

## 무전해 니켈-구리-인 도금의 도금속도와 열처리에 따른 경도 및 내식성 변화

오이식\* · 황용길\*\*

\*부산공업대학 금속공학과

\*\*동아대학교 공과대학 금속공학과

### Plating Rate of Electroless Nickel-Copper-Phosphorus Plating and Change in Microhardness and Corrosion Rate depending on Heat Treatment

Lee-Sick Oh\*, Yong-Kil Hwang\*\*

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National Institute of Technology, 608-739

\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714

#### Abstract

Electroless Ni-Cu-P plating was performed to investigate for plating rate and changes in microhardness and corrosion rate of electroless deposits depending on heat treatment. The activation energy for 75~85 °C were calculated to be 66.7KJ/mole. Plating rate increased to 34% with addition of 200 ppm of NaF and 0.8 ppm of thiourea to the bath. The highest hardness value was obtained by heat treatment deposits layer at 400 °C, 1 hour. The increase in hardness of deposits by heating was confirmed to be associated with crystallization of the amorphous deposits. Corrosion resistance of deposit layer, which had been heated up to 300 °C, was found to be excellent when immersed in 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Change of the corrosion resistance seems to have some important bearing on content of amorphous, Ni<sub>3</sub>P and Cu<sub>3</sub>P.

#### 1. 서 론

무전해 Ni-Cu-P 도금층은 전기적 특성, 내식성, 미자성 등이 우수하여 전자부품, 자기 기록체, 기타 정밀부품 등에 매우 유용하게 사용할 수 있다고 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 무전해 Ni-Cu-P 도금에 대해서 F. W. Hirth 등은<sup>3,4)</sup> 내식성에 미치는 구리의 효과를 전기화학적으로 설명하였지만 결정적인 결론을 얻지 못하였고, 青木公二 등은<sup>5)</sup> 구리함량이 많고 석출속도가 빠르며 도금욕이 안정한 도금욕의 개발을

시도하였다. N. P. Ziely 등은<sup>7)</sup> 도금조건에 대한 석출속도, 鷹野修 등은<sup>6)</sup> 전기저항 특성, 岡村康弘 등은<sup>8)</sup> 내열성에 관해, 松井富士夫 등은<sup>9)</sup> 하드디스크(Hard Disk)용 하지재료에 관한 보고가 있으나 그 수는 수편에 불과하며, 도금조건이나 물성에 관한 자료가 정립되어 있지 않은 실정이다. 더욱이 무전해 Ni-Cu-P 도금은 도금조건이나 도금액의 조성, 도금액의 관리와 사용면에서 많은 문제가 있어<sup>1,9)</sup> 실용화 하기에는 어려움이 있으므로 이에 대한 정확한 기초자료가 매우 부족하다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 도금조건에 따른 도금속도를 조사하고, 열처리 조건의 변화에 따른 경도와 석출물의 변화, 도금표면 입자형태와 내식성 등의 변화를 조사하고, 그 결과를 비교 검토하여 무전해 Ni-Cu-P 도금의 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시편 제작과 전처리

도금용 시편은 JIS 규격 5086 알루미늄 합금 4mm 두께의 판재를 430 °C에서 3시간 용체화처리 시킨 후 50% 냉간압연을 2회하여 25×20×1mm의 크기로 제작하여 사용하였고, 그 화학적인 조성은 표 1과 같다. 또한 각종 전처리욕이나 징케이트욕(Zincate Bath)의 제조에는 1급시약을 사용하였다.

Table 1. Composition of 5086 aluminum substrate (wt%)

MG	MN	Si	Fe	Zn	Cu	Ni	Cr	Al
3.61	0.32	0.093	0.21	0.023	0.018	0.0058	Tr	bal

시편의 전처리는<sup>10,11)</sup> 그림 1의 공정에 따라 냉간가공한 시편을 연마지(400~1500번)로서 차례로 연마하고, 유기용제(트리클로 에틸렌)와 알칼리 탈지제로 탈지를 한 다음 산세를 하였다. 알루미늄과 이들 합금은 표면에 형성되는 산화피막의 장애를 제거하기 위해 일차로 징케이트욕(Zincate Bath)으로 아연치환을 하고<sup>12,13)</sup> 밀착성을 향상시킬 목적으로 50% 질산용액에서 15초 동안 용해한 후 2차 징케이트욕으로 처리하였다.<sup>12,13)</sup> 또한 각 공정마다 3회 이상씩 증류수로 세척하여 도금시편으로 사용하여 무전해 Ni-Cu-P 도금을 하였다.

### 2-2. 도금 조건과 도금장치

무전해 Ni-Cu-P 도금액은 적절한 니켈이온 농도, 구리이온 농도, 환원제의 농도와 착화제의 농도를 예비실험을 하여 조사한 결과, 용액의 온도 80±1 °C 인 조건에서 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.1 mole/l, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.01 mole/l, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0.2 mole/l, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.18 mole/l, 에틸렌디아민(Ethylenediamine) 0.04 mole/l, PH 9를 최적 조건으로 결정하여 사용하였다. 이러한 도금액의 제조에는 1급 시약을 사용하였다.

도금속도는 그림 2와 같이 자동온도 조절장치와 증발되는 수분을 자동적으로 공급할 수 있는 장치를

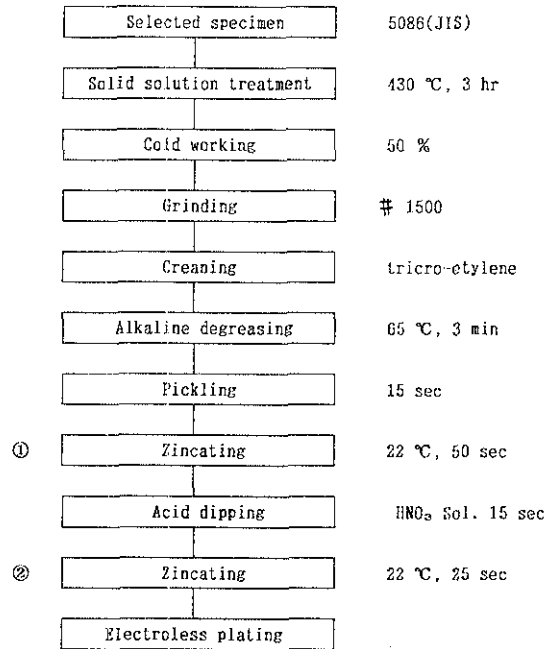


Fig. 1. Flow chart of electroless Ni-Cu-P plating process.

