

## 주석-아연 합금도금층의 조성 및 조직에 미치는 파형전류전해의 영향

예길촌·박성진·김대영

영남대학교 재료금속공학부

## The effect of pulse current electrolysis on the composition and the microstructure of Tin-Zinc electrodeposits

G. C. Ye, S. J. Park, D. Y. Kim

School of materials science and metallurgical Eng. Yeungnam University,  
Gyungbuk, KOREA

### Abstract

Composition and microstructure of the tin-zinc alloys electroplated in gluconate bath were studied according to pulse current parameters. The cathode current efficiency increased with both the mean current density and the off-time decrease. Zinc content of the alloy deposits increased with increasing mean current density, while it decreased noticeably with increasing the off-time from 10-30ms to 100-150ms. The preferred orientation of the alloy deposits changed with the increase of peak current density in the sequence of (220) → (220) + (420) or (220) + (420) + (321) mixed structure. The equiaxed grain size of the alloy increased with the increase of off-time and the decrease of mean current density.

### 1. 서 론

Sn-Zn 합금도금은 20-30wt%Zn 조성의 경우 내식성, 내마모성 및 가공성이 우수하여 선박 및 해양기기, 자동차부품 및 전기전자부품의 코팅에 널리 응용되고 있다. 본 합금도금은 시안염, 붕불화염 및 황산염을 중심으로 연구개발이 이루어져 왔으나<sup>1-3)</sup> 최근에는 공해문제의 개선을 위하여 Zincate-Stannate<sup>4)</sup> 및 유기 카르본산염의 중성염<sup>5)</sup>이 개발되어 상용화된 바 있다. 한편 Dohi<sup>6)</sup> 등은 약산성 유기 산염으로서 글루콘산염을 사용하여 욕조성 및 첨가제가 Sn-Zn 합금도금층의 조성 및 표면상태에 미

치는 영향을 조사 연구하였다. 또한 Ye<sup>7)</sup>은 글루콘산염을 사용하여 Sn-Zn 합금도금층의 조성 및 미세조직에 미치는 계면활성제의 첨가 및 D.C. 전해조건의 영향을 연구한 바 있다. 그러나 파형전류전해법이 Sn-Zn 합금도금층의 조성 및 조직특성에 미치는 영향에 대해서는 현재까지 연구가 거의 이루어지지 못한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 글루콘산염을 사용한 Sn-Zn 합금도금층의 특성에 미치는 파형전류전해의 영향을 조사하고 D.C. 전해에 의한 합금도금층에 대한 연구결과<sup>7)</sup>와 비교 검토함을 목적으로 하였다.

## 2. 실험방법

Sn-Zn합금도금은 Table. 1과 같이 글루콘산염을 사용하여 욕중의 Zn함량 및 과형전류전해 인자를 변화시켜 전착하였다. 욕중의 Zn염의 함량비 (Zn/Sn+Zn 몰비)는 0.3 및 0.5로 변화시키고 이때 금속염의 전체함량을 0.25M/L로 고정하였다. 전해조는 700mL용량의 아크릴조를 사용하였으며 전해시온도는 20℃로 유지하고 200rpm의 속도로 전해액을 교반하여 도금층의 두께를 10 $\mu$ m으로 도금하였다. 과형전류 전해인자는 평균전류밀도 ( $i_m$ ) 및 비전해시간 ( $t_{off}$ )를 각각 0.5-4.0A/dm<sup>2</sup> 및 0-150ms범위에서 변화하였으며 이때 전해시간 ( $t_{on}$ )은 10ms로 고정하였다.

합금도금시 음극전류효율은 일정시간 도금한 합금층의 무게 및 조성을 각각 측정 분석하여 계산하였으며 음극과전압은 기록계와 디지털 전압계를 사용하여 측정하였고 이때 참조전극은 포화카로멜 전극을 사용하였다. 합금층의 조성은 I.C.P. 분석장치를 사용하여 각 성분을 무게 분율로 측정하였으며 3개 시편에 대한 평균값으로 결정하였다. 또한 합금도금층의 우선방위는 X-선 회절장치 (Reg aku, Rint 2000, Cu  $k\alpha$ )을 사용하여 각 결정격자면의 적분강도를 측정하고 집합조직계수 (T.C.)로 환산하여 결정하였다.<sup>9)</sup> 도금층의 표면조직은 S.E.M. (Hitachi S-4100)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 검토

