

## 전기도금법으로 만든 니켈-티타니아 복합체에서 초음파 처리가 도금층에 미치는 영향 연구

김명진<sup>†</sup> · 김정수 · 김동진 · 김홍표 · 황성식  
대전광역시 유성구 대덕대로 1045 한국원자력연구원 원자력재료기술개발부  
(2013년 07월 30일 접수, 2013년 08월 18일 수정, 2013년 08월 21일 채택)

## A study of the effects on the composition of the electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite with the ultrasonic treatment

Myong-Jin Kim<sup>†</sup>, Joung Soo Kim, Dong Jin Kim, Hong Pyo Kim, and Seong Sik Hwang

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong, Daejeon, Korea  
(Received July 30, 2013; Revised August 18, 2013; Accepted August 21, 2013)

In the present study, Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings were electrodeposited in a sulfamate bath containing TiO<sub>2</sub> particles. The influence of the ultrasonic treatment on the co-deposition of TiO<sub>2</sub> particles in the coating and the hardness of the electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite has been investigated. Three different ultrasonic treatments (pretreatment before the electrodeposition (pre-UT), pretreatment + applied during the electrodeposition (UT), and the electrodeposition without the ultrasonic treatment (w/o UT)) were performed. The Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings are characterized using scanning electron microscopy (SEM), image analyzer, and hardness tester. Comparison of results indicates that the volume fraction is more important factor than the agglomerated particle size in terms of the strength improvement, and the strength of the electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings is enhanced with pre-UT condition.

**Keywords :** electro-co-deposition, ultrasonic treatment, volume fraction, current efficiency, particle agglomeration

### 1. 서론

니켈은 내식성과 기계적 성질이 우수하여 다양한 분야에 사용되고 있다. 그러나, 니켈은 고온에서 강도가 낮아 순수 니켈의 형태로 고온, 고압 환경에서 사용되기 어려워, 다른 원소들을 첨가시켜 합금을 만들거나, 미세한 입자를 분산시켜 강도를 높이는 방법이 널리 개발 중에 있다.<sup>1-2)</sup> 그 중에서 전기도금으로 니켈을 환원시키고 동시에 산화물 입자를 공석시켜 산화물이 분산된 니켈층은 간편한 제조방법과 경제성을 가져 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>3-5)</sup> 전기도금법으로 만들어진 산화물 분산 니켈은 내마모성, 고강도, 우수한 열적안정성을 가진다.<sup>6-13)</sup> 그러나, 니켈 기지내에 산화물이 잘 분산된 도금 복합체를 얻는 것은 어려운데, 그 이유는 이온 강도가 높은 도금용액에서 산화물의 분산 안정성이 매우 취약하기 때문이다. 도금용액 중의 산화물 분포는 전극면

에서 산화물 농도와 분포에 직접적으로 영향을 미친다. 따라서, 도금용액에서 산화물의 분산 안정성을 높이는 것이 필요하며, 이를 위해 계면활성제를 첨가하거나 초음파를 인가하여 산화물 입자들의 분산성을 개선시키는 연구가 진행 중이다.<sup>14-20)</sup> 용액 중에 초음파가 발생하면, 미세공기방울의 발생과 붕괴로 인한 에너지가 발생하여 도금용액 안에 응집되어 있던 산화물 입자들을 떨어지게 만든다. 이로 인해 응집 크기가 줄어들면, 산화물 주위로 흡착된 이온들로 인해 반발력이 생겨 산화물의 분산안정성이 증가하게 된다. 그러나, 초음파 인가를 계속하면 열과 함께 과도한 에너지를 발생시켜, 산화물의 분산안정성을 방해하게 된다. 따라서, 사용된 계에 적절한 초음파 인가 시간, 강도 등이 연구되어야 최적의 분산안정성을 확보할 수 있다.

본 연구에서는 니켈 도금용액에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 분산시키고, 초음파 인가가 없는 상태에서 30분, 24시간, 48시간 동안 막대 자석 교반을 하고 전기도금을 통하여 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합체를 제조하였다. 초음파 인가가 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합체에 미

<sup>†</sup> Corresponding author: mjkim@kaeri.re.kr

치는 영향을 조사하기 위해, 동일한 교반 시간동안 초음파 전처리를 하여 산화물 공석량, 전류효율, 산화물 응집 크기, 경도를 측정하고 비교하였다. 전기도금 과정 중에 초음파 영향을 보기 위해, 전처리 뿐만 아니라 도금 중에도 초음파를 인가하여 시편을 만들고, 도금 중에 초음파 인가가 없었던 시편과 비교하였다.

