

酸性塩化 亞鉛浴을 사용한 亞鉛電着層의 優先配向과 顯微鏡組織

芮吉村*; 朴桂生*; 孫京五***

Preferred Orientation and Microstructure of Zinc Electrodeposit in acid Chloride Solution

G. C. YE, G. S. Park, G. O. Son.

ABSTRACT

Zinc was electrodeposited at temperature from 20°C to 60°C over the ranges of the current density from 2 to 20 A/dm² in acid chloride bath.

The cathode overpotentials increased with increasing current density and decreasing temperature.

The (10·3)–(10·2) preferred orientation developed at cathode overpotentials below about 450mV, the (10·3)(10·2)–(10·1) texture developed at overpotentials between 500mV and 950mV, and the (00·1) (10·3) texture developed at cathode overpotentials about 1000mV.

The (00·1) (10·3) preferred orientation was also formed at the lower potentials between 400mV and 850mV at temperatures above 40°C.

The preferred orientations of the zinc deposits was discussed with both cathode overpotential and surface energy of deposit lattice planes.

The pyramid type of structure with macrostep developed at low cathode overpotentials, and the truncated pyramidal type developed at higher overpotential.

* 嶺南大學校 金屬科 副教授
** 浦項綜合製鐵 品質管理部
*** 嶺南大學校 大學院

The microstructure of the cross section of zinc deposits had relatively fine granular structure.

1. 서 론

아연 전착층의 우선배향의 형성 및 조직 특성에 미치는 전해조건(전해용액의 조성, 온도, 전류밀도, 첨가물)의 영향에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁴⁾

Mackinnon¹⁾ 등에 의하면 Zinc chloride-욕의 전착시 2.7~8A/dm²의 전류밀도에서 (00·2) (10·3) (10·5)의 혼합형 우선배향이 형성되었으며, 이때 전착층의 morphology는 platelets의 형태를 나타내었다. 또한 첨가제의 영향으로 우선배향은 (10·1) (11·0) texture로 변화하였다.

B. K Thomas²⁾ 등도 염화아연욕을 사용한 아연 전착층에 대한 연구에서 전류밀도의 변화에 따른 조직특성을 조사하였다. 10A/dm² 이하의 낮은 전류밀도에서는 (00·2) (10·3) 우선 배향이 형성되었으며 이때 표면조직은 음극표면에 나란히 형성된 hexagonal plate 형태를 나타내었다. 18A/dm²의 높은 전류밀도에서는 (00·2)의 강한 우선배향이 형성되었으며 hexagonal plate의 dendrite 성장을 나타내었다. 30A/dm² 이상의 전해 조건에서는 강한 (00·2) texture가 형성되었고, 약간의 (10·3) 격자면의 결정도 혼성 되었으며 이때 표면조직은 powder 형태 이었다.

T. Vagramyan³⁾ 등에 의하면 진케이트욕 및 sulphate 욕에서 아연전착층의 표면조직은 과전압에 따라서 변화하였다. 낮은 과전압에서 전착층은 sponge 또는 leaflike 형태를 나타내었으며 과전압이 증가함에 따라서 결정형태의 평활한 표면을 나타내었다. 순수한 sulphate 욕의 아연 전착층에 대한 morphology 연구⁴⁾에 의하면 40℃, 1~20A/dm²의 전해조건에서 우선배향은 주로 (10·1)이며 이때 표면조직은 중첩된 platelet의 형태를 나타내었다.

우선배향의 형성에 관해서도 몇가지 이론이 제기되어 왔다.

Reddy⁵⁾에 의하면 전착층의 우선배향은 가장 느리게 성장하는 결정면의 성장에 의해 형성되며 음극에서의 수소흡착이 결정격자면의 성장속도를 수정하는 인자로 작용한다고 해석하였다.

Pangarov⁶⁾는 음극과전압의 변화가 전착층의 2차원 핵형성 에너지의 변화를 조래 함으로써 우선배향이 결정된다고 제안하였다.

Lee⁷⁾ 등에 의하면 우선배향은 음극분극과 격

자표면에너지의 상관관계에 의하여 결정 된다고 제안하였다.

위의 아연전착층에 대한 연구결과에서는 우선배향 형성기구에 대한 설명이 부족하며 또한 Reddy⁵⁾ 및 pangarov⁶⁾의 이론이 적용되지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 electrogalvanizing 등의 고속도금에 쓰이는 산성염화아연욕을 사용하여 전해조건(온도, 전류밀도)의 변화에 따른 우선배향의 형성 및 전착층의 조직특성(단면조직 및 morphology)을 조사하였다. 또한 전해조건에 대응하는 음극과전압 및 전류효율의 변화를 측정하여 전착층의 우선배향의 변화특성을 해석하였다.

2. 실험 방법

아연전착시편은 산성염화아연 전해액 (Table 1)을 사용하여 준비하였다. 전해액은 1급시약

Table 1. Chemical Composition of ZnCl₂ Solution

Composition	ZnCl ₂	NaCl	AlCl ₃ ·6H ₂ O
concentration (g/l)	135	230	22.5

및 2중 증류수를 사용하였으며 전해액의 금속 불순물 및 유기물질을 제거하기 위하여 아연분말 및 3g/l의 환성탄 처리를 행하였다.

