



EB-PVD법과 전기화학방법으로 형성된 Zn-Cr film의 구조와 부식특성

최 한 철*

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

Corrosion Behavior and Crystal Structure of Zn-Cr Coatings by EB-PVD and Electroplating

Han-Cheol Choe*

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
 College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received 12 November 2003 ; accepted 27 November 2003)

Abstract

It has been investigated corrosion resistance and crystal structure of Zn-Cr coatings fabricated by electroplating method and electron-beam physical vapor deposition method(EB-PVD). The electroplated Zn-Cr alloy consists mainly of η -Zn phase for the lower Cr content than 7.9 wt% Cr and γ -ZnCr phase for the higher Cr content. In the Zn-Cr alloy fabricated by EB-PVD the γ -ZnCr phase appeared clearly at 3 wt% Cr and it became the sole phase at 50 wt%Cr. The amount of η -Zn phase decreased obviously with increasing Cr content when it exceeded 15 wt% Cr. The electrochemical measurement of the electroplated Zn-Cr film has shown corrosion potential of about -1000 mV. The current density of active region and the amount of dissolved Zn and Cr decreased significantly with increasing Cr content. The electrochemical characteristics of Zn-Cr alloy fabricated by EB-PVD have shown that the alloy of 50 wt% Cr had the highest corrosion potential(-500 mV) and the lowest critical passive current density than that of the electroplated.

Keywords : Zn-Cr coating, Corrosion resistance, EB-PVD, Electroplating

1. 서 론

전기도금강판의 수요는 전자 및 자동차산업 등의 발전으로 인하여 수요가 크게 증가하고 있으며 내식성이나 미려한 외관 등의 분야에서 고품질의 제품을 요구하고 있어 이에 대한 연구가 계속진행 중에 있다^{1,2)}. 이와 같이 전기도금강판에 대한 연구는 생산성 향상과 제품의 외관이나 내식성개선 및 제조과정시 작업성의 향상을 위하여 기술개발에 관심이 집중되고 있다. 또한 Fe-Zn 강판에 Cr이나 Ni, Mn, Co, P, Cu 및 Ag등을 전기도금³⁻¹²⁾하여 용접성 개선, 가공성 및 도장성개선등의 효과를 얻을 수 있다. 또 전기 Zn-Ni합금을 한 표면처리 강판은 자동

차용 방청강판용으로 널리 사용된다. 이들 합금도금강판 중에서도 Zn-Cr도금강판이 관심의 대상이며 수십%Cr이 도금된 강판의 경우 내식성이 우수하다고 보고되어 있으나¹⁾ 전기아연도금피막은 금속간화합물의 형성⁴⁾으로 인해 강한 취성을 갖기 때문에 제품의 성형성과 가공성등에 큰 영향을 미친다. 따라서 이들 합금도금피막 결정구조의 제어문제¹³⁾가 관심사항이 되었다. Zn-Cr이원계 상태도¹⁴⁾에서 열역학적으로 평형한 조건에서 결정구조는 Cr고용량 0.03 wt% 이하일 때는 조밀육방구조(hcp)의 η -Zn상이 존재하고 Cr함량이 4.70 wt%일 때 육방정인 θ -ZnCr(CrZn₁₇)상이 존재한 것으로 알려져 있으며¹⁵⁾, 0.03 wt%와 4.70 wt%사이의 범위에서는 Cr이 고용된 η -Zn상과 θ -ZnCr(CrZn₁₇)상 및 체심입방구조의 α -Cr상이 공존한다. 또한 비평형상을 형성하

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

는 전기도금막은 다른 Zn계 전기도금합금피막과 같이 비평형상이 존재하며 그 결정구조는 평형상태와 다르기 때문에 실제로는 명확치 않았다. 지금까지는 전기도금법에서 형성된 Zn계 합금에서는 열역학적으로 비평형 합금상이 나타나는 것으로 알려져 있으며⁴⁾ 예를 들면 전기 Zn-Fe도금피막에 관해서 고용한도를 크게 초월하여 Zn중에 Fe가 고용될 수 있는 것, 열 평형상의 Γ -ZnFe상과 다른 Γ -like 상이 존재하는 것, ζ -ZnFe상, δ_1 -ZnFe상 등이 존재하지 않는 것 등이다⁴⁾. 이와 같이 전기 Zn-Cr합금도금피막에도 다른 Zn계도금 합금피막과 같이 열역학적으로 비평형 구조가 실제 존재한다는 것이 가능하다. 그러나 Cr함량이 4.70 wt%이상 증가하였을 때 Zn-Cr이원계 합금상구조의 변화에 대한 규명이 어렵고 전기도금법에 의해서 형성되는 비평형상의 연구^{13,16)}가 미미할 뿐만 아니라 비평형상태로 도금된 피막의 부식에 대한 연구가 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 Zn-Cr이원합금상을 전기도금법(electroplating)과 전자빔증착법(electron-beam physical vapor deposition)을 사용하여 도금막을 형성하고 형성된 결정구조와 내식성을 평가하였다.