부착하여 사용하였고, 용액의 교반은 공기교반을 하였다. 또한 용액의 용기와 시편절이는 내열 온도가 95 °C 이상이고 내알칼리성 및 내산성이 강한 폴리에틸렌 백을 내벽재로 사용하였다.

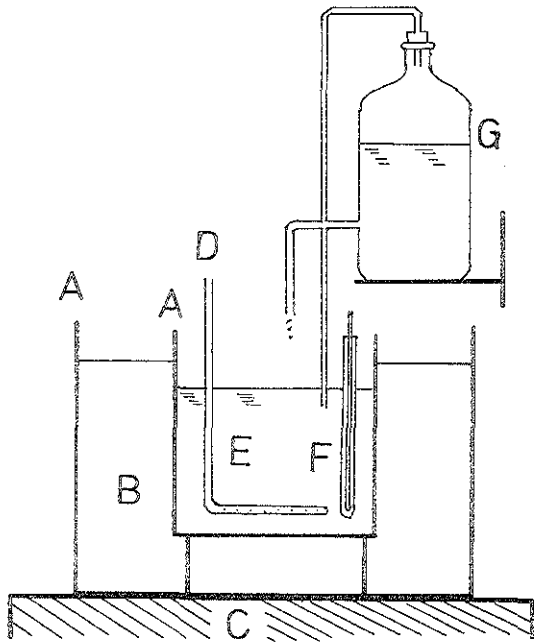
### 2-3. 도금속도 및 물성조사

도금속도의 온도 의존성 실험은 70 °C 에서 90 °C 사이를 5 °C 간격으로 실험하였고, 기타의 도금속도 실험에서는 80 °C로 고정하여 실험하였다. 도금속도는 도금 전후의 무게를 0.1mmg 단위까지 정밀하게 평량하여 단위면적당의 석출된 무게로 측정하였고, 처리물량(V/A)은 도금용액 총 부피(cm<sup>3</sup>)/피도금체의 총 표면적(cm<sup>2</sup>)의 비율로 하였다.

각종 열처리는 진공열처리로를 사용하여 Ar가스 분위기에서 1시간 열처리하였고, 경도값은 마이크로-비커스 경도계(Akashi 사, MVK-E)를 사용하여 하중 100g, 측정시간 30초로 하여 조사하였다. 열처리에 따른 경도변화를 규명하기 위해 도금층의 분말을 시차열분석장치(Rigaku사, C/V 8078 B<sub>2</sub>)를 사용하여 표준물질 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 승온속도 20 °C/min으로 열분

석 실험을 하였고, 결정질 화합물의 규명을 위해 X-ray 회절분석(Rigaku 사, D/Max-IIA)을 하였다. 이때 Target는 Cu, 20를 30~120도의 범위로서 조사하였다. 또한 도금표면층 입자 형태는 주사전자현미경(Jeol 사, JSM-35CF)으로 조사하였다.

내식성 실험은  $\text{IN-H}_2\text{SO}_4$  용액에 침지하여 시간에 대한 용해량을 측정하여 그 용해량 결과도 결정하였고, 도금층의 부식에 따른 표면조각은 부식액(중류수 50ml, 비중 1.40인  $\text{HNO}_3$  용액 75ml의 비율)에 25분 침지한 후 주사전자현미경으로 관찰하여 그 부식상태를 조사하였다.



- A: Steel Bath
- B: Silicone Oil
- C: Heater
- D: Air, Bubbling Equipment
- E: Solution
- F: Thermo-Couple
- G: Water-Supply Equipment

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 도금속도에 미치는 도금조건에의 영향

그림 3은 용액의 온도가 도금속도에 미치는 영향을 나타낸다. 대체로 온도가 증가함에 따라 도금속도가 증가하였으나  $70^\circ\text{C}$  이하에서는 도금반응이 거의 진행하지 않았고,  $85^\circ\text{C}$  이상에서는 완만하게 증가하였다.  $90^\circ\text{C}$  이상의 조건에서는 도금면이 촉매면이 아닌 모든 접촉면에서 온도 상승에 따라 점진적으로 반응이 진행되어 용액의 불안정성이 크기 때문에 광택이 좋지 않았고 도금하기에는 적합치 않았다.

그림 4는 도금속도와  $1/T$ 의 관계이며  $75\sim 85^\circ\text{C}$ 에서의 환성화에너지는  $66.7\text{ KJ/mole}$  이었다. 일반적으로 무전해 니켈 도금은 온도가  $10^\circ\text{C}$  상승시에도 도금속도가 2배 정도 증가한다고 알려져 있으며,<sup>12,14)</sup> 본 실험에서도  $75\sim 85^\circ\text{C}$  범위에서 약 1.89배 증가하여 거의 일치하였다. 따라서 도금액의 온도는 도금속도를 고려하면  $80\sim 85^\circ\text{C}$ 가 적절하다고 생각된다.

그림 5는 처리물량에 따른 도금속도의 변화이다. 처리물량의 증가에 따라 도금속도는 증가하였으나  $V/A=20$  이상에서는 도금속도가 거의 일정하였다. 또한  $V/A=10$  이하에서 용액의 안정성은 떨어지고  $V/A=5$  이하에서는 자발적 반응이 일어났다. 이것은 처리물량이 많아짐에 따라 용액의 경제성이 없어지게 되고, 지나치게 물량이 큰 경우 용액중 과도한 촉매면의 존재로 인해 용액이 불안정해지기 때문이다. 그러므로  $V/A>10$ 으로 하는 것이 바람직하다. 그러나 본 실험에서의 처리물량은 도금속도 등 여러가지 요인을 고려하여  $V/A>30$ 으로 하였다.

