



고속도금된 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X 3원합금의 전류효율 및 조성

예길촌^a, 김대영^{a*}, 안덕수^b

^a영남대학교 재료금속공학부, ^b동부제강 기술연구소

Current Efficiency and Composition of Zn-Cr and Zn-Cr-X Ternary Alloy Electrodeposits

G.C.Ye^a, D.Y.Kim^{a*}, D.S.Ahn^b

^aCollege of Metallurgical Engineering and Material Science, Yeungnam Unvi.
 214-1 Deadong, Kyongsan, Gyungbuk, 712-160, Korea.

^bDongbu Steel. Technical Research Lab.

(Received 29 May 2003 ; accept ed 24 June 2003)

Abstract

The current efficiency and the composition of Zn-Cr and Zn-Cr-X (X:Co,Mn) alloy electrodeposits were investigated by using chloride bath with EDTA additive and flow cell plating system. The current efficiency of Zn-Cr alloy decreased with increasing current density, while it increased with the content of Co and Mn of the Zn-Cr-X alloy bath in high current density region. The Cr content in Zn-Cr alloy increased from 1.4-2.7 to 28wt% with increasing current density and the phase structure of the alloys changed from η -Zn through η -Zn + γ' -ZnCr to γ' -ZnCr with increasing Cr content of the alloys. The Co content in Zn-Cr-Co alloys increased with Co content of the bath, while Cr content of the alloy increased or decreased in low current density region (10-75A/dm²) or high current density region (75-100A/dm²), respectively. γ -ZnCo phase was formed in the Zn-Cr-Co alloy with above 9.0wt% Co. The content of Mn and Cr in Zn-Cr-Mn alloys increased or decreased with the increase of current density in high current density region, respectively while Cr content of the alloy decreased noticeably with the increase of Mn content in the bath. Two phases of δ_1 -ZnMn and γ' -ZnCr were formed in the Zn-Cr-Mn alloy with above 8.6wt% Mn.

Keywords : Zn-Cr, Zn-Cr-X, Electrodeposits, Current efficiency

1. 서 론

크롬 함량이 5.0wt% 이상인 Zn-Cr 합금도금 강판은 기존의 Zn-Ni합금등의 아연계 합금도금 강판에 비하여 내식성이 보다 우수한 것으로 조사된바 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 Zn-Cr 합금도금층은 화성 처리성 및 도막밀착성이 불량하므로 이 성질을 개선하기 위하여 P, Co 및 Fe 등을 공석시킨 Zn-Cr-X 3원합금도금에 관한 특성 연구가 이루어지고 있다.⁵⁻⁷⁾ T.Akiyama등⁸⁾ 및 A.watson등⁹⁾ 은 3가

크롬의 황산염을 사용하여 Zn-Cr 합금의 전류 효율 및 조성에 미치는 첨가제의 영향을 발표하였다. D.S.Ahn⁶⁾은 EDTA착화제가 첨가된 염화물욕을 사용하여 Zn-Cr합금도금의 특성(조성, 외관 및 화성처리성)에 미치는 고속전해조건의 영향을 조사하였으며 D.S.Ahn 등¹⁰⁾은 동일한 염화물욕의 저속교반조건에서 Zn-Cr합금의 조성 및 표면조직을 연구한바 있다. 또한 황산염을 사용한 Zn-Cr-Co⁵⁾ 및 Zn-Cr-Mn⁷⁾ 합금의 전착거동과 내식성에 미치는 합금조성의 영향을 연구하여 특허 출

* Corresponding author E-mail : gcye@yu.ac.kr

원한바 있다. 그러나 EDTA착화제를 사용한 염화물욕에 Co 및 Mn을 첨가한 Zn-Cr-X 3원합금의 전착특성(효율, 조성 및 물성등)에 대한 연구는 거의 이루어지지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 염화물욕 및 Flow cell을 사용하여 Co 및 Mn 첨가량 및 전류밀도의 변화에 따른 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X 합금도금의 전류효율 및 조성변화등을 조사 연구함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