2. 실험방법

전기도금법에 의한 합금제조는 음극과 양극이 마주보도록 제작된 도금장치를 사용하였으며 도금액은 ZnCl₂와 KCl을 증류수에 용해시키고 pH를 조절한 후 도금액으로 사용하였으며 도금조건¹⁷⁾은 다음과 같다; 도금액 조성: - Zn²⁺ : 35(g/l), - Cr³⁺ : 25

(g/l), - Cl⁻ : 220(g/l), 전류밀도 : 100, 110, 115, 120, 130(A/dm²) 온도: 60°C, pH : 1.4. 이와 같은 도금액에 도금된 표면에 Zn-Cr의 피막을 형성시키기 위하여 시편을 제조하였으며 도금용 음극은 두께 0.8 mm의 냉연강판을 사용하였고 양극은 아연피를 절단하여 탈지, 수세, 피클링, 수세, 전해도금, 수세, 건조와 같은 전기도금공정으로 도금을 하였다.

EB-PVD법에 의한 합금제조는 Fe기판위에 분말로 Zn-3%Cr, 8%Cr, 15%Cr, 20%Cr, 25%Cr 및 50%Cr이 되도록 모합금을 만들고 표면에 Zn-Cr합금을 EB-PVD법으로 도금제조하였으며 그 조건은 다음과 같이하였다. 전자방출에너지(electron emission energy)를 4 kV로 하였고 전류세기를 300 mA로 하였으며 기판 온도를 25°C, 도금시간은 10분, 진공도를 5.0×10⁻⁶ torr, 전자빔과 기판과의 거리는 392 mm로 하여 도금하였다. 도금결정구조 및 표면 관찰은 XRD, EDX, EPMA, 및 ESCA등을 이용하여 도금된 표면과 층에서 성분 및 조직을 관찰하였다.

전기Zn-Cr도금 및 EB-PVD Zn-Cr도금된 시편의 내식성을 조사하기 위하여 도금강판은 부식시험의 작업전극으로 사용하였으며 기준전극은 포화칼로멜 전극을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였다. 부식시험에 사용된 cell내의 전해액은 실험이 시작되기 60분전부터 끝날 때까지 Ar가스를 흘려 보내 탈공기된 분위기를 유지하였다. Zn-Cr합금 도금피막의 양극분극특성은 0.1M H₂SO₄용액에서 75 mV/min.의 전위주사속도로 -2000~+1500 mV 범위까지 조사하였고 용출된 Zn, Cr함량은 ICP분석을 통하여 조사하였다.

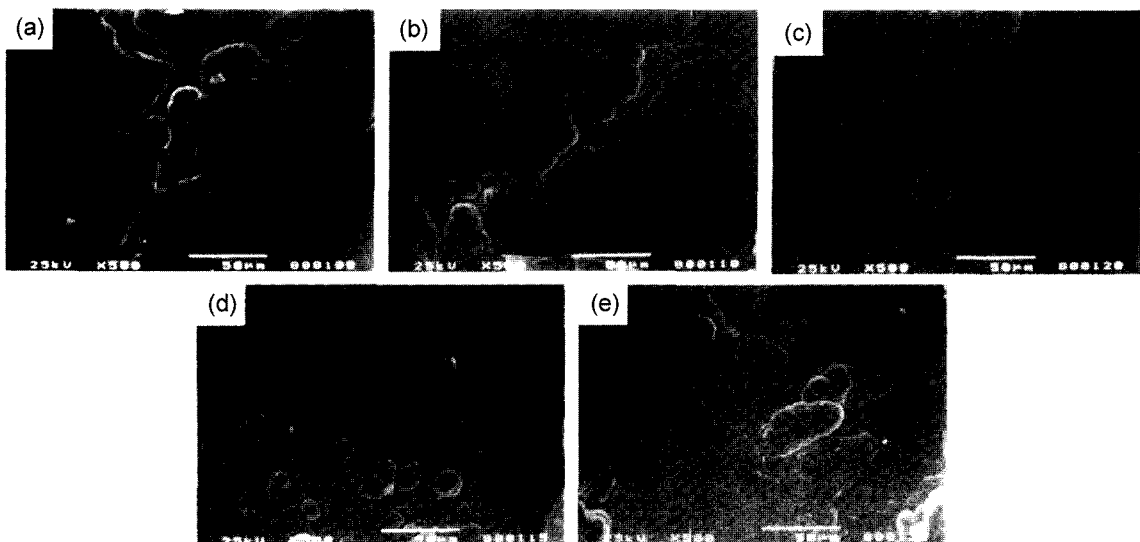


Fig. 1. SEM micrographs showing surface of electrodeposited Zn-(3.11~13.29 wt%)Cr alloy coatings. (a) Zn-3.11 wt%Cr (b) Zn-7.75 wt%Cr (c) Zn-7.90 wt%Cr (d) Zn-11.26 wt%Cr (e) Zn-13.29 wt%Cr

