

## 음극표면 pH 측정에 의한 Ni-P 합금의 전착기구 고찰

이규환\*, 장도연\*, 김동수\*, 이상열\*, 권식철\*, 강성군\*\*

\* 한국기계연구원 표면연구부 \*\* 한양대학교 신소재공학부

### Investigation of the mechanism of Ni-P alloy deposition using by in-situ surface pH measurement during electrodeposition.

K. H. Lee\*, D. Chang\*, D. Kim\*, S. Y. Lee\*, S. C. Kwon\*, S. G. Kang\*\*

\* Surface Eng. Dept., Korea Institute of Machinery & Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea.

\*\* Division of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ 17 Haengdang-dong, Seongdong-Gu, Seoul, 133-791, Korea

#### Abstract

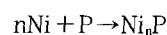
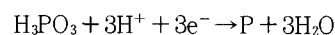
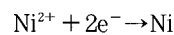
To better understand the codeposition mechanism of phosphorous, surface pH and potential of cathode were measured during electrodeposition of Ni-P alloys. The pH of cathode surface was measured using a flat-bottom glass pH electrode and a 500 mesh gold gauze as cathode. The cathode surface pH was increased with increasing the current density and always higher than the pH in the bulk solution. As a result of overplotting the surface pH and cathode potential on the Pourbaix diagram, it was found that cathode surface shift to the domain of predominant of  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  or  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . Additionally, new deposition mechanism was suggested that  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  and  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  play important roles in the deposition reaction of Ni-P alloys.

#### 1. 서 론

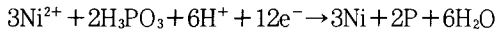
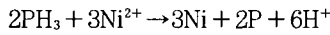
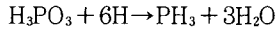
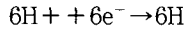
Ni-P 합금은 경도, 내마모성, 내식성, 촉매특성 등, 물리적, 화학적 특성이 뛰어나기 때문에 많은 연구자들에 의해 이 합금을 도금하려는 연구가 수행되어져 왔다<sup>1-6)</sup>. 인(P)은 전기화학적으로는 단독으로 석출이 불가능하지만, 철족 금속과는 용이하게 공석되기 때문에 Ni-P 합금은 유기공석형 합금도금 석출기구를 갖는다.

Ni-P 합금의 석출기구는 아래와 같이 직접석출 반응과 간접석출반응의 두가지 기구가 제안되어져 왔다.

[직접석출 반응]



## [간접석출 반응]



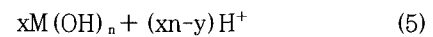
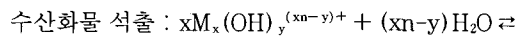
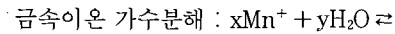
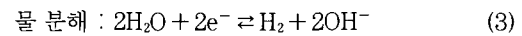
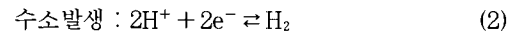
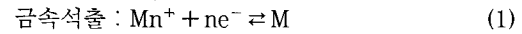
직접석출 반응은 용액 중에서  $H_3PO_3$ 가 직접 환원되어 원소상태의 P로 석출하여 Ni-P 합금을 형성하는 것이다<sup>7, 8)</sup>. 그러나 인은 수용액 중에서 전기화학적으로 환원될 수 없기 때문에 이 기구는 널리 받아들여지지 않았다. 간접석출기구는  $H_3PO_3$ 가  $PH_3$ 로 환원된 뒤,  $Ni^{2+}$ 와의 화학반응을 통하여 Ni-P 합금으로 석출된다는 것으로 여러 연구들로부터 널리 인정받고 있다<sup>9-11)</sup>. 최근에는 Y. Zeng 등은 in situ surface enhanced Raman spectroscopy를 이용한 실험을 통하여,  $NaH_2PO_2 + NiSO_4$  용액에서  $Ni^{2+}$ 와의 반응으로 중간 생성물인  $Ni(PH)_3$ 가 생성됨을 관찰함으로써 간접석출기구의 타당성을 입증하였다<sup>12)</sup>.