## 2. 실험방법

도금용액은 니켈 설페이트를 이용했고, 아나타제 TiO<sub>2</sub> (Aldrich, 25 ~ 70nm)를 첨가했다. 도금용액과 TiO<sub>2</sub> 농도는 Table 1.에 나타냈다. 캐소드는 2 x 5 cm<sup>2</sup>의 stainless steel을 테이핑하여 앞면만 도금이 되도록 하였고, 애노드는 3 x 5 cm<sup>2</sup>의 rolled-Ni를 이용했다. 용액의 온도는 60 ± 1°C로 유지했고, 교반은 도금욕조 바닥에서 5cm 막대자석을 회전시켜 했다. 전류밀도는 100mA/cm<sup>2</sup>를 인가했고, 도금층이 충분히 성장하도록 8시간동안 실험했다. 초음파 발생은 Sonics & Materials, Inc. 의 VCX 750 (최대 출력 750W) 모델을 이용하였고, 주파수는 20kHz, 최대 출력의 20%로 고정하여 인가하였다. 인가방식은 초음파 전처리, 본 도금에서 초음파 처리 2가지로 구분하였다. 초음파 발생 팁은 직경 1.2cm이고, 도금욕조 중앙에 위치시켰다. 초음파 전 처리 시간은 30분, 24시간, 48시간으로 했다. 본 도금에서는 시간 조절 없이, 본 도금 동안 계속 초음파 처리를 하거나, 하지 않고 전 처리에서만 초음파 처리를 했다. 니켈 이온 환원 반응에 미치는 초음파 영향을 조사하기 위해, 산화물을 넣지 않은 순수 니켈 도금을 초음파 전처리 30분을 하여 비교했다. 도금이 끝나면, 모재에서 도금층을 분리하고, 무게를 측정하여 전류효율을 계산했으며, 시편의 절단면을 주사전자현미경 (SEM6300, JEOL) backscattering mode로 관찰했다. 부피분율과 공석된 입자 클러스터 크기는 관찰 사진된 SEM 사진으로, IMT-2000 image analyzer를 이용하여 측정하였다. TiO<sub>2</sub> 입자들의 응집크기와 비교하기 위해 구매한 TiO<sub>2</sub> 입자들을 에탄올로 세척하고, 전자현미경 (TEM-2100F, JEOL)으로 크기를 관찰하였다. Ni-TiO<sub>2</sub> 복합도금층의 경도는 Akashi, HM-124를 이용하여, 50g 하중을 10초 동안 유지시켜 측정했다. 한 조건당 10번 측정하여 평균값을 계산했다.

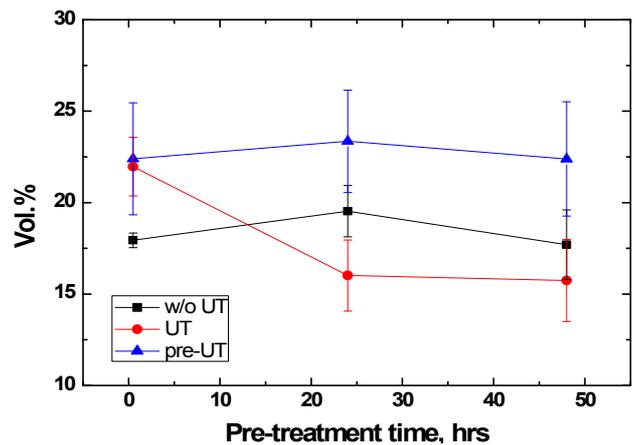
**Table 1. Ni-TiO<sub>2</sub> electrolyte compositions**

Nickel sulfamate tetra hydrate, Ni(SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1.39 mol/L
Boric acid, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.65 mol/L
TiO <sub>2</sub> (anatase,25nm~70nm)	0.2 mol/L