## 3. 1. 음극전류효율 및 과전압

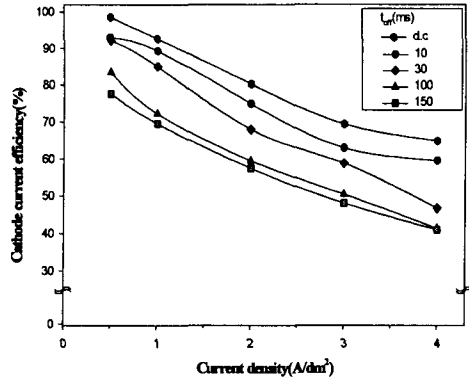
Sn-Zn 합금도금시 음극전류효율은 욕조성과 과형전류인자 ( $t_{off}$  및  $i_m$ )의 변화에 따라서 Fig. 1과 같이 변화되었다. 욕중의 Zn함량(몰비)이 0.3에서 0.5로 증가함에 따라서 전류효율은 10-150ms의 비전해시간 조건에서 전반적으로 2-4% 정도로 저하되었다. 이 결과는 욕중의 비한 금속성분인 Zn함량이 증가함에 따라서 음극과전압이 다소 증가한데 기인한 것으로 판단되며 D.C.전해의 경우와 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

한편 평균전류밀도 ( $i_m$ )가 0.5A/dm<sup>2</sup>에서 4.0 A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 전류효율은 현저히 저하되었으며 이 결과는 D. C. 전해조건의 경우와 유사한 감소경향을 나타내었다. 또한 비전해시간 ( $t_{off}$ )이 10ms에서 150 ms로 증가함에 따라서 전류효율은 20-24%정도로 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 이 결과는 비전해시간이 증가함에 따라서 음극표면에 흡착된 수소가 보다 많이 제거되고 따라서 수소환원의 활성화점들이 증가함으로써 전해시간 ( $t_{on}$ ) 중에 수소환원이 보다 촉진된 때문이라 판단된다.

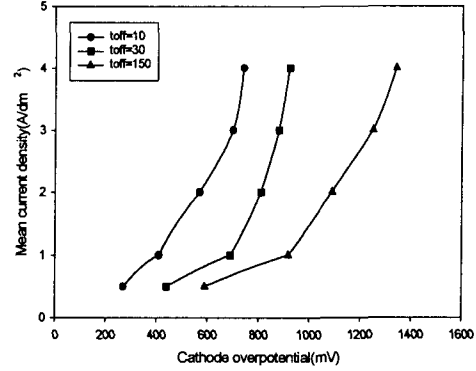
Puippe<sup>9)</sup> 및 Knoedler<sup>10)</sup>등도 Au-Co 및 Au-Fe 합금도금의 경우 본 결과와 동일한 경향임을 조사한 바 있다. 한편 욕중의 Zn함량(몰비)이 0.3에서 0.5로 증가함에 따라서 전류효율은 다소 저하된 결과를

Table 1. Bath composition and electrolysis conditions

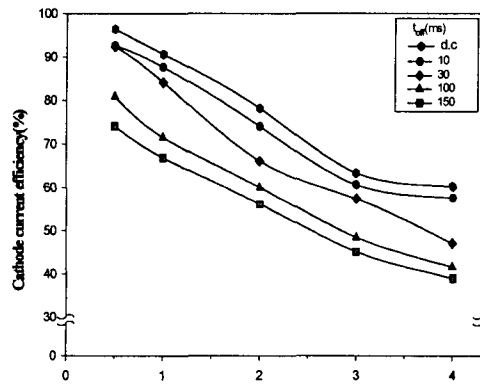
Bath composition		Electrolysis condition	
Component	Composition (mol/L)		
Sodium gluconate	0.5	pH	5.0 $\pm$ 0.1
Triethanolamine	0.25	Temperature	20 $^{\circ}$ C
SnSO <sub>4</sub>	0.125~0.172	Cathode	Low carbon steel sheet (4 $\times$ 4cm)
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.078~0.125	Anode	70%Sn-30%Zn alloy sheet (4 $\times$ 4cm)
POEOPE	5g/L	Electrode distance	6.5cm
O-Vanilin	0.05g/L	Mean current density	0.5~4.0A/dm <sup>2</sup>
peptone	0.5g/L	T <sub>on</sub>	10ms
		T <sub>off</sub>	10-150ms
		Agitation speed	200rpm



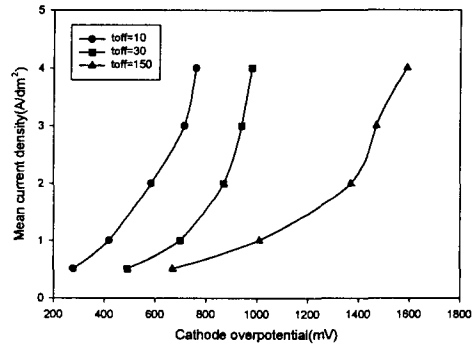
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 1 Current efficiency vs. mean current density and off-time  
(a) Zn : 0.3, (b) Zn : 0.5

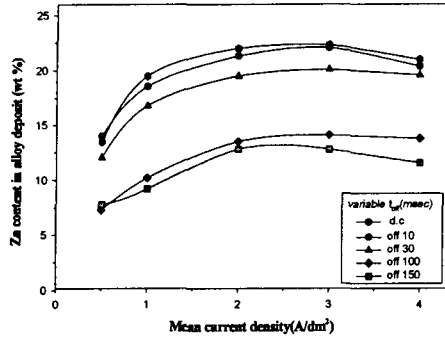
Fig. 2 Cathode overpotential vs. mean current density and off-time  
(a) Zn : 0.3, (b) Zn : 0.5

