

무전해 니켈 도금법으로 제조된 니켈-다이아몬드 복합분체의 특성

안종관* · 김동진 · Hoang Tri Hai · 이재령 · 이익규 · 정현성

한국지질자원연구원

Characteristics of Nickel-Diamond Composite Powders by Electroless Nickel Plating

Jong-Gwan Ahn*, Dong-Jin Kim, Hoang Tri Hai, Jaeryeong Lee, Ikkyu Lee and Hun-Saeng Chung

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,

30 Gajoeng-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

(Received 12 May 2004 ; Accepted form 8 June 2004)

Abstract Ni-diamond composite powders with nickel layer of round-top type on the surface of synthetic diamond (140/170 mesh) were prepared by the electroless plating method (EN) with semi-batch reactor. The effects of nickel concentration, feeding rates of reductant, temperature, reaction time and stirring speeds on the weight percentage and morphology of deposited Ni, mean particle size and specific surface area of the composite powders were investigated by Atomic Adsorption Spectrometer, SEM-EDX, PSA and BET. It was found that nucleated Ni-P islands, acted as catalytic sites for further deposition and grown into these relatively thick layers with nodule-type on the surface of diamond by a lateral growth mechanism. The weight percentage of Ni in the composite powder increased with reaction time, feeding rate of reductant and temperature, but decreased with stirring speed. The weight percentage of Ni in Ni-diamond composite powder was 55% at 150 min., 200 rpm and 70°C.

Keywords : Ni, Diamond, Composite powder, Electroless plating, Morphology

1. 서 론

인조 다이아몬드 분말 표면에 약 10 μm 의 니켈 도금층을 가진 니켈-다이아몬드 복합분체는 레진 본드와 혼합한 다음, 절단용 공구(다이아몬드 휠 등)에 부착하여 석재의 절단 및 연마 등에 사용된다. 니켈-다이아몬드 복합분체에서 표면의 니켈 층은 레진본드와의 접합력을 증가시키고 가공시 발생하는 열을 차단하는 역할을 하여 다이아몬드공구의 수명을 연장시켜준다¹⁻³⁾. 니켈-다이아몬드 복합분체에서 다이아몬드 표면의 니켈 형상은 평면(flat-type), 포도송이(Round-top type) 및 침상돌기(Spiky-type) 등의 여러 형태가 있으며 최근에는 상업적으로 평면형태보다는 표면적을 증가시킨 포도송이 및 침상돌기 모양의 니켈-다이아몬드 복합분체의 수요가 증가하고 있다⁴⁾.

전도성이 없는 비금속이나 분체의 도금에는 주로 무전해도금법이 사용되고 있다⁵⁾. 무전해도금법은 금속염과 환원제가 함유되어 있는 용액 중에서 금속이온을 환원제에 의해 화학적으로 환원하여 피도금물 표면에 금속피막을 석출시키는 방법으로 밀착성, 내식성, 내마모성 및 경도 등의 기계적 성질이 우수한 장점이 있으며 전류밀도의 영향을 받지 않으므로 피도금물의 형상에 관계없이 균일한 도금층을 얻을 수 있다는 특징이 있다. 이러한 특성을 이용하여 부도체 또는 분말에 금속을 도포시켜 도전체, 전자파 차폐재(shield materials), 내마모재 및 연마재 등에 사용되고 있다⁶⁾.

그러나 공구용에 사용되는 니켈-다이아몬드 복합분체는 레진본드와의 접착력을 증가시키기 위해 기존의 평활하고 균일한 무전해 니켈 도금층에 비해 표

면적이 증가된 포도송이 모양의 형태의 니켈도금층을 제조하여야 한다. 이러한 니켈-다이아몬드 복합분체의 제조는 무전해도금법 및 전해도금법 등으로 제조되고 있으나 제조공정, 도금액 조성 및 도금조건 등이 거의 알려져 있지 않다. 그러므로 본 연구에서는 표면적이 증가된 니켈 무전해 도금층을 얻기 위하여 분체도금시 주로 적용되는 반회분식(semi-batch) 공정법⁷⁾으로 차아인산나트륨을 환원제로 하는 니켈 무전해 도금법을 이용하여 제조된 니켈-다이아몬드 복합분체의 표면형상과 도금공정에 영향을 미치는 여러 변수들의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험시료

니켈 복합분말제조에 사용된 다이아몬드 입자는 국내에서 제조된 인조 다이아몬드를 사용하였다. 본 연구에 사용된 인조 다이아몬드의 물리적 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다. 실험에서 코어로 사용한 다이아몬드 분말을 입도분석기(Malvern, Mastersizer 2000) 및 비표면적 측정기(Micromeritics, Tristar 3000)로 분석한 결과 평균 입도는 125.5 μm , 비표면적은 0.28 m^2/g 이었다. 다이아몬드 1개의 중량은 평균 $2.874 \times 10^{-6} \text{g}$ 이다.