Zn-Cr 및 Zn-Cr-X 3원합금도금은 표 1과 같이 EDTA-2Na를 착화제로 첨가한 염화물욕 및 Flow cell(그림 1)을 사용하여 전해조건 변화에 따라 합금도금을 시행하였다. 이때 도금액은 6ℓ 용량의 욕조를 사용하고 Zn 및 Cr의 농도는 45 및 20g/ℓ로 고정한 반면 Co 및 Mn 첨가량을 변화시키고 전류밀도를 101~25A/dm² 범위에서 도금층 두께 3μm으로 도금하였다. 이때 x-선 회절 시험용으로는 10μm두께로 도금하였다. 3가 크롬의 단순 전해액경우는 Olation반응에 의하여 시간경과에 따라서 도금이 불가능하게 되므로 EDTA 착화제를 도금액에 첨가한 후 적당시간 착화처리를 한 후 도금하였다. 합금도금층의 조성은 ICP를 사용하여 분석하였고 합금의 상구조는 x-선 회절장치(Rikagu, Rint 2000, Cuka_α)로써 분석하였다. 음극전류효율은 일정시간 도금한 합금도금층의 무

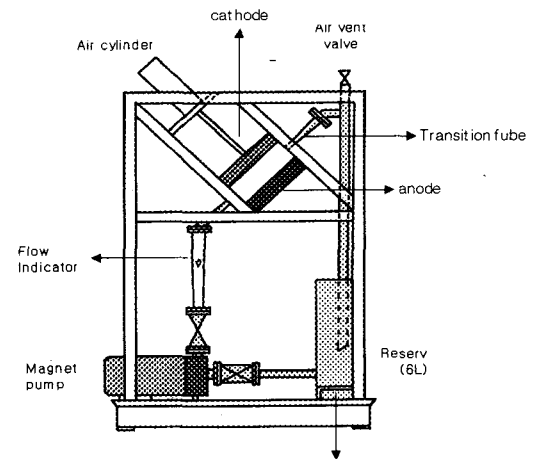


Fig. 1. Schematic diagram of the flow cell system.

게와 조성을 측정하여 계산하였다. 또한 석출전위는 기록계와 미지털 전압계를 사용하여 정전류법으로 측정하고 참조전극은 포화 칼로멜전극(SCE)을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 음극전류효율 및 석출전위

Zn-Cr합금 도금의 경우 전류효율은 그림 2와 같이 전류밀도가 10A/dm²에서 75A/dm²으로 증가함에 따라서 87.5%에서 66.5%로 현저히 감소하였으나 75~100A/dm² 범위로 증가한 조건에서는 효율은 64.5~66.5%범위로 일정한 값을 나타내었다. 저 전류밀도 범위(10~75A/dm²)에서 전류밀도의 증가에 따라 효율이 감소한 결과는 아래의 석출전위 및 조성변화의 결과(그림 4, 6)에서

Table 1. Bath composition and electrolysis conditions

Bath composition		Electrolysis condition	
component	Composition (M/l)		
EDTA-2Na	0.480	pH	1.3 ± 0.1
CrCl ₃ ·6H ₂ O	0.385	Temp.	60 ± 2
ZnCl ₂	0.688	Cathode	Low carbon steel
CoCl ₂ ·6H ₂ O (Co)	0~0.127 (2.5~15g/L)	Anode	Zn plate
MnCl ₂ ·4H ₂ O (Mn)	0~0.291 (2~16g/L)	Electrode area	15 × 7.5cm ²
KCl	2.67	Electrode distance	2cm
USS-P	3cc/L	Current density	10~125 A/dm ²
		Flow speed	1.5m/s

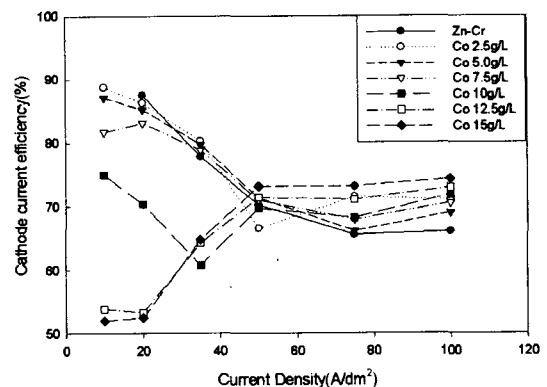


Fig. 2. Current efficiency vs. current density and Co content in Zn-Cr-Co alloy Bath.

