

금속표면처리  
Journal of the metal finishing society of Korea  
Vol. 17, No. 4, Dec. 1984

〈연구논문〉

## 시안화 황동도금욕을 사용한 黃銅電着層의 현미경조직

\*芮 吉村 · \*\*金 鍾寬

### Microstructure of brass electrodeposits in cyanide solution

\*Gil-Chon Ye · \*\*Jong-Kwan Kim

#### ABSTRACT

Brass was electrodeposited over the range of the current densities from 2 to 8A/dm<sup>2</sup> in cyanide bath at 20 and 40°C. The cathod overpotential increased and the cathode efficiency was decreased respectively with decreasing temperature, increasing current density and addition of organic substance. The preferred orientation of the deposits were associated with the cathode overpotential and the nucleation energy of lattice planes.

The (111) preferred orientation developed at the low current density and low cathode overpotential (440-520mV). On the other hand, the (111)+(100) preferred orientation developed at higher cathode overpotential (528-680mV). The (111)+(100) preferred orientation developed over the whole range of overpotential in the cyanide solution with organic additive. The copper content of deposit decreased with increasing current density and decreasing temperature.

The morphology of the deposits with no additive was the polygonal body type of structure and the structure of the cross section was columnar structure. The morphology of the deposits with additive, on the other hand, was fine crystallite type of structure. And the structure of the cross section of them was the finer granular structure.

#### I. 서 론

시안화 황동도금에 있어서 전해조건에 따른 황동 전착층의 조직<sup>(1,2,3)</sup> 및 조성의 변화<sup>(4,5,6)</sup>에 대하여

\* 영남대학교 금속과 부교수

\*\* 영남대학교 금속과 대학원생(졸업)

많은 연구가 이루어져 왔다. Buchan<sup>2)</sup> 등은 고무(rubber)와의 밀착력이 우수한 황동전착층의 표면형상은 closepacked, rounded 또는 polygonal 형태이며 밀착력이 낮은 표면은 평활한 표면조직을 나타낸 것을 조사한 바 있다. Menzies<sup>3)</sup> 에 의하면 황동전착층의 단면조직은 고전류밀도의 조건에서는 층상(laminar)조직인데 비하여 저전류밀도에서는 주상조직(Columnar structure)을 나타냄을 조사하였다. Voyda<sup>7)</sup> 등은 Cyanide brass 전해액에 NaSCN을 첨가하여 전해속도를 향상하였고 Coats<sup>6)</sup> 는 황동전해액에 미량의 궤놀을 첨가하여 우수한 광택효과를 얻은 바 있다. Menzies<sup>9)</sup> 등은 청동(Bronze) 전착층의 경우 음극과전압이 증가함에 따라서 전착층 표면조직은 둥근결정립, 섬유상조직 및 불규칙한 결정조직으로 변화됨을 조사하였고 전착층의 우선배향은 (111) → (111) + (211) → (110)으로 변화됨을 발표하였다.

Nystrom<sup>9)</sup> 은 시안화 황동전해액의 경우 조직이  $\alpha$ 상 및  $\beta$ 상의 경우 각각 (111) 및 (110) 우선배향이 형성됨을 조사하였다. 지금까지 우선배향의 형성에 대한 몇가지 이론<sup>10-12)</sup> 이 제기되었으나 많은 실험 결과에 대하여 일관성있는 해석이 이루어지지 못한 단계이다. 따라서 본 연구에서는 넓은 전류밀도의 범위에서 전해가 가능한 시안화 황동전해액을 사용하여<sup>13)</sup> 전해조건의 변화에 따른 전착층의 우선배향의 형성과 조직특성을 조사하고 음극과전압 및 전류효율과의 연관성을 검토함을 목적으로 하였다.

## II. 실험방법

전해장치는 Fig. 1과 같으며 14×15×15cm 크기의 아크릴 케이스를 전해조로 사용하였다. 전해액의 조성은 Table 1과 같다.

전해액은 1급시약과 2중증류수로 준비하였고 활성탄처리(3g/l)를 하여 유기물을 제거하였다. 음극은 저탄소강 박판(3×4×0.2cm)을 양극은 70/30 황동판(고순도)을 사용하여 극간거리를 7cm로 고정하였다.

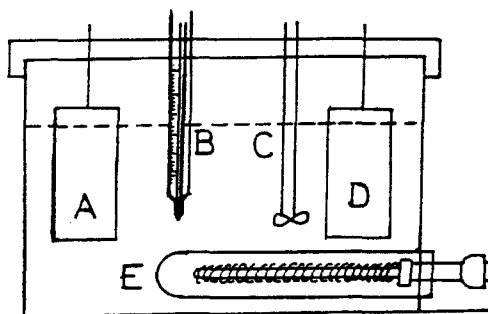
전류밀도는 2, 4, 6, 8A/dm<sup>2</sup>으로 변화시키고 온도는 20℃ 및 40℃로 변화하여 전해하였다. 유기물 첨가제(Para-Anisaldehyde)는 0.6g/l 첨가하였다.

음극전류효율은 일정시간 전해한 후 전착층의 무

게를 측정하여 환산하였다<sup>5)</sup>. 음극과전압은 Digital Multimeter 및 Strip chart Recorder를 사용하여 전해시 음극의 동전위 및 평형전위를 측정하여 그 차이값으로 과전압을 구하였다. 대극은 카로멜전극을 사용하였다.

전착층의 우선배향은 시편의 중앙부위에서 1.0×1.5cm의 크기로 절단하여 X-선 회절장치(diffractionmeter, Moka<sub>1</sub>)를 사용하여 측정하였다. 전착층의 우선배향은 결정격자면(hkl)의 회절강도(Integrated Intensity)를 측정한 후 집합조직계수(Texture coefficient)로 환산하여 우선배향 정도를 결정하였다.

전착층 단면조직은 시편을 성형연마한 후 Ferric chloride 용액으로 에칭하여 ×400배율로 조사하였다. 전착층의 표면조직(morphology)은 주사전자현미경(JEOL, T-300)을 사용하여 ×2,000 배의 배율로 사진 촬영하였다. 전해조건에 따른 전착층의 조성의 변화는 원자흡광법(Atomic Absorption)으로 분석하였다.



- A : Anode
- B : Thermo-Regulator
- C : Stirrer
- D : Cathode
- E : Heater

Fig. 1 Experimental Apparatus for Alloy Deposition.