도금하기 전 다이아몬드 입자(140/170 mesh)에 대한 SEM(Jeol-6400) 사진을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보면 다이아몬드는 특유의 광택을 내며 불규칙한 무정형의 형태를 띠고 있다. 레진본드와 결합

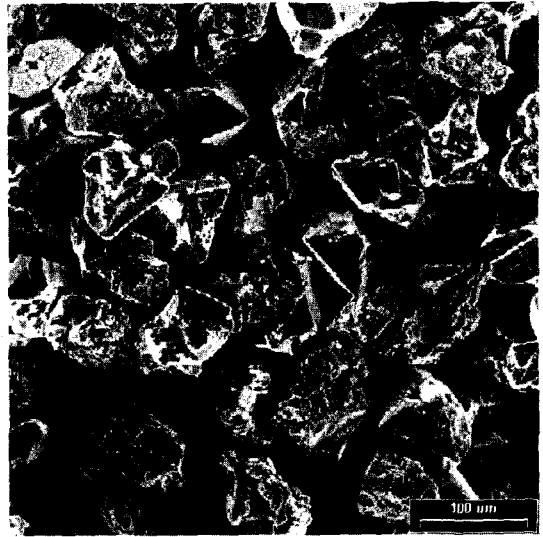


Fig. 1. SEM image of synthetic diamonds.

되어 연삭용으로 사용되는 다이아몬드는 연삭도중 피삭재와 마찰되어 다이아몬드가 조그만 조각으로 떨어져지며 계속적으로 날카로운 모서리가 돌출되도록 제조된 것이다.

2.2. 무전해 니켈 도금시약

무전해 니켈도금은 사용하는 환원제에 따라 구분되어지며 환원제는 주로 차아인산나트륨과 수소화붕소나트륨 등이 사용된다. 차아인산나트륨을 사용하는 경우에는 Ni-P 합금도금층을 형성한다. 이에 도금액 중에는 착화제 및 안정제를 첨가하여 도금반응을 일정하게 유지하고 있다.

본 연구에서 무전해 니켈 도금시약으로는 미국 Macdermid사 제품(EN450)과 자체 제조한 도금액을 사용하였으며 성분과 조성을 표 2에 나타내었다. 자체 제조된 니켈 무전해도금액 성분은 특허출원중이

Table 1. Physical properties of synthetic diamond.

Mesh	Mean particle size(μm)	weight(g)/a unit	Specific surface area(m^2/g)
140/170	125.5	2.874×10^{-6}	0.28

Table 2. Compositions of Ni electroless plating solutions.

Solutions	Compositions	Concentrations	Remarks
A	Ni sulfate	50~100 g/l	pH controlled
	Na acetate	50~100 g/l	
	Acetic acid	1~10 ml/l	
B	Sodium hypophosphate	500~1000 g/l	
	Citric acid	50~100 g/l	
Sens.	SnCl_2	100 g/l	
ACT.	PdCl_2	1.0 g/l	

다⁸⁾. 표 2를 보면 A는 Ni 도금액이며, B는 환원제, Senst.는 감수성 부여제, ACT는 활성화제이다. Ni 도금액은 니켈이 황산염의 형태로 함유되어 있다. 환원제는 차아인산나트륨, 활성화제의 주성분은 염화 팔라듐이며, 감수성 부여제는 염화주석(약 130 g/l)을 사용하였다. 본 연구에서는 무전해 니켈도금 전처리로 PdCl₄-SnCl₂을 이용한 민감화-활성화법⁹⁾을 사용하였다.

2.3. 실험장치 및 방법

가) 실험장치

그림 2에 본 실험에서 사용된 장치의 개략도를 나타내었다. 실험 장치는 용액의 회전속도 및 온도 조절을 가능하며 환원제를 연속적으로 주입하기 위한 환원제 공급장치(Reducant feeding pump)와 용액의 증발을 억제하기 위한 콘덴서(condenser) 및 반응조 등으로 구성되어있다. 온도는 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 조절이 가능하며, 환원제용액의 주입은 분당 0.1 ml 까지 조절하

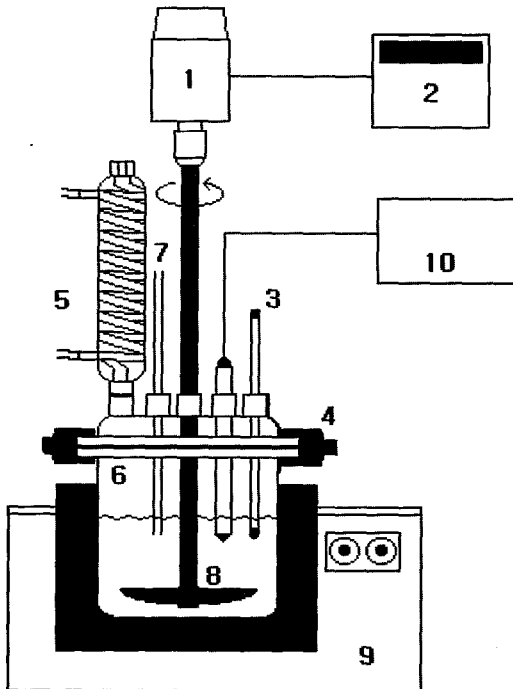


Fig. 2. Apparatus for synthesis of Ni-diamond composite powders.