그러나 위의 Ni-P 공석반응기구는 체용액에서의 반응에 근거한 것이므로 정확한 반응기구를 이해하기 위해서는 음극 표면에서의 반응을 고려해야한다. 실제로 Ni-P 공석반응은 수소발생반응이 포함되기 때문에 음극 표면의 pH는 체용액에서의 pH와는 다를 것이다. 또한, 인산은 pH와 전위에 따라 안정한 상태가  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_2$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $H_2PO_3^-$ ,  $HPO_3^{2-}$  등으로 다양하기 때문에 실제 음극표면에서는 어떤 화학종이 공석반응에 참여하는가에 따라 공석거동이 달라질 수 있다. 실제로 K. Masui 등은 와트욕에 정인산, 아인산 및 차아인산을 첨가한 용액에서 Ni-P 합금도금을 한 결과, P의 공급원이 어떤 인산이나에 따라 공석되는 P의 함량과 Ni-P 합금의 전류효율이 크게 다르다는 것을 관찰하였다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 Ni-P 합금도금 중에 음극 표면의 pH와 음극 전위를 측정함으로써, Ni-P 합금의 공석 반응을 이해하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

Ni-P를 포함한 표준 전극전위가 수소의 전위보다 낮은 금속의 전착반응에서는 다음과 같은 전형적인 전기화학반응들이 일어날 것이다.



이들 전기화학반응 중에서 반응 (2)와 (3)은  $H^+$ 를 소모하거나  $OH^-$ 를 생성하는 반응이므로 이 반응이 음극에서 일어나면 음극의 pH는 상승할 것이다. 반응식 (4)와 (5)는  $H^+$ 를 생성함으로써 (2)와 (3)의 반응으로 상승된 음극에서의 pH 상승을 억제한다. 음극의 pH가 이러한 가수분해반응이나 수산화물 석출반응이 일어나는 범위에 이르게 되면 식 (4)와 (5)에 의해 pH의 상승을 늦추는 완충작용 기능을 한다.

이렇게 도금중에는 음극표면에서 pH의 변화를 일으키는 반응으로 인해 음극 표면의 pH는 체용액의 pH와는 다르게 된다. 이러한 도금반응을 이해하기 위해서는 음극표면에서의 pH를 알아야 하기 때문에, 여러 연구자들에 의해 표면 pH 측정법이 제안되었다<sup>11-15)</sup>. 그중 Romankiw 등은 바닥이 평평한 pH 전극(flat surface glass pH electrode, 이하 FS pH 전극이라 함)을 사용하는 방법을 제안하였다. glass FS pH 전극을 이용하는 방법은 Fig.1과 같이 매우 얇은 금속 스크린을 음극으로 사용하여 도금을 하는 동안 FS pH 전극을 금속 스크린에 밀착하여 표면의 pH를 측정하는 방법이다. 이 방법은 매우 작고 균일한 크기의 구멍(aperture)을 갖는 극히 얇은 금속 스크린이 FS pH 전극과 밀착이 되면, 각 구멍내의

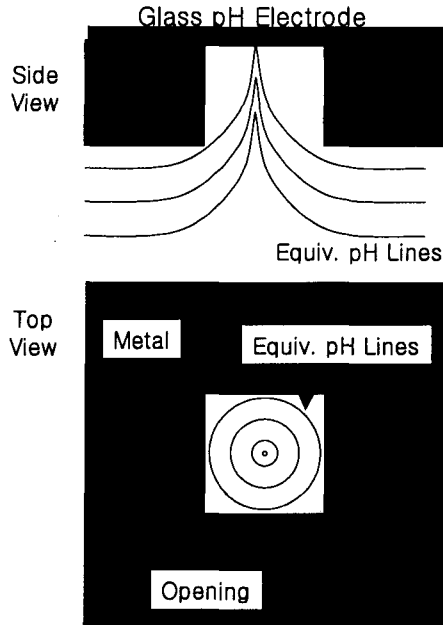


Fig. 1 A schematic diagram of equal pH lines in one aperture of the scree during electrolysis.