알 수 있는바와 같이 음극과전압이 증가한 동시에 석출과전압이 Zn의 경우에 비하여 보다 높은 Cr 이온의 전착량이 증가한데 기인한 것으로 판단된다. 고 전류밀도 영역($75\sim 100\text{A/dm}^2$)에서는 합금의 Cr전착량이 거의 일정하고 이에 상응하여 효율이 거의 일정한 것으로 생각된다. Zn-Cr-Co 3원합금의 경우 그림 2와 같이 욱중의 Co첨가량 및 전류밀도에 따라서 전류효율이 변화되었다. Co첨가량이 $2.5\sim 7.5\text{g/l}$ 범위로 낮은 조건에서는 전류밀도가 10A/dm^2 에서 50A/dm^2 으로 증가함에 따라서 전류효율은 감소하였으나 전류밀도가 $50\sim 100\text{A/dm}^2$ 영역에서는 대체로 일정한 값을 나타내어 Zn-Cr 2원합금의 결과와 유사한 경향이였다. 또한 Cr첨가량이 10g/l 인 경우도 이와 유사한 경향을 나타내었으나 효율의 감소경향은 $10\sim 35\text{A/dm}^2$ 의 영역에서 나타나고 $50\sim 100\text{A/dm}^2$ 의 고 전류밀도 영역에서 일정한 값을 나타내었다. 이상과 같이 저 전류밀도 영역($10\sim 50\text{A/dm}^2$)에서 효율이 감소한 결과는 합금도금시 전류밀도 증가에 따라서 석출과전압이 Zn의 경우보다 큰 Cr성분의 전착량이 증가함과 동시에 합금의 Co함량이 증가함으로써 도금층 표면에 Co-rich layer의 면적이 다소 증가함으로써 이 부위에서 수소이온의 환원반응이 증가한 때문이라 판단된다. H.Fukushima등¹¹은 산성아연욕의 경우 Zn음극에 비하여 Cu 및 Co음극상의 수소발생 과전압이 현저히 감소됨을 발표한바 있다. 반면에 Co첨가량이 $12.5\sim 15\text{g/l}$ 로 증가한 조건에서는 전류밀도가 $10\sim 20\text{A/dm}^2$ 에서 50A/dm^2 으로 증가함에 따라서 효율은 $52\sim 53\%$ 에서 $72\sim 74\%$ 로 현저히 증가하여 Co첨가량이 낮은 경우에 비하여 상이한 변화결과를 나타내었다. 이 결과는 전류밀도 $35\sim 50\text{A/dm}^2$ 의 범위에서 합금의 Co함량이 10% 이상으로 증가하여 합금층에 $\gamma\text{-ZnCo}$ 상이 $\gamma\text{-ZnCr}$ 상과 혼성됨으로써 수소과전압이 다소 증가한데 기인한 것으로 생각되나 자세한 원인은 더 조사되어야할 과제로 판단된다. $50\sim 100\text{A/dm}^2$ 의 전류밀도 영역에서는 Co첨가량이 낮은 경우와 같이 일정한 효율($72\sim 74\%$)이 나타냄을 알 수 있었다.

한편 욱중의 Co첨가량이 $2.5\sim 15\text{g/l}$ 범위에서 증가함에 따라서 전류효율은 저 전류밀도영역($10\sim 35\text{A/dm}^2$)에서는 현저히 감소한 반면에 고 전

류밀도영역($50\sim 100\text{A/dm}^2$)에서는 다소 증가하는 반대 경향을 나타내었다. 저 전류밀도 영역의 경우 효율이 현저히 감소한 결과는 Co첨가량이 증가하면 그림 6의 조성분석결과에서 알 수 있는바와 같이 합금의 Co 및 Cr함량이 증가하였고 따라서 Co-rich 부위에서 수소화원이 축진되거나 석출전위가 큰 Cr전착량이 증가된 때문이라 판단된다. 반면에 높은 전류밀도 영역($50\sim 100\text{A/dm}^2$)의 경우는 Co첨가량의 증가에 따라서 합금층의 Co함량의 증가에 의한 효과에 비하여 Cr전착량의 감소에 의한 효율의 증가가 보다 현저한데 기인한 것으로 판단된다.

