

## 염산욕중에서 Zn-Mn 합금전석거동 및 첨가제의 영향

이 재 하·윤 정 모·이 이 근\*·김 민 정  
전북대학교 공과대학 금속공학과, \*(주)럭키금속 장항공장 체련부

### The Behavior of Zn-Mn Alloy Electrodeposition and the Effect of Additives in the Chloride bath

J. H. Lee, J. M. Yoon, Y. G. Lee\*, and M. J. Kim  
*Dept. of Metallurgical Eng., Chonbuk National Univ.*

\**Smelting Department, Chang Hang Plant, LUCKY METALS CORP.*

The electrochemical behavior of Zn-Mn alloy electrodeposition and the effects of additives were studied by analysing polarization curves of Zn-Mn, Zn and Mn electrodeposits in the chloride bath containing sodium citrate as a complexing agent, and the electrodeposited surfaces were scanned by X-ray diffractometer and Scanning electron microscope.

The electrodeposition of Zn-Mn alloy in the chloride bath containing sodium citrate showed that normal behavior of codeposition and low current efficiency. In the case of high current density above 20A/dm<sup>2</sup>, Mn content in the deposits increased considerably, however, current efficiency decreased with hydrogen evolution. Among additives, selenious acid and sodium selenite had a good effect on the increase of  $\gamma$ -phase, Mn content in deposits and the decrease of the grain size of the deposits. Especially, in the range of high current density, it was seen that those additives enhanced the current efficiency and Mn content in deposits.

## 1. 서 론

전기도금 강판은 모재의 기계적 변화가 없고, 피막밀착성이 매우 좋아 자동차 차체와 같이 복잡한 성형에 이용할 경우 안정한 피막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 응용목적에 따라 모재의 가공성을 손상시키지 않고 도장성과 내식성을 동시에 겸비한 소재를 얻을 수 있으며, 전기도금중 특히 Zn계 합금도금은 뛰어난 내식성으로 자동차용 방청강판으로 실용화되어 사용중이다. 현재 방청강판은 Zn, Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co 등의 단·다층 합금도금강판이

실용화되었다.<sup>1~4)</sup> 최근 일본강관의 Urakawa<sup>5)</sup> 등은 Zn-Mn 도금강판이 내식성, 도장성 등에서 기존의 도금강판보다 뛰어난 피막특성을 보임을 보고하였다.

그러나 Zn-Mn 합금도금강판을 실용화하는데는 몇가지 어려움이 있다. Zn과 Mn이 매우 비한 금속의 쌍으로 되어있기 때문에 실제로 공석(codeposition)이 일어나는 전위가 -1.2V(vs NHE) 이하의 매우 비한 전위이다. 따라서 부반응인 수소의 발생이 극렬하여 많은 전류를 소모함으로써 전류효율이 낮아 전력비 부담이 크다는 점이다.<sup>6)</sup> Zn-Mn 합금도금

피막중 Mn의 함량이 20% 이상에서 순Zn도금강판보다 내식성이 우수한 피막특성을 나타내며, 50% 이상일 때 피막중 Mn이 열역학적으로 매우 안정한  $\gamma$ - $Mn_2O_3$  상을 형성함으로써 기존의 도금강판보다 월등한 내식성피막을 갖게 되므로 피막중의 Mn의 함량은 내식성과 밀접한 관계를 갖는 것으로 알려지고 있다.<sup>5,7)</sup> 그러나 Zn-Mn공석반응<sup>8,9)</sup>에서는 상대적으로 귀(noble)한 Zn의 석출이 우선되는 정상형공석이므로 Mn의 석출비가 떨어지는 것은 당연하다. 따라서 상대적으로 비(base)한 Mn의 석출함량을 높이기 위해서는 전류밀도, 온도, pH, 첨가제 등의 전해조건에 따른 석출거동 연구가 필수적이다.