음극은 저 탄소강 박판(3×4 cm)을 아크릴케이스에 고정시켜 사용하였으며 trichloroethylene을 사용 탈지한 후 5% HCl 용액에 10초 정도 침적하여 산화 피막을 제거하였다.

양극은 순도 99.99%의 전해아연판을 사용하여 극간거리를 7cm로 유지하였다. 전해는 1000 ml 전해조에서 행하였으며 적당속도(1000rpm)로 교반하여 70~80μm 두께로 전착하였다.

전해조건은 음극전류밀도를 2, 5, 10, 15 및 20A/dm²로 변화시켰으며 전해온도는 20~60℃ 범위로 하여 수온자동온도조절기를 사용하여 각각 ±2℃ 이내로 일정하게 유지하였다. 각 각의 전해조건에 따른 음극전류 효율은 일정시간 전해한 후 전착층의 무게를 측정하여 결정 하였으며 음극과전압은 Digital multimeter 및 strip chart Recorder를 사용하여 측정하였다. 이때 대극은 카로멜전극을 사용하였으며 음극과전압

은 전해시의 음극용 전위값에서 평정전위값을 빼 값 으로 하였다.

전착층의 우선배향은 X-ray diffractometer (Cu $K\alpha_1$ 선)을 사용하여 각 결정격자면에 대한 Intergrated intensity를 측정한 후 Texture Coefficient (T. C) 값을 결정하였다.⁽⁶⁾ 전착층의 단면조직은 X-선 회절시험에 사용한 시편을 Cold mounting한 후 fine polishing하였고 palmer-ton reagent ($CrO_3 : 50g/l, Na_2SO_4 : 40g/l$) 로써 에칭하여 금속현미경사진을 촬영하였다. 도금된 상태의 전착층의 표면조직(morphology) 은 SEM (JSM-T20)을 사용하여 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 음극전류효율 및 음극과전압

Fig. 1은 전해조건의 변화에 따른 음극 전류 효율의 변화를 나타내었다. 20°C와 40°C 에서의 전류효율은 전 전류밀도의 범위에서 대체로 95 %정도의 높은 전류효율을 보여 주었으며 이것은 Zn 금속상의 수소과전압이 매우 높은 사실에 기인한 것으로 해석된다.⁽⁹⁾

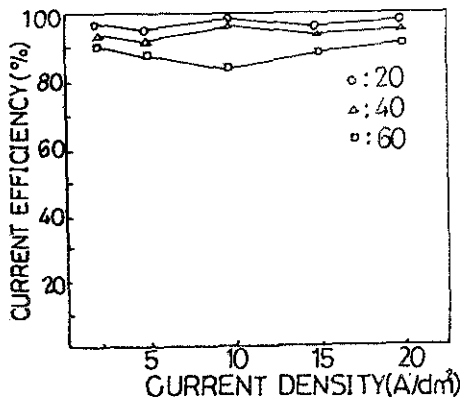


Fig.1 Cathode current efficiencies as a function of the current density at various temperature

이 결과는 염화아연용의 전해시 평균 95% 이상의 전류효율을 나타낸 H. H. Geduld의 결과⁽¹⁰⁾와 일치하였다.

60°C의 전해에서는 저온에서의 전해의 경우에 비하여 85~90% 범위로 낮은 전류효율을 보여

주었다. 이것은 온도의 증가에 따라서 수소과전압이 감소함으로써⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 수소발생 및 흡착이 증가한 때문으로써 생각된다. 전해조건에 따른 음극과전압의 측정결과는 Fig. 2와 같다. 전류밀도가 증가함에 따라서 과전압은 증가하였다.

본 실험에서 음극과전압이 온도의 감소 및 전류밀도의 증가에 따라 증가한 결과는 주로 활성화분극 및 농도분극에 기인된 것으로 해석된다.⁽⁹⁾ 전류밀도가 증가함에 따라서 농도과전압 및 활성화분극이 증가함으로써 음극 과전압은 증가된 것으로 판단된다. 또한 온도가 감소함에 따라 과전압이 증가한 결과는 금속이온의 확산계수가 감소됨으로써 한계전류밀도(i_L)가 감소됨에 기인한 것으로 해석된다.

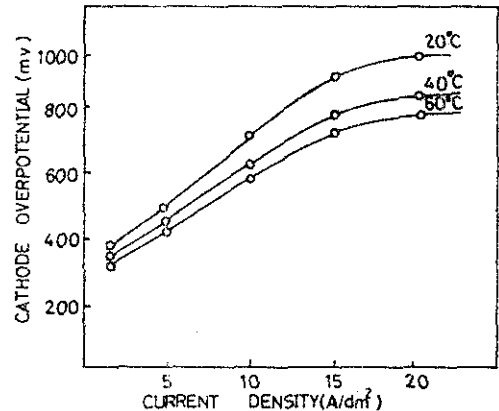


Fig.2 Cathode overpotential-current density curves for deposition of the chloride bath at different temperature

3.2. 전착층의 우선배향(Preferred Orientation)