1. Rotor 2. Power supply 3. Thermometer
4. Clamp 5. Condenser 6. Reaction bath
7. Thermocouple 8. Impeller
9. Heating mantle 10. Feeding pump

였다. 반응조는 1 l의 규모이며 한번 실험에 약 10 g의 다이아몬드 코팅실험을 행할 수 있다. 환원제 공급펌프(Feeding pump)를 이용하여 환원제를 일정속도로 주입하였다. 본 연구에서는 환원제를 연속식 및 일정속도로 주입하는 반회분식 도금법을 사용하였는데 이는 분체도금에 주로 적용되는 공정으로 환원제 주입속도로 도금속도를 제어할 수 있어 일정한 도금속도유지가 가능하며 반응온도도 낮출 수 있는 장점이 있다⁷⁾.

나) 실험방법

다이아몬드 코어입자를 30% NaOH 용액으로 80°C에서 30분간 알칼리 탈지를 한 후 증류수로 세척한다. 코어입자 표면의 중성화를 위해 10% 염산용액으로 1분간 산 침지한 후 증류수로 세척하고 SnCl₂ 및 PdCl₂ 용액으로 활성화 처리를 행한다.

니켈 도금액의 농도를 조절하기 위하여 도금원액에 증류수를 혼합한 다음 교반을 하면서 일정한 반응온도까지 가열한다. 실험온도에 도달하면 전 처리된 다이아몬드를 넣은 후 환원제를 일정속도로 주입하면서 코팅반응을 시작한다. 반응의 종료는 용액의 색깔 변화(녹색에서 무색) 및 수소의 발생이 없는 것으로 확인할 수 있다. 표준조건에서 실험 시간은 환원제를 1 ml/min.로 주입하면 1회 코팅반응 시 약 50분의 시간이 소요되며 1차 코팅 후 세척 건조하고 2차 코팅을 행하였다. 반응 종료 후 200 mesh 체로 분리하여 아세톤 및 증류수로 세척하고, 진공건조기에서 80°C로 24시간 건조한 다음, 복합분체중의 니켈함량, 표면형상, 입도 및 비표면적 등의 분석을 행하였다.

분석은 도금 전후의 무게 변화와 도금된 복합분말 시료를 일정량 채취 후 왕수에 용해하여 원자흡광분석기(Varian 1450A)로 니켈함량을 조사하였고 도금층의 표면형상과 성분분석은 SEM-EDX(jeol 6450)로 분석하였다. 복합도금의 입도와 비표면적은 입도 분석기(Malvern, Mastersizer 2000) 및 비표면적 측정기(Micromeritics, Tristar 3000)를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 온도의 영향

그림 3은 인조다이아몬드 10 g을 니켈 도금원액 200 ml에 희석용 증류수 200 ml를 혼합한 용액 중에

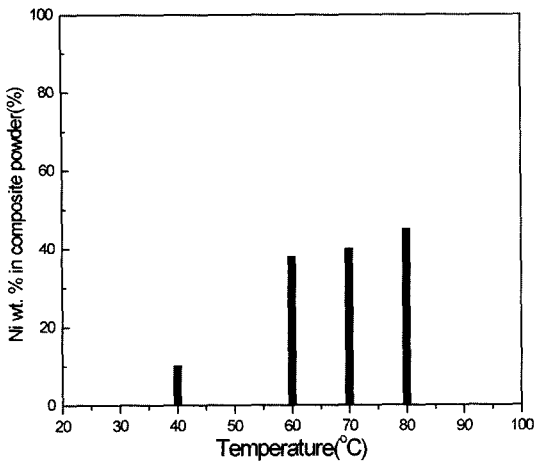


Fig. 3. Effect of temperature on the nickel wt. % in composite powders (100min., 200 rpm, 140/170 mesh, feeding rate of reductant : 1.0 ml/min.).

서 교반속도 400 rpm, 환원제를 1 ml/min.로 주입하면서 각각 50분간 1차 및 2차 코팅을 행할 때 반응 온도 변화에 따른 니켈-다이아몬드 복합분말중의 니켈 함량을 나타낸 그림이다.