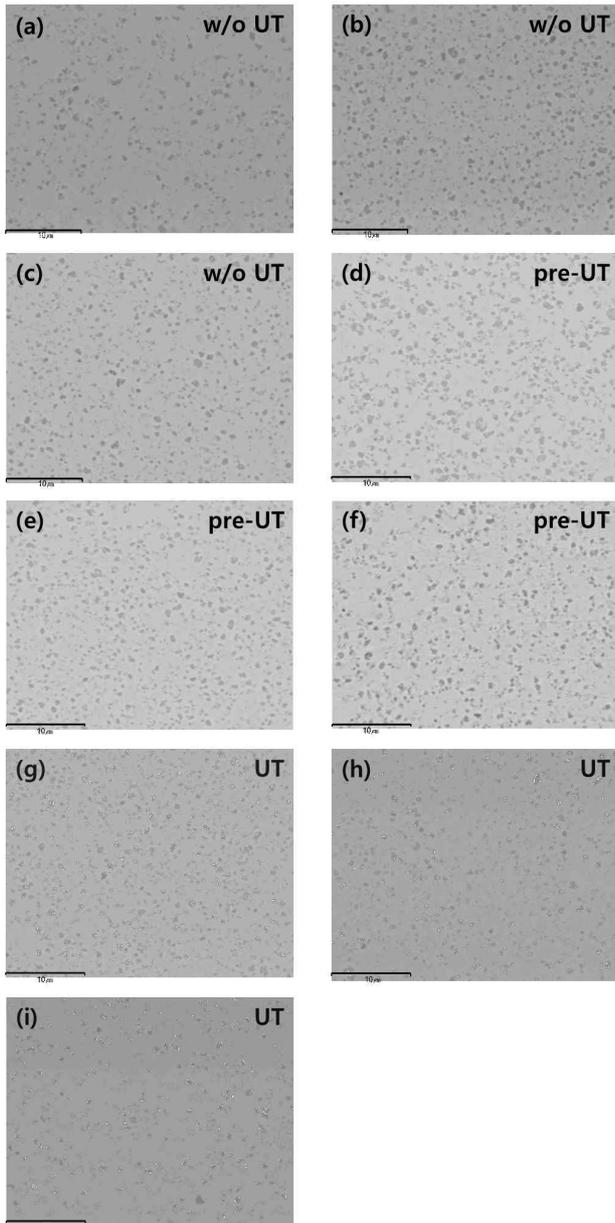
## 3. 연구결과 및 고찰

### 3.1 공석된 산화물의 부피분을 변화

산화물이 분산된 금속의 강도는 여러 인자들에 의해 영향을 받는데, 그 중에서 산화물들간의 평균 거리가 가까울수록 복합체의 강도가 높아지는 것으로 알려져 있다.<sup>21)</sup> 산화물들간의 평균거리는 입자크기와 농도의 함수이고, 따라서 입자크기가 더 작고, 더 많이 들어갈수록 강도는 높아지게 된다. 그러나, 도금용액은 이온 강도가 높아 첨가된 산화물 입자들이 원래의 크기를 유지하지 못하고 반데르발스 인력에 의해서 응집하게 된다. 분산 강화를 위해 작은 크기의 입자들이 전기도금층에 공석되려면, 도금되는 순간 작은 입자 크기를 유지해야 하고, 도금되는 순간의 입자크기는 전극면에 존재하는 입자크기의 영향을 받으므로, 결국 벌크 용액에서 응집된 상태의 입자 크기를 줄여주는 것이 필요하게 된다. 이러한 목적을 달성하기 위해, 도금 용액에 존재하는 산화물의 분산안정성을 높여 주는 것이 필요하며, 이를 위해 도금 용액에 직접적으로 초음파를 인가하였다. 용액에 초음파를 발생시키면, 용액 안에서 순간적인 미세 공기방울이 형성되고, 붕괴되면서 에너지가 방출된다.<sup>22)</sup> 용액에 응집된 상태로 존재하던 입자들은 이 붕괴에너지를 받아 분리된다. 입자 응집 크기가 작아지면 이동성이 높아지고, 이는 전극면에서 산화물의 농도를 증가시켜, 결국 높은 산화물 부피분율을 가지는 도금층을 형성하게 된다.<sup>23)</sup> 그러나, 초음파를 일정 시간 이상 가하게 되면, 응집되지 않았던 입자들이 에너지를 받아 응집이 되려는 경향도 있을 것이다. 따라서, 초음파 처리 시간에 따른 입자들의 응집 거동 역시 조사할 필요가 있다. 이를 위해, TiO<sub>2</sub>를 니켈 설페이트산 도금액에 넣고, 초음파 전처리 시간을 달리하여 공석된 산화물 부피분율 변화를 측정하고, 이것을 Fig. 1에 나타냈다. 이 결과에서 보면, 초음



**Fig. 1.** The volume fraction of co-deposited TiO<sub>2</sub> particles with pre-treatment of ultrasound time from an average of three different cross-sectional areas.