그림 3은 Zn-Cr-Mn 3원 합금의 전착시 전류효율을 나타내었다. 전류밀도가 $10\sim 125\text{A/dm}^2$ 범위에서 증가함에 따라서 욱중의 Mn첨가량이 2g/l 로 낮은 경우는 Zn-Cr 2원 합금의 경우와 유사한 전류효율을 나타내었다. Mn첨가량이 $4\sim 16\text{g/l}$ 범위로 증가한 조건에서는 전류밀도 75A/dm^2 을 전후로 하여 효율은 현저히 감소하다가 다시 미소하게 증가하는 경향을 나타내었다. 전류밀도가 20에서 75A/dm^2 로 증가함에 따라서 전류효율이 현저히 감소한 결과는 그림 9의 합금층의 조성 변화에서 알 수 있는바와 같이 전착층의 Cr함량이 2~3%에서 23~28%범위로 현저히 증가한 결과에 상응하였으며, 따라서 석출과전압이 Zn에 비하여 보다 비한 Cr이온의 전착량이 증가한데 기인한 것으로 판단된다. 반면에 전류밀도가 75A/dm^2 에서 125A/dm^2 로 증가함에 따라서 효율이 증가한 결과는 전류밀도의 증가에 따라서 합금층의 Cr함량이 뚜렷이 감소한 결과에 기인한 것으로

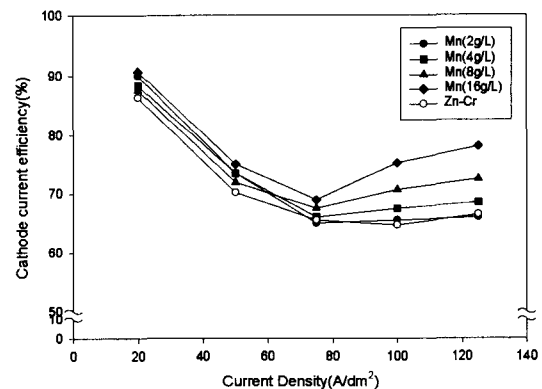


Fig. 3. Current efficiency vs. current density and Mn content in Zn-Cr-Mn alloy Bath.

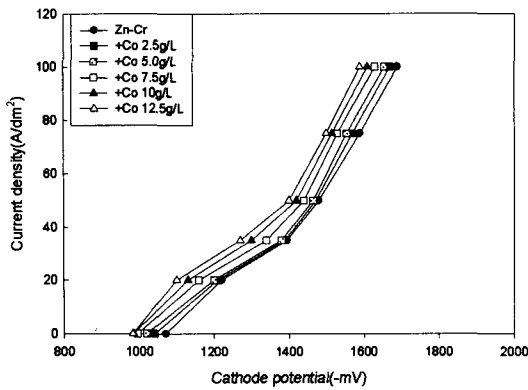


Fig. 4. Cathode potential vs. current density and Co content in Zn-Cr-Co bath.

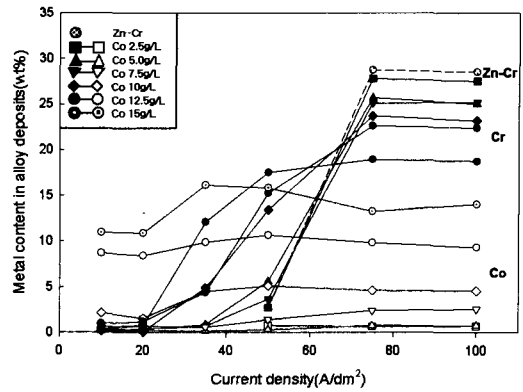


Fig. 6. Cr and Co content of Zn-Cr and Zn-Cr-Co alloy deposits according to electrolysis conditions.

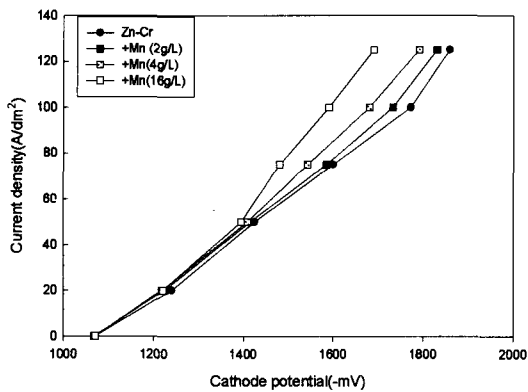


Fig. 5. Cathode potential vs. current density and Mn content in Zn-Cr-Mn bath.