그림 6은 소지의 상태를 냉간압연(50%), 냉간압연 후 연마(Polishing), 어닐링( $280^\circ\text{C}$ , 1시간), 어닐링 후 연마(Polishing)시킨 후 도금속도를 나타낸 것인데, 소지상태는 도금속도에 매우 큰 영향을 주지는 못하였다.

그림 7은 정제이트처리된 시편으로 부터의 도금속도를 각각 나타내는데 별로 차이가 없었다. 이 결과는 공업적으로 중요한 의미를 갖는 용액의 수명과 밀접한 관계가 있다. 즉 도금초기에 알루미늄 표면의 아연이 치환반응에 의해 용액중으로 용해되는 것을 방지하기 위해 도금이 끝난 용액으로 數分간 도금하여 주면 용액의 오염을 방지할 수 있음을 의미한다.

그림 8은 도금시간을 조절해서 얻은 도금층 두께에 대한 경도값의 변화를 나타낸다. 도금층의 두께

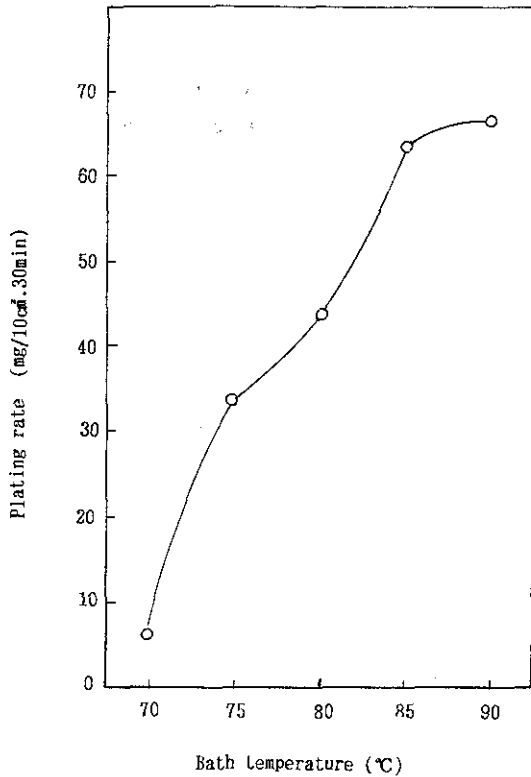


Fig. 3. Effect of bath temperature on the plating rate.

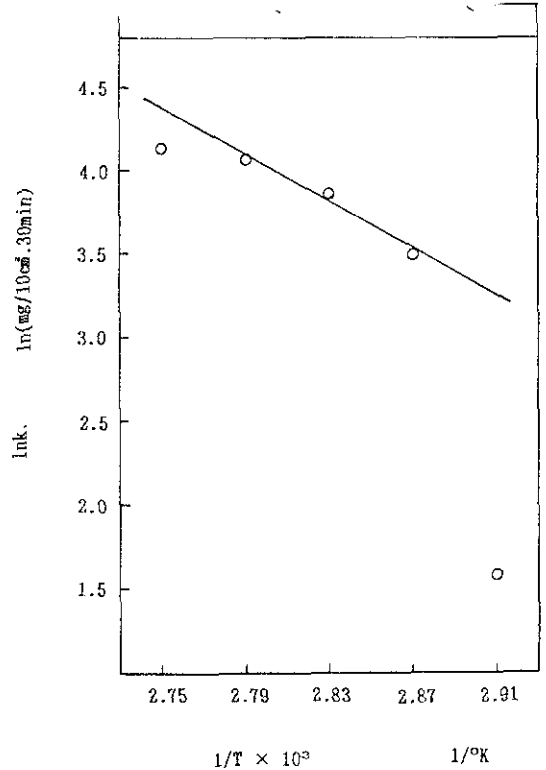


Fig. 4. Plotting of plating rate Vs.  $1/T$ .

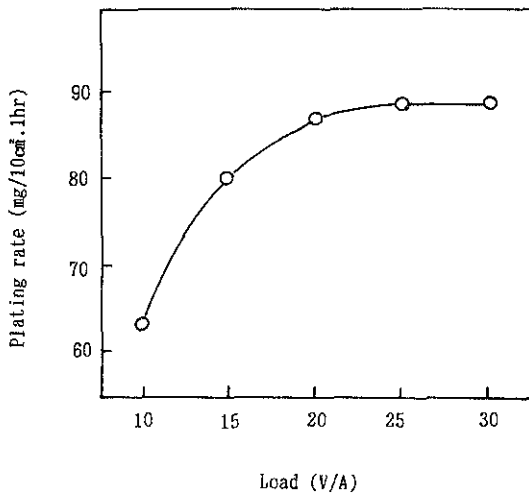


Fig. 5. Effect of load on the plating rate.

가 10 $\mu$ m 이상에서 경도값의 변화가 거의 없으므로 모든 경도값 측정용 시편은 10 $\mu$ m 이상의 두께를 갖은 도금층으로 조사하였다.

착화제는 용액의 도금속도를 현저하게 느리게 하며<sup>15-17)</sup>, 또한 도금속도를 조절하여 도금속도가 최대가 될 수 있도록 조절하여 도금속도가 최대가 될 수 있도록 하여도 도금속도의 증가보다는 용액의 불안정성이 커지므로 불합리한 점이 많아 촉진제와 안정제를 적절히 넣어 주어야 한다. 따라서 촉진제와 안정제로 불화나트륨(NaF)과 티오요소(Thiourea)를 각각 선택하여 사용하였다. 그림 9는 촉진제로 불화나트륨을 0~170 ppm 범위로 변화시켜 첨가량에 따른 도금속도의 변화를 나타낸 것으로 용액중 촉진제의 양이 증가함에 따라 도금속도는 직선적으로 증가하였다. 그러나 170 ppm 이상의 불화나트륨 첨가는 자기 분해로 인한 용액의 안정성을 해쳐 더 이상의 첨가는 어렵다. 또한 촉진제를 170 ppm 이하로 첨가한 경우라도 장시간 사용할 경우 용액의 안정성이