반응온도 40°C에서는 복합분말중 니켈함량이 약 10% 정도로 낮았으나 60°C에서는 38%, 80°C에서는 약 45%로 증가하였다. 그림 4는 각각 60, 70 및 80°C에서 제조된 복합분체의 SEM 사진을 나타내었다. 60°C의 경우에는 코팅층 사이로 코어입자 표면이 관찰되는 것으로 보아 도금층의 두께가 얇거나 균질하게 얇게 코팅된 것으로 판단된다. 80°C의 경우는 2~4 μm 크기의 니켈 노들로 구성된 도금층이 치밀하고 균질하게 생성되었음을 볼 수 있다. 일반적으로 두터운 도금층(5 μm 이상)을 얻기 위해서는 니켈염 및

환원제의 농도를 높이고 온도는 약 90°C 내외로 유지한다. 그러나 본 연구에서 사용된 도금액은 반응 온도 80°C 이하에서도 충분한 도금층이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 반회분식 방법의 특징으로 반회분식의 경우에는 환원제의 공급이 매우 적기 때문에 반응속도에 미치는 영향은 환원제의 공급에 좌우되기 때문으로 사료된다.

3.2. 교반속도 및 반응시간의 영향

무전해 도금법에 의한 니켈-다이아몬드 복합분체 제조시 교반속도의 영향을 알아보기 위하여 교반속도를 200에서 800 rpm 으로 변화시키면서 복합분체중의 니켈 함량 변화 및 SEM 사진을 그림 5와 6에 나타내었다. 도금조건은 인조 다이아몬드 10 g을 니켈도금액 400 ml 용액중에서 환원제를 1 ml/min.로 주입하면서 1차(50분) 및 2차(50분) 및 온도 70°C에서 무전해도금을 행하였다.

교반속도가 200 rpm에서 800 rpm으로 증가함에 따라 복합분말중의 니켈 함량은 약 48%에서 32%로 점차 감소함을 알 수 있다. 그림 5에 반응시간 150분 및 환원제 주입속도 1.0 ml/min.에서 200 및 800 rpm의 교반속도변화에 따른 복합분말의 표면을 관찰한 SEM 사진을 나타낸 것이다.

교반속도가 증가됨에 따라 도금층의 니켈 함량이 증가한다. 또한 SEM 사진을 살펴보면 코팅층의 두께가 얇아지며 표면형상은 균일한 것을 알 수 있다. 교반속도가 증가함에 따라 복합분체 중의 니켈함량이 적어지는 이유는 교반속도 증가에 따라 반응조내의 용액흐름에 있어서 교류(turbulent flow)가 형성됨에 따라 다이아몬드 표면에서 수소흡착이 방해되기 때문^{9,10)}이다. 수소흡착이 적어지면 반응식 (2)에서 니

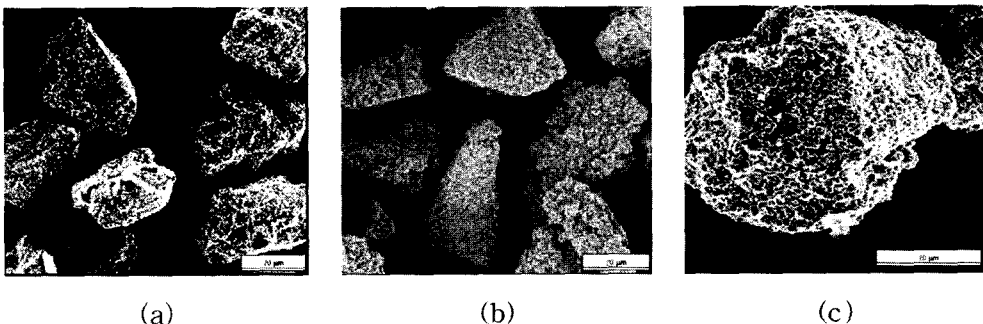


Fig. 4. SEM images of Ni-diamond composite powders on the variation of temperature.

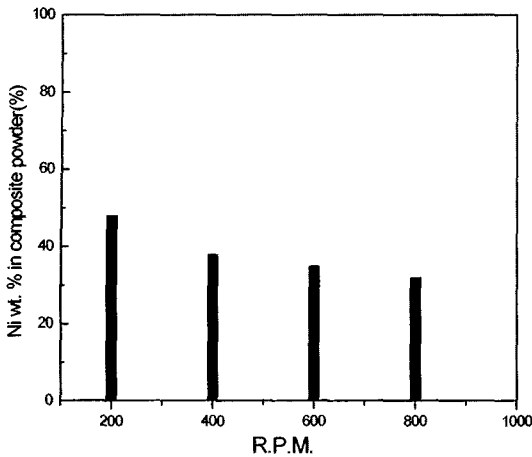


Fig. 5. Effect of rotating speed(R.P.M.) on the nickel wt. % in composite powders (100min., 70°C, 140/170 mesh, feeding rate of reductant : 1.0 ml/min.).

켈이온과의 환원반응이 일어나기 어려워 결과적으로 전체 도금반응속도가 적어지기 때문이다. 그러므로 본 연구에서도 교반속도가 800 rpm의 경우보다 200 rpm의 경우에서 복합분체중의 니켈함량이 증가함을 확인할 수 있다.