지금까지 Zn-Mn 합금전석에 대한 연구는 이재하<sup>10)</sup> 등이 황산욕중에서의 석출거동을 발표한 것을 제외하고, 국내에서는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 염산욕중에서 Zn-Mn 전석거동에 있어서 전류효율과 Mn 석출비에 영향을 미치는 전해조건과 첨가제에 의한 개선효과를 정전류실험과 동전위실험을 통하여 Zn-Mn 합금도금강판을 실용화하는데 필요한 전해조건과 석출거동을 연구하는데 목적이 있다.

## 2. 이론적 배경

두가지 양이온이 동시에 방전하기 위해서는 그들의 방전전위가 같아야 한다. 즉,

$$E_A^0 + RT/ZF \ln a_A^{n^+} - \eta_A = E_B^0 + RT/ZF \ln a_B^{n^+} - \eta_B$$

$E_A^0, E_B^0$ : 각 금속의 표준전극전위

R: 기체상수, T: 절대온도

F: Faraday 상수

$a_A^{n^+}, a_B^{n^+}$ : A, B 금속이온의 활동도

$\eta_A, \eta_B$ : A, B 금속이온의 석출 과전압

위식이 성립되기 위한 변수는  $E^0, a, \eta$ 이다.  $E^0$ 는 단순염의 경우, 일정온도에서 정수(Zn:  $-0.76V$ , Mn:  $-1.18V$  vs NHE)이고,  $a$ 는 용액중의 농도

변화에 의한 변수인데 2가이온의 경우, 농도에 따른 평형전위의 변화는 매우 적다.  $\eta$ 는 분극으로써 주로 수소발생에 의한 과전압이다. 수소 과전압은 전해액 조성, 전해조건(온도, pH, 전류밀도, 액순환 등)의 영향을 받으며, 음극재질에도 영향을 받는다.<sup>11)</sup>

따라서, 본 실험에서는 방전전위( $E_A, E_B$ )를 변화시키기 위해서 착화제인 Sodium citrate를 사용하여 금속이온을 착이온 상태로 변화시켰다. 착이온의 특징은 활동도의 감소로 인하여 평형전위( $E^0$ )를 비(base)한 방향으로 이동시켜 음극분극이 커지고, 균일전착성을 좋게 한다. 특히, 합금전석의 경우에는 귀(noble)한 금속의 평형전위가 비한 방향으로 이동하여 양(A, B)금속의 방전전위가 가까워진다.

단순이온상태에서 Zn과 Mn의 환원전위 차는  $-0.42V$ 이다. 황산욕<sup>9)</sup>의 경우 착화제에 의해서 환원전위의 차는  $-0.38V$ 로 줄어들었고, 또한 첨가제<sup>12)</sup>에 의하여 전해액의 전기전도도와 음극분극의 변화가 일어나 전류효율과 Mn석출비가 개선되었다. 그러나 첨가제는 석출평형전위에는 영향을 주지 못한다고 알려지고 있다.

## 3. 실험방법

### 3.1 정전류 전해실험

#### 3.1.1 전해액조성 및 전해장치

정전류실험에 사용한 Zn-Mn 전해액의 기본조성과 전해조건은 Table 1과 같다. 실험에 사용된 시약은 시판 특급시약이다. 염화아연과 염화망간의 총량은  $0.5mol/L$ 가 되는 범위에서 조성비를 변화시켰다. 착화제인 구연산나트륨(sodium citrate)의 양은 기초실험을 통하여  $0.6mol/L$ 를 첨가하였다. 교반장치는 별도로 사용하지 않았다. 음극전류밀도는  $5\sim 30A/dm^2$ , 온도는  $30\sim 50^\circ C$ 까지 변화시켰으며, 통전전기량은  $0.5kC/dm^2$ , 욕의 pH는  $3.5\sim 6.5$ 이며, pH 조절은 황산과 암모니아수로 조절하였다. 첨가제<sup>12,14)</sup>의 양은  $\mu mmol/L$ 이다.