용액에서 일어나는 pH는 거의 표면 pH와 동일한 값을 나타낼 것이라는 사실에 근거한다. 만약 스크린의 선폭이 25 $\mu\text{m}$ 이고 구멍 또한 25 $\mu\text{m}$ 이라면, pH 전극은 수천 개의 구멍에서 측정된 pH값의 평균값을 나타낸다. 이 평균값은 전극과 음극표면에서 약 12.5 $\mu\text{m}$  떨어진 사이의 전해질 층에서의 pH 값들을 평균하는 것에 해당한다. 수천 개의 구멍에서 동시에 측정이 되기 때문에 측정 신호는 매우 크며 노이즈도 거의 없다. 각 구멍에서의 평균 pH는 음극 표면으로부터 0에서 25 $\mu\text{m}$ 까지 떨어진 거리 사이의 용액에서 존재하는 pH 값에 타당한 근사치를 나타낸다. 만약 스크린이 매우 얇고 구멍이 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>의 확산층 두께보다 훨씬 작다면 음극 표면의 실제 pH에 매우 근접하는 pH 값에 도달하는 것이 가능하다. 만약 더욱 정확한 값을 얻으려면, Fig. 2와 같이 더욱 얇고 작은 구멍을 갖는 스크린을 크기 순으로 일련의 실험을 수행한 뒤, 외삽을 하면 전극에서의 실제 pH 값을 얻을 수도 있다.

일반적으로 음극에서 pH를 상승시키는 전기화학

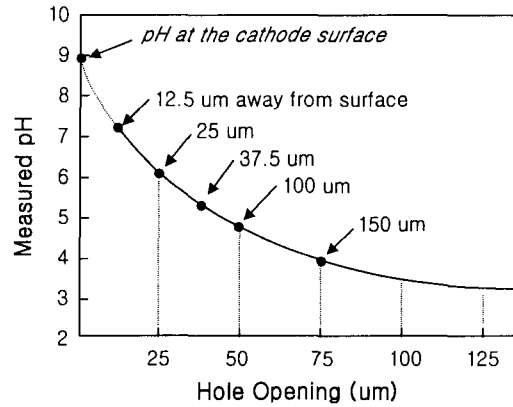


Fig. 2 A graph demonstrating the averaging technique for arriving at the pH value with difference size apertures in different mesh screen, i.e. 25 $\mu\text{m}$  apertures equivalent to 12.5 $\mu\text{m}$  distance.

반응속도는 비교적 느려서 pH가 안정된 값에 도달하는 데는 수십초 정도가 걸린다. 그러나 이 시간은 pH 전극의 응답속도보다 매우 느린 것이기 때문에 평형 pH 뿐 아니라 시간에 따라 변화하는 pH의 동적 변화도 측정할 수 있으며, 포화감홍전극 (Saturated Calomel Electrode, SCE)와 같은 기준전극을 이용하면 표면 pH 측정과 동시에 음극 전위도 측정할 수 있다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 시편준비

음극표면의 pH를 측정하기 위한 시험편 즉, 음극으로는 500mesh의 금(Au) 스크린을 사용하였다. 전처리로는 알칼리 탈지와 아세톤에서의 초음파 탈지를 거친 후 금 스크린을 시험용액에서 2분간 1A/dm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 흘려주어 금 스크린이 Ni-P로 완전히 코팅이 되도록 한 뒤 사용하였다

금 스크린의 실제 표면적은 스크린을 구성하는 금선의 단면이 직경 17 $\mu\text{m}$ 인 원형이라고 가정하여 계산하면 0.174cm<sup>2</sup>가 된다. 이 크기는 금 스크린의 겉표면적 0.196cm<sup>2</sup>의 약 89%에 해당하였다. 그러

나 금 스크린의 단면을 관찰한 결과 금선의 모양이 상하로 납작한 타원형이고, 완전히 균일하지 않았기 때문에 본 실험에서는 편의상 실제 면적과 겉보기 면적을 동일하다고 보고  $0.196\text{cm}^2$ 를 음극 면적으로 간주하였다.