Table. 1 The Chemical Composition of Electrolyte for Brass Deposition.

| Chemicals   | Grade | Concentration (g/l) |
|---|-------|---------------------|
| Copper Cyanide:CuCN   | GR    | 29                  |
| Zinc Cyanide:ZnCN <sub>2</sub>  | GR    | 28                  |
| Sodium Cyanide:NaCN   | EP    | 58                  |
| Sodium Hydroxide:NaOH   | EP    | 30                  |
| Sodium Sulfide:Na <sub>2</sub> S  | EP    | 0.2                 |
| Para-Anisaldehyde<br>CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO | EP    | 0.6                 |

### III. 실험결과 및 고찰

#### III-1 음극전류효율 및 음극과전압

Fig. 2는 전해조건에 따른 전류효율의 변화결과를 나타내고 있다. 첨가제를 첨가하지 않은 전해액에서는 20°C의 온도의 경우 전류밀도가 2-8A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라 효율은 74%에서 62%로 감소하였고 40°C의 경우는 81%에서 70%로 저하되었다.

또한 온도가 40°C로 증가함에 따라서 전류효율은 다소 증가한 결과를 나타내었다. 일정온도에서 전류밀도가 증가함에 따라서 수소 및 금속의 전해과전압은 증가되지만 수소과전압의 증가율이 금속의 경우보다 낮으므로 수소발생량이 상대적으로 증가됨으로써 전류효율은 감소된 것으로 해석된다.<sup>5)</sup> 전류효율이 전류밀도의 감소 및 온도의 증가에 따라

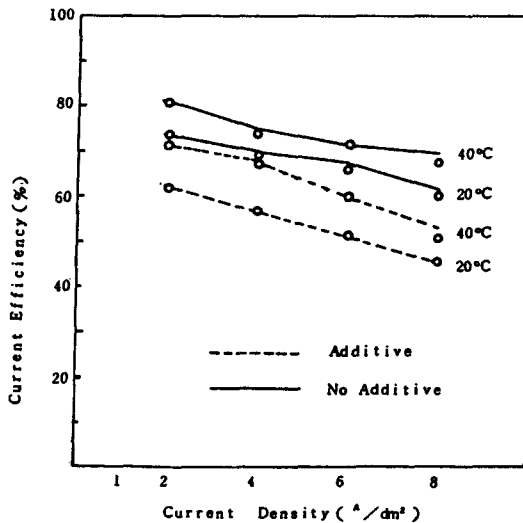


Fig. 2 The Variation of Cathode Current Efficiency with Current Density at 20 and 40 °C

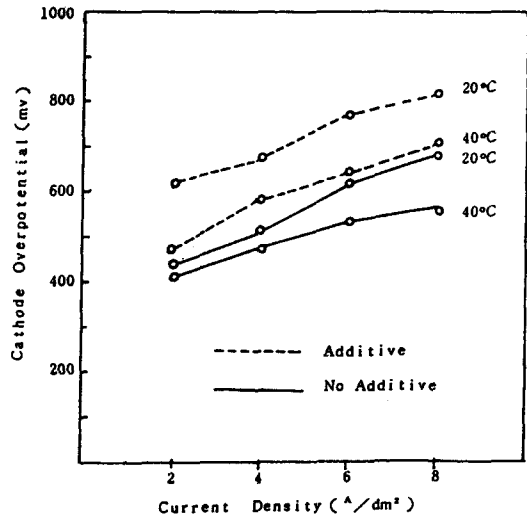


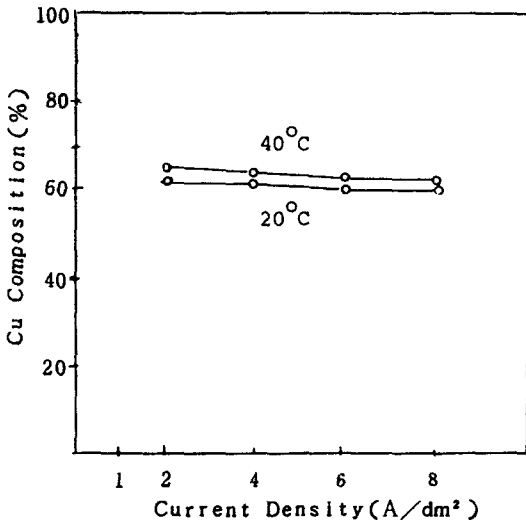
Fig. 3 The Variation of Cathode Overpotential with Current Density for Deposition in Brass-Cyanide Electrolyte at 20 and 40 °C.

서 증가됨을 Raub 등<sup>5, 15, 16</sup> 이 발표한 바 있다. 또한 첨가제를 첨가한 전해조건의 경우는 첨가하지 않은 조건에 비교하여 10-15% 정도 효율이 저하되었다. 이것은 첨가물질의 동시흡착에 의하여 전착층의 성장이 억제된 데 기인하는 것으로 생각된다<sup>5, 6</sup>. Fig. 3은 전해조건에 따른 음극과 전압의 측정결과이다. 첨가제를 첨가하지 않은 전해조건에서 전류밀도의 증가 또는 온도의 감소에 따라서 과전압은 현저하게 증가하였다. 이 결과는 Raub<sup>5</sup> 등이 해석한 농도분극 및 활성화분극의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 첨가제를 첨가한 경우는 첨가하지 않은 조건에 비하여 역시 현저한 과전압의 증가를 나타내었다. 이것은 첨가제가 음극표면에 동시 흡착됨으로써 분극이 증대된 것으로 생각된다<sup>5</sup>. 이상의 결과는 여러가지 연구문헌<sup>4, 5</sup>의 결과와 일치하였다.

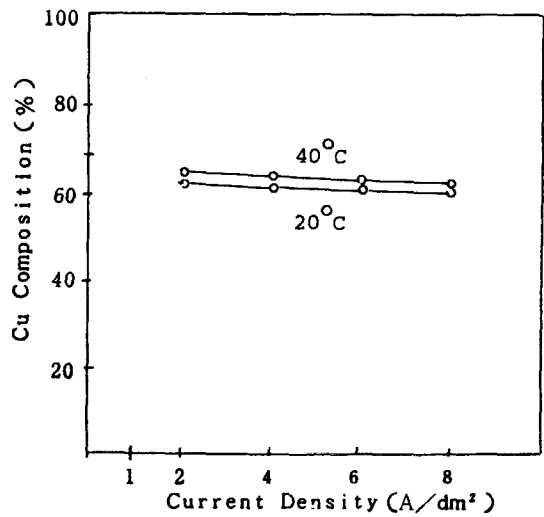
III - 2 전해조건에 따른 집착층의 성분변화

전해조건의 변화에 따른 전착층의 조성의 변화는 Fig. 4의 결과와 같다.