나타내었다. 이 결과는 D.C전해의 경우와 동일한 경향을 나타내었으며 욱중의 Zn함량이 증가함에 따라서 욱중과전압이 다소 증가한데 기인한 것으로 판단된다. Fig. 2는 Sn-Zn 합금 전착시 욱중과전압의 변화를 나타내었다. 평균전류밀도가 0.5A/dm<sup>2</sup>에서 4.0A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 과전압은 현저히 증가하였다. 또한 비전해시간이 10ms에서 150ms로 증가함에 따라서 과전압이 뚜렷이 증가한 바 이 결과는 비전해시간의 증가에 따라서 최고전류밀도 ( $i_p$ ) 값 ( $i_p = i_m [t_{on} + t_{off}/t_{on}]$ )이 크게 증가함에 따라서 전해시간중의 순간 욱중과전압이 크게 증가한 데 기인한 것으로 판단된다. 욱중의 Zn함량비가 0.3에서 0.5

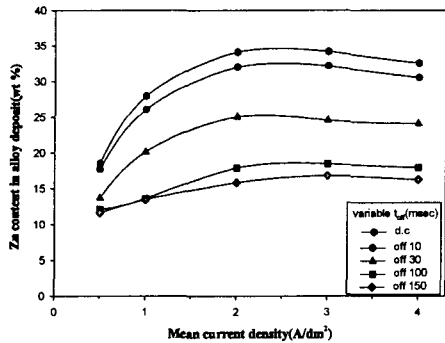
로 증가함에 따라서 욱중과전압은 다소 증가한 결과를 나타낸 바 이 결과는 석출전위가 Sn성분보다 비한 Zn성분의 함량이 증가한 데 기인한 것으로 판단된다.

### 3. 2. Sn-Zn합금도금층의 조성

Sn-Zn합금층의 Zn함량은 Fig. 3의 결과와 같이 욱중의 Zn함량비가 0.3에서 0.5로 증가함에 따라서 비전해시간 10-150ms범위의 조건의 경우 7-22.5%에서 12-35%범위로 증가하였다. 한편 평균전류밀도가 0.5A/dm<sup>2</sup>에서 2A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서



(a)



(b)

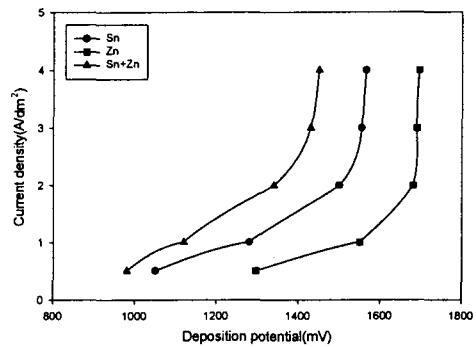
Fig. 3 Zn content of Sn-Zn alloy deposits vs. current density & off-time  
(a) Zn : 0.3, (b) Zn : 0.5

합금의 Zn함량은 뚜렷이 증가하였으나 전류밀도가 2.0-4.0A/dm<sup>2</sup>의 범위로 보다 증가한 조건에서는 Zn함량이 거의 일정한 값을 나타내었다. 이 결과는 전류밀도증가에 따른 D.C. 전해조건의 변화결과<sup>7)</sup>와 동일한 경향임을 알 수 있었다. 평균전류밀도의 증가에 따른 합금의 Zn함량의 변화결과는 Fig. 4-5의 합금 및 성분금속의 분극곡선으로부터 설명될 수 있었다. 평균전류밀도가 2-4A/dm<sup>2</sup>의 범위에서는 Sn 및 Zn성분금속의 석출전위의 변화가 각각 미소하여 두 금속의 석출전위의 차이가 거의 일정하여 Zn 함량이 거의 일정한 반면에 전류밀도가 1에서 0.5으로 낮아짐에 따라서 Sn성분금속의 석출전위가 Zn의 경우보다 더 귀한 방향으로 감소하여 두 성분의 석출전위의 차이가 보다 증가됨으로써 합금층의 Sn함량

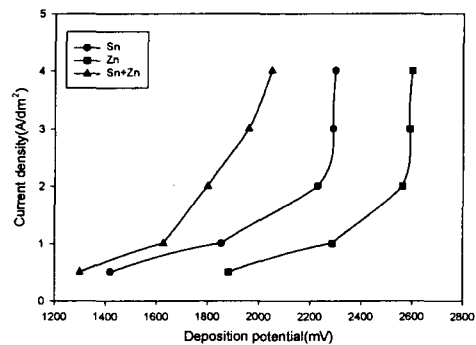
이 증가하고 따라서 Zn함량은 뚜렷이 감소되는 결과를 나타낸 것으로 해석된다.