3. 결과 및 고찰

3.1 전기Zn-Cr합금도금의 결정구조

그림 1은 도금욕의 전류밀도증가에 따른 전기Zn-Cr도금 표면의 주사전자현미경사진으로 (a)는 100 A/dm², (b)는 110 A/dm², (c)는 115 A/dm², (d)는 120 A/dm², 및 (e)는 130 A/dm²로 도금한 시편의 표면이다. 여기서 보면 전류밀도가 증가함에 따라 표면의 도금상태가 양호하게 되며 전착된 표면이 조대하다가 Cr함량이 점점 증가함에 따라 결정이 미세화 되며 특정방향으로 성장된 결정의 양상은 보이

지 않고 random한 결정양상을 보이고 있다. 또 그림 1(c)의 115 A/dm²에서부터 등근모양의 결정성상이 관찰되고 있다. 도금층 표면에 형성된 합금성분을 EPMA로 분석한 결과 전류밀도가 100 A/dm²때는 3.11 wt%, 110 A/dm²때는 7.75 wt%, 115 A/dm²때는 7.90, 120 A/dm²때는 11.26, 130 A/dm²때는 13.29 wt%를 나타내어 전류밀도가 어느 범위가상이어야 많은 양의 Cr을 함유한 Zn-Cr합금을 석출시킬 수 있음을 알 수 있었다.

그림 2는 그림 1의 표면사진인 (a)시편표면과 (e)시편표면을 XPS로 분석한 결과로 Cr과 Zn의 peak

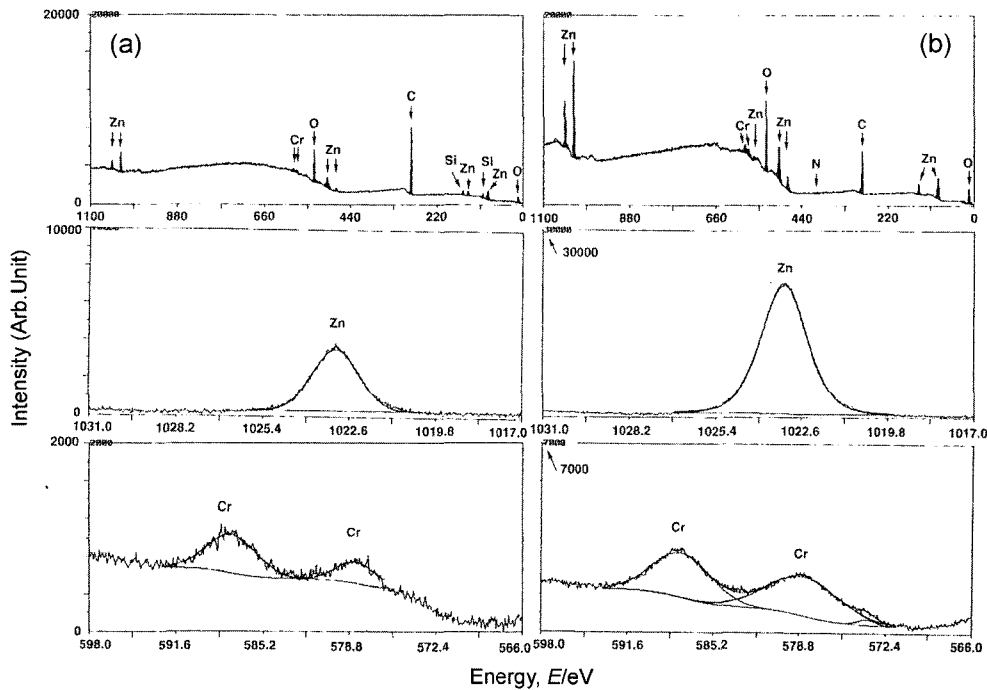


Fig. 2. XPS spectra of electrodeposited Zn-Cr alloy coatings (a) Zn-3.11wt%Cr (b) Zn-13.29 wt%Cr.