### 3. 2 표면 pH 측정

음극 표면의 pH를 측정하기 위해서 Fig. 3과 같은 장치를 제작하였다. 이 장치는 Romankiw등에 의해 고안된 것을 개조한 것이다. Fig. 4는 표면 pH 측정 장치에 pH 전극과 금 스크린 전극을 장착하였을 때의 모식도를 나타낸 것이다.

표면 pH는 바닥이 평평한 pH전극(Orion사, ROSS Flat Surface Glass pH Electrode)과 pH meter(Orion EA-940)을 이용하여 측정하였다. 전극홀더는 중앙에 전극 삽입구가 있는 Teflon 재질의 원통형 구조를 하고 있는데, 먼저 홀더 바닥에 금 스크린을 얹고 FS pH 전극의 센서부와 동일한 크기만 노출되고 나머지 부분은 용액과 차단되도록 덮개를 설치하여 고정하였다. 다음에 FS pH 전극을 홀더의 위쪽 삽입구로부터 아래로 밀어넣어 FS pH 전극의 평평한 센서부위가 스크린에 닿도록 밀어넣었다. 도금하는 동안에는 홀더를  $45^\circ$ 로 기울여 전착중 발생

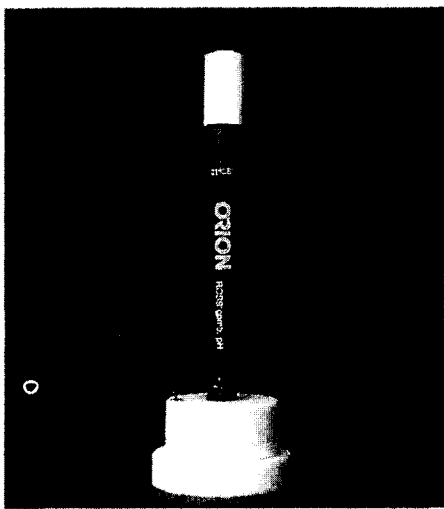


Fig. 3 Apparatus for measuring the surface pH.3.

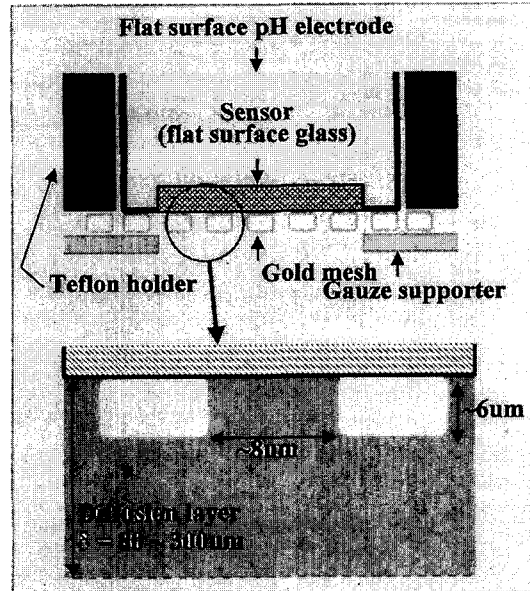


Fig. 4 Cross sectional configuration of pH and Working electrode for surface pH measurement.

하는 수소가스가 전극으로부터 쉽게 이탈되도록 하였으며, 백금양극은 스크린과 5cm 떨어진 거리에서 마주보도록 설치하여 전착 반응중에 양극에서 발생하는 산소 가스가 음극으로 이동하지 못하도록 하였다.