또한 비전해시간( $T_{off}$ )이 10-30ms에서 100-150ms범위로 증가함에 따라서 합금의 Zn함량은 현저히 감소되었으며 동시에 과형전류전해의 경우 Zn함량은 D.C. 전해조건의 경우에 비하여 감소된 결과를 나타내었다.

비전해시간이 증가함에 따라서 Zn함량이 현저하게 감소된 결과는 Fig. 4-5의 분극곡선에서 알 수 있는 바와 같이 비전해시간의 증가에 따라서 Sn 및 Zn성분의 석출전위의 차이값이 증가하여 Sn성분의 석출전위가 보다 귀하게 되고 동시에 비전해시간 중에 Sn이온이 음극표면으로 확산공급이 보다 촉진됨



(a)



(b)

Fig. 4 Partial current density of single metals and alloy deposition vs. cathode potential in the bath with Zn ratio of 0.3  
(a)  $t_{off}$  : 10ms, (b)  $t_{off}$  : 150ms

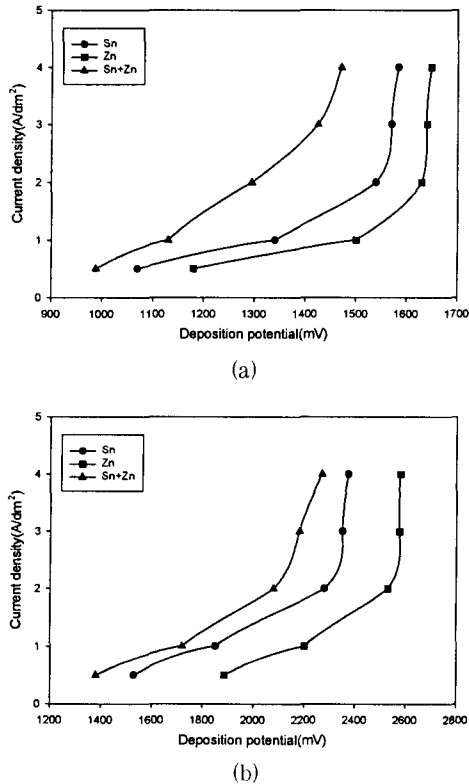


Fig. 5 Partial current density of single metals and alloy deposition vs. cathode potential in the bath with Zn ratio of 0.5

(a)  $t_{off}$  : 10ms, (b)  $t_{off}$  : 150ms

으로써 합금의 Sn함량이 현저히 증가된 것으로 해석된다. Fukutomo등<sup>11)</sup>은 Pd-Ni합금의 경우 비전해시간이 증가함에 따라서 보다 귀한 성분인 Pd 이온의 공급이 보다 용이하게 됨으로써 Pd 조성이 증가한 결과를 해석한 바 있다.

### 3. 3 우선방위 및 표면조직

Sn-Zn 합금도금층의 주된 상인  $\beta$ -Sn상(bct)의 우선방위는 평균전류밀도 및 비전해시간( $t_{off}$ ) 등 과형전류인자에 따라서 Table 2와 같이 변화되었다. 평균전류밀도가 0.5 A/dm<sup>2</sup>의 낮은 조건에서는 비전해시간이 10-30ms에서 100-150ms 범위로 증가함에 따라서 합금층의 우선방위는 가장 낮은 격자표면

에너지를 갖는 (220) 격자면의 우선방위에서 격자표면에너지가 보다 높은 (420) 격자면의 조직(T.C.값: 1.3-1.7)이 (220)조직(T.C.값 3.6-4.8)에 다소 혼성된 (220) + (420) 혼합방위로 변화되었다. 전류밀도가 1.0-2.0A/dm<sup>2</sup>범위로 증가한 조건에서는 비전해시간이 증가함에 따라서 우선방위는 (220)에서 (220)이 주된 (220) + (420) → (220) + (420) + (321) 혼합조직의 순서로 변화였다.