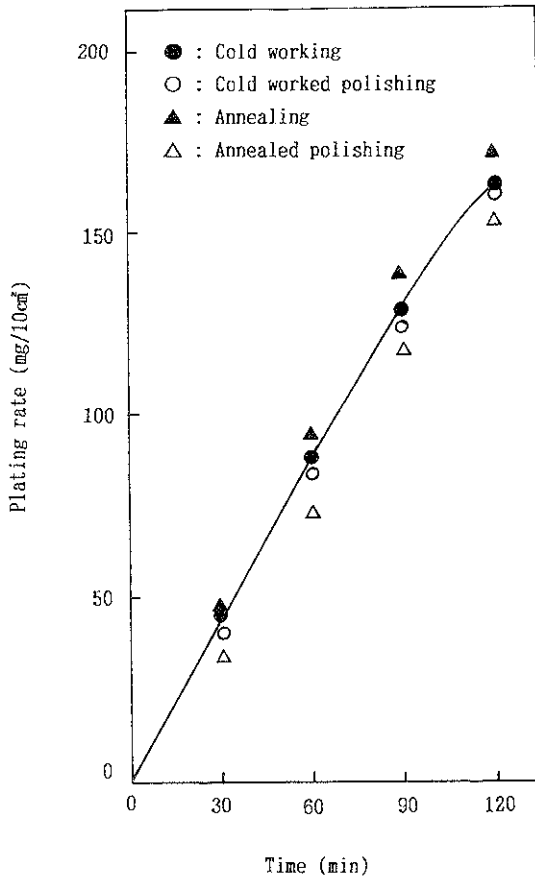


Fig. 6. Effect of specimen condition on the plating rate.

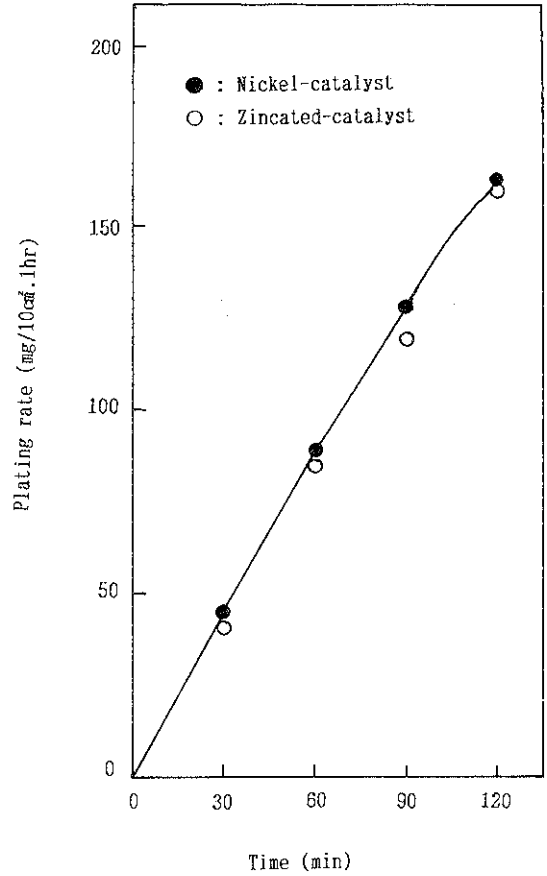


Fig. 7. Effect of plating layer on hardness of electroless deposits.

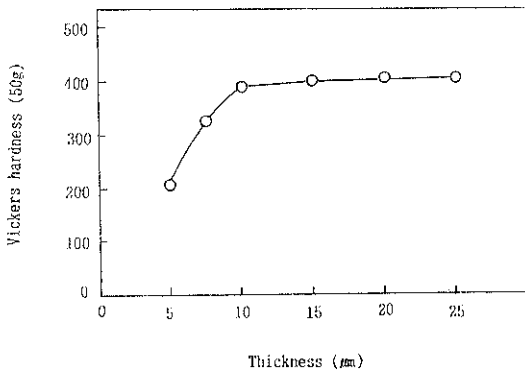


Fig. 8. Effect of plating layer on hardness of electroless deposits.

계속되리라고 단언할 수 없다. 따라서 안정제를 넣어줌으로서 용액의 안정성을 높여 주는 것이 중요하다. 그림 10은 촉진제인 불화나트륨 200 ppm 첨가시 안정제 티오요소 첨가량에 따른 도금속도의 변화이다. 불화나트륨 200 ppm 첨가시에도 용액의 안정성을 회복할 수 있었으며 도금속도는 티오요소 첨가량에 따라 증가하여 티오요소 0.8 ppm 첨가시 안정제와 촉진제를 첨가하지 않았을 때 보다 도금속도가 34% 증가하였다. 그러나 도금광택은 검은색을 보여 약간 불량하였다.

그림 11은 도금속도가 34% 증가하는 촉진제 및 안정제의 첨가 조건에서 처리물량에 따른 도금속도의 변화로써, 그 결과는 촉진제와 안정제를 첨가하지 않은 그림 5의 양상과 거의 비슷하였다.

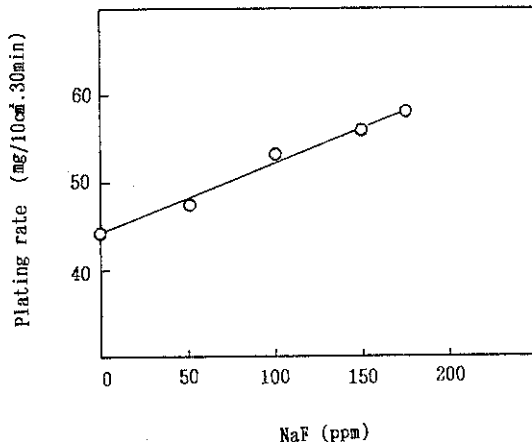


Fig. 9. Effect of accelerator(NaF) concentration on the plating rate.