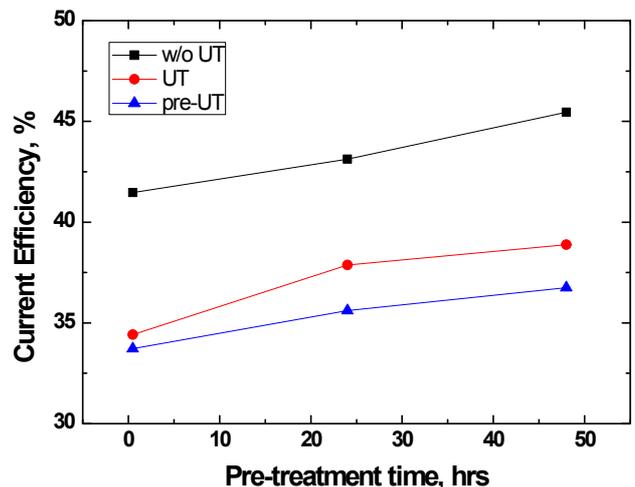
**Fig. 2.** The cross-sectional images of Ni-TiO<sub>2</sub> composites with pre-treatment of ultrasound time (a) magnetic stirrer 30min (b) magnetic stirrer 24hrs (c) magnetic stirrer 48hrs (d) pre-treatment of ultrasound 30min (e) pre-treatment of ultrasound 24hrs (f) pre-treatment of ultrasound 48hrs (g) all treatment of ultrasound 30min (h) all treatment of ultrasound 24hrs (i) all treatment of ultrasound 48hrs.

과 전처리를 하고, 본 도금 중에는 초음파를 가하지 않은 시편의 공석된 산화물 부피분율이 가장 높았다. 반면, 전처리와 본 도금 모두 초음파 처리를 한 시편의 경우에는 30분 동안 초음파 전처리에는 부피분율이 비교적 높았으나, 24, 48시간으로 전처리 시간이 길어질수록 부피분율이 감소했다. 이는 초음파에서 발생하는 에너지가 도금 중에는 산화물 입자들이 공석 되는데 불리하게 작용함을 의미한다. 즉, 응

집된 입자들이 분리되면서 이동성이 좋아져 전극 면에 입자 농도가 높아지지만, 계속적으로 에너지가 가해지면, 입자들이 더 활발히 이동하여 성장하는 도금 면에서 탈착되는 비율이 더 높아지는 것이다. 이러한 현상은 초음파 인가 시간이 8시간 내외로 짧을 경우에는 영향이 거의 없지만, 그 이상으로 초음파 처리를 하는 경우에는 탈착 비율이 올라가는 것으로 알 수 있다. 반면, 본 도금 중에 초음파 처리가 없었던 조건의 경우에는 초음파 전처리 시간과 자석교반 시간에 관계없이 거의 일정한 부피분율을 나타냈다. 이것은 30분 정도의 짧은 시간이라도 충분한 교반이 이루어진다면, 이후 48시간 동안 교반을 추가로 하는 것과 같은 양의 산화물이 공석됨을 보여준다. Fig. 2는 초음파 처리에 따른 시편들의 절단면을 SEM backscattering 방식으로 관찰한 사진이다. 여기서 보면, 입자들의 공석량이 초음파 전처리만 했던 시편의 경우에 많은 것을 확인할 수 있으며, 초음파를 도금 과정 동안 계속 인가했던 시편의 경우에 전처리 시간이 길수록 부피분율이 감소함을 알 수 있다.