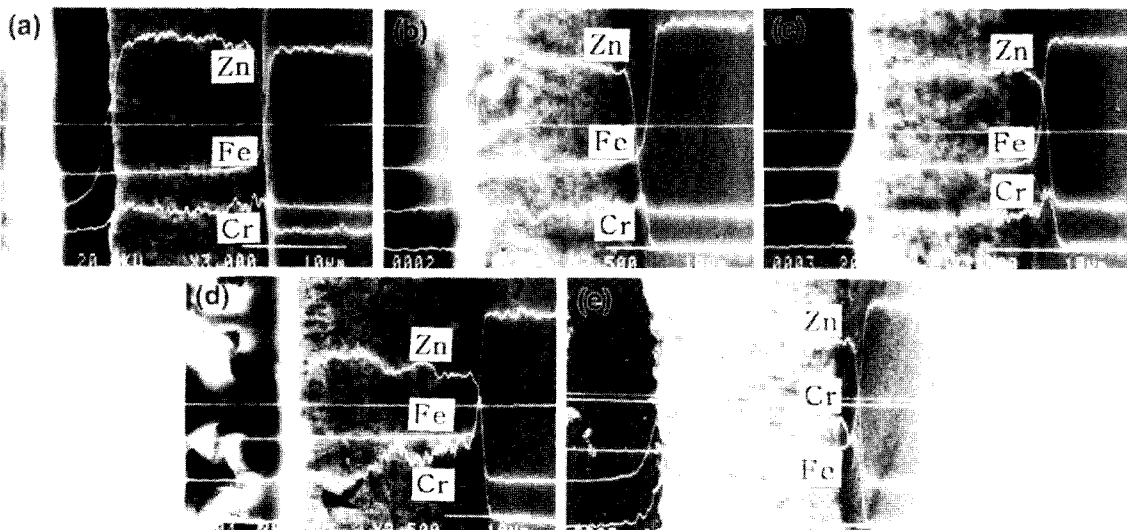


Fig. 3. SEM micrographs and EPMA showing coating layers of electrodeposited Zn-(3.11~13.29 wt%)Cr alloy coatings. (a) Zn-3.11 wt%Cr (b) Zn-7.75 wt%Cr (c) Zn-7.90 wt%Cr (d) Zn-11.26 wt%Cr (e) Zn-13.29 wt%Cr.

가 주로 검출되고 산소가 검출되어 표면에 Cr산화막이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 Cr 2p의 에너지 값이 576.9 eV를 나타낸 것으로부터 알 수 있다.

그림 3은 도금 층을 관찰하기 위하여 SEM과 EPMA를 사용하여 Zn, Cr 및 Fe등을 조사한 결과이다. 도금피막 두께의 전반에 걸쳐서 Cr의 량이 일정하게 나타나며 전류밀도가 증가함에 따라 그 함량도 점점 증가함을 알 수 있다. 도금막과 기지의 계면에서는 Cr의 함량이 크게 감소하며 Fe의 농도가 우세하게 나타났다. 그러나 Cr의 함량이 증가함에 따라서 Fe는 거의 나타나지 않아 ZnFe상은 형성되지 않음을 확인할 수 있다.

그림 4는 전기Zn-Cr피막의 결정구조를 조사하기 위하여 측정된 XRD 피크로 Zn-3.11 wt%Cr, 7.75, 7.90, 11.26 및 13.29 wt%을 함량으로 전기Zn-Cr도금한 표면에서의 XRD 결과이다. 이 곡선에서 보면 α -peak는 기판의 α -Fe에서 나온 것이며 7.9 wt%Cr을 기준으로 하여 XRD의 peak가 감소되거나 증가하며 이때 나타난 Zn의 피크는 η -Zn상의 것과 잘 일치한다¹⁸⁾. Cr농도가 3.11~7.9 wt%피막의 XRD peak중 hcp구조를 갖는 η -Zn상은 격자정수가 $a=1.289$ nm, $c=3.05$ nm인 θ -ZnCr(CrZn₁₇)상과는 다른 구조를 갖고 있어 열역학적 안정상과는 상이한 비평형상이 보고되어 있다¹⁹⁾. 그 구조는²⁰⁾ 전기Zn-Fe합금도금피막에서 Fe가 Zn에 고용한도를 넘어 15%까지 η -Zn상 중에 과포화고용할 수 있는 것과 같으며 Zn-Cr도금막에서도 Zn중에 Cr이 과포화고용되어 있는 것으로 생각된다. 이 상을 η' -Zn이라고 하고 XRD피크상에 표시하여 열역학적 안정상인 η -Zn상과 구별하였다. Zn-Cr합금도금피막의 과포화 η' -Zn상의 격자상수는 Cr의 농도가 증가함에 따라서 c 축이 작아지고 a 축은 커지게 되어 c/a 비가 줄어들게 되는데 Cr농도에 대한 격자상수의 의존도는 전기 Zn-Fe피막에서 보여준 Fe농도에 대

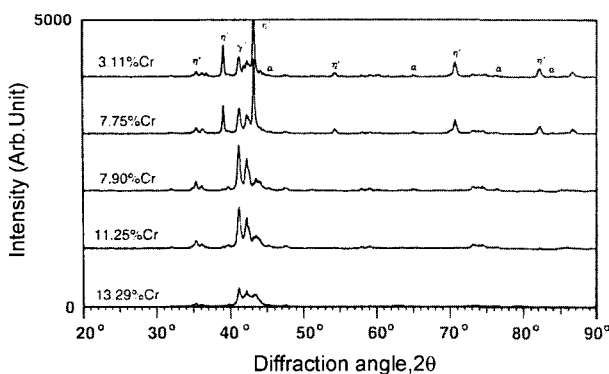


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Zn-(3.11~13.29 wt%)Cr alloy coatings.