판단된다. 한편 Mn첨가량이 2g/l에서 16g/l로 증가함에 따라서 전류효율은 증가하였으며 100~125A/dm²의 높은 전류밀도 영역에서는 증가경향이 보다 뚜렷함을 알 수 있었다. 이 결과는 욕중이 Mn첨가량이 증가함에 따라서 합금층의 Cr함량이 감소하고 동시에 Mn 첨가량이 증가함에 따라서 그림 5와 같이 고 전류밀도 영역에서 석출전위(음극과전압)가 뚜렷이 감소됨으로써 금속이온의 전착이 보다 용이하기 때문이라 생각된다. 그림 4는 Zn-Cr 및 Zn-Cr-Co 3원 합금 전착시의 석출전위의 변화를 나타낸바 석출전위가 전류밀도의 증가에 따라서 석출전위는 증가하였으며 Co함량이 2.5~12.5g/l 범위에서 증가함에 따라서 귀한 방향으로 감소하였다. Zn-Cr-Mn 합금의 석출전위는 그림 5와 같이 Mn첨가량이 증가함에 따라서 귀한 방향으로 감소하였으며 75A/dm² 이상의 고 전류밀도영역에서 감소경향이 보다 현저하였다.

3.2 합금도금층의 조성 및 상구조

Zn-Cr 합금의 Cr함량은 그림 6과 같이 전류밀도가 10~50A/dm²의 저 전류밀도에서 75~125A/dm²의 고 전류밀도범위로 증가함에 따라서 1.4~2.7%에서 28.3~27.4%범위로 현저히 증가하였으며 고 전류밀도 범위에서는 거의 일정한 Cr함량을 나타내었다. 또한 합금의 Cr함량은 욕중의 Cr첨가량(31wt%) 보다 낮은 이상형공식의 경향을 나타낸 바 저속교반의 경우¹⁰⁾과 동일한 결과임을 알 수 있었다. T.Akiyama등⁸⁾은 Zn-Cr합금의 경우 Zn전착의 한계 전류밀도 이상의 고 전류밀도 영역에서 Cr성분은 환원석출전위에 이르게 되어 Cr이온의 공석이 가능하며 Y.Lim등¹²⁾도 PEG가 첨가된 황산염욕의 Zn-Cr합금도금시 일정 석출전위이상에서 Cr공석이 이루어짐을 발표한 바 있다. 따라서 본 연구 결과에서도 그림 4와 같이 합금석출전위가 1400mV 이하인 저 전류밀도(10~50A/dm²) 조건에서는 Cr의 전착량이 미소하였으며 1600mV이상인 고 전류밀도영역에서는 Cr전착이 크게 증가됨을 알 수 있었다.

Zn-Cr-Co 3원합금의 조성변화는 그림 6과 같이 욕중의 Co첨가량 및 전류밀도의 변화에 따라서 다소 상이한 변화경향을 나타내었다. 전류밀도가 10~50A/dm²의 낮은 범위에서는 욕중의 Co첨가량(2.0~15g/l)이 증가함에 따라서 합금의 Co함량은 0.1~0.8%에서 11~16.5%범위로 뚜렷이 증가하였으며 동시에 Cr함량도 증가한 결과를 나타내었다. 특히 Cr전착이 이루어지는 전류밀도 영역(35~50A/dm²)에서 Co첨가량의 증가에 따라

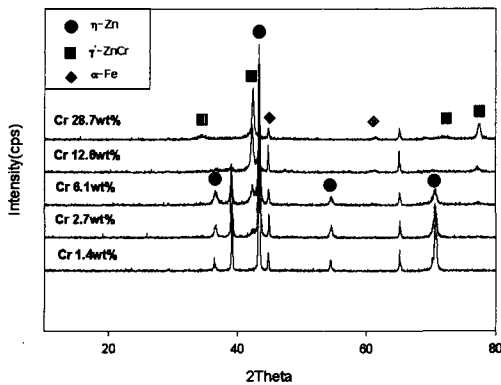


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Zn-Cr alloy deposits according to Cr content.