### 3.2 전류효율 변화

비전도성인 산화물 입자들이 전극면에 존재하면, 전류 흐름을 방해하기 때문에 전류효율을 변화시킨다.<sup>24)</sup> 따라서, 전류효율의 변화는 산화물 입자들의 전극 면에서 거동과 관계가 있다고 할 수 있고, 산화물 입자들의 이동과 흡착의 변화는 니켈 이온 환원과 수소 이온 환원 반응에 영향을 주게 된다. 초음파를 인가하면 산화물의 응집 상태가 개선되고, 전극면까지 이동 및 공석에 영향을 주어 전류효율과의 관계를 알 수 있게 된다. 이에 초음파를 인가하여 도금층을 만들고, 전류효율을 측정하여 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 보면 초음파 전 처리만 한 시편의 전류효율이 가장 낮았고, 본 도금에도 초음파 처리를 한 시편, 초음파 없이 막대



**Fig. 3.** The current efficiency of co-deposited TiO<sub>2</sub> particles with pre-treatment of ultrasound time.

자석으로 교반한 시편 순으로 전류효율이 높았다. 초음파 전 처리만 한 시편의 경우와 초음파 처리가 없었던 시편의 경우, 부피 분율이 더 높았던 초음파 전처리 시편과의 경향성이 일치한다. 즉, 초음파 전 처리로 인한 응집 크기 감소로 인한 전극 면에서 산화물 농도 증가가 니켈이온 환원반응을 방해하여 전류효율이 감소한 것이다. 그러나, 초음파 전 처리와 본 도금 초음파 처리를 모두 한 시편의 경우에는 24시간부터 부피 분율이 감소하였음에도 불구하고, 전류효율 또한 초음파 처리가 없었던 시편보다 더 낮았다. 이는 본 도금 시 초음파 처리로 인한 탈착 입자 증가와 관련이 있다. 초음파 인가로 인해 입자의 응집 크기가 줄어들어 전극면에서 산화물 입자 농도 증가까지는 같은 현상이나, 전기 도금이 일어나는 중에도 계속적으로 에너지가 증가하므로 에너지 증가로 인한 탈착 입자들이 전극 면에서 나오면서 공석되는 산화물양이 줄어들게 된 것이다. 즉, 초음파 전 처리와 본 도금에서 초음파를 인가하는 것은 탈착 입자를 증가시키는 것이고, 전극 면에서 산화물 농도 자체를 줄이지는 않는 것이다. 또한, 수소 이온 환원 반응의 증가 역시 전체 전류 효율을 감소시키는 원인이다. 동일하게 환원 반응이 방해받게 되면, 확산속도가 더 높은 수소 이온의 반응이 많아지게 되고 이것은 마찬가지로 전류효율을 감소시킬 것이다. 결과적으로, 산화물 입자 탈착 속도의 증가와 수소 이온 반응의 상대적 증가로 인한 도금층 성장 속도의 둔화는 산화물 공석량을 감소시키는 동시에 전류효율의 감소도 유발하는 것으로 추정된다.

### 3.3 공석된 TiO<sub>2</sub>의 입자 응집 크기

금속-산화물 복합체에서 공석된 입자의 크기와 공석량의 강도를 결정하는 주요 인자들인데, 도금용액에서 산화물들은 높은 이온강도로 인해 서로 응집하려는 경향을 보인다. 벌크 용액에서 응집된 크기로 존재하는 산화물들은 전극면에서 니켈과 공석될 때 응집된 크기대로 공석될 확률이 높다. 도금 용액에서 입자들의 응집 정도를 보기 위해, 도금 전 TiO<sub>2</sub>의 크기를 TEM으로 관찰하고, 이를 Fig. 4에 나타냈다. 도금용액에 분산되기 전 입자의 크기는 평균 60nm로 제조사에서 제공한 25 ~ 70nm 크기 범위 내에 위치한다. 공석된 TiO<sub>2</sub> 입자 크기 변화를 조건 별로 관찰하기 위해 초음파 전처리, 본 도금 초음파 교반을 하여 복합도금층을 만들고, 공석된 입자들의 응집크기를 image analyzer로 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. 공석된 TiO<sub>2</sub> 입자들의 응집크기는 초음파 전처리 유무와 무관하게 제조사로부터 공급받았던 입자 상태보다 매우 크게 응집된 상태로 공석된 것을 알 수 있다. 각 시편간 응집 크기를 비교하면, 초음파 전 처리를 30분했을 경우, 본 도금 과정에서 초음파 인가의 유무에 상관없이 공석된 입자의 응집 크기는 큰 차이가 없었다. 반면, 초음파 전 처리 시간이 늘어나면, 본 도금에서 초음파 인가