전류밀도가 증가함에 따라서 아연의 함량은 증가하고 Cu성분의 함량은 감소하였다. Menzies<sup>11</sup>의 해석에 의하면 합금도금의 경우 전착속도는 금속이온이 음극 확산층을 통과하는 속도에 의하여 결정되는 상한값을 가지고 있다. 일정 전류밀도에서 보다 귀한 금속(Cu)이온의 확산속도는 비싼 금속이온(Zn)의 경우보다 그의 상한값에 더욱 접근되고 있다. 따라서 합금전해시 전류밀도의 증가는 주로 비싼 금속이온(Zn)의 전해속도의 증가에 의해 유지되게 된다. 따라서 전류밀도의 증가에 따라서 Zn 성분이 증가된 것으로 해석된다. 또한 전해시에 온도가 증가함에 따라서 Cu성분이 증가한 결과는 온도의 증가에 따른 Cu전해분극의 감소 또는 이온의 확산속도 및 전해액 대류의 증가에 기인한 음극 확산층내의 금속이온의 농도가 증가된 때문으로 생각된다<sup>4</sup>. Raub<sup>5</sup> 등도 황동전해에서 전류밀도의 증가에 따라서 Cu함량이 감소함을 발표한 바 있다. 본 실험의 결과 첨가제가 조성에 미치는 영향은 거의 없었다.



(a) with Additive



(b) without Additive

Fig. 4 The Variation of Cu Composition of Electro - Deposits with Current Density.

Table. 2 Texture Coefficients of Reflection Planes of Brass Electrodeposits.

(a) without Additive

| T (°C) | C. D<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | T. C. of Reflection planes |       |       |       |       |
|--------|------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|        |                              | (111)                      | (100) | (110) | (311) | (210) |
| 20     | 2                            | 3.804                      | 0.758 | 0.245 | 0.136 | 0.027 |
|        | 4                            | 2.556                      | 1.448 | 0.369 | 0.539 | 0.058 |
|        | 6                            | 2.8                        | 1.392 | 0.372 | 0.403 | 0.032 |
|        | 8                            | 3.19                       | 1.055 | 0.389 | 0.33  | 0.027 |
| 40     | 2                            | 4.576                      | 0.084 | 0.254 | 0     | 0.084 |
|        | 4                            | 3.876                      | 0.167 | 0.05  | 0.837 | 0.072 |
|        | 6                            | 3.571                      | 0.5   | 0.16  | 0.6   | 0.188 |
|        | 8                            | 3.1                        | 1.067 | 0.42  | 0.466 | 0.03  |

(b) with Additive

| T (°C) | C. D.<br>(A/dm <sup>2</sup> ) | T. C. of Reflection planes |       |       |       |       |
|--------|-------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
|        |                               | (111)                      | (100) | (110) | (311) | (210) |
| 20     | 2                             | 2.692                      | 1.154 | 0.495 | 0.632 | 0.028 |
|        | 4                             | 2.0                        | 0.944 | 0.77  | 0.531 | 0.133 |
|        | 6                             | 2.786                      | 0.998 | 0.529 | 0.5   | 0.125 |
|        | 8                             | 2.67                       | 1.234 | 0.5   | 0.488 | 0.1   |
| 40     | 2                             | 2.0                        | 1.27  | 0.944 | 0.812 | 0.08  |
|        | 4                             | 2.485                      | 1.024 | 0.828 | 0.587 | 0.075 |
|        | 6                             | 2.61                       | 0.949 | 0.633 | 0.712 | 0.095 |
|        | 8                             | 2.353                      | 1.097 | 0.784 | 0.706 | 0.058 |

### III - 3 전착층의 우선배향

전착층의 우선배향은 Table. 2와 같이 전해조건에 따라서 변화되었다. 첨가제가 없는 전해조건에서는 온도가 20°C인 경우 2A/dm<sup>2</sup>의 저 전류밀도에서는 (111)우선배향이 T.C값 3.8로써 현저히 형성되었고 전류밀도가 4A/dm<sup>2</sup> 이상으로 증가함에 따라서 (111)격자면의 T.C값이 감소하여 (111) 배향을 주로한 (111)+(100)혼합배향이 형성되었다. 40°C의 경우는 2A/dm<sup>2</sup>의 저전류밀도에서 (111) 격자면의 T.C값이 4.6정도로 더욱 현저히 형성되었으며 8A/dm<sup>2</sup>로 증가함에 따라서 (111)격자면의 T.C값이 3.1로 감소하여 (100)격자면의 배향이 혼성되었다. 첨가제가 첨가된 전해조건에서는 전 전류밀

도의 범위에서 (111)격자면의 T.C값이 2.5 정도로 그 형성이 다소 억제된 반면에 (100)격자면의 배향이 혼성되었다. 이상의 결과를 종합하면 Table. 3과 같이 음극 과전압이 440-520mV범위의 낮은 과전압의 전해조건에서는 (111)우선배향이 현저히 형성되고 40°C의 전해조건에서는 과전압이 20°C에 비하여 보다 낮아짐으로서 그 경향이 보다 뚜렷하였다. 반면에 과전압이 520-800mV범위로 증가함에 따라서 (111)격자면의 T.C값이 2.5정도로 감소하며 (100)격자면의 우선배향이 혼성되었다. Pangarov<sup>11)</sup>에 의하면 전착층의 우선배향은 과전압의 변화에 상응하여 2차원 핵형성 에너지가 최소인 격자면의 결정핵이 우선적으로 형성됨으로써 지속적인 성장에

Table. 3 Relation between Preferred Orientation and Cathode Overpotential.

| Electrolytes | T (°C) | Cathode Overpotential (mv) |               |
|--------------|--------|----------------------------|---------------|
|              |        | (111)                      | (111) + (100) |
| No Additive  | 20     | 442                        | 528 ~ 681     |
|              | 40     | 419 ~ 521                  | 556           |
| Additive     | 20     |                            | 629 ~ 809     |
|              | 40     |                            | 473 ~ 682     |