한 η' -Zn상의 격자상수변화와 같은 경향을 나타낸다⁴⁾. 이상적인 hcp구조의 축비는 $c/a=1.633$ 이며 순 Zn의 축비는 1.856¹⁸⁾으로 c 축방향이 큰 hcp구조인데 η' -Zn상의 축비는 Cr량이 많아짐에 따라 1.856부터 1.633에 근접하는 값으로 변화한다. 이 때문에 전기Zn-Cr합금도금피막의 η' -Zn상에는 Cr이 Zn와 차환하여 과포화로 고용되고 c 축방향으로 늘어졌던 hcp가 이상적인 hcp구조로 변화한 것으로 생각된다. 7.9 wt%Cr이하에서는 η' -Zn상의 피크가 주 피크를 이루며 다시 그 이상에서는 γ -ZnCr상이 주 피크를 이룬다. 여기서 γ -ZnCr상은 전기Zn-12.7Ni합금피막의 것과 유사한 것으로 보고되고 있는 γ -NiZn상과 같으며 그 구조는 Cu₅Zn₈형과 같다. 열역학적으로 평형한 Zn-Cr이원계 합금에서 Cu₅Zn₈구조가 나타나지 않고 비평형상이 나타나기 때문에 이를 γ -ZnCr상으로 부른다. γ -ZnCr상은 이상적인 Cu₅Zn₈구조형에서 변형된 구조를 하며 단위포중에 2개의 원자를 함유한 bcc(α -Fe와 같은 단위포크기 이것을 기본bcc)구조를 하고 xyz방향으로 3배의 크기를 갖는 것으로 보고되었다. Cr함량의 증가에 따라 이러한 구조가 더 우세하게 되는 반면에 η' -Zn상의 피크는 점점 감소하게 되어 Cr함량이 8 wt%에서는 단상의 η' -Zn상이 그 이후 15%Cr정도까지는 η' -Zn상과 γ -ZnCr상이 공존하고 15%Cr이상에서는 γ -ZnCr상 단상이 존재한다는 보고와 잘 일치하고 있다¹³⁾.

3.2 전기Zn-Cr합금도금피막의 내식성

그림 5는 Zn-3.11 wt%Cr, 7.75, 7.90, 11.26 및 13.29 wt%의 합금도금피막의 내식성을 조사하기 위하여 0.1M H₂SO₄용액에서 75 mV/min.의 전위주사

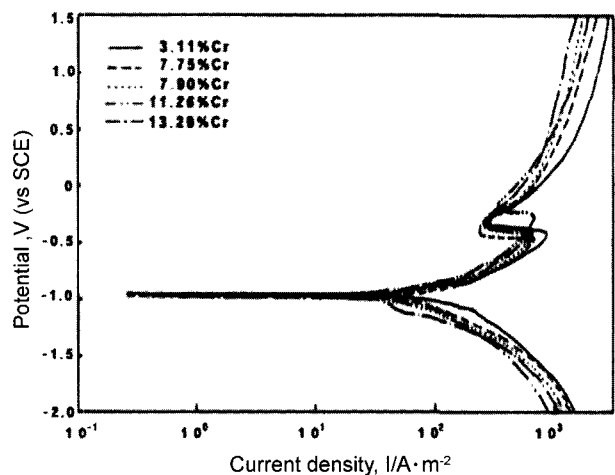


Fig. 5. Anodic polarization curves of electrodeposited Zn-(3.11~13.29 wt%)Cr alloy coatings in 0.1M H₂SO₄ solution at 25°C.

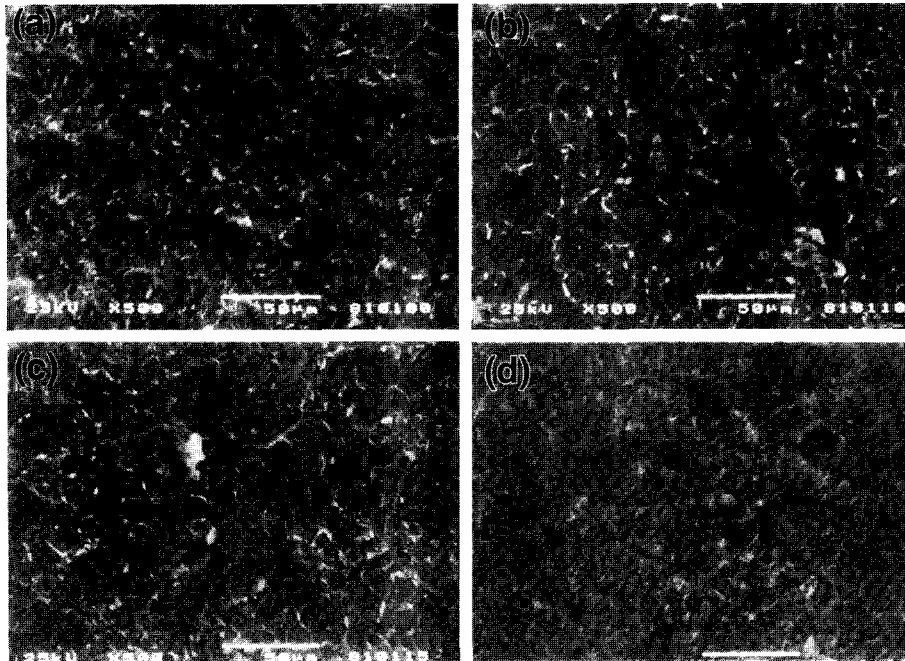


Fig. 6. SEM micrographs showing corrosion surface of electrodeposited Zn-Cr alloy coatings after corrosion test. (a) Zn-3.11 wt%Cr (b) Zn-7.75 wt%Cr (c) Zn-7.90 wt%Cr (d) Zn-11.26 wt%Cr.