FS pH 전극이 장착된 홀더를 도금 용액에 담근 뒤, FS pH 전극으로 측정된 pH 값과 전해액의 pH 값이 안정이 되고 그 값이 동일해지면 전류를 인가하여 도금을 시작하였다. 도금하는 동안 표면 pH와 체용액의 pH를 기록하고 동시에 카로멜 전극을 이용하여 전극전위도 측정하였다. 도금중에 체용액의 pH는 변화가 없는 반면, 표면 pH와 전극전위는 시간에 따라 급격히 변하다가 일정한 값으로 안정이 되었다. 안정이 될 때까지는 1~2분 정도가 소요되었다.

### 3. 3 도금용액 및 도금조건

Ni-P 합금도금용액은 Watts 기본욕에 아인산( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )을 첨가하였으며 용액의 조성과 실험에 사용된 도금조건은 Tabal 1과 같다.

Table. 1 Bath composition and plating condition for Ni-P alloy plating.

Chemicals	Concentration (g/L)	Plating condition	
		Temp. (°C)	C.D (A/dm <sup>2</sup> )
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	240	80	1~40
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	45		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30		
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	20	pH	0.97~2.0

### 4. 결 과

#### 4. 1 동전위 음분극 실험

Fig. 5는 Ni 스트라이크된 강판을 Watts 욕과 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>를 20g/l (pH=0.97) 함유한 Ni-P 합금도금용액에서 동전위 음분극시험을 한 결과이다. Ni 도금용액에서는 열린회로전위 (OCP)가 -0.39V (vs. SCE) 이고, -0.4V에서 -0.7V의 전위범위에서 Tafel 기울기가 약 190mV/decade인 직선구간이 나타났다가 약 -0.7V부터는 한계전류밀도를 나타내고있다. Pourbaix 도표를 비교해보면, 동일 pH에서 수소발생 영역은 약 -0.3V (@구간) 이하이고, Ni이 석출되는 영역은 -0.49V 이하의 영역 (㉔구간)이다<sup>16)</sup>. Watts 욕에서의 Ni 전착 전류효율이 95% 이상인 것을 고려하면 -0.49V 보다 귀한 전위 영역은 수소발생반응이 지배적이고, -0.49V~-0.7V 구간은 Ni의 석출반응이 지배적으로 발생하는 것으로 생각된다.

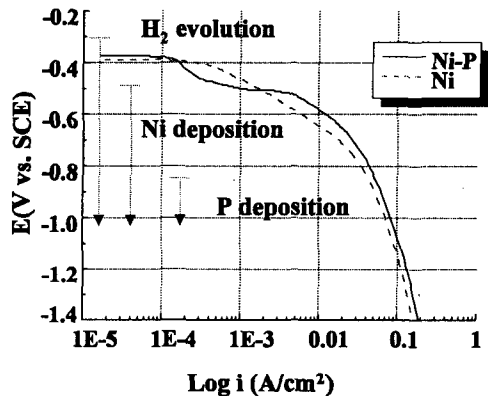


Fig. 5 Cathodic polarization curves in Ni and Ni-P plating solution.

Ni-P 합금도금 용액에서의 분극곡선은 Ni 분극곡선과 열린회로전위와 한계전류밀도가 거의 유사하였으나, -0.4V~0.5V 범위에서 전류밀도가 크게 증가하는 거동이 가장 큰 차이점이었다. 열역학적으로는 Ni-P 분극곡선에서도 -0.38V로부터 -0.49V까지는 수소발생반응만이 일어나고, -0.49V로 이하에서는 Ni이 석출하며, P는 -0.85V 이하에서 석출이 될 것이지만, 도금층을 분석해 본 결과 -0.49V 이하에서도 P의 석출이 관찰되었다. 이것은 Ni-P가 유기공석형 합금도금 기구를 갖는다는 것을 확인할 수 있는 결과이다. -0.4V~-0.5V 사이에서 전류밀도가 Ni보다 작다가 -0.49V 이하에서 갑자기 증가하여 Ni보다 전류가 커지는 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 초기 전류밀도가 작은 영역은 Ni-P 도금액 중의 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>가 시편 표면에 흡착하여 수소이온의 환원반응이 억제되는 영역이다. -0.49V 이하에서는 전류밀도가 급격히 증가하는 것은 촉매능이 우수한 Ni-P 합금의 석출로 인해 Ni-P 표면상에서 수소 발생반응이 급격하게 증가하는 것과 관련되는 것으로 생각된다. 실제로 이 용액에서의 Ni-P 도금의 전류효율은 약 30% 이었다.