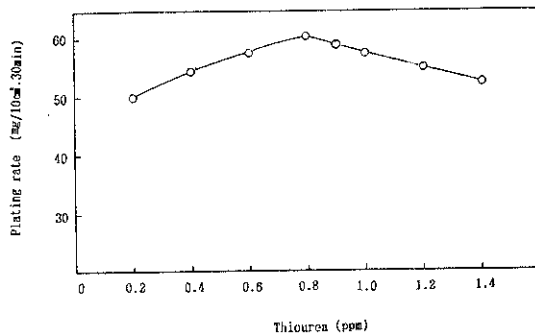


Fig. 10. Effect of stabilizer(Thiourea) concentration on the plating rate at NaF 200 ppm.

### 3-2. 열처리에 따른 경도 및 내식성 변화

그림 12는 축진제와 안정제를 첨가하지 않고 도금하여 1시간 열처리한 시편에 대해 열처리 온도에 따른 경도값의 변화이다. 350 °C 부근까지는 경도값이 완만하게 증가하나 375 °C 부근에서 급격히 증가하였고, 400 °C 부근에서 최대의 경도값을 보였으며, 425 °C 부근까지 완만하게 감소하다가 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하였다. 이러한 원인을 규명하기 위해 열분석 실험과 X-ray 회절 실험 및 도금표면 입자형태를 주사전자 현미경(SEM)으로 조사하였다.

그림 13의 열분석한 실험결과 375 °C와 425 °C에서 발열 반응을 나타내었다. 375 °C에서의 발열반응은

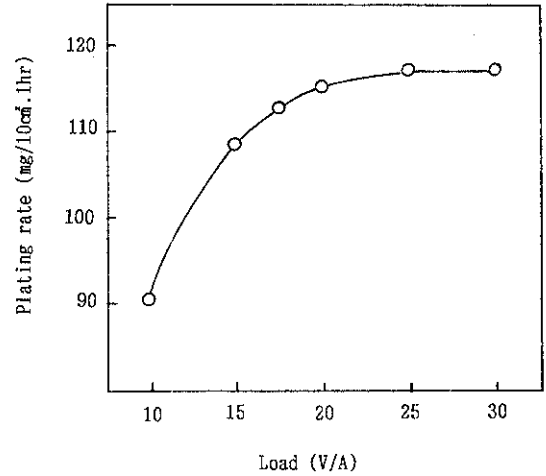


Fig. 11. Effect of load on the plating rate at NaF 200 ppm, Thiourea 0.8 ppm.

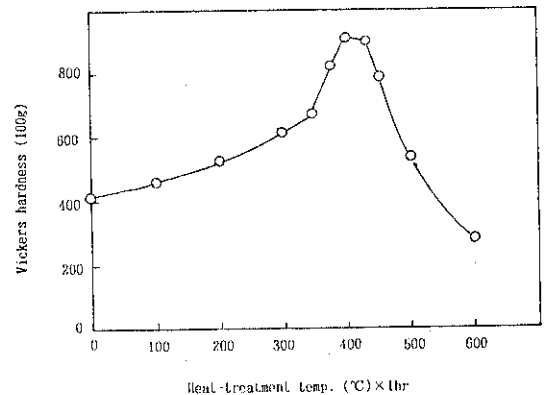


Fig. 12. Effect of heat treating temperature on hardness of electroless deposits.

$Ni_3P$ 가 (그림 14(c)의 X-ray 회절 실험) 생성될 때의 반응열이라고 생각되며, 이때 경도값의 증가는  $Ni_3P$  화합물의 석출에 의한 경화현상 때문이라고 생각된다. 즉 열처리하지 않은 도금층은 미소입자와<sup>18)</sup> 비정질로<sup>19)</sup> 해석되는 준안정상이고 열처리함에 따라 결정질의  $Ni_3P$  화합물이 석출되며, 이 결정질  $Ni_3P$  화합물은 매우 큰 취성과 경도를 갖게 되므로<sup>20)</sup> 석출경화의 원인이 된다고 생각된다. 또한 425 °C에서의 발열반응은 그림 14(d)의  $Ni_3P$  화합물 피크

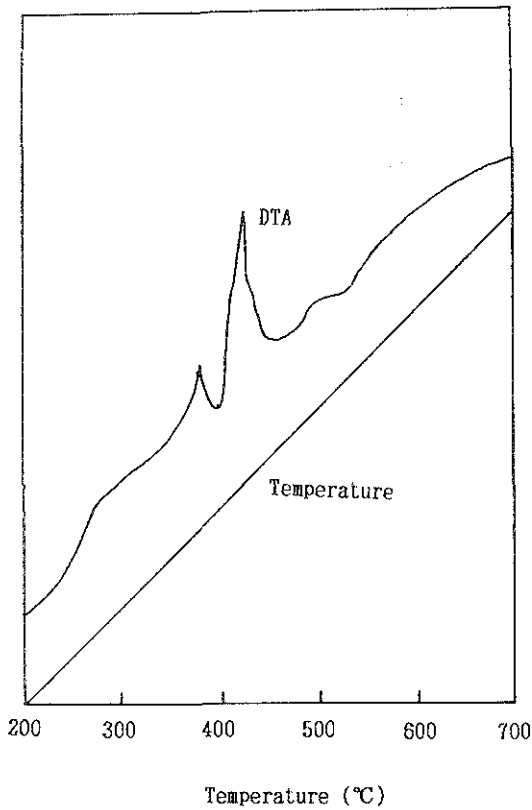


Fig. 13. DTA curve of Ni-Cu-P deposits powder.