해 우선배향이 형성된다고 해석하였다. 따라서 과전압이 증가함에 따라서 우선배향은 (111) → (100) (110) → (113)으로 변화됨을 발표하였다. 본 실험의 결과는 pangarov의 이론에 의해서 설명될 수 있었다. 즉 음극과전압이 520mV이하의 낮은 조건에서는 (111)우선배향이 형성되었고 520mV-800mV 범위로 증가함에 따라서 (111)격자면의 결정핵형성이 다소 억제되고 과전압의 증가에 따라서 (100) 격자면의 핵형성에너지가 감소하여 (111)격자면의 핵형성에너지에 접근함으로써 (100)격자면의 결정핵이 병행하여 형성됨으로써 (111)+(100)의 혼합배향이 형성된 것으로 생각된다. 첨가제가 첨가된 전해조건의 경우 40°C의 저전류밀도(2A/dm<sup>2</sup>)의 조건에서 과전압이 480mV 정도로 낮은 조건에서도 (111)+(100)의 혼합배향이 형성된 것은 유기화합물의 동시 전착에 의해 (111)격자면의 핵형성이 다소 억제된 때문으로 판단된다. Lee등<sup>12)</sup>의 붕불화 동전착층의 연구결과 과전압이 낮은 경우 (110) 우선배향이 형성되고 높은 과전압의 조건에서는 (111) 우선배향이 형성됨을 발표하여 Pangarov<sup>11)</sup>의 해석과 반대되는 경향을 제시하였다. 따라서 Lee<sup>12)</sup>는 우선배향이 격자면의 표면에너지와 음극과전압의 상관관계로써 결정됨을 해석하였다.

따라서 본 실험의 결과는 고용체합금의 원소간의 상호작용이 pangarov의 2차원 핵형성이론에 부응하는 인자로 기여했을 가능성을 보여준 것으로 생각된다.

Menzies<sup>9)</sup>은 Bronze 전착층의 연구에서 낮은 과전압(300mV)에서 (111)우선배향이 형성되고 과전압이 증가함에 따라서 우선배향이 (100)+(211)에서 (110)우선배향으로 변화됨을 발표한 바 있다.

Nystrom<sup>3)</sup>은 Cyanide brass 전착층에서 α상에서 (111)우선배향이 β상의 경우 (110)우선배향이 형성됨을 발표한바 위의 결과들이 본 실험의 결과와 대체로 일치하였다.

### III - 4 단면조직 및 표면형태

첨가제를 첨가하지 않은 전해조건에서는 전착층의 표면조직은 Fig. 5와 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 대체로 다면체 결정조직(polygon과 body)을 나타내었다. 또한 컬러니가 형성되어 전류밀도가 증가함에 따라서 그 크기(Colony size)가 감소하였다.

동시에 polygonal body의 결정립크기도 전류밀도의 증가에 따라서 감소하는 경향을 나타내었으며 40°C의 높은 온도의 경우(Fig. 6)다면체의 결정형성이 뚜렷하였다.

Polygonal결정의 집합체인 컬러니의 경계는 crevice로 이루어져 있는데 Crevice는 미세한 결정의 성장과정에서 불순물 및 수소의 국부적인 편석에 의해 결정성장이 억제됨으로써 형성된 것으로 Weil<sup>17)</sup>은 해석하였다. 본 실험의 Fig. 2 및 Fig. 3에서 알 수 있는 바 전류밀도의 증가에 따라서 과전압의 증가 및 전류효율이 감소함으로써 결정핵 생성속도 및 수소흡착의 증가에 따라서 crevice의 형성이 촉진됨으로써 컬러니의 크기가 감소된 것으로 해석된다. 또한 전류밀도의 증가에 따라서 다면체결정의 크기는 음극과전압의 증가에 기인하여 핵생성속도의 증가와 성장속도의 감소에 따라 미세화된 것으로 판단된다. 40°C의 저전류밀도의 경우에도 과전압의 감소 및 전류효율의 증가에 기인하여 결정성장속도의 증대에 따라 다면체결정의 형성이 현저함을 알 수

있다. 이상의 표면조직에 상응한 전착층의 단면조직은 Fig. 7과 같이 주상정조직(Columnar structure)을 나타내었다. Buchan<sup>2)</sup>에 의하면 음극과전압의 증가에 따라서 표면조직은 Closepacked, Rounded 및 polygonal body 형태의 조직을 형성함을 발표하였다. 또한 Menzies<sup>3)</sup>는 Bronze 전착층에서 columnar 단면조직이 형성됨을 발표하였다. 첨가제를 사용한 전해조건에서는 Fig. 8 및 Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 미세한 결정립의 평활한 표면조직을 나타내었으며 과전압이 낮은 조건에서는 결정립

이 다소 조대화 되었다. 또한 단면조직은 Fig. 10과 같이 미세한 입상조직(granular structure)을 나타내었다. 첨가제의 사용에 따라서 결정이 미세화된 것은 음극과전압의 증가에 따른 결정핵 형성속도의 증가와 유기물질의 동시 흡착에 의해 결정성장이 억제된 때문으로 생각되며 단면조직도 주상조직에서 미세한 입상조직을 나타낸 결과도 동일하게 해석된다. Leach<sup>4)</sup>에 의하면 첨가제가 첨가된 시안화욕에서 과전압에 따라 결정질체 또는 평활한 평면조직을 나타냄을 발표하였다.