반응시간 10분 후, 다이아몬드 표면의 SEM 사진을 그림 7에 나타내었다. 그림에서 니켈은 다이아몬드 표면에서 원형이며 표면에 균일하지 않고 독립된 섬(island)형태로 자라는 것을 보여준다. 이러한 현상은 니켈 무전해 도금반응에서 전형적인 형상으로 Deus¹⁰⁾는 반응시간이 증가함에 따라 섬형태의 니켈

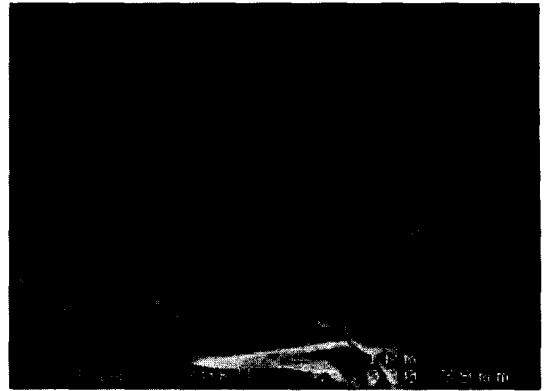
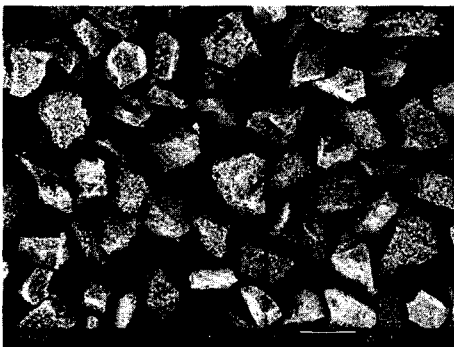


Fig. 7. SEM image of diamond surface after 10 minute. (140/170 mesh, 70°C, feeding rate of reductant : 1.0 ml/min., 200 rpm).

석출물이 성장하여 균일하게 표면층을 형성한다고 보고하고 있다.

그림 8에는 교반속도 200 및 800 rpm에서 복합분체 중의 니켈 함량을 반응시간에 따라 나타내고 반응시간 50분, 100분 및 150분에서 복합분체의 표면 형상을 SEM을 이용하여 비교하였다. 교반속도 200 rpm, 환원제 주입속도 1 ml/min. 및 반응온도 70°C의 경우에서 반응시간 150분까지 복합분체중의 니켈 함량이 약 55%까지 증가하며 반응시간이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가한다. 그리고 교반속도가 200 rpm에서 800 rpm으로 증가시 니켈함량은 감소됨을 확인할 수 있다. 또한 SEM 사진을 통하여 표면 형상을 관찰한 결과 반응시간이 증가하고 교반속도



(a) 200 rpm



(b) 800 rpm

Fig 6. SEM images of Ni-diamond composite powders at 200 and 800 rpm. (140/170 mesh, 70°C, feeding rate of reductant : 1.0 ml/min.).

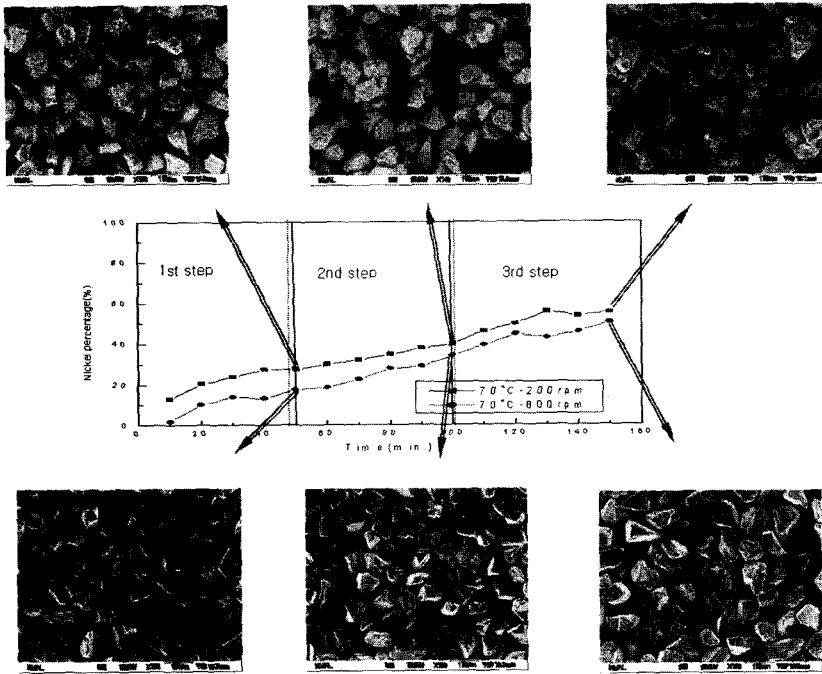
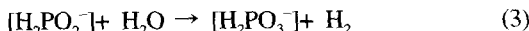
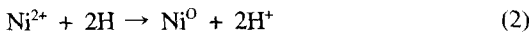
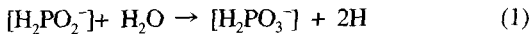


Fig. 8. Ni wt % and SEM images in composite powders on the variation of time.(140/170 mesh, 70°C, feeding rate of reductant : 1.0 ml/min.).