속도로 -2000~+1500 mV까지 범위에서 양극분극특성을 조사한 것이다. 여기에서 보면 부식전위는 거의 비슷하지만 활성태영역에서 전류밀도를 보면 차이를 보인다. 활성태영역의 전류밀도는 Cr함량이 증가함에 따라 감소하였고 황산에서 Fe의 분극곡선과는 달리 부동태막의 형성영역을 보인다. 이는 Cr이 도금됨으로써 표면에 Cr₂O₃ 등과 같은 부동태피막을 형성하여 내식성을 향상시켰기 때문이다¹⁶⁾. 부식과정에서 용출된 Zn, Cr함량을 ICP분석한 결과 Cr함량이 증가함에 따라서 Cr의 용출량이 크게 감소하였다. 즉 3.11 wt%Cr도금된 경우 Cr의 용출량이 3.31 ppm이었으며 Zn의 용출량은 37.82 ppm을 나타내었고 Cr함량이 증가하여 13.26 wt%Cr이 되면 Cr의 용출량이 0.027 ppm으로 크게 감소하였고 Zn의 용출량도 15.6 ppm으로 감소하여 표면에 부동태피막을 형성함으로써 금속의 용출을 저지하였기 때문으로 생각된다. 그림 6은 SEM을 사용하여 부식된 표면을 관찰한 것으로 결정성장방향의 차이나 또는 앞에서 고찰한 η'-Zn상 및 γ-ZnCr상의 경계부위에서 일차적으로 부식이 된 것으로 추측되고 표면에 많은 부식생성물이 형성되었는데 zinc hydroxysulfide²¹⁾일 것으로 생각되며 여기에는 Cr₂O₃도 섞여 있을 것으로 생각된다¹⁶⁾.

3.3 EB-PVD법에 의한 Zn-Cr합금의 결정구조와 내식성

그림 7은 Fe 기판위에 Zn-3%Cr~50%Cr합금의 조

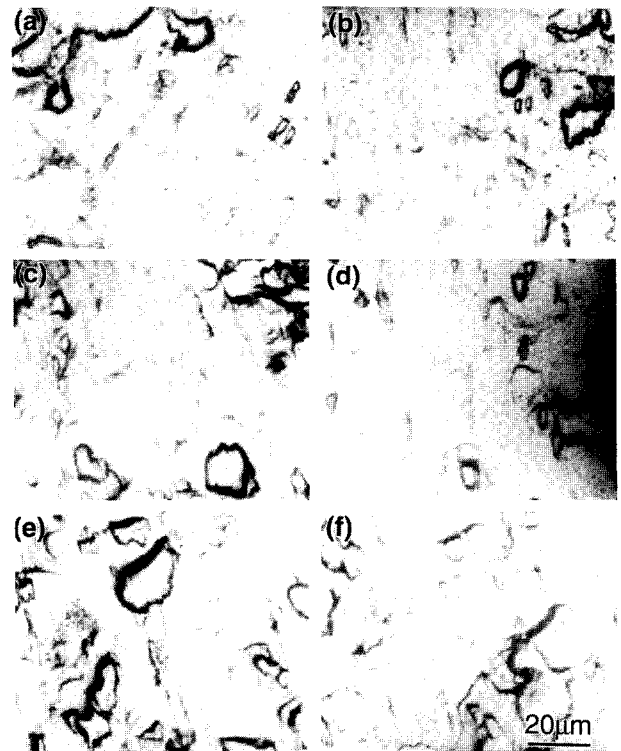


Fig. 7. Optical micrographs showing surface of EB-PVD Zn-(3~50 wt%)Cr alloy coatings. (a) Zn-3 wt%Cr (b) Zn-8 wt%Cr (c) Zn-15 wt%Cr (d) Zn-20 wt%Cr (e) Zn-25 wt%Cr (f) Zn-50 wt%Cr.