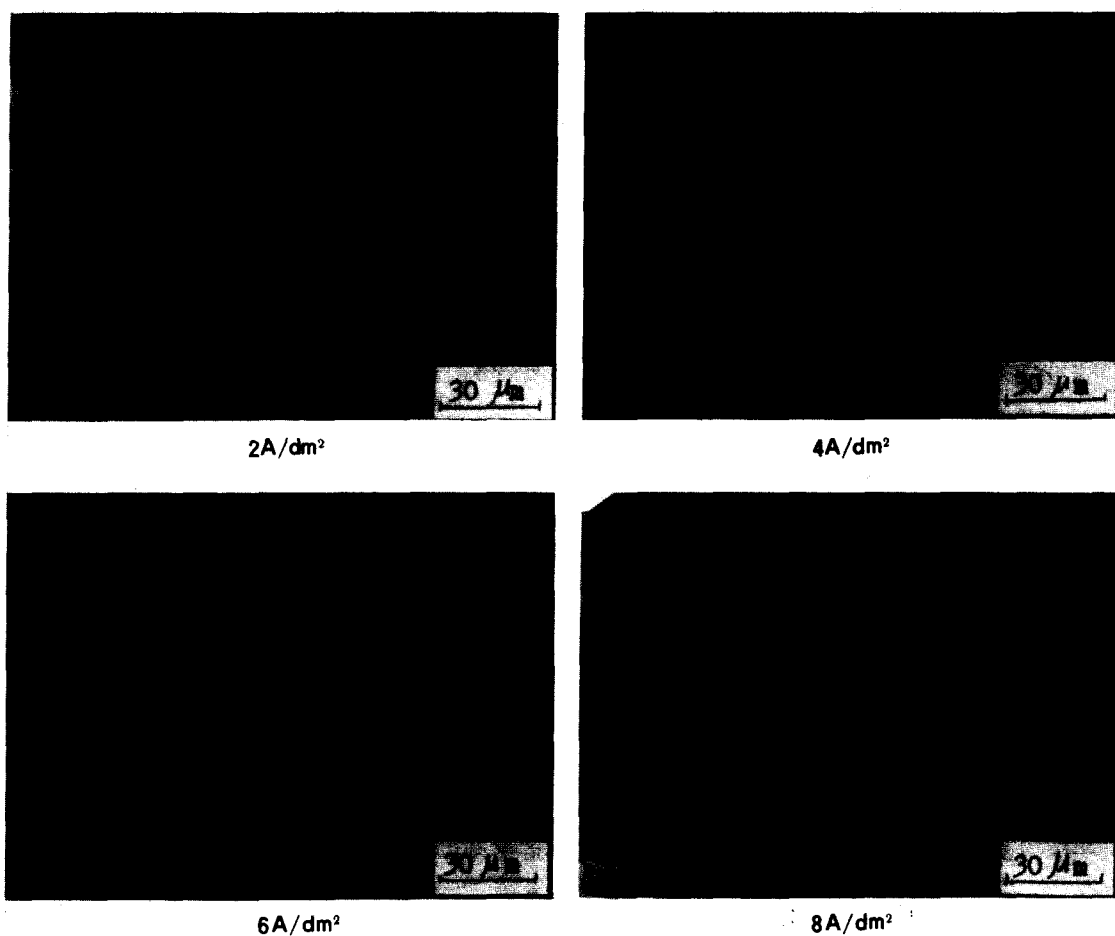


Fig. 5 Scanning Electron Micrographs of Brass Deposits from Cyanide Brass Electrolyte with No Additive at 20°C.

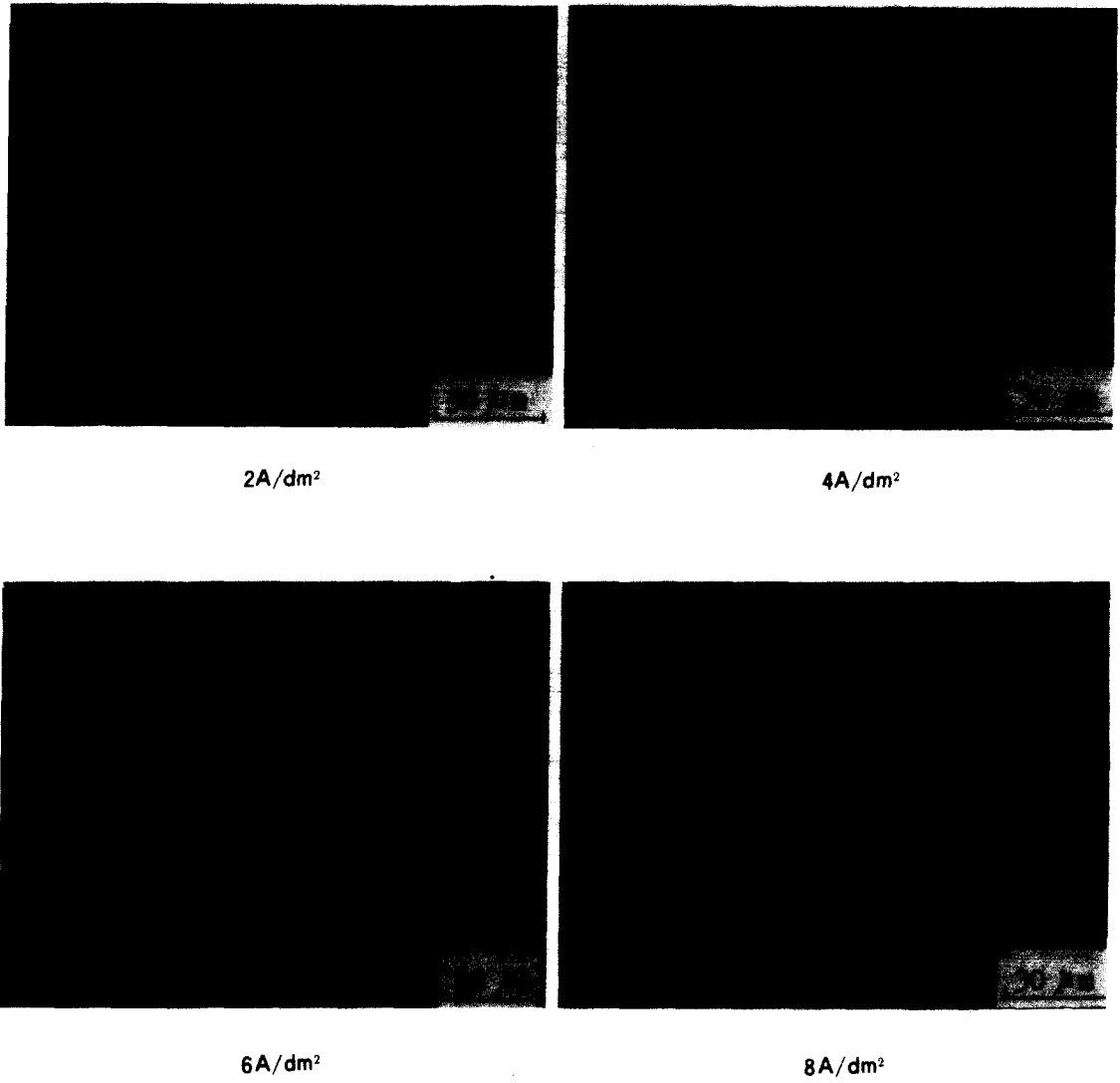


Fig. 6 Scanning Electron Micrographs of Brass Deposits from Cyanide Brass Electrolyte with No Additive at 40 °C.