서 Cr함량이 증가한 결과는 그림 2와 같이 Co첨가량의 증가에 따라서 전류효율이 감소함으로써 여분의 수소에 의하여 Cr(OH)₃의 환원반응이 촉진됨으로써 합금의 Cr함량이 증가한 것으로 판단된다. 한편 전류밀도가 75~125A/dm²범위로 증가한 조건에서는 합금의 Co함량은 옥중의 Co첨가량이 증가함에 따라서 역시 증가한 결과를 나타낸 반면에 Cr함량은 감소하는 상이한 결과를 나타내었다. Co첨가량이 감소함에 따라서 Cr함량이 증가한 결과는 그림 2와 같이 전류효율이 감소함에 따라서 수소발생이 증가하고 이에 상응하여 도금층 표면의 ZnO 및 Co_{1-x}ZnO 산화물층의 틈새면적이 증가하고 틈새를 통하여 Cr착화이온이 금속층으로 용이하게 이동함으로써 Cr전착이 증가한 것으로 판단된다. Fukushima¹³⁾ 및 D.S.Ahn 등¹⁴⁾은 아연전착시 음극면에 아연(수) 산화물층이 형성되고 아연산화물의 환원에 의해 Zn전착이 이루어짐을 제안한 바 있다. 한편 전류밀도의 증가에 따른 합금의 Cr함량은 저 전류밀도의 범위(10~75A/dm²)에서는 현저히 증가하였으나 75A/dm²이상의 고 전류밀도 영역에서는 거의 일정한 함량을 나타내었다. 동시에 합금의 Co함량은 저 전류밀도의 범위에서 완만히 증가한 후 고 전류밀도 영역에서는 거의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있었다. Zn-Cr합금의 상구조는 그림 7과 같이 합금의 Cr함량이 1.4~6.1% 및 19~29%인 경우 각각 η-Zn상(hcp) 및 γ'-ZnCr상이 형성되었고 12.6%인 경우 η+γ'-ZnCr혼합조직을 나타내었다. Hashimoto 등¹⁵⁾은 Zn-Cr합금의 Cr함량이 8.0%이하 및 15%이상 범위에서 합금은 각각η상 및

γ'-ZnCr상이 형성되고 8~15%범위에서는 η+γ'-ZnCr혼합조직을 형성하고 이때 γ'-ZnCr상은 Cu₅Zn₈형 구조임을 발표한바 본 합금의 상구조도 이와 동일한 경향임을 알 수 있었다. Zn-Cr-Co합금의 경우는 그림 8과 같이 Co 및 Cr 함량에 따라 합금상이 상이하었다. 합금의 Cr 및 Co함량이 각각 23.7~27.6% 및 2.0~8.0%인 조성에서는 Zn-Cr 합금의 경우와 같이 γ'-ZnCr상이 형성되었고, Cr 및 Co함량이 각각 4.2 및 6.2%로 함량이 낮은 경우는 η-Zn상 형성되었다. 한편 Co함량이 9~11%로 증가하고 Cr함량이 1.5~4.0%범위로 낮은 합금의 경우는 γ-Co-Zn상이 형성되었다. 그러나 Co 및 Cr함량이 각각 14~16% 및 17.5~18.5%인 합금은 γ'-ZnCr 및 γ-CoZn상이 혼성되었고 이 경우 43°부근의 회절 각에서 두 상의 피크가 중첩된 것으로 판단된다. M.HINO¹⁶⁾등은 Zn-Co합금의 경우 Co함량이 8~20%영역에서 γ-CoZn상(Co₅Zn₂₁)이 형성되고 또한 43°부근에서 회절강도가 강한 우선방위를 나타냄을 발표하였다.

Zn-Cr-Mn 3원합금의 조성은 그림 9와 같이 옥중의 Mn첨가량 및 전류밀도에 따라서 변화되었다. 전류밀도에 따른 합금의 Mn함량은 20~50A/dm²의 저 전류밀도 범위에서는 전착이 이루어지지 않았으며 전류밀도가 50~125A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 Mn함량은 증가하는 결과를 나타내었으며 특히 Mn첨가량이 16g/l의 높은 조건에서는 그 증가경향이 현저하였다. 한편 합금의 Cr함량은 저 전류밀도 범위에서는 1.5~2.8%범위로 낮은 함량을 나타내었다. 그러나 전류밀도가

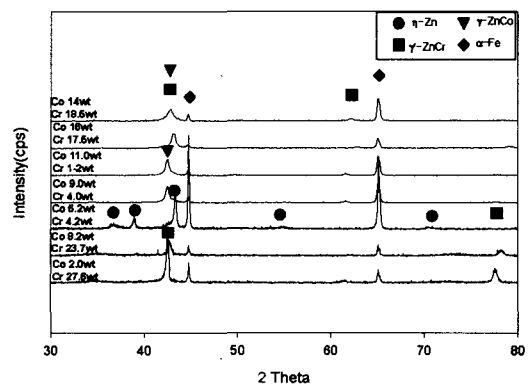


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Zn-Cr-Co alloy deposits according to Cr and Co content.