가 감소함에 따라 표면형상이 거칠어지고 복합분체의 크기도 증가하였다.

3.3. 환원제 주입속도의 영향

본 연구에서는 환원제로 차아인산나트륨을 사용하였으며 주요 반응식은 식 1)~4)와 같다^{11,12)}.



반응식 1)에 의해 원자상 수소가 발생하고 반응식 2)에 의해 수용액중의 니켈이온을 환원시켜 금속니켈을 입자표면에 석출시킨다. 반응식 3)은 차아인산의 수화반응으로 환원제의 효율을 떨어뜨리며 이때 이용효율은 약 33%로 알려져 있다⁷⁾. 또한 반응식 4)에 의해 인이 석출하여 니켈-인의 합금상을 형성한다. 위의 반응식에서 살펴본 바와 같이 무전해 도금반응은 반응효율이 낮고 자기촉매반응(Self-catalyst)에 의해

분체 위에 부착되지 않는 작은 니켈금속 판(nickel sheet)이 형성되므로, 반응효율을 증가시키고 니켈 쉬트를 억제하기 위해 환원제를 적정량 주입하는 공정이 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 환원제의 주입속도가 도금층의 표면형상에 미치는 영향을 살펴보기 위해 환원제로 사용되는 차아인산(7.0 M) 용액의 주입속도를 0.25, 0.5 및 1.0 ml/min. 으로 변화시키면서 복합분체 중의 니켈 함량 변화 및 표면형상을 조사하고 이에 따른 도금층내의 니켈 함량 및 반응시간에 따른 SEM 사진을 그림 9에 나타내었다. 이때 실험 조건은 200 rpm, 온도 70°C, 반응시간은 150분 및 시료 다이아몬드의 크기는 140/170 mesh 이다.

환원제 주입속도 및 반응시간이 증가함에 따라 복합분체중의 Ni 함량이 증가하며, 0.25, 0.5 및 1.0 ml/min.의 경우 모두 반응시간에 따라 직선적으로 증가한다. 반응시간 150분 후, 환원제 주입속도 0.25 ml/min.인 경우에는 약 38%, 0.5 ml/min.의 경우에는 48%, 1.0 ml/min.의 경우에는 약 54%의 니켈 함량을 갖는다. 환원제 주입속도가 증가하면 도금속도가 증가하여 효과적인 도금이 이루어짐을 알 수 있다.

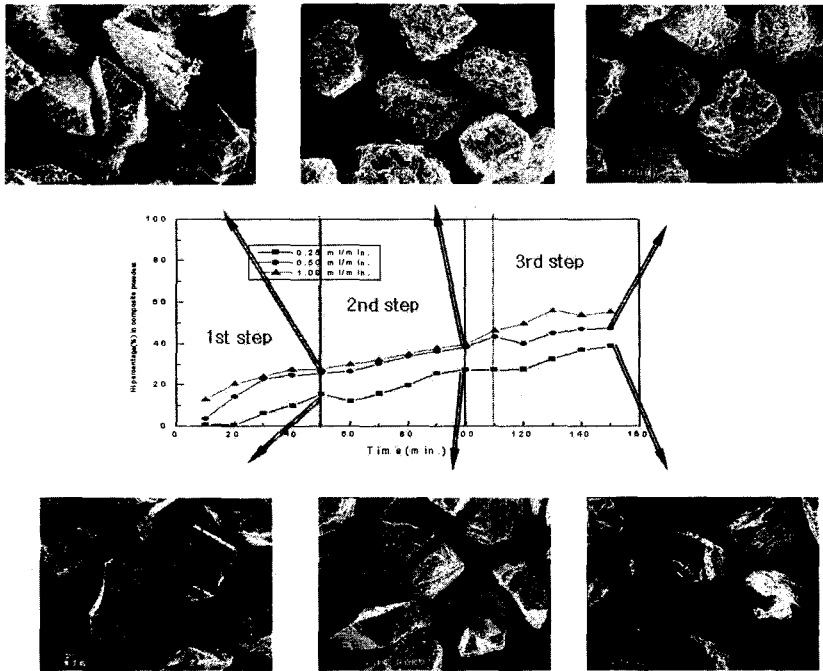


Fig. 9. Effect of feeding rate of reductant on the change of Ni wt % and SEM images in composite powders. (140/170 mesh, 70°C, 200 rpm)

니켈 도금층의 표면형상에 대한 환원제 주입속도의 영향을 살펴보기 위하여 환원제 주입속도에 변화에 따른 각 반응시간별로 표면의 SEM 사진을 그림 10에 나타내었다. 환원제 주입속도가 0.25 ml/min 인 경우, 반응시간 30분 후에는 Ni-P 도금층이 불균일하게 다이아몬드 표면에 도금되어 섬(island) 형태로 성장한다. 반응이 계속 진행됨에 따라 반응 초기에 형성된 섬 형태의 Ni-P 도금층이 활성영역으로 작용하여 그림 10에서 보는바와 같이 시간이 지남에 따라 그 부위에 집중적으로 두터운 도금층이 형성한다.