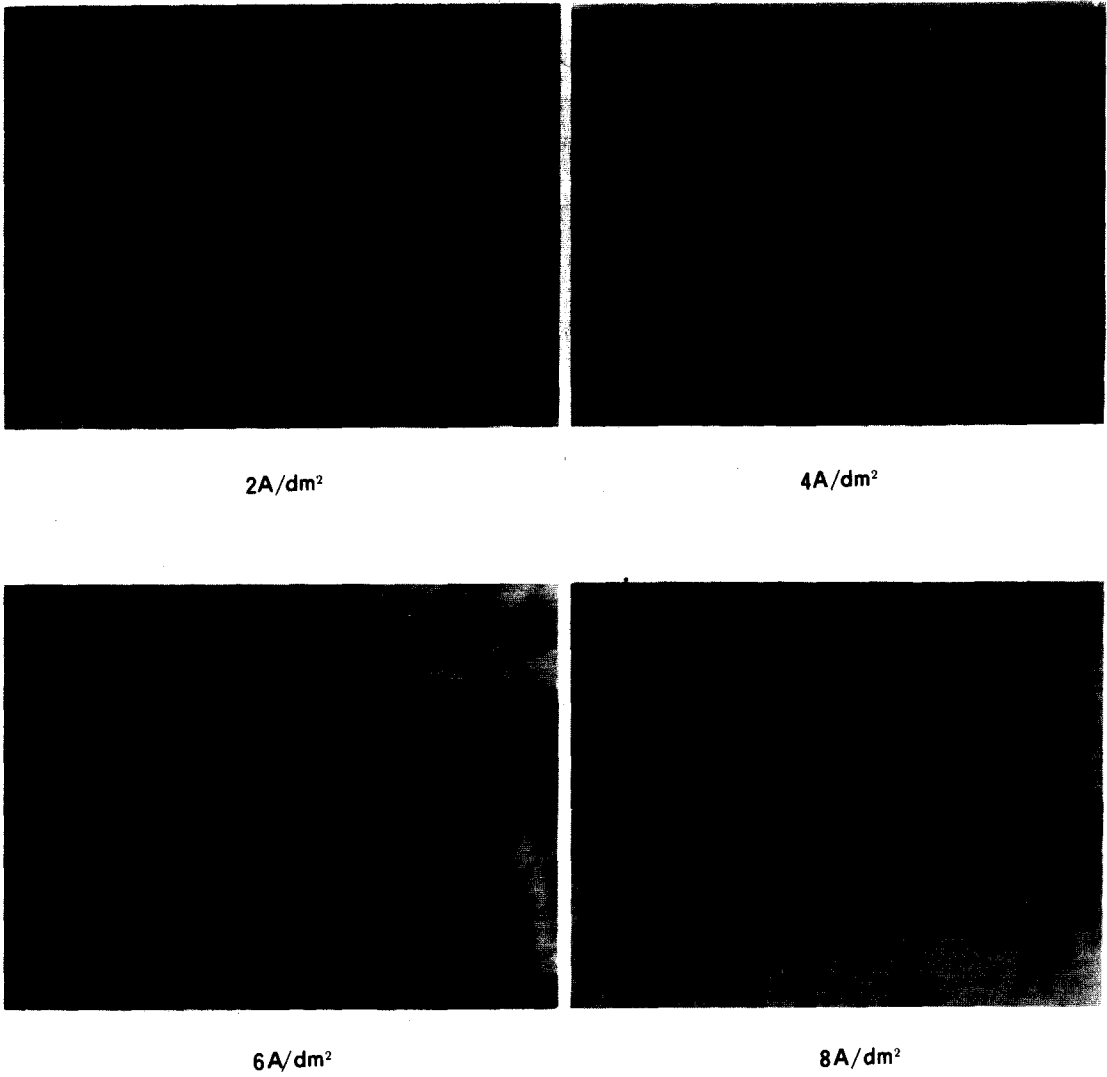


Fig. 7 Optical Micrographs of the cross section of Brass Deposits from Cyanide Brass Electrolyte with no Additive at  $40^\circ C$ . (x400)

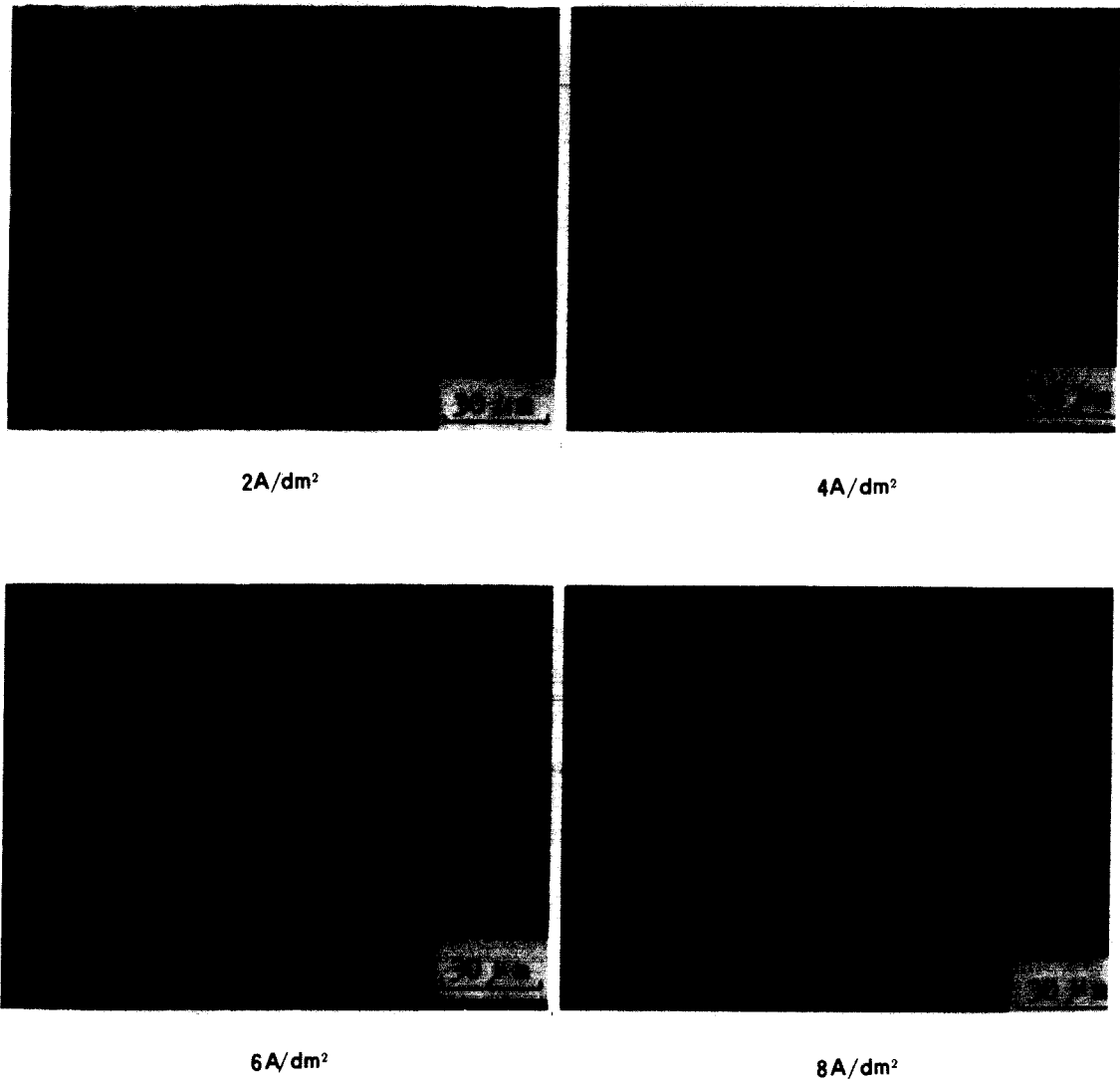


Fig. 8 Scanning Electron Micrographs of Brass Deposits from Cyanide Brass Electrolyte with Additive at 20°C.