전착층의 우선배향은 전해조건에 따라서 Table. 2의 결과와 같이 형성되었다. 이 결과를 보면 우선배향이 Table. 3에서와 같이 대체로 음극과전압의 변화에 따라서 그 유형이 변화함을 알 수 있다. 음극과전압이 360~450mV의 범위로 낮은 전해조건(20°C~2 A/dm², 40°C~2.5 A/dm², 60°C~2 A/dm²)에서는 (10·3) 우선배향을 주로하고 (10·2)배향이 혼성되었다. 과전압이 증가함에 따라서, 다시말하면 (20°C-5, 10, 15A/dm²) 및 (40°C-10, 15A/dm²)의 전해조건에서 각각 (10·3) (10·2) 우선배향을 주로 하고

Table 2. Texture Coefficients of Reflection planes from Zn Electrodeposits

T (°C)	CD A/dm ²	TC of reflection planes					
		00·2	10·0	10·1	10·2	10·3	11·0
20 °C	2	0.3	0	0.3	1.5	3.5	0.5
	5	0.1	0.1	1.4	2.1	1.6	0.6
	10	0.6	0.1	0.9	2.0	2.4	0
	15	0.6	0.2	1.2	1.8	2.2	0
	20	2.4	0.1	0.8	0.8	1.8	0
40 °C	2	0.2	0.2	0.7	0.9	3.0	1.0
	5	0.1	0.1	0.4	0.9	1.9	2.5
	10	1.3	0.1	0.9	1.3	2.7	0.2
	15	1.9	0.1	0.5	0.9	2.6	0
	20	3.3	0.1	0.4	0.4	1.9	0
60 °C	2	0.5	0.1	0.1	1.8	3.5	0
	5	3.0	0.1	0.2	0.3	2.1	0.3
	10	2.1	0.2	0.8	0.5	2.1	0.3
	10	2.0	0.2	0.7	0.7	1.9	0.5
	20	2.9	0.1	0.2	0.3	2.6	0

Table 3. Relationship between Preferred Orientation and Cathode Overpotential for Zinc Electrodeposits.

T (°C)	CATHODE POTENTIAL			
	(10·3)-(10·2)	(10·3)(10·2)-(10·1)	(10·3)(10·2)-(10·1)(00·1)	(00·1)-(10·3)
20 °C	380 mV	500-980 mV		1000 mV
40 °C	370-450 mV		630 mV	
60 °C	360 mV			400-800 mV

(10·1) 배향이 약간 혼합되거나 (10·3) (10·2) - (10·1) (00·1) 우선배향이 형성되었다. 1000 mV 이상 높은 과전압의 조건 (20°C - 20A/m²) 에서는 (00·1) (10·3) 우선배향이 혼성되었으며, 온도가 40°C 이상으로 증가한 경우에는 400-850 mV의 중간 과전압 영역에서도 (00·1) (10·3) 혼합배향이 형성되었다.

위의 결과는 다음과 같이 Lee⁽⁷⁾의 이론으로 설명할 수 있다.

아연이 전착될때 음극과전압이 낮으면 아연이 온의 공급이 충분함으로써 Table. 4에서 알 수 있는 바와같이 높은 격자표면 에너지를 갖는 (10·3) 격자면이 빨리 성장하여 (10·3) 우선배향이 주로 형성된 것으로 생각된다.

Table 4. Reversed order of Relative growth Velocity of Close-packed hexagonal metal

(hkl)	Reversed growth velocity of lattice planes (Lattice surface energy)
(00·1)	1
(10·0)	2
(10·1)	3
(10·2)	4
(10·3)	6
(11·0)	5

그러나 불순물 효과 등으로 인하여 (10·3)의 성장이 부분적으로 억제된 부근에서는 (10·3)격자표면에너지 보다 다소 낮은 격자표면에너지를 갖는 (10·2)격자면 또는(10·1)격자면의 결정이 성장됨으로써 (10·2) (10·1)의 우선배향이 다소 간 혼성되었다고 본다.

20°C 및 40°C의 전해조전에서 과전압이 보다 증가함에 따라서 (10·3) (10·2) - (10·1) 또는 (10·3) (10·2) - (10·1) (00·1)의 우선배향이 형성되었는데 이 결과 역시 과전압의 증가에 따라서 격자표면 에너지가 큰 (10·3)우선배향의 결정성장이 상대적으로 억제됨으로써 격자 표면에너지가 보다 낮은 (10·2), (10·1), (00·1) 격자면의 결정성장이 부분적으로 형성된 것으로 본다.

음극과전압이 매우 높은 경우 농도분극의 증가로 음극에 아연이온이 불충분하여 격자표면에너지가 높은 (10·3) 또는 (10·2) 격자면이 빠른 성장속도에 의하여 그들 격자면 인근의 금속이온이 급속히 소비되어 성장이 억제되는 반면에 성장속도가 느린 (00·1) 격자면의 성장이(10·3) 격자면의 결정성장과 병행됨으로써 (00·1) (10·3)의 혼합된 우선배향을 형성하게된 것으로 해석된다.