한편 전류밀도가 3.0-4.0A/dm<sup>2</sup>으로 가장 높은 전류밀도의 조건에서는 비전해시간이 10-30ms범위에서 100-150ms범위로 증가함에 따라서 합금의 우선방위는 (220) 방위가 주된 (220) + (420) 혼합조직에서 (220) + (420) + (321) 혼합조직으로 변화된 결과를 나타내었다. 이상의 우선방위 결과를 종합하면 평균전류밀도 및 비전해시간의 증가에 상응하여 최고전류밀도( $i_p$ )가 1-4A/dm<sup>2</sup>에서 5.5-12 A/dm<sup>2</sup>으로 증가함에 따라서 우선방위는 (220)에서 (220)이 주된 (220) + (420) 혼합조직으로 변화되고 최고전류밀도가 16-64 A/dm<sup>2</sup>으로 보다 증가한 조건에서는 (220)조직에 (420) 및 (321)조직이 다소 혼성된 (220) + (420) + (321) 혼합조직을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 Sn-Zn합금도금층의 우선방위는 최고전류밀도의 증가에 부응하여 순간 음극과전압이 증가함에 따라서 (220) → (220) + (420) → (220) + (420) + (321) 혼합조직의 순서로 변화되었다. 본 결과는 D.C.전해된 Sn-Zn합금도금층의 경우 우선방위가 1-4A/dm<sup>2</sup> 전류밀도의 범위에서 (220) 우선방위를 나타낸 결과<sup>7)</sup>와 상이한 변화결과임을 알 수 있었다. Lee등<sup>12)</sup>은 도금층의 우선방위는 음극과전압이 증가함에 따라서 격자표면에너지가 가장 높은 격자면의 우선방위로부터 표면에너지가 차례로 낮아지는 방향의 격자면의 우선방위로 변화됨을 해석한 바 있다. 따라서 과형전류전해에 의한 본 Sn-Zn합금의 결과는 우선방위가 결정격자면의 성장기구에 의해 결정된다는 Lee의 이론과는 반대방향의 우선배향을 나타낸 반면에 도금층의 우선방위가 특정 격자면의 2차원핵형성 에너지에 의하여

Table 2 Texture coefficients of  $\beta$ -Sn phase in Sn-Zn alloy deposits according to the pulse current electrolysis condition (Zn ratio in bath : 0.5)

Electrolysis condition			Texture coefficients of reflection planes							preferred orientation
$i_m$ (A/dm <sup>2</sup> )	$i_p$ (A/dm <sup>2</sup> )	$t_{off}$ (msec)	{200}	{101}	{220}	{211}	{112}	{321}	{420}	
0.5	1	10	0.02	-	6.03	0.03	-	0.2	0.73	(220)
	2	30	-	-	6.32	-	-	0.11	0.57	
	5.5	100	0.11	-	4.75	0.17	-	0.34	1.62	(220) + (420)
	8	150	0.05	0.48	3.6	0.15	0.70	0.78	1.27	
1.0	2	10	0.08	0.02	6.05	0.03	-	-	0.82	(220)
	4	30	-	-	6.32	-	-	0.11	0.57	
	11	100	0.07	0.03	4.30	0.14	-	0.80	1.66	(220) + (420)
	16	150	0.14	0.42	3.12	0.65	0.97	1.96	1.70	
2.0	4	10	0.06	-	6.00	0.03	-	0.2	0.7	(220) + (420) + (321)
	8	30	0.08	0.02	5.60	0.05	-	0.16	1.1	
	22	100	0.13	0.06	3.92	0.20	-	1.0	1.69	(220)
	32	150	0.07	0.33	3.26	0.81	0.33	1.11	1.1	
3.0	6	10	0.09	-	5.46	0.02	-	0.19	1.24	(220) + (420)
	12	30	0.23	0.02	5.25	0.07	-	0.36	1.07	
	33	100	0.16	0.03	4.31	0.4	-	1.03	1.07	(220) + (420) + (321)
	48	150	0.17	0.18	2.83	0.57	0.42	0.96	1.86	
4.0	8	10	0.06	-	5.83	0.05	-	-	1.06	(220) + (420)
	16	30	0.09	0.02	5.35	0.15	-	0.18	1.21	
	44	100	0.43	0.11	3.22	0.68	-	1.32	1.24	(220) + (420) + (321)
	64	150	0.3	0.3	3.01	0.61	0.41	1.29	1.03	

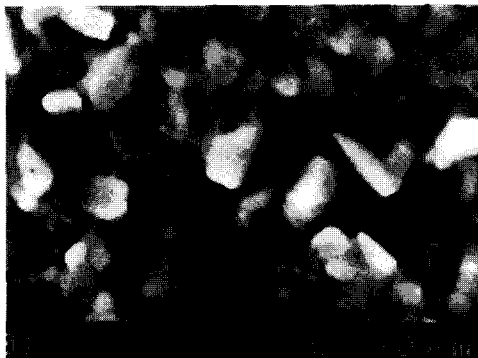
결정되는 것으로 해석한 Pangarov의 이론<sup>13)</sup>에 부합되는 경향임을 알 수 있었다.