#### 4. 2 음극표면 pH 측정

Fig. 6은 20g/l의 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>를 함유한 80°C의 Ni-P 도금용액에서 전류밀도에 따른 음극 표면 pH의 변화를 측정한 것이다. 표면 pH는 pH=0.97인 용액에서는 전류밀도가 1A/dm<sup>2</sup> 일 때 2.1로 갑자기 증가하고, 그 이후에는 약 0.14/(A/dm<sup>2</sup>)의 기울기로 직선적인 증가를 보였다. 전류밀도가 40A/dm<sup>2</sup>인 경우에는 표면 pH는 약 8을 나타내었다. pH=2인 용액에서는 전류밀도가 증가함에 따라 표면 pH가 급격하게 증가하다가, 15A/dm<sup>2</sup>에서 표면 pH가 약 8에 도달하였다. 전류밀도가 15A/dm<sup>2</sup>보다 더 커지면 표면 pH는 더 이상 증가하지 않고 일정한 값을 나타내었다. 이것은 가해진 전류밀도에 따른 pH 변화속도, 즉 용액의 완충능력이 체용액의 pH에 따라 다르며 체용액의 pH가 낮을수록 완충능력이 커져 고전류밀

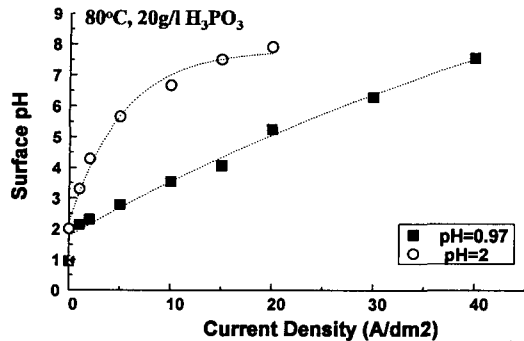


Fig. 6 Surface pH as a function of current density

도에서도 전착반응이 가능하게 된다는 것을 뜻한다. Fig. 7은 20g/l H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>를 함유하는 상온의 Ni-P 합금 도금액을 6N NaOH용액으로 중화적정을 한 곡선이다. Ni-P 도금액의 pH는 NaOH가 첨가됨에 따라서 서서히 증가하다가 pH=2에 이르면 급격히 상승하고 pH=4.3에서 용액이 분해되는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, pH=2인 도금액중에는 자유산(free acid)이 거의 고갈된 상태이므로 쉽게 pH가 변화하여 Ni 수산화물이 석출될 수 있다. 앞의 Fig. 6에서 pH=2인 용액에서 표면 pH가 전류밀도에 따라 급격히 변화한 것도 같은 이유로 설명될 수 있다.

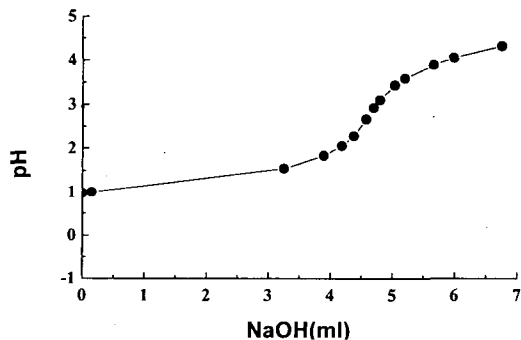


Fig. 7 pH titration curve for Ni-P plating solution

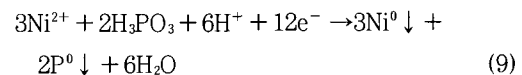
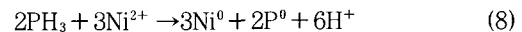
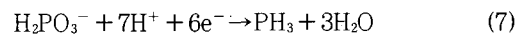
### 5. 고찰

