. 15 A/dm<sup>2</sup>의 고전류밀도에서 전극 표면의 불룩한 부분에 GR의 우선 흡착으로 Fe 전착량과 수소 발생량이 감소한다. 이로 인하여 Ni-Fe-P 합금 전착층의 경도 및 잔류인장응력이 감소하며, 조밀결정전류밀도 범위는 확장되고, 결정립크기는 미세화되는 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력개발 중장기 계획사업 중 부식환경특성평가 및 대처기술개발 과제의 일환으로 수행되었음을 알려드립니다. 시편 제작에 도움을 주신 인하대학교의 황윤석교수님과 재능대학의 장시성교수님께 감사드립니다.

## 참고문헌

1. J. S. Lee, S. T. Oh, J. H. You, Bulletin of Korean Ins. Met. & Mat., 14, 7 (2001) 24-34.
2. K. Sridharan, K. Sheppard, J. Applied Electrochemistry, 29 (1997) 1198-1206.
3. M. Pushpavanm, Bulletin of Electrochemistry 15, 5-6 (1999) 211-214.
4. J. S. Kim, Repair technique of steam generator tubes using electroforming, Report No. KAERI/AR-601/2001, (2001) 27.
5. L. Oniciu, L. Muresan, J. Applied Electrochemistry, 21 (1991) 565.
6. B. C. Baker, A. C. West, J. Electrochem. Soc.,

- 144, 1 (1997) 164.
7. T. C. Franklin, Surf. Coat. Tech., 30 (1987) 415.
  8. H. T. Kim, Effect of additives on the electrocrystallization of Zn, Zn-Ni alloy electrodeposition from chloride-based electrolyte, (1998) 62.
  9. J. P. Bonino, P. Poudrous, C. Rossignol, A. Rousset, Plating & Surface Finishing, (1992) 62.
  10. E. Raub, N. Baba, M. Stabyer, Advance Copy(E15), 6th Internat. Metal Finishing Conference, London, (1964) 96.
  11. M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of electrochemical deposition, Wiley, New York, (1998) 167.
  12. N. Kaneko, N. Shinohara, H. Nezum Electrochim. Acta 38, 10 (1993) 1351.
  13. J. H. Lee, Bul. Kor. Inst. Met. & Mater., 12, 6 (1999) 658-666.
  14. E. Grunwald : Procede moderne de protectie a suprafetelor, MICHODPT, Bucuresti, (1969).
  15. K. J. Vetter, F. Gorn, Electrochim. Acta 18 (1973) 321.
  16. C. Cheung, F. Djunada, U. Erb, G. Palumbo, Nanostructured Materials 5, 5 (1995) 513.