온도가 40°C 및 60°C로 증가됨에 따라서 20°C의 경우에 비하여 보다 낮은 과전압영역(720-850mV 및 400-800mV)에서도 (00·1) (10·3)의 혼합된 우선배향이 형성되는데 이것은 전해액의 온도의 증가에 따라 수소의 발생량이 증가됨으

로써 수소가 격자표면에너지가 큰 (10·3) 등의 격자면에 우선적으로 흡착되어 (10·3)배향의 형성을 어렵게 함으로써 낮은 격자표면에너지면인 (10·1) texture의 형성을 촉진시킨 것으로 생각된다.

R. Fratesi⁽¹⁴⁾은 온도가 전착층의 morphology와 우선배향에 현저한 영향을 미친다고 보고하였다.

B. K. Thomas와 D. J. Fray⁽¹⁵⁾에 의하면 ZnCl₂ 전해액에서 전류밀도가 10A/dm²이하에서는 (10·1) (10·3) (10·5)의 혼합 우선배향이 형성되었고 전류밀도가 그 이상으로 증가함에 따라서 (00·1)우선배향이 현저해짐을 조사한바 있고 R. Sato⁽¹⁶⁾등도 수소 및 불순물에 의해 (00·1)우선배향의 형성이 조장됨을 발표하였다.

3.3. 전착층의 현미경 조직

아연전착층의 현미경조직은 우선배향의 형성 유형에 따라서 변화하였다.

Fig. 3은 (10·3) - (10·2)우선배향을 가지는 전착층의 morphology로서 Pyramid 결정의 성장 방향이 기지에 경사가 진 불규칙한 pyramidal growth를 나타내었다.

Fig. 4는 Fig. 3과 같은 표면조직을 가진 전착층의 단면조직인데 미세한 granular형태를 나타내었다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 (10·3) (10·2) - (10·1)우선배향을 가지는 전착층 표면조직은 truncated pyramidal growth 형태를 형성하였으며 이때 (10·3)과 (10·2) 격자면의 결정이 혼성되면서 성장하고 있음을 Fig. 6과 같은 모델로서 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 성장하는 전착층 표면의 격자면은 격자표면 에너지가 최소인 (00·1)면으로써 Lee의 모델⁽¹⁷⁾에 의하면 성장하는 격자표면의 에너지가 보다 큰 경우에는 (00·1) 격자면상의 ledge density가 보다 높게 됨으로써 (00·1) 격자면(pyramid 성장 방향과 수직인 면)이 전착층기지에 더 큰 각도로 경사지게 되며 따라서 pyramid의 성장방향은 전착층 기지에 경사지게 된다. 동시에 (10·3) 격자면이 기지에 나란히 성장함으로써 (10·3) 우선배향의 결정을 형성하게 됨을 알 수 있다.

위의 표면조직에 대응하는 단면조직은 Fig. 7

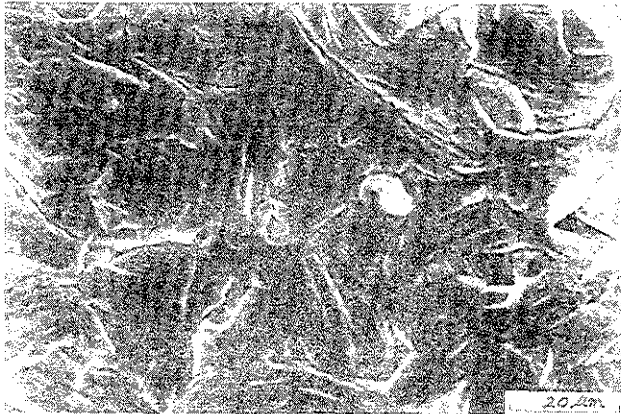
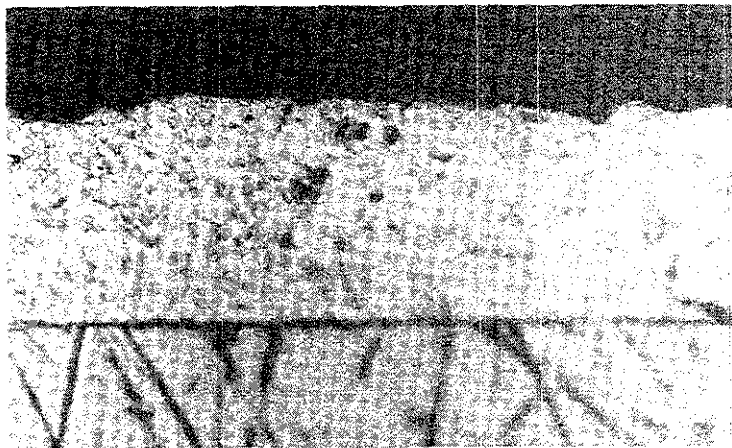
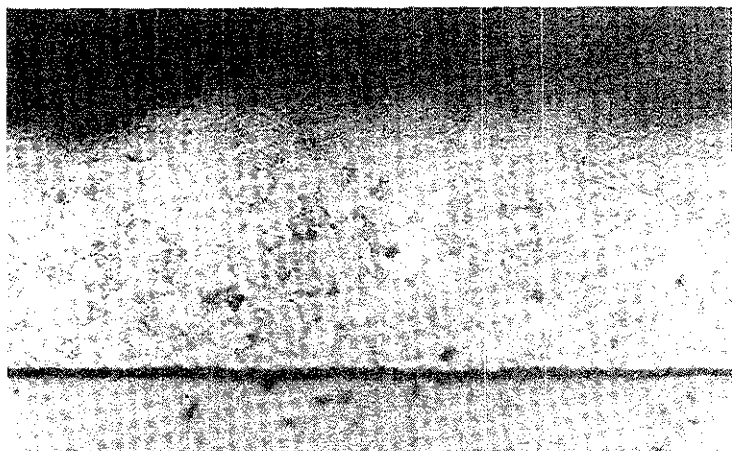
(a) 20 °C , 2A/dm²(b) 40 °C , 2A/dm²(c) 40 °C , 5A/dm²