도금반응이 일어나는 동안에 실제 전극 표면의 반응을 유추하기 위하여 앞서 측정된 각 전류밀도에서의 표면 pH와 동시에 측정된 전극전위를 Pourbaix

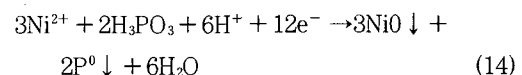
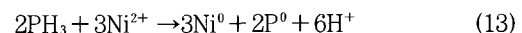
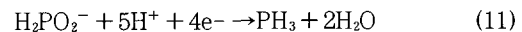
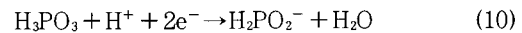
diagram에 나타내었다. Fig. 8에서 좌측의 두 곡선은 표면 pH와 해당전류밀도 값을 나타낸 것이고, 우측에 표시한 데이터 선은 해당 전류밀도에서 전착을 하였을 때 공석된 P의 함량을 wt%로 나타낸 값이다.

음극 표면은 전류밀도가 증가하면서 Ni 이온이 안정한 영역에서부터 전위가 낮아지며 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 안정영역→H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup> 안정영역→H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 안정영역을 거쳐 PH<sub>3</sub> 안정한 영역의 순서로 이동한다. 이제까지 여러 연구자들은 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>→PH<sub>3</sub>로의 반응으로 생각해왔다. 그러나 표면 pH를 고려하면, 실제 음극 표면 주변에는 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>가 아니라 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 지배적으로 존재한다는 것을 알 수 있다. 즉, 낮은 전류밀도로 도금하는 경우에는 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 높은 전류밀도에서는 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>가 지배적인 화학종이다. 그러므로 석출 반응에서 PH<sub>3</sub>의는 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>로부터 직접 환원되는 것이 아니라 다음의 반응식과 같이 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>를 거쳐 환원되는 것으로 보는 것이 타당할 것으로 생각된다.

#### [저전류 밀도]



#### [고전류 밀도]



이 식에서 P의 공급에 대하여 속도론적으로 고려해보면, 저전류밀도에서의 식 (6)에서 H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 용액의 pH 상승에 따라 H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>로부터 곧바로 생성될 수 있지만, 고전류밀도의 식 (10)에서의 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>는

전기화학반응을 동반하므로  $H_3PO_3^-$  보다는 P 공급 속도가 느릴 것이 예상된다. 게다가 수소발생에 대한 구동력도 크므로 수소발생반응도 증가할 것이다. 이것은 Fig. 8의 우측에 나타난 바와 같이 Ni-P 합금도금층에서 P의 함량이  $5A/dm^2$ 에서 최대값을 나타내는 거동에 대한 설명이 될 수 있을 것으로 판단된다.

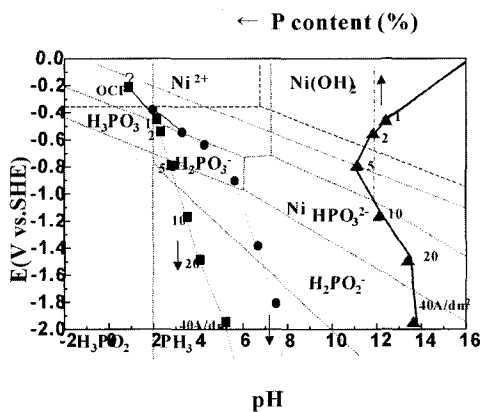


Fig. 8 The change of the surface pH and cathode potential in Pourbaix diagram during the Ni-P electrodeposition.