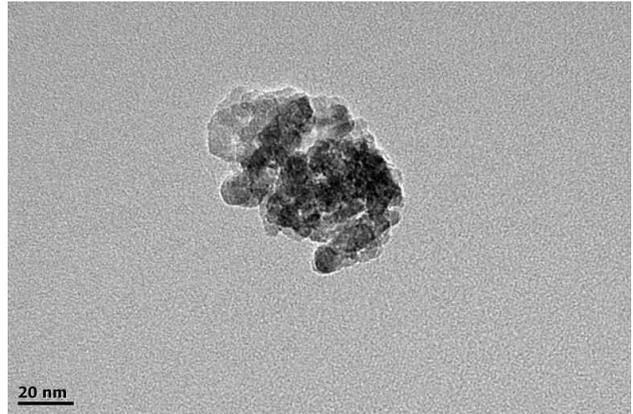


Fig. 4. TEM image of the as-received TiO<sub>2</sub> particles.

를 계속했던 시편의 응집 크기는 줄어들었고, 초음파 인가를 하지 않은 시편은 응집 크기 차이가 거의 없었다. 이는 초음파 교반을 하게 되면, 발생된 에너지로 인해 산화물의 응집 크기가 줄기 때문이다. 그러나, 초음파 전 처리만 한 시편의 경우에는 이들 두 조건보다 공석된 입자 응집 크기가 더 컸다. 이것은 입자의 응집 크기가 작으면 전극면으로 이동이 쉬워져 산화물 농도가 높아지고, 산화물 농도의 증가는 부피 분율 증가로 이어진다는 가정과는 다른 결과이다. 이러한 결과의 원인은 도금층의 성장속도와 산화물 입자의 전극면 접촉 시간 사이의 관계로 고찰해 볼 수 있다. 초음파 전처리만 한 시편의 전류효율은 3가지 조건의 시편들 중에서 가장 낮았는데, 앞 절에서 논의한 바와 같이 초음파 처리는 니켈이온 환원 방해와 상대적인 수소 이온 환원 반응 증가로 인한 도금층 성장 속도의 저하를 불러온다. 도금층 성장 속도가 낮아지면, 산화물 입자들이 도금층에 공석될 때까지 시간이 증가할 것이고, 상대적으로 작은 표면적을 가지는 덜 응집된 입자들의 탈착될 수 있는 확률을 높이기 때문에 상대적으로 큰 응집 상태의 입자들이 전극면에 남아 도금층에 공석될 가능성이 높아지게 된다.<sup>25)</sup> 결론적으로, 초음파 전 처리는 TiO<sub>2</sub> 부피분율 증가에 긍정적인 영향을 미치나, 공석된 입자들의 응집 크기를 줄이는 것에는 부정적인 영향을 미친다고 할 수 있다.

### 3.4 경도

초음파 전처리, 본 도금 초음파 처리가 Ni-TiO<sub>2</sub> 복합체의 강도에 미치는 영향을 조사하기 위해 경도를 측정하였다. 산화물이 분산된 재료의 강도는 공석된 입자의 크기와 분포에 따라 달라진다. 입자의 분포에 영향을 미치는 인자로는 입자의 모양, 부피 분율, 평균 입자 지름 및 평균 입자 사이의 거리 등이 있다.<sup>18)</sup> 분산 강화에 영향을 미치는 인자들은 서로 연관성을 가지므로, 금속 기지내에 산화물이 동일한 부피 분율을 가지는 경우에는 입자 크기가 작을수록 입자 사이의 평균 거리는 짧아지고, 입자의 크기가 동일하면 부피 분율이

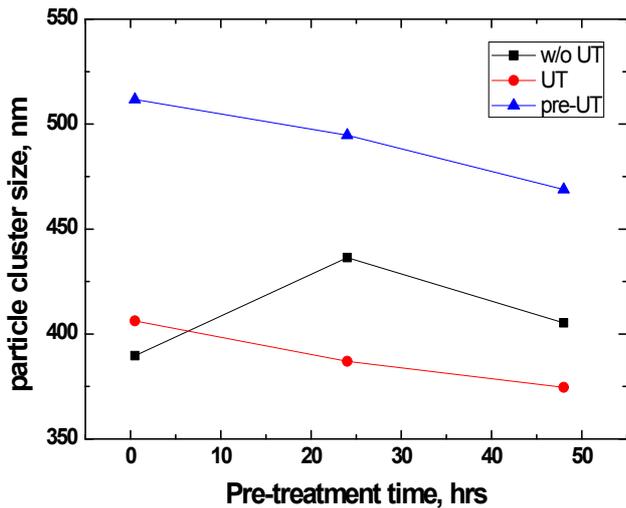


Fig. 5. The agglomerated TiO<sub>2</sub> particles size with pre-treatment of ultrasound time.