Sn-Zn 합금도금층의 표면조직은 Fig. 6- Fig. 8과 같이 대체로 등축결정립의 표면조직을 나타내었으며 평균전류밀도 및 비전해시간등의 파형전류인자에 따라서 결정입도가 변화되었다. 평균전류밀도( $i_m$ )가 0.5-4.0A/dm<sup>2</sup>범위에서 증가함에 따라서 결정입도는 뚜렷이 감소되는 결과를 나타내었다. 특히 비교적 조대한 결정립을 형성한 0.5-1.0 A/dm<sup>2</sup>의 낮은 전류밀도의 조건에서 합금층의 Zn함량은 결정립이 보다 미세화된 고전류밀도의 조건(2-4A/dm<sup>2</sup>)의 경우에 비하여 뚜렷이 감소된 결과를 나타내었다. 평균전류밀도의 증가에 따라서 결정입도가 감소된 결과는 음극과전압의 증가에 따라서 결정핵 형성속도가 현저히 증가함에 기인한 것으로 판단된다. 한편 비전해시간이 10-150ms범위에서 증가함에 따라서 결정입도는 전 전류밀도범위에서 뚜렷이 증가

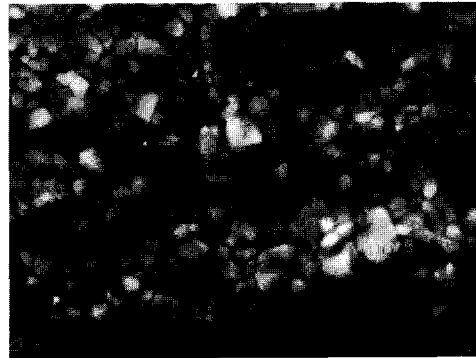
하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 비전해시간이 증가함에 따라서 비전해시간중에 흡착된 금속원자의 표면확산이 촉진됨으로써 결정립의 성장이 이루어지고 동시에 Fig. 3의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 합금층의 Zn상의 동시 석출량이 감소함으로써  $\beta$ -Sn상의 결정립성장이 보다 용이하게 된 데 기인한 것으로 판단된다. 또한 파형전류전해에 의한 본 합금층의 결정입도는 직류전해된 Sn-Zn 합금의 경우<sup>7)</sup> 비하여 현저히 증가한 결과임을 알 수 있었다. Puipe<sup>8)</sup>은 Au-Co합금의 경우 비전해시간이 증가함에 따라서 결정입도가 증가함을 조사한 바 있다.

#### 4. 결 론

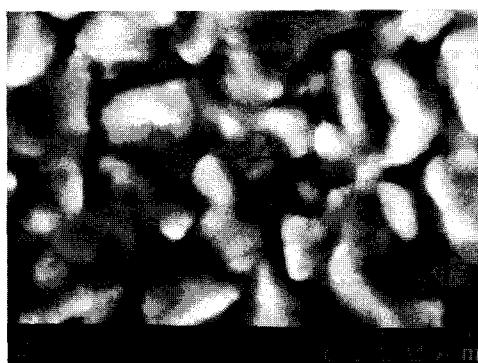
글루콘산염욕을 사용한 Sn-Zn합금도금층의 조직특성에 미치는 파형전류인자의 영향을 연구한 결과는 다음과 같다.



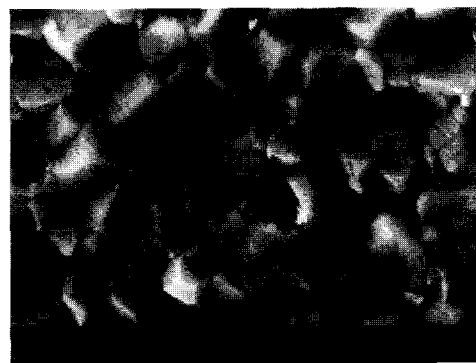
(a)  $t_{\text{off}} : 10\text{msec}$ ,  $i_m : 0.5\text{A}/\text{dm}^2$



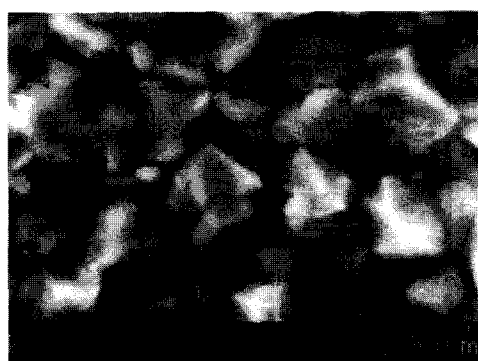
(d)  $t_{\text{off}} : 10\text{msec}$ ,  $i_m : 1.0\text{A}/\text{dm}^2$



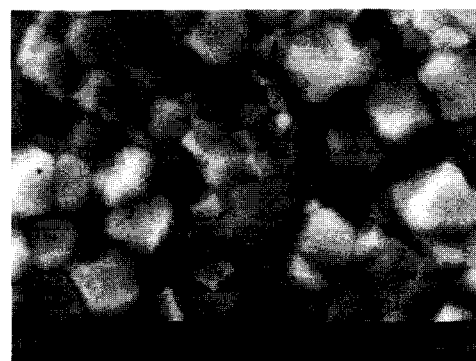
(b)  $t_{\text{off}} : 100\text{msec}$ ,  $i_m : 0.5\text{A}/\text{dm}^2$