Fig.3 SEM micrographs of Zn electrodeposits with (10·3)-(10·2) Preferred orientation.

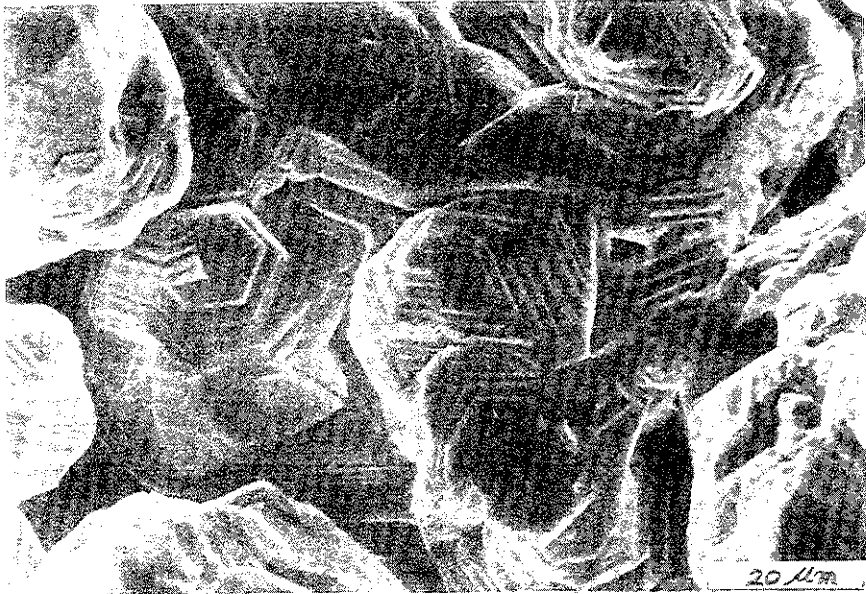


(a) 20 °C, 2 A/dm²



(b) 40 °C, 5 A/dm²

Fig.4 Microstructure of Zinc electrodeposits with (10·3)-(10·2)
Preferred orientation x 400



(a) 20 °C, 15A/dm²



(b) 40 °C, 10A/dm²

Fig.5 SEM micrographs of Zn electrodeposits with (10·3)(10·2)-(10·1)
Preferred orientation