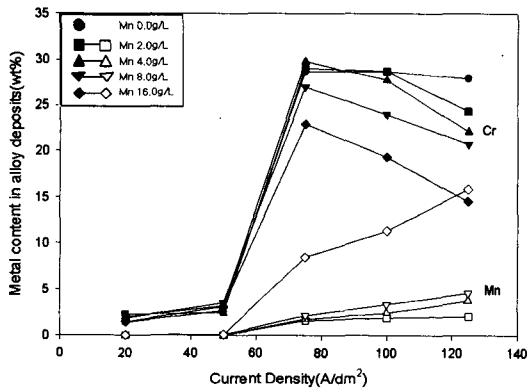


Fig. 9. Cr and Mn content of Zn-Cr and Zn-Cr-Mn alloy deposits according to electrolysis conditions.

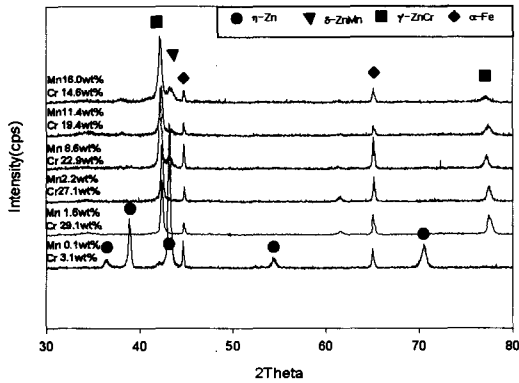


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of Zn-Cr-Mn alloy deposits according to Cr and Mn content.

75~125A/dm² 범위로 증가함에 따라서 Cr함량은 저 전류밀도의 경우에 비하여 현저히 증가하였으나 고 전류밀도 영역에서 전류밀도의 증가에 따라서 Cr함량은 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 욱중에 Mn첨가량이 증가함에 따라서 그 감소율은 보다 현저함을 알 수 있었다. 이상과 같이 Mn전착(평형전위: -1400mv) 이 이루어지지 않는 저 전류밀도의 조건에서는 그림 5와 같이 합금의 석출전위가 1390~1420mv 이하의 값을 나타내었고 석출전위가 1470mv이상으로 증가한 고 전류밀도 영역에서는 전류밀도가 증가함에 따라서 Mn함량이 증가한 반면 Cr함량은 이에 상응하여 감소함을 알 수 있었다. R.salas등¹⁷⁾은 PEG첨가된 황산 염욕을 사용한 Zn-Cr-Mn합금의 경우 40A/dm² 이하의 저 전류밀도 영역에서 Cr 및 Mn공석이 미소하였고, 고 전류밀도 영역(40~80A/dm²)에서

Mn함량이 증가함을 발표한 바 있다. 한편 욱중의 Mn함량이 증가함에 따라서 고 전류밀도(50~120A/dm²)영역에서는 합금의 Mn 함량이 증가하였으며 이에 상응하여 Cr함량은 감소하였다. 이 결과는 Mn첨가량이 증가함에 따라서 그림 5와 같이 합금의 석출전위가 귀한 방향으로 뚜렷이 감소함으로써 Mn의 공석이 보다 용이하게 된 때문이라 판단된다.

Zn-Cr-Mn 합금도금의 상구조는 그림 10과 같이 합금의 Mn함량이 8.0% 미만인 도금층은 Cr함량이 낮은 경우(3%Cr) 및 높은 경우(19.4%이상의 Cr) 각각 η-Zn상 및 γ'-ZnCr상이 형성되었다. 한편 합금의 Mn함량이 8.6%이상이고 Cr함량이 14.6~22.8%인 조건에서는 γ'-ZnCr상 및 δ-ZnMn상의 혼합조직을 나타냄을 알 수 있었다. N. Boshkov^{18,19)}등은 10~15% Mn함량의 Zn-Mn 합금도금의 경우 δ₁-ZnMn(MnZn₇)상이 미량의 Zn상과 함께 형성되고 43° 부근에서 강한 회절강도의 (002) 우선방위가 나타남을 발표한 바 있다. 따라서 본 연구에서 Mn함량이 8.6~16% 범위로 증가한 Zn-Cr-Mn 합금의 경우는 δ₁-ZnMn상이 γ'-ZnCr상과 혼성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

EDTA착화제를 첨가한 염화물욕을 사용하여 고 속도도금된 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X(X:Co,Mn) 합금도금의 효율, 석출전위 및 조성변화에 미치는 전해 조건에 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) Zn-Cr 합금의 전류효율은 전류밀도 증가에 따라 감소하였으며 고 전류밀도 영역(75~125A/dm²)에서는 65%전후로 일정하였다. Zn-Cr-Co 및 Zn-Co-Mn 3원합금의 전류효율은 고 전류밀도 영역에서는 Co 및 Mn첨가량의 증가에 따라서 증가된 결과를 나타내었다. 전류효율의 변화결과는 합금원소의 전착거동 또는 함량에 의존함을 알 수 있었다. Zn-Cr-X합금의 석출전위는 Co 및 Mn첨가량의 증가에 따라서 귀한 방향으로 감소하였으며 Mn 첨가의 경우 보다 뚜렷이 감소하였다.