(e)  $t_{\text{off}} : 100\text{msec}$ ,  $i_m : 1.0\text{A}/\text{dm}^2$



(c)  $t_{\text{off}} : 150\text{msec}$ ,  $i_m : 0.5\text{A}/\text{dm}^2$



(f)  $t_{\text{off}} : 150\text{msec}$ ,  $i_m : 1.0\text{A}/\text{dm}^2$

Fig. 6 Scanning electron micrographs of Sn-Zn alloy deposits  
(Sn ratio in bath : 0.5,  $i_m : 0.5 \sim 1.0\text{A}/\text{dm}^2$ )

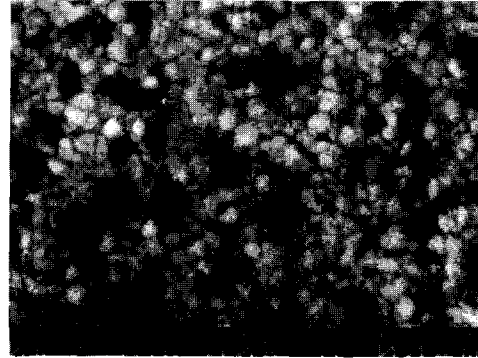
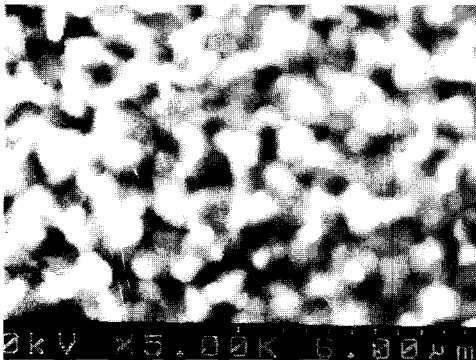
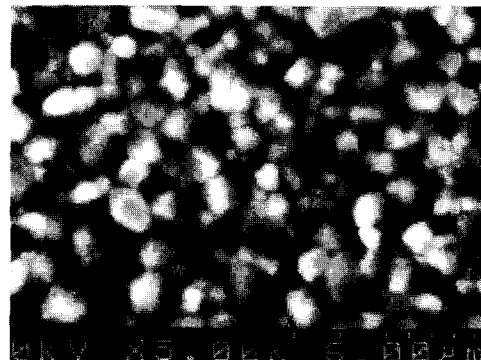
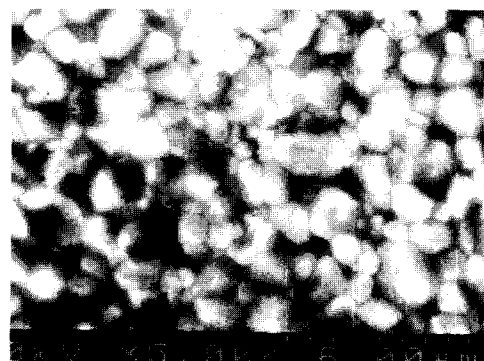
(a)  $t_{\text{off}} : 10\text{msec}$ ,  $i_m : 2.0\text{A}/\text{dm}^2$ (d)  $t_{\text{off}} : 10\text{msec}$ ,  $i_m : 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ (b)  $t_{\text{off}} : 100\text{msec}$ ,  $i_m : 2.0\text{A}/\text{dm}^2$ (e)  $t_{\text{off}} : 100\text{msec}$ ,  $i_m : 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ (c)  $t_{\text{off}} : 150\text{msec}$ ,  $i_m : 2.0\text{A}/\text{dm}^2$ (f)  $t_{\text{off}} : 150\text{msec}$ ,  $i_m : 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 

Fig. 7 Scanning electron micrographs of Sn-Zn alloy deposits  
(Sn ratio in bath : 0.5,  $i_m : 2.0 \sim 3.0\text{A}/\text{dm}^2$ )