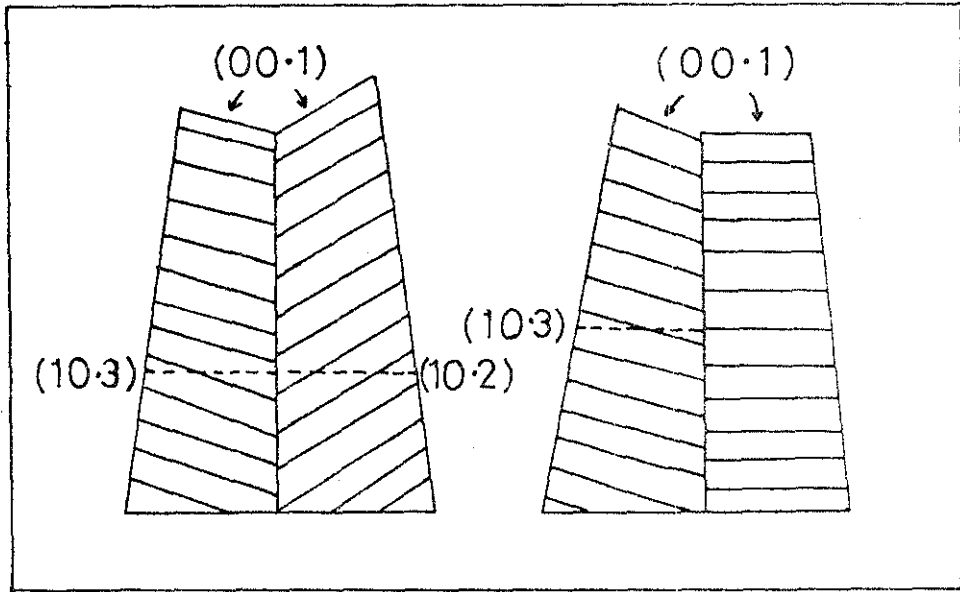


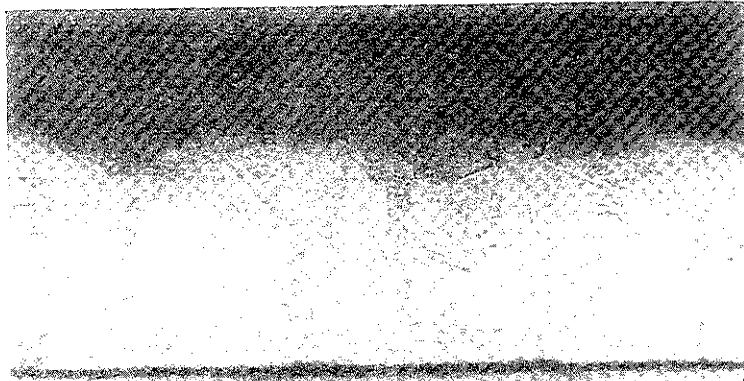
Fig.6 Model of $(10\cdot3)(10\cdot2)$ and $(10\cdot3)(00\cdot1)$ mixed growth

과 같이 조대한 granular structure를 나타내었다. 전착층의 pyramidal-growth에 대한 Fischer⁽¹⁴⁾의 모델에 의하면 polyatomic macrostep이 나선 전위의 periodic blockage에 의하여 형성되고 이것이 spiral 형태로 성장함으로써 pyramidal growth가 이루어진다고 해석하였다. 또한 불순물 등의 제면억제 물질의 영향으로 피라밋 정점부위에 성장이 정지되고 수평방향으로만 성장이 이루어짐으로써 truncated pyramid가 형성된다고 하였다. 또한 음극과전압(또는 전류밀도)의 증가에 따라서 전착층의 표면조직은 pyramid→truncated pyramid→block type of structure→ 미세한 다결정으로 변화함을 조사한 바 있다.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ 따라서 낮은 과전압의 전해조전에서 형성된 $(10\cdot3)$ - $(10\cdot2)$ 우선배향의 전착층의 표면 조직은 pyramid 형태를 나타내며 과전압의 증가에 따라서 truncated pyramid가 형성된 것으로 생각된다.

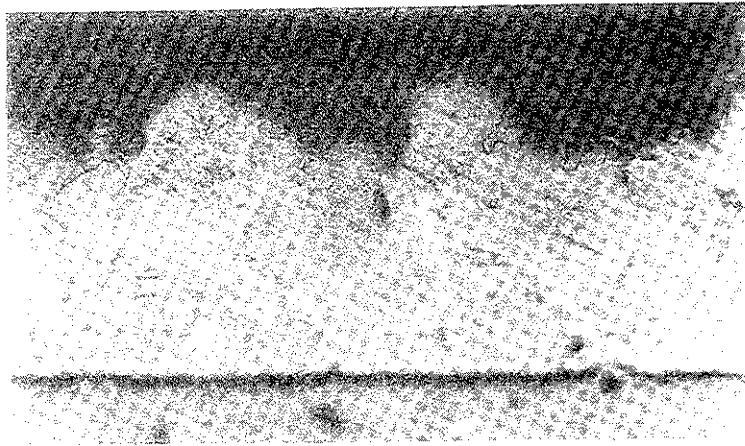
$(00\cdot1)$ $(10\cdot3)$ 우선배향을 가지는 전착층의 morphology도 역시 Fig. 8 (a) (b) 및 (c) 에서

와 같이 truncated pyramid growth 형태를 나타내었다. 또한 60°C의 전해조전에서 $(00\cdot1)$ $(10\cdot3)$ 우선배향을 갖는 전착층은 Fig. 8 (d) (e) 및 (f)와 같이 불규칙한 truncated growth를 나타내었는데 이것은 전류효율의 감소결과(Fig. 1)에서 알 수 있는 바와같이 상당량의 수소발생 및 흡착으로 인하여 정상적 pyramid의 성장이 억제된 것으로 생각된다.

Fig. 9는 위의 $(00\cdot1)$ $(10\cdot3)$ 혼합우선 배향을 가진 전착층의 단면조직으로써 역시 granular 형태의 단면조직을 보여주었다. 이상의 결과에서 알 수 있는 바와같이 $ZnCl_2$ 전해액의 전착층의 morphology는 Thomas의 연구결과와 유사하게⁽²⁾ 대체로 hexagonal plate의 pyramidal type의 표면조직을 나타내었다. 또한 본 실험에서 pyramid 또는 truncated pyramid 형태의 표면조직을 가진 $ZnCl_2$ 전해액의 전착층의 단면조직은 granular structure를 나타내었는데 이것은 전착층이 truncated pyramid type의 결정으로 반복성장함으로써 granular 조직을 나타낸 것으로 생각된다.