성이 되도록 EB-PVD법을 이용하여 도금한 표면을 광학현미경을 사용하여 촬영한 사진으로 (a)는 Zn-3%Cr, (b)는 Zn-8%Cr, (c)는 Zn-15%Cr, (d)는 Zn-

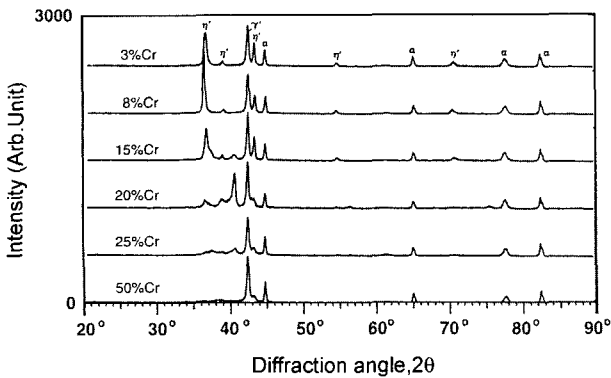


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of EB-PVD Zn-(3~50 wt%)Cr alloy coatings.

20%Cr, (e)는 Zn-25%Cr 및 (f)는 Zn-50%Cr의 것이며 외관상으로는 모두 다 도금이 균일하게 잘 이루어진 형태를 보였고 EDX를 사용하여 코팅피막의 Cr함량을 조사한 결과 a)는 2.94, b)는 7.56 wt%, c)는 14.69 wt%, d)는 19.05 wt%, e) 24.65 및 f)는 49.24 wt%Cr을 나타내었다.

그림 8은 Fe기판위에 Zn-3%Cr~50%Cr합금피막이 되도록 EB-PVD법을 이용하여 도금한 표면의 XRD 곡선이다. EB-PVD법으로 형성시킨 Zn-Cr합금은 Cr함량의 증가에 따라 전술한 전기Zn-Cr도금피막의 XRD 곡선과 거의 비슷한 형태의 결정구조를 보이거나 γ -ZnCr상이 뚜렷이 나타나고 η' -Zn상은 15%Cr함량 이상에서는 소멸되었음을 보여준다. 그리고 Zn-50wt%Cr피막의 경우에는 대부분 γ -ZnCr상만이 존재한다. 이는 기판의 온도가 거의 상온인 저온에서 합금층을 형성하였기 때문에 Hartmann 등²⁰⁾이 보고한 가열된 전기Zn-Cr도금피막에서 나타난 결정구조인 θ -ZnCr상은 존재하지 않고 Brown등이 보고²²⁾하였던 ζ -ZnFe상(단사정의 CoZn_{13} 형구조)의 것과 유사한 ζ -ZnCr상도 나타나지 않았으며 γ -ZnCr상은 전기도금 결정구조와 같이 비평형구조로 생각할 수 있다.

이상과 같이 EB-PVD법에 의한 Zn-Cr합금도금피막은 Cr함량이 3 wt%에서부터 γ -ZnCr상이 뚜렷하게 나타나고 15%이상부터는 η' -Zn상이 현저히 감소하게 되며 결국 50%에서는 γ -ZnCr상만이 존재함을 보인다.

그림 9는 Zn-3wt%Cr~50 wt%의 EB-PVD도금피막의 내식성을 조사하기 위하여 0.1M H_2SO_4 용액에서 75 mV/min.의 전위주사속도로 -2000~+1500 mV까지 조사한 양극분극특성이다. 여기에서 보면 Cr함량이 50 wt%도금된 경우의 부식전위가 가장 높고 전술한 전기Zn-Cr도금피막보다도 부동태영역의 전

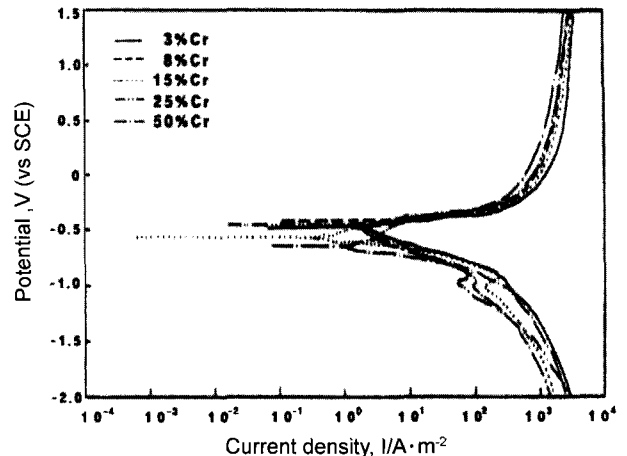


Fig. 9. Anodic polarization curves of EB-PVD Zn-Cr alloy coatings in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C.

류밀도가 크게 감소하여 내식성이 우수함을 보인다. 이는 기공이나 균열과 같은 결함이 없고 치밀한 도금피막이 형성되었기 때문으로 생각된다²³⁾. 따라서 전반적으로 분극곡선이 좌측으로 이동하였으며 부식전위가 전기Zn-Cr도금피막의 -1000 mV에서 500 mV가 증가한 -500 mV대를 나타내 내식성이 우수함을 보인다.