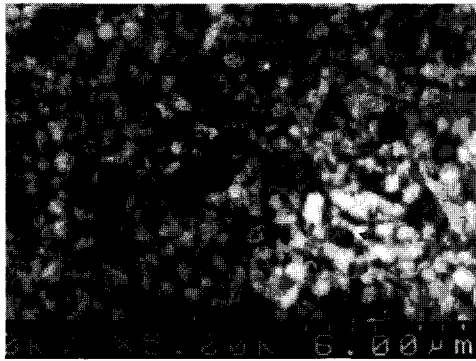
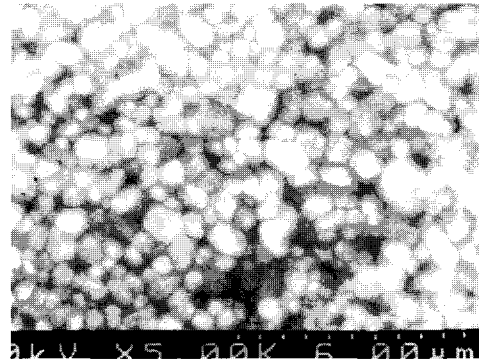
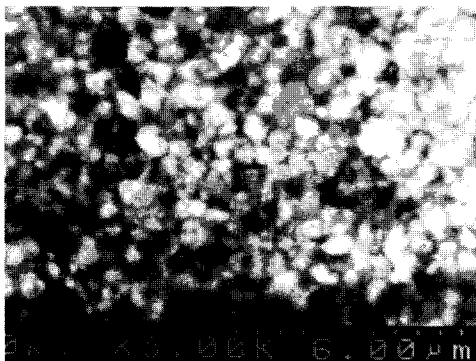
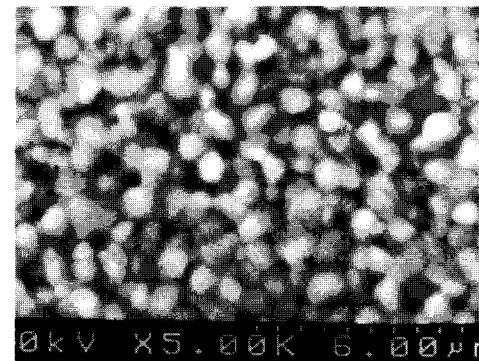
(a)  $t_{off} : 10\text{msec}$ ,  $i_m : 4.0\text{A}/\text{dm}^2$ (c)  $t_{off} : 100\text{msec}$ ,  $i_m : 4.0\text{A}/\text{dm}^2$ (b)  $t_{off} : 30\text{msec}$ ,  $i_m : 4.0\text{A}/\text{dm}^2$ (d)  $t_{off} : 150\text{msec}$ ,  $i_m : 4.0\text{A}/\text{dm}^2$ 

Fig. 8 Scanning electron micrographs of Sn-Zn alloy deposits  
(Sn ratio in bath : 0.5,  $i_m : 4.0\text{A}/\text{dm}^2$ )

1) P.C. 전해에 의한 음극전류효율은 평균전류밀도 증가에 따라서 현저히 저하하는 결과로써 D.C. 전해법의 경우와 동일한 경향을 나타내었다. 또한 비전해시간이 증가함에 따라서 전류효율은 감소되어 D.C. 전해법에 비하여 현저히 감소됨을 알 수 있었다.

2) Sn-Zn합금의 Zn함량은 평균전류밀도가 0.5-2A/dm<sup>2</sup> 범위에서 증가함에 따라서 증가하였으나 2-4A/dm<sup>2</sup> 범위로 증가한 조건에서는 Zn함량이 거의 일정한 결과로써 D.C. 전해의 경우와 동일한 경향을 나타내었다. 또한 비전해시간이 10-30ms에서 100-

150ms 범위로 증가함에 따라서 합금의 Zn함량은 현저히 감소되었다. 이상의 결과는 분극곡선의 측정 결과로부터 설명할 수 있었다.

3) Sn-Zn합금(bct)의 우선방위는 평균전류 및 비전해시간의 증가에 따른 최고전류밀도의 증가에 따라서 (220) → (220) + (420) → (220) + (420) + (321) 혼합조직의 순서로 변화되었으며 (220) 우선방위가 형성된 D.C. 전해의 경우와 상이한 결과를 나타내었다. 이 결과는 pangarov의 우선방위 형성 이론에 정성적으로 부합됨을 알 수 있었다.

4) 과형전류전해된 Sn-Zn합금도금층은 등축 결

정립모양의 평활한 표면조직을 나타내었으며 평균 전류밀도의 감소 및 비전해시간의 증가에 따라서 결정립도는 증가하였으며 D.C. 전해조건의 경우에 비하여 결정립도가 보다 조대화된 결과를 나타내었다.

### 5. 참고문헌

1. Dr. Ing, W. Burkhand : Galvanotech. 84 (1993) 12
2. F.A. Lowenheim : U.S. Patent, 2, 675, 347, (1954)
3. A. Brenner : Electrodeposition of Alloys (II), p30 (Academic press, 1963)
4. International Tin Research Inst, Data sheet, D59, "Tin-Zinc coatings from I.T.R.I Stanzec process"
5. S. Igarashi : J. of Metal Finish. Soc. of Japan, 29(1978) 17
6. N. Dohi and K. Obata : J. of Metal Finish. Soc. of Japan, 24 (1973) 674
7. G. C. Ye and S. J. Park : J. of the Korean Inst. of Surface Eng., 33(6) (2000) 409
8. M. H. Mueller, W. P. Chernock and P. A. Becki : Trans. TMS-AIME, 212 (1958) 39
9. H. C. Puipe and N. Ible : Plat. and Surf. Fin., 67 (1980) 68
10. A. Knoedler : Galvanotech., 68(1977) 383
11. Y. Fukutome, Y. Kawashima and T. Hyashi : Plat. and Surf. Fin., 73(1986) 62
12. G. C. Ye and D. N. Lee : Proc. Chemical Metallurgy-Attribute to Carl Wagner, TMS AIME (1981) 493
13. N. A. Pangarov : Electrochimica Acta, 7 (1962) 139