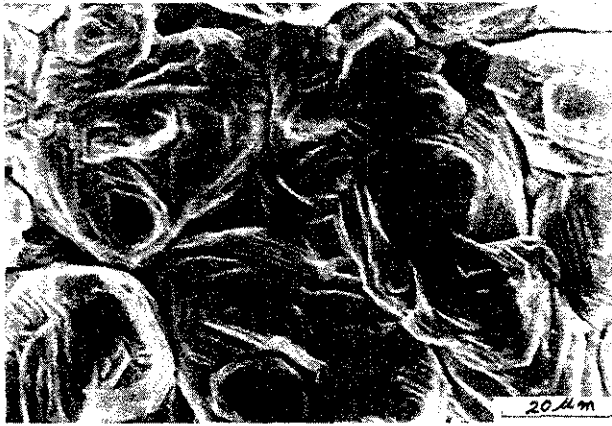


(a) 40 °C, 10A/dm²



(b) 20 °C, 15A/dm²

Fig.7 Microstructure of Zn electrodeposits with (10·3)(10·2)-(10·1) preferred orientation X 400



(a) 20 °C, 20 A/dm²



(b) 40 °C, 15 A/dm²



(c) 40 °C, 20 A/dm²

Fig.8 SEM micrographs of Zn electrodeposits with (00·1)(10·3) preferred orientation.

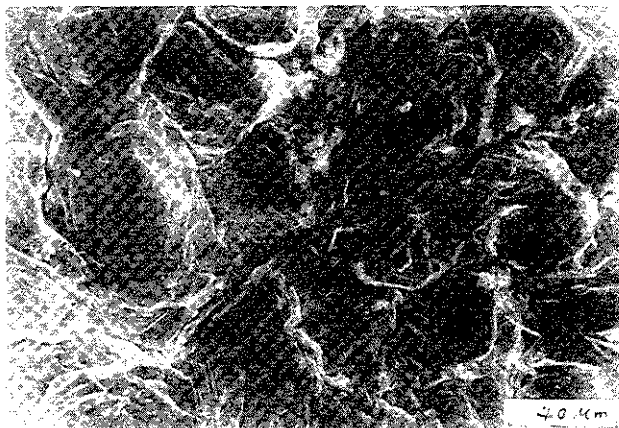
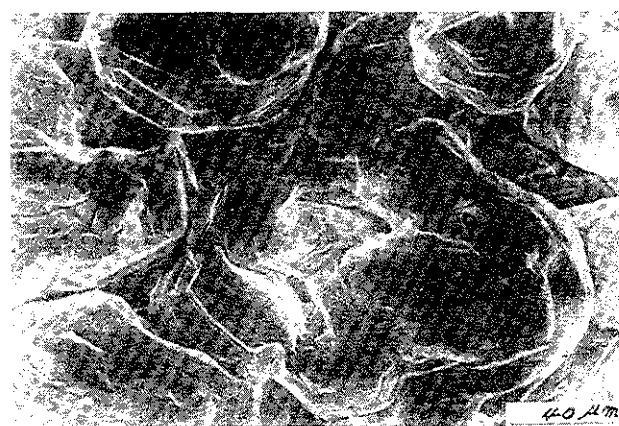
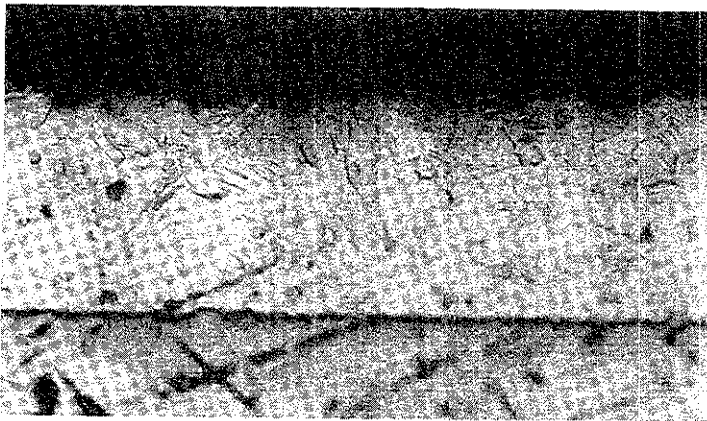
(d) 60 °C, 10A/dm²(e) 60 °C, 15A/dm²(f) 60 °C, 20A/dm²

Fig.8 SEM micrographs of Zn electrodeposits with (00·1) (10·3) preferred orientation.



(a) 20 °C, 20A/dm²



(b) 40 °C, 15A/dm²



(c) 40 °C, 20A/dm²

Fig.9 Microstructure of Zn electrodeposits with (00•1)(10•3); preferred orientation X 400