#### 3.1.2 시편준비, 분석 및 전해장치

Table 1. Standard electrolysis conditions for galvanostatic method

Bath composition	Operating condition
ZnCl <sub>2</sub> : 0~0.5mol/L	Amount of charge : 0.5kC/dm <sup>2</sup>
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O : 0~0.5mol/L	Current density : 5~25A/dm <sup>2</sup>
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O : 0.6mol/L	Cathode : Cu(2cm <sup>2</sup> ), Anode : Pt(2cm <sup>2</sup> )
Addition agent* : 1~8mol/L	Temperature : 30~60°C, pH : 3.5~6.5

\* Selenious Acid, Sodium selenite, Potassium Chloride, Thiourea, Sodium Thiosulfate, Polyethylene Glycol.

불용성 양극으로는 Pt판(1×2cm<sup>2</sup>)을 사용하였고, 음극으로는 Cu압연동판(1×2cm<sup>2</sup>)을 사용하였다. 음극은 석출면을 제외하고 에폭시로 절연 피복하였다. 음극 시편은 에머리 페이퍼 #500~2000까지 연마후 버프연마하였다. 초음파세척과 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 5분간 산세를 하고 초음파세척후 데시케이터에 보관하였다. 실험후 음극표면의 전착물을 50% 질산에 용해하여 ICP정량분석을 하였다. Zn, Mn의 양을 정량하여 전류효율과 피막중의 Zn, Mn 석출비를 계산하였다.

$$CE(\text{전류효율}) = (P_1/Q_1IT + P_2/Q_2IT) \times 100(\%)$$

P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> : 석출금속 각각의 중량(Wt. gram)

Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> : 석출금속 각각의 전기화학적당량(g/C)

I : 전류당(A), T : 시간(sec)

$$A \text{ 금속석출비} = A(\text{Wt. \%})/A + B(\text{Wt. \%}) \times 100(\%)$$

피막조직 상태는 SEM사진으로 비교분석하였으며, 상(Phase)구조 해석에는 X-ray 회절기를 이용하여 분석하였다. 정전류전해실험에 사용된 기기는 D. C Constant Power Supply(Metronix, Model 592C)이며, 전류계로 보정하였다.

### 3.2 동전위 실험

각종 첨가제를 사용한 경우와 사용하지 않은 경

Table 2. Standard electrolysis conditions for potentiodynamic method

Bath composition	Operating condition
ZnCl <sub>2</sub> : 0.2mol/L	Potentiodynamic method : scan rate 0.5mV/sec
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O : 0.3mol/L	
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O : 0.6mol/L	Cathode : Cu(2cm <sup>2</sup> ), Anode : Pt(2cm <sup>2</sup> )
Addition agent* : 1~2mmol/L	Temperature : 30°C, pH : 4.9

\* Selenious Acid, Sodium selenite, Potassium Chloride, Thiourea, Sodium Thiosulfate, Polyethylene Glycol.

우의 전해욕 분극곡선을 측정하여 첨가제가 전석기동에 미치는 영향을 검토하고, 정전류실험의 현실적인 결과를 분석하였다.

#### 3.2.1 전해액조성 및 전해조건

동전위실험에 사용된 기본전해욕은 정전류실험결과를 기본으로 피막조성, 상구조 및 전류효율 등의 최적의 상태를 얻을 수 있다고 판단되는 육조성으로 맞추었으며, 동전위실험에 사용된 기본욕의 조성표 전해조건을 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 기준전극(Reference Electrode)으로는 Ag/AgCl 전극이며, 분극측정장치는 EG & G사의 Galvanostat/Potentiostat(Model M342C)이다. 분극측정시의 전위주사속도는 0.5mV/sec이다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 정전류실험

#### 4.1.1 온도 및 육중 Mn농도비의 영향

실험에서 전류밀도는 0.5A/dm<sup>2</sup>, 전해욕의 온도는 30~50°C로 하였다. Fig. 1의 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 전해욕의 온도가 상승함에 따라서 전반적으로 전류효율이 상승한다. 이는 전기전도도의 상승에 의한 분극의 감소에 기인하는 것이다. 그러나, 육중 Mn비가 증가함에 따른 전류효율의 감소 경향은 비슷하게 나타나고 있다.