2) Zn-Cr 합금의 Cr함량은 저 전류밀도 영역(20~50A/dm²)에서는 미소하였으며 고 전류밀도

영역 ($75 \sim 125 \text{A}/\text{dm}^2$)에서 현저히 이루어져 27-28%범위의 함량을 나타내었고 이에 상응하여 합금의 상구조는 η 상에서 γ' -ZnCr상으로 변화되었다.

3) Zn-Cr-Co 합금의 경우 욱증의 Co첨가량의 증가에 따라서 합금의 Cr함량은 저 전류밀도 영역에서는 증가하였으나 고 전류밀도 영역에서는 감소하는 상이한 결과를 나타내었고 Co함량은 대체로 증가하였다. 합금의 Cr함량은 저류효율의 변화 및 Co전착량과 연관성이 있음을 알 수 있었다. 합금의 Co함량이 9%-16wt%로 증가한 합금층은 합금의 Cr 함량에 따라서 γ -CoZn상 또는 γ' -ZnCr+ γ -CoZn 혼합상 조직을 나타내었다.

4) Zn-Cr-Mn 합금은 $50 \text{A}/\text{dm}^2$ 이상의 전류밀도에서 Cr 및 Mn공석이 이루어지고 Mn 첨가량의 증가에 따라 합금의 Mn함량은 증가한 반면에 Cr함량은 감소하였다. 또한 전류밀도의 증가에 따라서 Mn 및 Cr함량은 각각 증가하거나 감소한 경향을 나타내었다. 또한 합금의 Mn함량이 8.6% 이상인 조건에서는 δ_1 -ZnMn 상이 γ' -ZnCr 상조직에 혼성되었다.

참고문헌

1. T. Kanamura, S. Suzuki, K. Arai, GALVANOTECH. '92, sept. 8-10, Verlag Stahleisen, Dusseldorf, (1992) 331.
2. S. Suzuki, A. Fukuda, CAMP-ISIJ, 4 (1991) 1601-1602.
3. Kanamura et al., U.S PAT., 4,897,317, Jan. 30 (1990).
4. Urakawa et al., U.S PAT., 5,458,764, Oct. 17 (1995).
5. Otajima, et al., JP4-304387, Oct. 27 (1992).
6. D.S.Ahn, POSCO reseach Rep. (1995, 2000).
7. Otajima, et al., JP4-314885, Nov. 6 (1992).
8. T.Akiyama, H.Fukushima, T.Urakawa, J. Surf. Finish. Soc. Japan. 42 (1991) 1039.
9. A.Watson, Y.J.Su, C.U.Chisholm, Trans. Inst. Metal Finish, 71 (1) (1993) 15.
10. D.S.Ahn, D.Y.Kim, G.C.Ye, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 35 (4) (2002) 232.
11. H.Fukushima, T.Akiyama, K.Kiyotami, Shigen-to-Sozai, 109 (1993) 861.
12. Y.Lim, T.Ohgai, J. of Surf.Finish. Soc.Japan, 47 (10) (1996) 868.
13. H.Fukushima et al., ibid, 33 (11) (1982) 574.
14. D.S.Ahn, Ph.D. Thesis, Electrodeposition Mechanism and Characteristics of Zn and Zn-Cr Alloy, (2002) 12, Yeungnam Univ.
15. S.Hashimoto, S.Ando, M.Sagiyama, J. Japan Inst.met., 62 (1) (1998) 9.
16. M.Hino, H.Kawasaki et al., J. of Surf. Finish. Soc. Japan, 43 (1992) 873.
17. R.Salas, R.Ichino, M.Okido, ECS Meeting, Abstract No88 (1999).
18. N.Boschkov, et al., Metalloberflaeche, 52 (7) (1998) 514.
19. M.Eyraud, J.Crousier, Metal Finishing, (2001) 56.