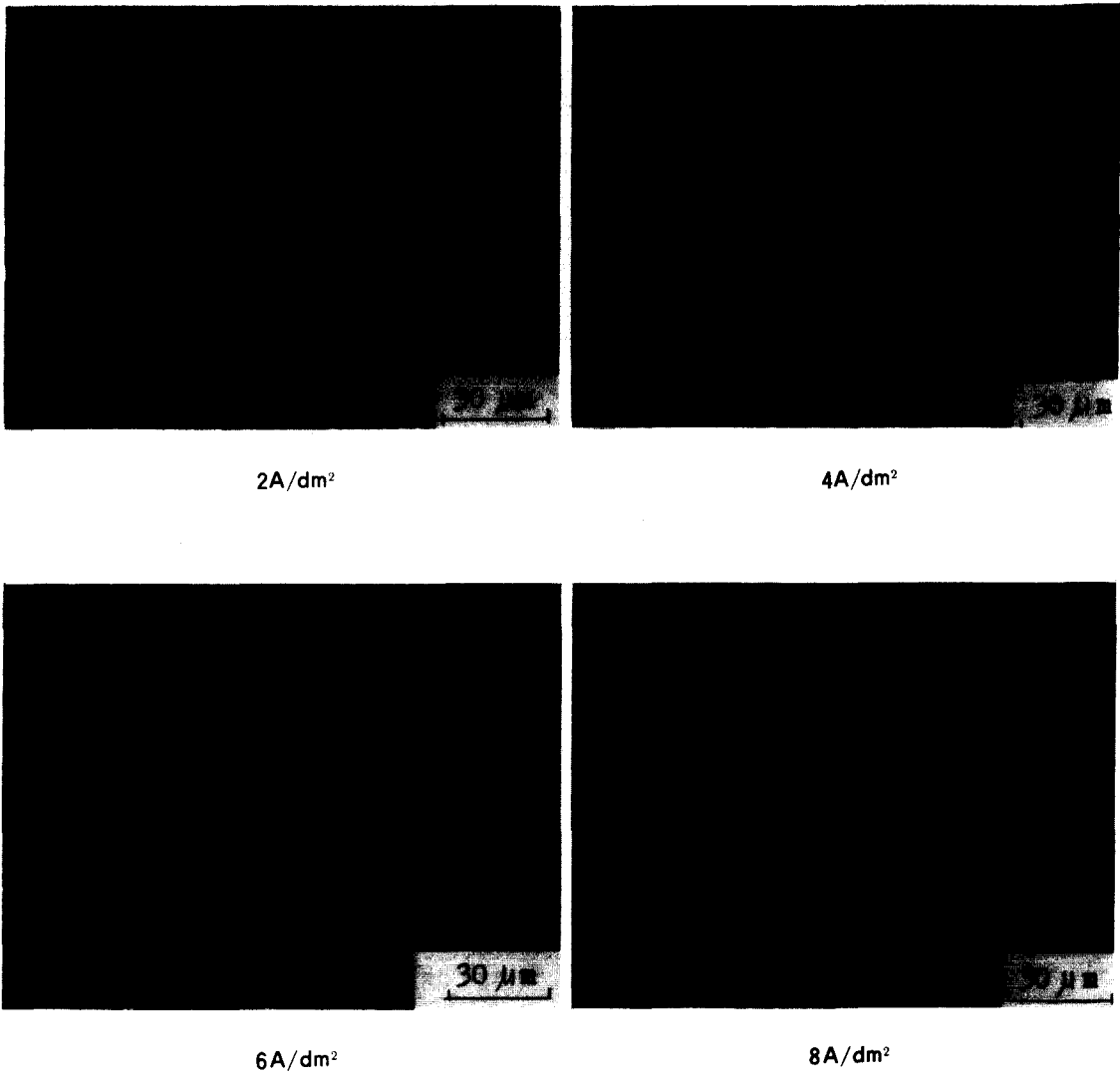


Fig. 9 Scanning Electron Micrographs of Brass Deposits from Cyanide Brass Electrolyte with Additive at 40 °C.