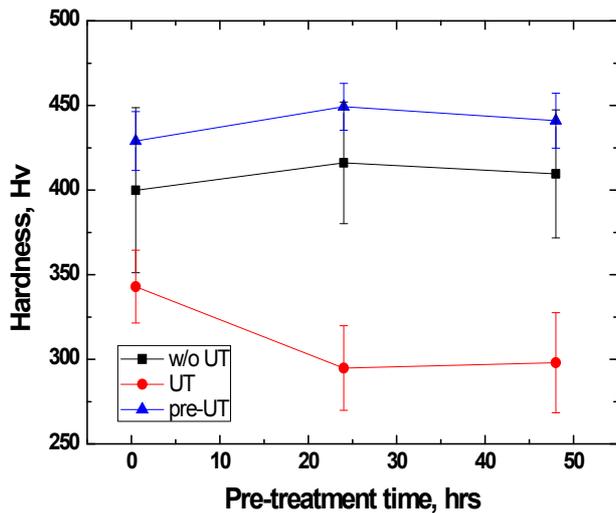


Fig. 6. The hardness of Ni- TiO<sub>2</sub> composite with pre-treatment of ultrasound time from an average of three different cross-sectional areas.

증가할수록 입자 간격은 감소한다. 이에 공석된 응집 입자의 크기와 분율에 따른 경향을 보기 위해 앞 절에서 만든 시편들을 대상으로 경도를 측정하고, Fig. 5에 나타냈다. Fig. 6의 결과에서 보면, 경도는 초음파를 전 처리 과정에서만 인가했을 경우 가장 높게 나타났다. 초음파 전 처리만 한 경우에 비록, 응집된 산화물의 크기는 가장 컸지만, 부피 분율이 가장 높았기 때문에 경도도 가장 크게 측정된 것으로 보인다. 전 처리, 본 도금 모두 초음파를 인가한 시편의 경우에는 공석 입자의 평균 크기가 약 350nm로 500nm인 초음파 전 처리 시편보다 30%정도 작았지만, 부피분율에 있어서 약 5%정도 낮으므로, 분산 강화에 있어서는 본 도금 과정

까지 초음파를 인가하는 것이 공석량을 줄여 부정적인 영향을 미친 것으로 볼 수 있다. 전 처리에서만 초음파를 가했던 시편을 제외한 나머지 두 시편 중에서는 초음파를 가하지 않은 시편의 경도가 초음파 전처리 + 본 도금 초음파 시편보다 높았다. 두 시편간 공석된 입자 응집 크기는 약 350nm와 400nm로 크게 차이가 거의 없었으나, 부피 분율이 다소 높았던 초음파 처리하지 않은 시편의 경도가 높았다. 따라서, 초음파를 인가하여 산화물의 응집크기를 줄여 공석 부피 분율과 분산 강화 효과의 증가를 목적으로 할 때는 본 도금에서 초음파를 인가하는 것은 피해야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

초음파 발생 장치를 이용하여 초음파 전처리 시간을 30분, 24시간, 48시간으로 하고, 본 도금 초음파 처리, 본 도금에서 초음파 무처리, 초음파 없이 교반한 Ni-TiO<sub>2</sub> 전기도금 복합체를 만들고, 부피분율, 전류효율, 공석된 입자 응집 크기, 경도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 니켈 기지에 공석된 TiO<sub>2</sub> 입자의 부피분율은 도금 전 처리 과정에서만 초음파를 인가했을 때 평균 22 - 23 vol.%로 가장 높았다. 본 도금에서도 초음파를 인가했던 시편의 경우에는 30분 전 처리 교반 시편에서 TiO<sub>2</sub> 부피분율이 전 처리만 한 시편의 부피분율과 비슷했지만, 교반 시간이 24, 48시간으로 길어지면 약 16 vol.%로 감소하였다. 이것은 초음파에 의한 계의 과에너지화가 유도되어 전극면에서 탈착되는 TiO<sub>2</sub> 입자의 수가 증가하고, 반면에 니켈 이온 환원 속도는 높아졌기 때문이다.
2. 전류효율은 초음파 교반이 없었던 시편 > 전 처리, 본 도금 모두에서 초음파 교반을 했던 시편 > 전 처리 과정에서만 초음파 교반을 했던 시편 순으로 높았다. 이는 초음파 인가에 따른 도금용액계의 과에너지화로 전극면에서 산화물 탈착에 의한 작용과 상대적으로 수소이온 환원 반응 속도가 더 높아 발생한 현상으로 추측된다.
3. 공석된 입자의 응집 크기는 초음파 처리를 전 처리, 본 도금 모두 수행한 경우 평균 370 - 410 nm로 가장 작았고, 초음파 전 처리만 한 시편의 경우 475 - 510 nm로 가장 컸다. 이는 상대적으로 느린 도금층 성장 속도로 인해 응집 크기가 큰 입자들의 탈착 가능성이 증가하여 일어난 것으로 생각된다.
4. 경도는 초음파를 전처리에서만 인가한 시편 > 인가하지 않았던 시편 > 전처리, 본 도금 모두 인가한 시편 순으로 높았다. 이 순서는 TiO<sub>2</sub> 부피분율과 일치하는 것으로, 공석된 산화물 크기보다 산화물의 공석량이 Ni-TiO<sub>2</sub> 전기도금 복합체의 강도 증가에 더 큰 영향을 주었다.