그 동안의 연구자들^{13,14)}은 Ni-P 도금층의 성장은 등방성을 보인다고 보고하였으며, Severn⁵⁾은 무전해 도금반응은 반응초기에는 도금층 표면에 Ni-P의 핵들이 형성되고 반응이 진행됨에 따라 핵이 촉매작용(activation sites)을 하여 핵으로부터 점차 성장한다고 보고하고 있다(lateral growth mechanism). 본 연구에서도 환원제 주입속도 0.25 ml/min. 및 반응시간 30분 일 경우의 SEM 사진에서 Ni-P의 핵생성이 분체의 전면에 작고 둥근(round-top) 독립된 섬형태로 발생하며, 반응시간이 증가함에 따라 초기 생성된 핵

주위에 균일성장을 함을 알 수 있다. 즉 고농도의 환원제를 소량씩 일정속도를 주입함에 따라 반응초기에 분체 표면에 둥근모양의 독립된 니켈 도금층을 부분적으로 생성시키고 반응을 계속함에 따라 생성된 니켈 도금층을 계속 성장시킴으로 표면적이 증가되고 니켈 노둑이 성장한 Ni-P 도금층을 형성시킬 수 있었다. 환원제 주입속도가 0.5 ml/min. 이상의 경우에는 반응시간 30분에는 전 표면을 균일하게 도금되고 그 위에 다시 핵생성 및 핵생장이 일어남을 관찰할 수 있다. 반응시간 100분 후에는 니켈코팅층이 노둑형태로 성장함을 알 수 있다. 환원제 주입속도가 증가함에 따라 니켈도금층의 형상이 거칠어지고 노둑크기가 증가됨을 확인할 수 있었다.

3.4. 복합분체의 물리적 특성

입도분석기(Malvern, Mastersizer 2000)를 이용하여 다이아몬드와 복합분체의 입도를 그림 11에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 도금하지 않을 경우의 평균 입자크기는 125.5 μm 이며, 복합분체의 경우는 135.0 μm 정도로 입자크기가 약 10 μm 정도 커진다.

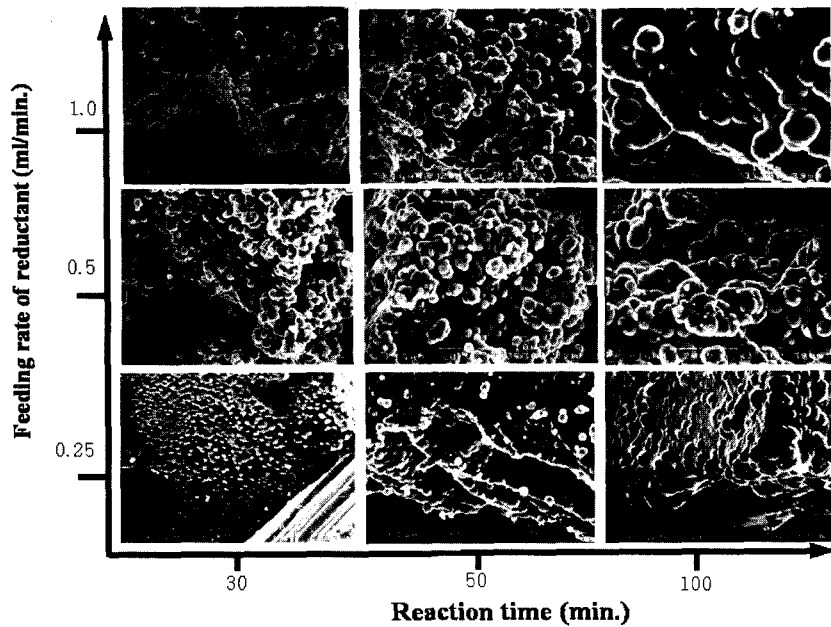


Fig. 10. SEM images with the feeding rate of reductant on the variation of reaction time.(140/170 mesh, 70°C, 200 rpm)

또한 니켈이 도금된 복합분말에 대한 비표면적 측정결과(Micromeritics, Tristar 3000)를 그림 12에 나타내었다. 니켈이 코팅된 복합분말의 비표면적은 0.509 m²/g이며 이것은 코팅하지 않은 코어입자(0.281 m²/g)에 비하여 약 81% 정도 증가하였다. 니켈이 도금되었을 경우에는 비표면적이 약 1.8배 증가하여 레진본드와의 접합력을 증가시키는데 우수한 역할을 할

수 있을 것으로 사료된다. 또한 본 연구에서 제조된 복합분체를 이용하여 연삭용 휠을 제조하여 연삭공정에 적용하는 현장시험을 행하고 있으며 추후 연구 결과를 발표할 예정이다.