(Peak)가 크게 발생함에 따라 입자의 조대화와  $Ni_3P$  화합물에 비해 경도가 작다고 생각되는  $Cu_3P$  화합물의 반응열 때문이라고 생각되기 때문에 이 온도 부근에서 약간의 경도 감소가 있었다고 생각된다. 또한 425°C 이상의 온도에서 급격한 경도의 감소는 열처리 온도가 증가할수록 그림 14(d)(e)(f)의 결과와 같이  $Ni_3P$ 와  $Cu_3P$  화합물의 피크(Peak)가 크게 발생함에 따라 석출화합물이 응집 성장하여 조직이 매우 조대화되어 연화되었기 때문이라고 생각된다. 이러한 내용을 확인하기 위해 열처리 온도에 따른 도금표면 입자형상을 조사한 것이 사진 1이다. 사진 1(a)에서 열처리하지 않은 도금층 표면의 결정입자가 형성되지 않은 원인은 도금층이 모두 미소입자나<sup>10)</sup> 비정질로<sup>11)</sup> 되어 있기 때문이라고 생각된다. 사진1(b)의 결과와 같이 300°C에서 열처리하면 미소입자와 비정질이 결정화 과정을 지나 400°C로 열처리하

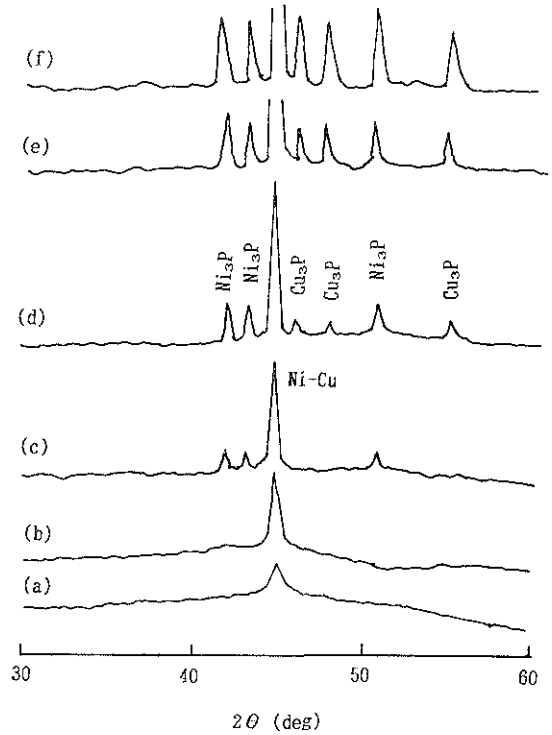


Fig. 14. X-Ray diffraction of deposits for heating temperature.

- |                  |                |
|------------------|----------------|
| (a) as deposited | (b) 300°C, 1hr |
| (c) 400°C, 1hr   | (d) 450°C, 1hr |
| (e) 500°C, 1hr   | (f) 600°C, 1hr |

면 사진1(c)와 같이 결정질  $Ni_3P$  화합물의 석출에 따라 석출입자가 비교적 조밀함을 알 수 있었다. 따라서 이 부근 온도에서 최대의 경도가 되는 원인이 된다고 생각된다. 이 온도 이상에서 열처리한 경우는 사진 1(d)(e)에서와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라  $Ni_3P$ 와  $Cu_3P$ 의 석출물이 응집 성장하여 조대화되어 연화성 입자로 됨으로써 급격한 경도 감소가 이루어진 것으로 생각된다.

그림 15는 촉진제와 안정제를 첨가하였을 때 열처리 전후에 대한 경도 변화를 조사한 것이다. 열처리하지 않은 도금층은 안정제 200ppm 첨가시 티오요소 0.8ppm 첨가한 조건에서 최대의 경도값을 갖는데 이는 그림 10의 최대 도금속도와 비슷한 양상이며, 안정제로써 최대의 역할을 하여 도금층에 티오요소가 같이 공석되어 경도값의 변화가 생겼다고 생각된