## 후 기

본 연구는 교육과학기술부에서 주관하는 원자력중장기계획 사업의 지원으로 이뤄졌습니다.

## 참 고 문 헌

1. G. Palumbo, F. Gonzalez, A.M. Brennenstuhl, U. Erb, W. Shmayda, P.C. Lichtenberger, *Nanostruct. Mater.*, **9**, 737 (1997).
2. D. J. Kim, M. J. Kim, J. S. Kim, H. P. Kim, *Surf. Coating Tech.*, **202**, 2519 (2008).
3. A. Hovestad, L. J. J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 519 (1995).
4. S. Steinhauser and B. Wielage, *Surf. Eng.*, **13(4)**, 289 (1997).
5. C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, *Surf. Coating Tech.*, **201**, 371 (2006).
6. W. Chen, Y. He, W. Gao, *Surf. Coating Tech.*, **204**, 2487 (2010).
7. P. K. Sinha, N. Dhananjayan, H. K. Chakrabarti, *Plating*, (1973).
8. H.-R. Sinning, G. Vidrich, W. Riehemann, *Acta Materialia*, **59**, 4504 (2011).
9. J. Zahavi, J. Hazan, *Plating and Surface Finishing*, 57 (1983).
10. A. Moller, H. Hahn, *Nanostructured Materials*, **12**, 259 (1999).
11. M. Verelst, J. P. Bonino, A. Rousset, *Mater. Sci. Eng. A*, **135**, 51 (1991).
12. S. A. Lajevardi, T. Shahrabi, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6775 (2010).
13. S. A. Lajevardi, T. Shahrabi, J. A. Szpunar, *Appl. Surf. Sci.*, **279**, 180 (2013).
14. S. -L. Kuo, Y. -C. Chen, M. -D. Ger, W. -H. Hwu, *Mater. Chem. Phys.*, **86**, 5 (2004).
15. F. Hou, W. Wang, H. Guo, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 3812 (2006).
16. L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A*, **434**, 319 (2006).
17. T. Lampke, A. Leopold, D. Dietrich, G. Alisch, B. Wielage, *Surf. Coating Tech.*, **201**, 3510 (2006).
18. G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu, *Surf. Coating Tech.*, **205**, 4871 (2011).
19. G. Gyawali, S. H. Cho, D. Woo, S. W. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**, 439 (2010).
20. D. Dietrich, I. Scharf, D. Nickel, L. Shi, T. Grund, T. Lampke, *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1041 (2011).
21. G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy 3rd edition*, chap. 3, McGraw-Hill (1986).
22. Kenneth S. Suslick, *Ultrasound*, chap. 1, VCH (1988).
23. F. Erler, C. Jakob, H. Romanus, L. Spiess, B. Wielage, T. Lampke, S. Steinhauser, *Electrochim. Acta*, **48**, 3063 (2003).
24. I. Shao and P. M. Vereechen, C. L. Chien, P. C. Searson, R. C. Cammarata, *J. Mater. Res.*, **17(6)**, 1412 (2002).
25. D. Lee, Y. X. Gan, X. Chen, J. W. Kysar, *Mater. Sci. Eng. A*, **447**, 209 (2007).