4. 결 론

반회분식 공정을 이용하여 니켈 무전해도금으로 연

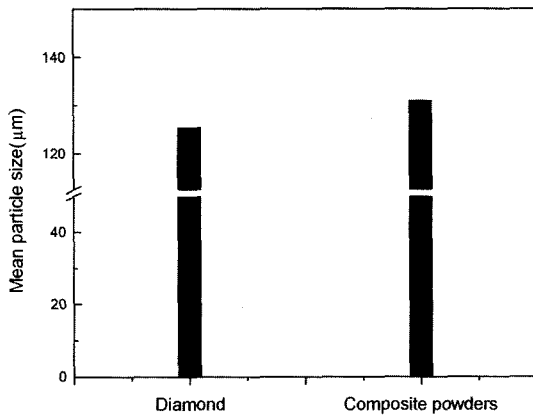


Fig. 11. Variation of mean particle sizes of composite powders and synthetic diamond.(150 min., feeding rate of reductant : 1.0ml/min. and 70°C)

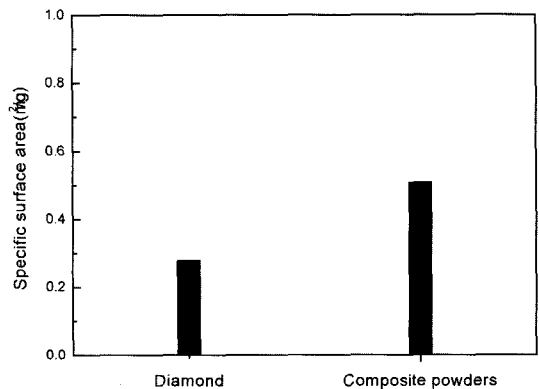


Fig. 12. Variation of specific surface area of composite powders and synthetic diamond.(150 min., feeding rate of reductant : 1.0ml/min. and 70°C)

삭용 니켈-다이아몬드 복합분체를 롤 제조하는 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응온도가 40°C에서 80°C로 증가함에 따라 복합분말중 니켈 함량이 약 10%에서 45%로 증가되었으나 고온에서는 코팅효율이 떨어지고 니켈 sheet가 형성되었다.

2. 복합분말 중의 니켈 함량은 반응시간에 따라 증가하나, 교반속도가 200 rpm에서 800 rpm으로 증가함에 따라 약 48%에서 32%로 감소되었다.

3. 다이아몬드 표면의 니켈도금층은 환원제 주입속도가 증가함에 따라 포도송이 형태의 노들 모양으로 성장한다.

4. 복합분말의 경우, 평균입자 크기가 약 135.0 μm 정도로 도금을 하지 않았을 경우보다 약 10 μm 정도 커지며, 비표면적은 약 81% 증가하였다.

참고문헌

1. C. A. Harper: Handbook of ceramics, glasses, and diamonds, 1st ed., McGraw-Hill, Newyork (2002) 9.1.
2. I. G. Sheela and M. Pushpavanam: JOM, January, (2002), 45-47,
3. M. Okumiya, Y. Tsunekawa, T. Saida and R. Ichino: Surface & Coatings Tech., **169** (2003) 112.
4. J. G. Choi: 'Private communication'. Iljin Diamond Co., Korea.
5. D. Baudrand and J. Bengston: Metal Finishing, Sep., (1995) 55.
6. G. Wen, Z. X. Guo and C. K. L. Davies: Scripta Meterialia, **43** (2000) 307
7. 박희재, 오의경, 김신근, 여태환: 화학공학, **32** (1994) 358.
8. 김동진, 안종관, 정현생 : 한국 특허출원번호, 10-2003-0069807.
9. 김남일, 장시성 : 무전해도금, 초판, 동화기술, 서울 (1996) 60.
10. R. L. Deuis, C. Subramanian, J. M. Yellup, K. N. Straford and P. Arora, 'Study of electroless nickel plating of ceramic particles', Scripta Metallurgica et Materialia, **33** (1995) 1217.
11. X. Haowen and Z. Bangwei: Materials Processing Technology, **124** (2002) 8.
12. C. Lee and T. Chou: Electrochimica Acta, **40** (1995) 965.
13. T. Homma, K. Naito, M. Takai, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 1269.
14. J. P. Marton and M. Schlesinger: J. Electrochem. Soc., **115** (1968) 16.
15. J. W. Severn and Hokke, H. van der Wel and G. J. de With: J. Electrochem. Soc., **140** (1993) 682.