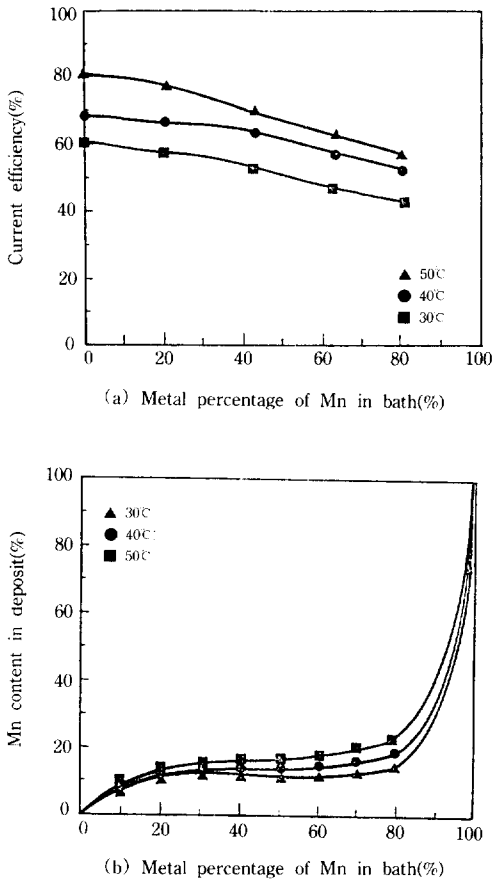


Fig. 1. Effect of metal percentage of Mn in baths on the cathode current efficiency (a) and electro-deposited alloy composition (b) at various temperatures.

그림 (b)에서는 전해액온도가 상승함에 따라 전기화학적으로 보다 비한 Mn의 석출비가 점진적으로 상승하는 경향을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 전해욕의 온도상승에 따라서 전류효율의 증가와 Mn의 석출비가 증가됨을 알 수 있다. 또한, 각 온도조건마다 욕중 Mn 함유량이 증가됨에 따라서 Zn보다 비한 Mn의 석출비가 증가되지만 전류효율은 감소함을 알 수 있다.

결국, Zn-Mn 합금 석출피막의 특성인 내식성 향상에 요구되는 석출물중 40% 이상의 Mn 석출비와 전류효율을 향상시키기 위해서는 또 다른 방법이

강구되어야 함을 알 수 있다.

이하의 실험에서, 욕조성은 Zn : Mn비(mol비)로 2 : 3으로 하였고, 욕온도는 30°C로 하였다.

#### 4.1.2 pH의 영향

Fig. 2는 욕중 pH의 변화에 따른 전류효율과 전석 피막중의 Mn석출비의 변화를 나타낸 결과이다. pH가 증가함에 따라서  $Zn^{2+}$  이 수산화물을 생성하기 쉬워지므로 피막중에 Zn의 전석이 줄고, Mn의 전석량은 증가하고 있음을 알 수 있다.

pH의 상승은 욕중의 수소이온( $H^+$ ) 농도가 낮아지고, 특히 전석반응이 진행됨에 따라서 음극계면 확산층에서의  $H^+$  농도는 더욱 감소하여 수소발생에 의한 음극분극은 더욱 심하게 된다. 결국 pH가 증가함에 따라서 전류효율 및 Zn 석출비는 감소하게 된다.

이하의 실험에서는 pH를 4.9에서 실시하였다.

#### 4.1.3 첨가제의 영향

전류효율, 전석피막 조직 및 Mn석출비를 개선할 목적으로 Selenious acid, Sodium selenite, Thiourea, Sodium thiosulfate and Potassium chloride를 첨가하였다.