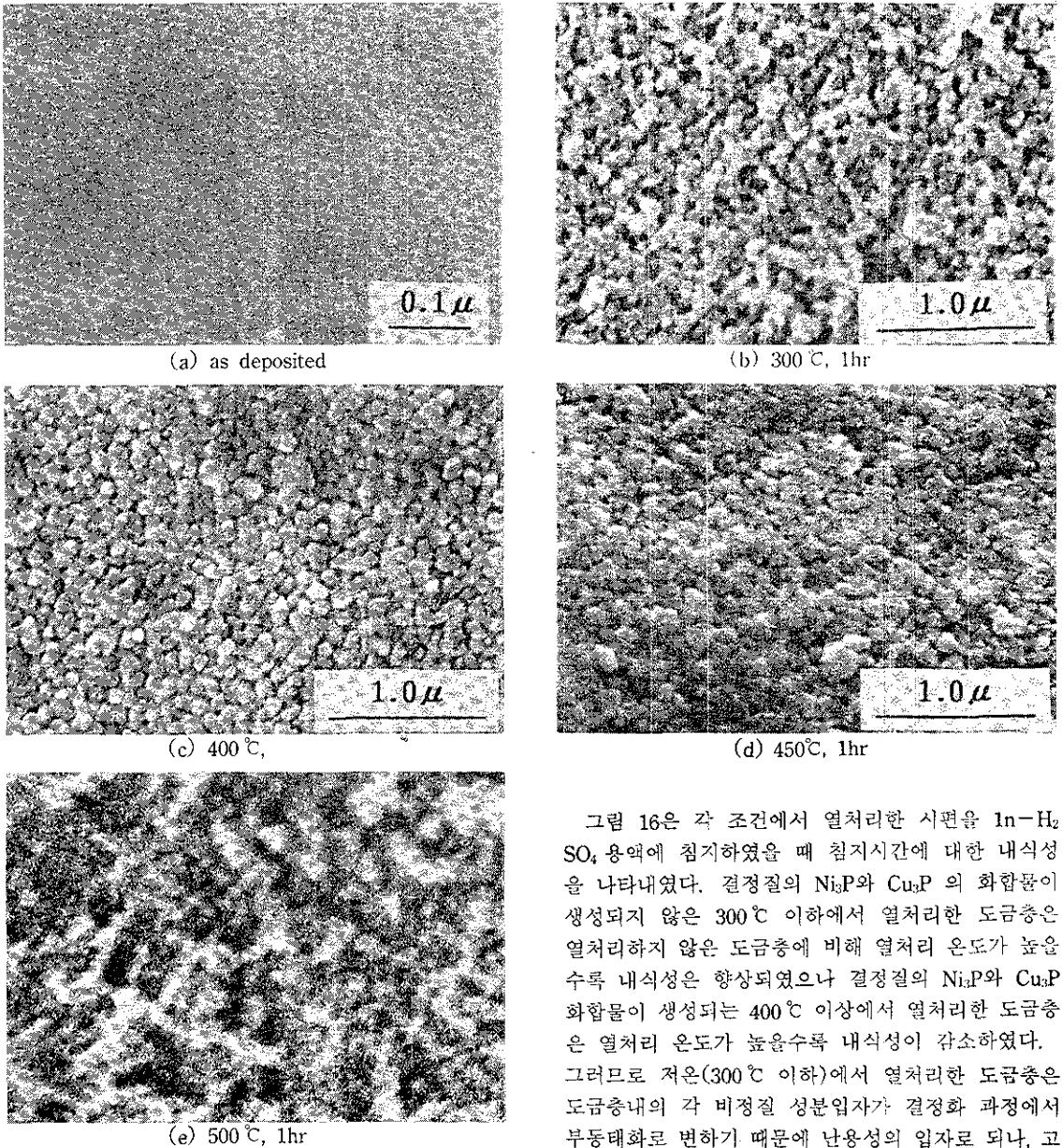


Photo. 1. Scanning electron micrograph of electroless plating surface after heat treatment.

다. 400 °C에서 열처리한 도금층은 티오요소 0.8ppm 첨가시 까지는 경도값의 변화가 거의 없었으나 이 이상의 첨가에서는 약간 감소하였다. 따라서 과잉의 안정제 첨가는 도금속도와 경도에 좋은 영향을 주지 못함을 알 수 있었다.

그림 16은 각 조건에서 열처리한 시편을 1n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 침지하였을 때 침지시간에 대한 내식성을 나타내었다. 결정질의 Ni<sub>3</sub>P와 Cu<sub>3</sub>P의 화합물이 생성되지 않은 300 °C 이하에서 열처리한 도금층은 열처리하지 않은 도금층에 비해 열처리 온도가 높을수록 내식성은 향상되었으나 결정질의 Ni<sub>3</sub>P와 Cu<sub>3</sub>P 화합물이 생성되는 400 °C 이상에서 열처리한 도금층은 열처리 온도가 높을수록 내식성이 감소하였다. 그러므로 저온(300 °C 이하)에서 열처리한 도금층은 도금층내의 각 비정질 성분입자가 결정화 과정에서 부동태화로 변하기 때문에 난용성의 입자로 되나, 고온(400 °C 이상)에서 열처리한 도금층은 결정질인 Ni<sub>3</sub>P와 Cu<sub>3</sub>P의 생성과 온도증가에 따른 이들 화합물이 성장 응집하여 용해성 입자가 되기 때문이라고 생각된다. 이러한 위인으로써 비정질은 결정질에서와 같이 국부 부식을 받지 않을 뿐만 아니라<sup>21)</sup> 부동태화가 촉진되어서 매우 안정한 내식 피막으로 작용하기 때문이라고<sup>22)</sup> 생각된다. 따라서 비정질 입자 상태로 된 공석된 도금층의 내식성이 보다 향상됨을 알 수 있



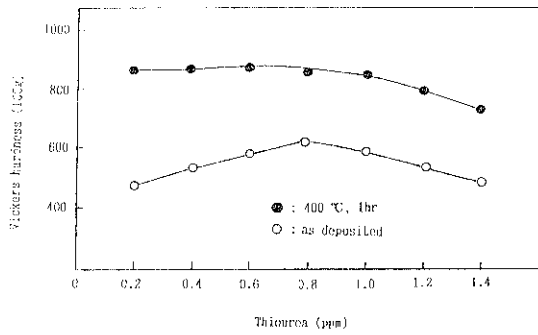


Fig. 15. Effect of thiourea concentration on hardness at NaF 200 ppm.

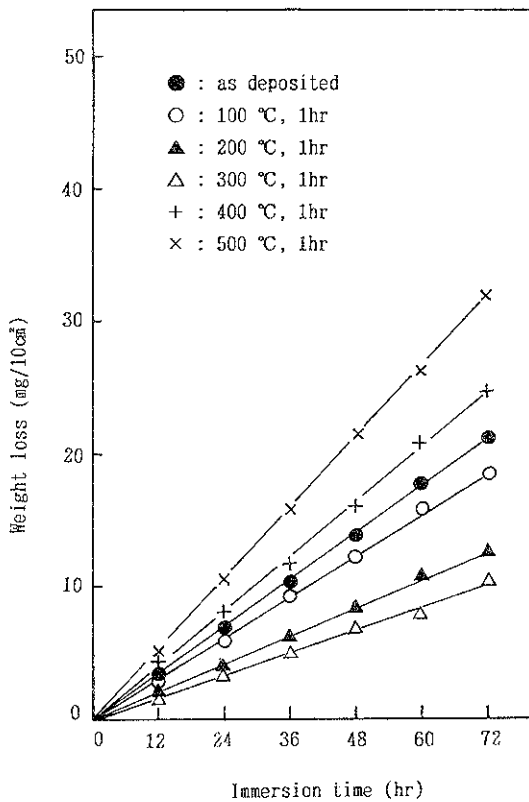


Fig. 16. Weight loss of electroless deposits at 1 N  $H_2SO_4$ .

었다.