### 6. 결 론

Ni-P 합금 전착도금 기구를 고찰하기 위하여 동전위 음분극, 표면 pH를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Ni-P 합금의 분극곡선은 Ni 분극곡선과 열린 회로전위와 한계전류밀도가 거의 유사하였으나,  $-0.4V \sim -0.5V$  범위에서 전류밀도가 크게 증가하는 거동이 가장 큰 차이점이었다. 도금층을 분석해 본 결과 열역학적으로 석출이 불가능한  $-0.49V$  이하에서도 P의 석출이 관찰되어 Ni-P가 유기공식형 합금도금 기구를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

2)  $-0.4V \sim -0.5V$  사이에서 저전류밀도가 Ni에서보다 작다가  $-0.49V$  이하에서 갑자기 증가하여 Ni보다 전류가 커지는 현상은 촉매능이 큰 Ni-P 합금의

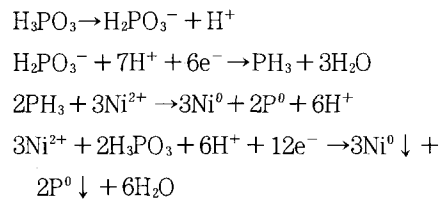
석출에 따른 수소발생 반응의 증가의 영향인 것으로 판단되었다.

3)  $20g/l$ 의  $H_3PO_3$ 를 함유한  $80^\circ C$ 의 Ni-P 도금용액에서 전류밀도에 따른 음극 표면 pH를 측정하였다. 표면 pH는  $pH=0.97$ 인 용액에서는 전류밀도의 증가에 따라 서서히 직선적으로 증가하는 반면,  $pH=2$ 인 용액에서는 작은 전류밀도 증가에서도 급격히 증가하였다.

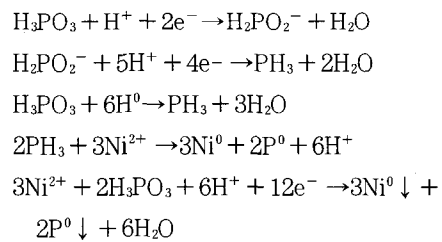
4) 각 전류밀도에서의 표면 pH와 전극전위를 Pourbaix diagram에 나타난 결과, 음극표면은  $H_3PO_3$ 가 아니라, 낮은 전류밀도에서는  $H_2PO_3^-$ , 높은 전류밀도에서는  $H_2PO_2^-$ 가 지배적인 영역으로 이동된 것을 확인하였다.

5) 표면 pH와 전극전위 측정으로 Ni-P 합금의 간접석출 반응식을 다음과 같이 제안하였다.

#### [저전류 밀도]



#### [고전류 밀도]



### 참고문헌

1. R. Subramanian, C. Balasingh and B.A. Sheno, Metal Finishing, 65, (1967) 67.
2. C. Williams and R.A. F Hammond, Trans. IMF, 32, (1955) 85.

3. S. Konishi, *J. Met. Finish. Soc. Japan*, 13, (1962) 339.
4. M. Ratzker, D. S. Lashmore and K. W. Pratt, *Plating & Surface Finishing*, 73, (1986) 74.
5. K. Masui, S. Maruno and T. Yamada, *J. Japan. Inst. Metal*, 41, (1977) 1130.
6. D. S. Lashmore and J. F. Weinroth, *Plating & Surface Finishing*, 69, (1982) 72.
7. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1963, p.457.
8. T. Morikawa et. al., *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 115.
9. M. Ratzker, D. D. Lashmore, K. W. Pratt, *Plat. Surf. Finishing*, 73 (1986) 74.
10. R. L. Zeller and U. Landau, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3464.
11. T. M. Harris and Q. D. Dang, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 81.
12. Y. Zeng and S. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, 469 (1999) 79.
13. L. T. Romankiw, *SUR/FIN* 90, (1990) 315.
14. H. Deligianni and L. T. Romankiw, *Materials Process and Devices*, The Electrochemical Soc. (1990) p. 407
15. H. Deligianni and L. T. Romankiw, *IBM J. Res. Develop.*, 37 (1993) 85. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press Ltd. (1966) p. 504.