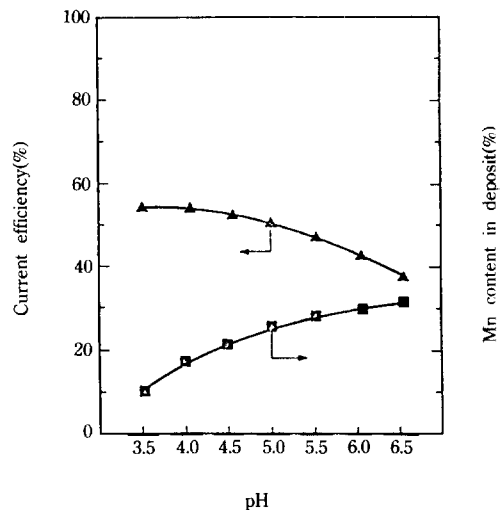


Fig. 2. Effect of the pH in baths on the current efficiency and Mn content in Zn-Mn alloy deposits.

Fig. 3는 첨가제 양에 따른 전류효율 및 석출물 중의 Mn석출비를 나타내고 있다.

첨가제중에서 특히, selenious acid 및 sodium selenite는 첨가제 양이 1mmol/L 부근에서 전류효율 60% 이상을 나타냈으며, Mn석출비도 25% 이상으로 개선효과가 나타났다. 이상의 첨가제는 특히 착이온상태 전해액의 전기전도도를 향상시켜, 육중 금속이온의 활성화에 영향을 주는 것으로 생각된다. 일본의 Urakawa<sup>8)</sup> 등은 Mn의 석출상 변화에 따른 수소과전압의 차이가 Mn석출비를 높이며, 또한 전류효율 개선에서도 영향을 미친다고 설명하고 있다.

또한, 음극계면활성제인 Polyethylene Glycol과 Selenious acid, Sodium selenite, Thiourea와 조

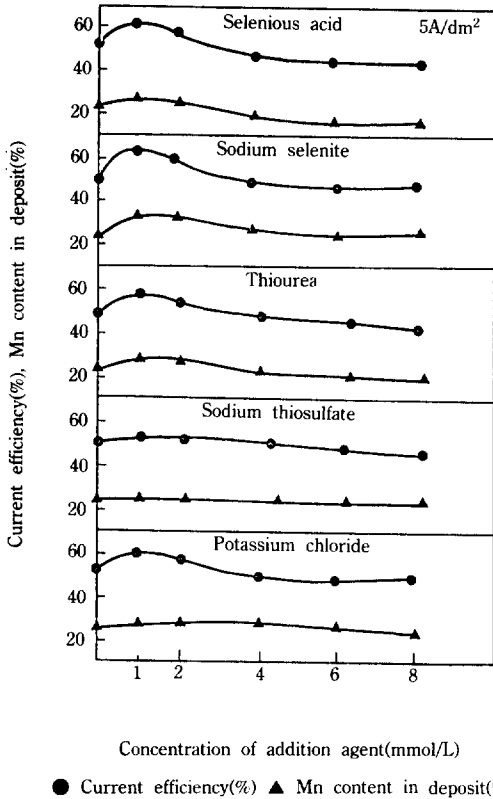


Fig. 3. Effect of the concentration of addition agents in baths on the current efficiency and Mn content in Zn-Mn alloy deposits.

합한 복합첨가제의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. Polyethylene Glycol과 Selenious acid, Sodium Selenite 각각을 복합첨가한 경우에 단일첨가제를 사용한 경우보다 전반적으로 전류효율은 5~10%정도 향상되었으며, Mn석출비는 20~30%이상 크게 향상되었다. 그러나, Polyethylene Glycol과 Thiourea를 복합첨가한 경우에는 Mn석출비는 15%이상 향상하였으나 전류효율은 Thiourea 첨가량이 4 mmol/L 이상에서 단일첨가의 경우보다 점진적으로 증가되었다. 이상의 결과로부터 전류효율 및 Mn 석출비개선을 위한 적정 첨가제량은 Selenious acid 및 Sodium Selenite의 경우 2mmol/L이고, Thiourea의 경우는 4mmol/L으로 나타났다.