사진 2는 증류수 50ml와  $HNO_3$ (1. 40) 75ml 비율의 혼합액에 25분간 침지하였을 때의 부식 형태를

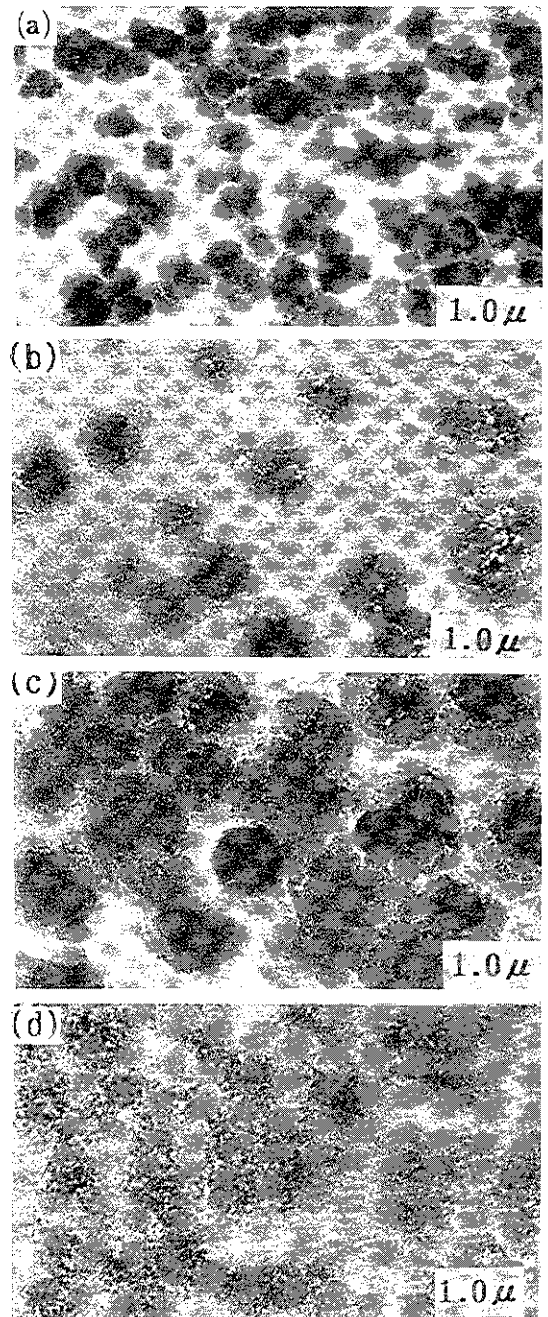


Photo. 2. Scanning electron micrographs of electroless plating surface for immersion test ( $HNO_3$ ) after heat treatment.

- (a) as deposited
- (b) 300 °C, 1hr
- (c) 400 °C, 1hr
- (d) 500 °C, 1hr

주사전자 현미경 사진으로 조사한 것이다. 각 열처리 온도에 따른 부식 피트(Pit)가 그림 16에서의 내식성 설명과 거의 일치하였다. 따라서 내식성은 각 비정질 성분과  $Ni_3P$  및  $Cu_3P$ 의 결정질 화합물 석출에 따라 변화되는 것이 확인되었다.

#### 4. 결 론

도금조건에 따른 도금속도와 열처리 조건에 대한 경도, 석출물질, 도금표면 입자형태와 내식성 등의 변화를 알기 위해 무전해 Ni-Cu-P 도금한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 75~85℃에서 도금시의 활성화에너지는 66.7 KJ/mole이었다.

2) 촉진제(NaF)를 200ppm, 안정제(Thiourea)를 0.8ppm 첨가하면 촉진제와 안정제를 첨가하지 않았을 때 보다 도금속도가 34% 증가하였다.

3) 열분석한 결과 375℃에서 발열 피크(peak)가 크게 발생하였고, 이때에  $Ni_3P$ 가 형성되었다. 또한 425℃에서 발열 피크가 발생한 것은  $Cu_3P$ 와  $Ni_3P$ 의 화합물이 형성되기 때문이다.

4) 열처리한 결과 375℃ 부근에서 경도가 급격히 증가하였고, 400℃ 부근에서 최대값을 보였으며 이때의 표면조직 형상이 비교적 조밀하였다.

5) 고온(400℃ 이상)에서 열처리된 도금층의 내식성은 저하되었으나, 저온(300℃ 이하)의 경우는 내식성이 향상되었다. 따라서 무전해 Ni-Cu-P 도금층은 비정질 성분 및  $Ni_3P$ 와  $Cu_3P$ 의 석출에 따라 내식성이 변하는 것이 확인되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) F. Pearlstein, R. F. Weightman : Electrochem. Tech, 6(1968) 427
- 2) R. M. Lukes : Plating, 51(1964) 1066
- 3) F. W. Hirth, H. Speckhardt : Galvanotechnik, 64(1973) 452
- 4) F. W. Hirth, H. Speckhardt : Galvanotechnik, 65(1974) 105
- 5) 青木 公二, 鷹野 修, 石橋 知 : 金屬表面技術, 30, (1979) 126
- 6) 鷹野 修, 青木 公二, : 金屬表面技術, 34, (1983) 316
- 7) N. P. Zielys, J. J. Vinkevicius, R. B. Karsokine : Liet, TSR Mokslu Akad, Darb, B6, 151(1985)3
- 8) 岡村康弘, 二見照治, 河田薫, 古賀篤松井富士夫 : 金屬表面技術, 38(1987) 74
- 9) 松井富士夫, 齊藤昌弘 : 金屬表面技術, 38(1987) 96
- 10) D. S. Lasmore : Plating and Surface Finishing, June(1985) 36
- 11) F. Keller, W. G. Zellely : J. Electrochem, SOC, May(1950) 143
- 12) ASTM B253-73 : "Preparation of and Electroplating on Aluminium Alloys by the Zincate Process" (1974)
- 13) G. A. Dibari : Plating and surface Finishing, May(1977) 68
- 14) G. Gutzeit, A. Krig : U. S. Pat. 2(1953) 658, 841
- 15) Metal Handbook : "Electroless Nickel Plating", 5(1982) 219
- 16) G. O. Mallory : Plating, Nov(1974) 1005
- 17) L. F. Spencer : Metal Finishing, 72(1974) 35
- 18) A. H. Graham, R. W. Lindsay, H. J. Read : Journal of the Electrochemical Soc, 112(1965) 401
- 19) K. Parker : Plating and Surfacing Finishing, 68(1981) 71
- 20) K. Parker : Plating, 61(1974) 834
- 21) 矯本功二 : 材料科學, 15(1978) 207
- 22) 增本建 : 金屬表面技術, 32(1981) 649