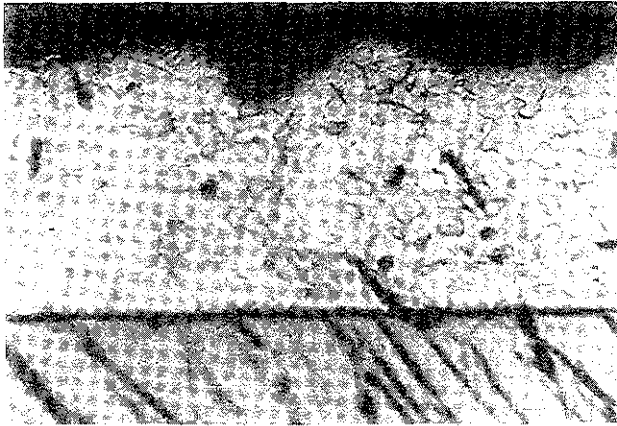
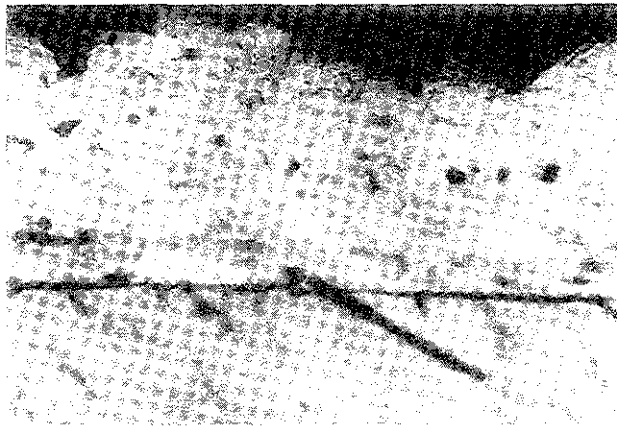
(d) 60 °C, 10A/dm²(e) 60 °C, 15A/dm²(f) 60 °C, 20A/dm²

Fig.9 Microstructure of Zn electrodeposits with (00·1)(10·3) preferred orientation X 400

Read¹⁸⁾ 등에 의하면 acid sulphate 전해액의 전착층의 단면조직은 columnar structure를 나타내었으며 H. Ferenc¹⁹⁾는 cyanide bath의 전착층에서 조성의 변화에 따라서 columnar 또는 fibrous structure를 형성함을 보고한 바 있다.

결 론

1. 아연석출시 음극과전압은 산성염화아연욕에서 온도의 감소 및 전류밀도의 증가에 따라서 증가하였다.

저전류밀도 ($2A/dm^2$)에서는 전해용액의 온도가 20°C에서 60°C로 증가함에 따르는 과전압의 변화는 미소하였으나 고전류밀도에서는 음극과전압이 현저히 감소하였다.

음극전류효율은 20°C ~ 40°C의 온도에서는 평균 95%로서 양호하였으며 60°C에서는 85~90%로 저하되었다.

2. 아연전착층의 우선배향은 대체로 음극과전압의 변화에 따라서 변화하였으며 Lee의 이론으로 설명되었다. 전착층의 우선배향은 음극과전압이 낮은 경우 (10·3) - (10·2) 우선배향이 형성되었으며 중간과전압에서는 (10·3) (10·2) - (10·1) 또는 (10·3) (10·2) - (10·1) (00·1) 우선배향이 형성되었다. 높은 과전압에서는 (00·1) (10·3) 우선배향이 형성되었다. 온도가 증가하여 40°C 및 60°C에서는 보다 낮은 과전압에서도 (00·1) (10·3) 우선배향이 형성되었다.

3. 전착층의 표면조직은 대체로 pyramid 형태의 조직을 나타내었다. 낮은 과전압에서는 불규칙한 pyramid 형태의 표면조직을 나타내었고 과전압이 증가한 조건에서는 truncated pyramid 형태의 성장을 하였다. 전착층의 단면조직은 대체로 granular structure를 나타내었다.

1. D.J. Mackinnon, J.M. Brannen and V.I. Lakshmanan: J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 603.
2. B.K. Thomas, D.J. Fray: J. of Applied Electrochemistry 11(1981) 677-683.
3. T. Vagramyan, J.S. Lileach, J.R. Moon: J. of Materials Science 14(1979) 1170-1174.
4. R. Fratesl, G. Roventi: J. of Applied Electrochemistry 10(1980) 765-774.
5. A.K.N. Reddy: J. Electroanal. 6(1963) 141, 153, 159.
6. N.A. Pangarov: Electrochimica Acta 9 (1964) 721-726.
7. D.N. Lee and Y.W. Chang: J. Korean Inst. Metals 12(1974) 243.
8. C.S. Barrett and T.B. Massalski: "Structure of Metal" McGraw Hill Book Co. New York (1966) 204.
9. E. Raub and H. Muller: "Fundamentals of Metal Deposition" Elsevier Pub. Co. N.Y. (1969) 41, 115, 122.
10. H.H. Geduld: "Plating and Electropolishing" Metal Handbook 252.
11. D.J. Pickett: "Electrochemical Reactor Design" 2nd Edition Elsevier Scientific Publishing Co. (1979).
12. G.C. Ye, D.N. Lee: Proceedings of a Symposium Sponsored by the TMS-AIME Physical Chemistry Committee 2, 23-25 (1981) p. 493-505.
13. R. Sato: J. of the Electrochemical Society. 3 (1959) 208.
14. H. Fischer: Electrodepos. Surface Treat. I(1972/73) 320-326.
15. A. Damjanovic: Plating, 52, (1965) 1017.
16. M. Saleem, p.A. Brook and J.W. Cuthbertson: Electrochem. Acta. 12, (1967) 553.
17. V. Velinov, S. Vitkova and N. Pangarov: Surf. Finishing, 6, (1977) 19.
18. H.J. Read, W.H. Smith and W.B. Joseph: Proceedings Am. Electroplates SOC. 51 (1964) 61-65.
19. H. Ferenc: Galvanotechnik, 60(6), (1969), 433-437.