Fig. 5는 이상의 첨가제중 Polyethylene Glycol과 Selenious acid, Sodium Selenite을 각각 복합첨가했을 때 석출된 합금피막의 상구조에 미치는 영향을 알아본 X-ray 회절결과를 나타낸 그림이다.

Zn-Mn계의 열평형상태도<sup>15)</sup>에서  $\epsilon$ ,  $\gamma$ 상은 모두

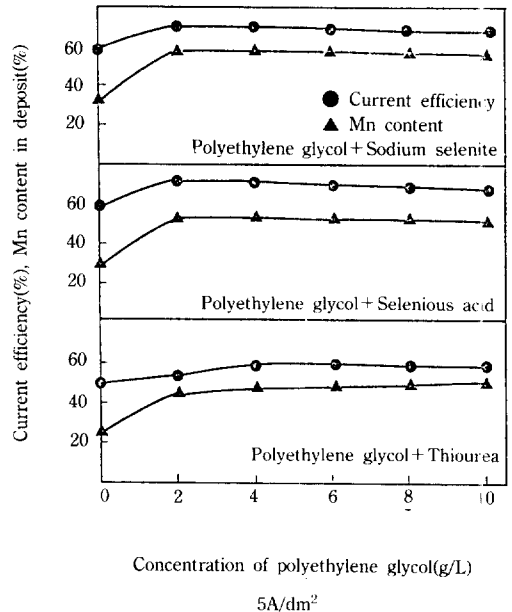


Fig. 4. Effect of the concentration of addition agents with Polyethylene Glycol in baths on the current efficiency and Mn content in Zn-Mn alloy deposits.

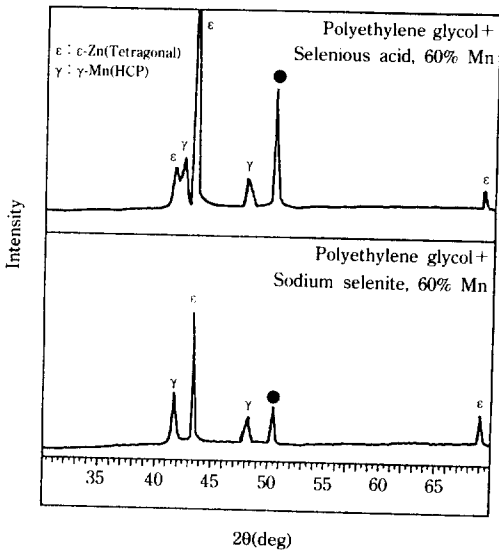


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Zn-Mn alloys electrodeposited from various additon agents-containing baths.

고온에서만 존재하는 상이고, ε상은 Mn을 약 10~50% 함유하는 합금상이고, γ상은 Zn을 약 40%까지 고용하는 Mn의 고용체이다. 그러나 전해석출에서는 이러한 상들을 상온에서 얻을 수 있다. Zn-Mn 합금전석층은 피막중의 Mn석출비가 증가함에 따라서 ε상(HCP)이 γ상(Tetragonal)으로 변화한다고 하였다.<sup>7)</sup>

그림에서 알 수 있는 바와 같이, 석출피막중 Mn석출비가 60%인 경우에 내식성이 좋은 γ-Mn상을 얻을 수 있었다. Zn-Mn 합금전석 피막은 40% 이상의 Mn을 함유한 경우에 γ-Mn상을 포함한 피막을 얻게 되며, 이때 Mn의 산화물인 γ-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 출현으로 우수한 내식성을 갖게 된다.<sup>5)</sup>

4.1.4 전류밀도의 영향

Fig. 6은 기본전해액에서 전류밀도의 변화에 따른 전류효율과 Mn석출비를 나타내었다. 5~20A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도의 증가에 따라서 Mn석출비는 현저히 상승하였고 25A/dm<sup>2</sup> 이상에서는 Mn의 석출비가 50%정도에 이르렀다. 그러나 보다 비(base)한 Mn의 석출이 활발하여 짐에 따라 부반응으로 수소발생량