4. 결 론

전기도금과 EB-PVD방법으로 제조된 Zn-Cr합금피막의 결정구조와 내식성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전기Zn-Cr도금피막의 결정구조는 7.9 wt%Cr이하에서는 η' -Zn상의 피크가 주이며 다시 그 이상에서는 γ -ZnCr상이 주를 이루었다.
- 2) 전기Zn-Cr합금도금피막의 내식성관찰결과, 부식전위가 -1000 mV대를 나타내며 활성태영역의 전류밀도는 Cr함량이 증가함에 따라 크게 감소하였고 Zn 및 Cr의 용출량도 크게 감소하였다.
- 3) EB-PVD법에 의한 Zn-Cr합금도금피막에서 Cr함량이 3 wt%에서부터 γ -ZnCr상이 뚜렷하며 15% 이상부터는 η' -Zn상이 현저히 감소하고 50%에서는 γ -ZnCr상만이 존재하였다.
- 4) EB-PVD도금피막의 내식성을 조사결과, Cr함량이 50 wt%도금된 경우의 부식전위가 가장 높고 앞의 전기Zn-Cr도금피막보다도 부동태영역의 전류밀도가 크게 감소하여 내식성이 우수함을 보였고 부식전위가 전기Zn-Cr도금피막의 -1000 mV에서 500 mV가 증가한 -500 mV대를 나타내 내식성이 우수함을 보였다.

참고문헌

1. 鈴木眞一, 金丸辰也, 新井勝利, 深田 新, 近田 滋, CAMP-ISIJ, 4 (1991) 1601.
2. A. Watson, Y. J. Su, M. R. el-Sharif, C. U. Chisholm, Trans. Inst. Metal Finish., 71 (1993) 15-20.
3. Tomihiro Hara, Masaru Sagiyama, Takayuki Urakawa, Takeshi Adaniya, Yasuo Fukuda, YasuoTsuchiya, Nippon Kokan Technical Report, 48 (1987) 29-37.
4. Tesuya Akiyama, Hisaaki Fukushima, Yoich Miyakawa, Kei Higashi, Tkayuki Urakawa, Masaru Sagiyama, 日本金屬表面技術, 40 (1989) 927-932.
5. T. Akiyama, H. Hukushima, K. Higashi, M. Sagiyama, R. Kammel, Metall. 43 (1989) 1142-1146.
6. Chizuko Maeda, Tetsuya Mega, Junichi Shimomura, Shigeo Kurokawa, 鐵과 鋼, 82 (1996) 69-74.
7. Masaki Yasuda, Yoshikazu Sakaguchi, Hiromi Tsuji, Yukio Ogata, Fumio Hine, 日本金屬表面技術, 39 (1988) 19-22.
8. Kazuo Matsudo, Takeshi Adaniya, Masaru Ohmura, Maahiro Ogawa, 鐵과 鋼, 66 (1980) 46-52.
9. Makoto Hino, Kengo Hiramatsu, Minoru Hiramatsu, Hitoshi Kawasaki, Isamu Kotani, 日本金屬表面技術, 44 (1993) 67-68.
10. M. R. el-Sharif, A. Watson, C. U. Chisholm, Trans. Inst. Metal Finish., 66 (1988) 34-38.
11. Masaki Yasuda, Hiromi Tsuji, Yoshikazu Sakaguchi, Yukio Ogata, Fumio Hine, 日本金屬表面技術, 39 (1988) 70-73.
12. Masaki Yasuda, Hiromi Tsuji, Yukio Ogata, Fumio Hine, 日本金屬表面技術, 39 (1988) 282-284.
13. Satoshi Hashimoto, Satoru Ando, Takayuki Urakaya, Masaru Sagiyama, J. Japan Inst. Metals, 62 (1998) 9-14.
14. Thaddeus B. Massalski, Binary Alloys Phase Diagrams, 1 (1986) 881.
15. G. Hindrichs, Z. Anrg. Chem., 59 (1908) 414-415.
16. Akira Takahashi, Yasuhiko Miyoshi, Takashi Hada, 日本表面技術協會, 87回 講演大會, (1993) 138-139.
17. H. C. Choe, D. C. Choi, K. H. Kim, D. S. Ahn, M. S. Kim, J. Korean Inst. Suf. Eng., 30 (1997) 13-22.
18. R. W. Lynch, H. G. Drickamer, J. Phys. and Chem. of Sol., 26 (1965) 63-65.
19. Don T. Corner, J. T. Waber, International Tables for X-ray Christallography IV, Ed. by J. A. Ibers and W. C. Hamilton, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1974) 4730.
20. H. Harmann, W. Hofmann and D. Miller, Abhandl. Braunschweig. Wiss. Ges, 7 (1955) 100.
21. N. R. Short, A. Abibsi, J. K. Dennis, Trans. Inst., 67 (1988) 73-74.
22. P. L. Brown, Acta Crystallogr., 15 (1962) 608-610.
23. H. C. Choe, D. C. Choi, K. H. Kim, "A Study on the Fabrication Method of Zn-Cr Alloy Phase", POSCO Reaearch Report Korea, (1997) 37-43.