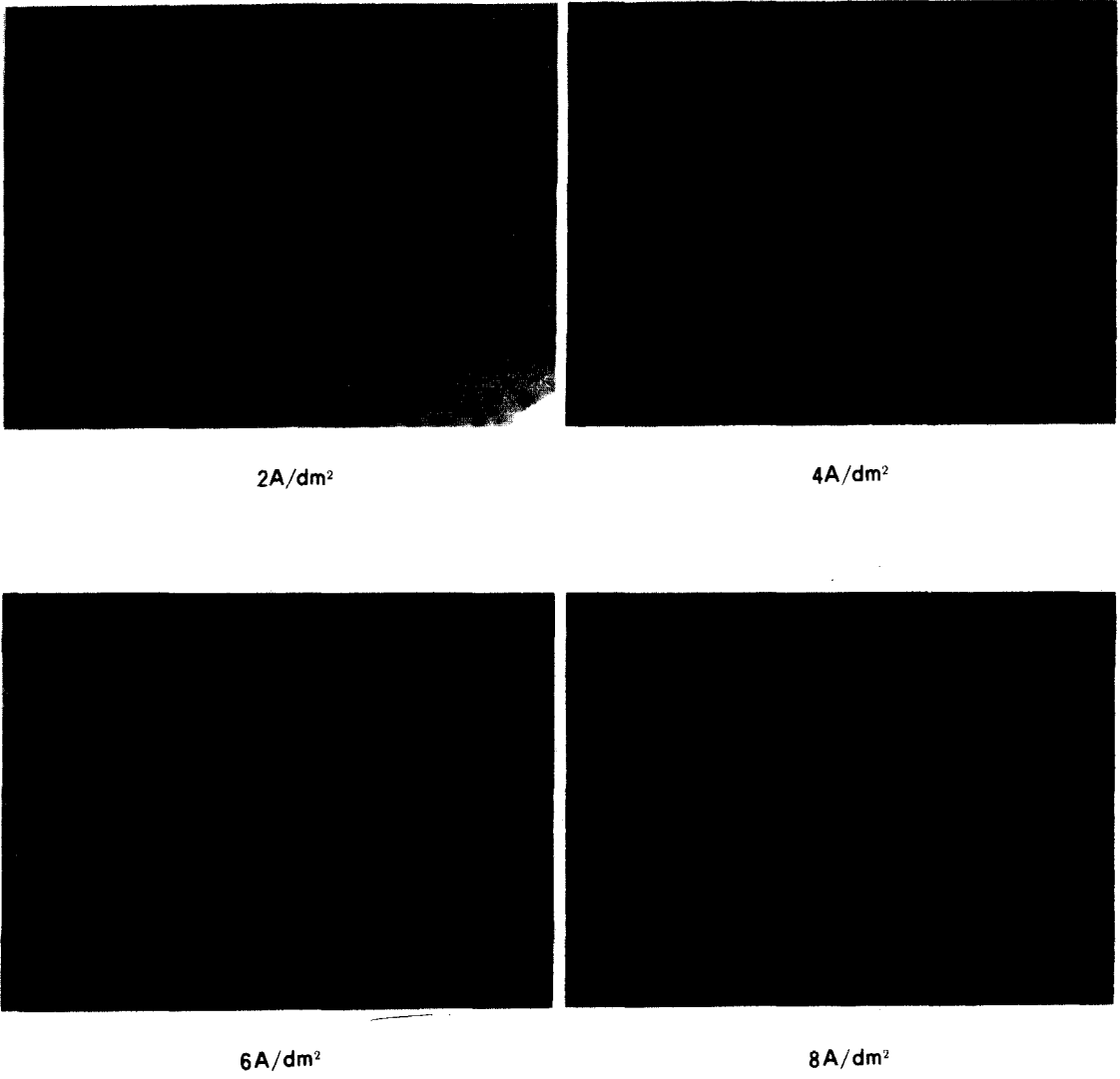


Fig. 10 Optical Micrographs of the cross section of Deposits from Cyanide Brass Electrolyte with Additive at 40°C. (x400)

#### IV. 결 론

시안화 황동전해액을 사용한 황동합금 전착층의 조직은 전해조건에 따라 다음과 같이 변화하였다.

1. 음극과전압은 전류밀도가 증가하거나 온도가 낮아짐에 따라서 증가하였고 유기첨가제도 전해시 과전압을 현저히 증가시켰다. 또한 음극전류효율은 전류밀도가 증가하거나 온도가 감소함에 따라서 감소하였다. 첨가제를 첨가한 전해조건의 경우는 첨가하지 않은 경우에 비교하여 전류효율이 현저히 저하되었다.

2. 전착층의 성분은 전류밀도가 증가하거나 온도가 감소함에 따라서 Zn성분이 증가하였다. 첨가제의 조성에 미치는 영향은 무시할 정도였다.

3. 전착층의 우선배향은 음극과전압에 따라서 변화되었다. 첨가제를 첨가하지 않은 전해액에서는 520mV이하의 낮은 음극과전압에서 (111)우선배향이 현저하게 형성되었고 과전압이 528-681mV 범위로 증가한 조건에서는 (111) 집합조직계수가 다소 감소하여 (111)우선배향을 주로 하여 (100) 배향이 혼성되었다. 첨가제를 첨가한 전해액의 경우는 전 전해조건에서 (111)우선배향을 주로 하여 (100) 배향이 혼합형성 되었다.

4. 첨가제를 첨가하지 않은 전착층의 경우 표면형상은 다면체결정 형태를 나타내었고 전류밀도가 증가함에 따라서 다면체 결정입도 (polygonal body size)와 컬러니 (colony)의 크기가 감소하였다. 이 경우 전착층의 단면조직은 주상조직 (columnar structure)을 나타내었다. 반면에 첨가제를 첨가한 전해조건에서는 미세한 둥근 결정립 (Rounded crystalite)을 나타내었으며 이때 단면조직은 미세한 입상조직 (granular structure)이었다.

#### REFERENCES

1. I.A. Menzies; Co-Deposition of Zn and Cu from Organic Solutions and Electron-Probe Micro-analysis of Alloy deposits. *Electrochemica Acta*. 13. 429, (1968).
2. S. Buchan; Ammonia in Brass plating Solution *Trans. Inst. Rubber Ind.* 22. 221-226 (1946).
3. W.A. Nystron, "The Structure of Electrodeposited 70-30 Brass", Ph.D. thesis in Pennsylvania State Univ. (1965) 3.
4. Abner Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, Volume I. Academic press, New York & London. 411-497, (1963).
5. E. Raub and Muller; *Fundamentals of Metal deposition*. Elsevier Pub. Co. N.Y. 80,82,87,88,90-92, (1967).
6. S.G. CLarke, W.N. Radshaw, *Studies of Barss plating*, *J. Electrodepositors' Tech. Soc.* 19. 63-89, (1944).
7. T.Z VOYDA; *High-Speed Brass plating*. *Metal finishing*, 52, No. 12, 56-60, (1954).
8. H.P. Coats; *Brass plating*, *Trans. Electrochemical Soc.* 80. 445-456, (1941).
9. I.A. Mensies; *The structure, Texture and Growth of Bronze electrodeposition*, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, Vol. 47, 156 (1969).
10. A.K.N. Reddy; *Electroanal. Acta*. 7. (1962), 139.
11. N.A. Pangarov; *On the crystal Orientation of electro-deposited Metals*, *Electrochemica, Acta*. 9. 721-726, (1964).
12. D.N. Lee and Y.W. Chang; *Changes in preferred orientations and structure of copper deposit depending upon electrolysis condition*, Vol. 12. 243-247, (1974).
13. F. Passal, R.J. Lash; U.S. Patent 4, 104,138, Assigned to M and T Chemicals Inc. 8. (1978).
14. G.C. Ye and D.N. Lee; *Plating and Surface Fin.* 68(4), 60(1981).
15. T. Banerjee & A.J. Allmand, *Experiments on the electrodeposition of brass from cyanide solution*, *Trans, Faraday Soc.* 44, 819-833, (1948).
16. S. Field, *Condition which determine the electro-deposited alloy*, *Trans, Faraday, Soc.*, 5, 172-194, (1909)

- 
18. J.L.LI. Leach, T. Vagramyan, J.R. Moom; J. Materials Science, *14*. 1170, (1979).      17. R. Weil and H.C. Cook; J. electrochem, Soc 109 (1962).