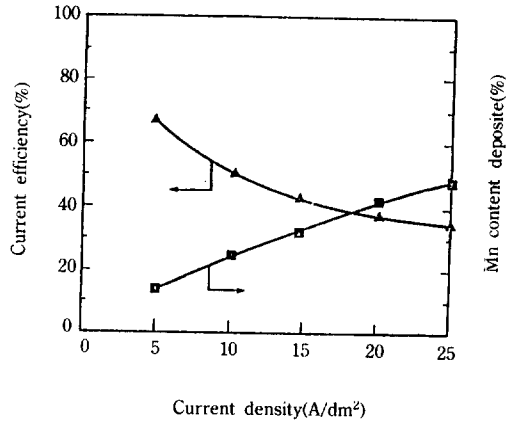


Fig. 6. Effect of the current density in the addition agents-free baths on the current efficiency and Mn content in Zn-Mn alloy deposits.

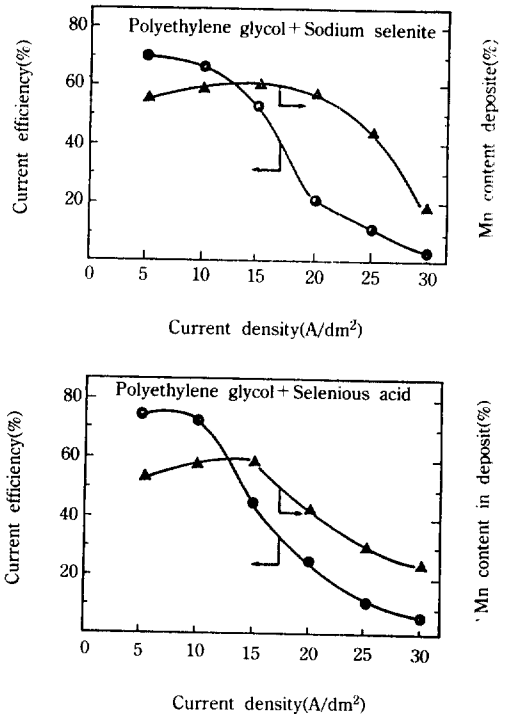


Fig. 7. Effect of the current density in the baths containing addition agents with Polyethylene Glycol on the current efficiency and Mn content in Zn-Mn alloy deposits.

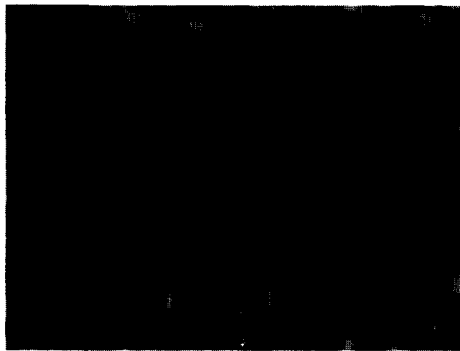
이 증가하여 전류효율이 감소하였다. 즉 고전류밀도에서는 수소과전압이 크고 상대적으로 비한 Mn의 석출이 활발함을 알 수 있다. Fig. 7은 sodium selenite, selenious acid 2mmol/L과 석출보조제로서 계면활성제인 polyethylene glycol을 2g/L 첨가하였을 때의 결과인데 15A/dm<sup>2</sup> 이하의 저전류밀도 영역에서 전류효율과 Mn석출비의 개선효과가 매우 크게 나타났다.

Photo. 1, 2는 첨가제를 함유한 전해욕에서 전류밀도를 5~20A/dm<sup>2</sup>로 변화시켜 얻은 석출표면의 결정조직을 비교한 SEM사진이다. Zn과 Mn은 혼합물(solid solution)의 형태로 존재하는데 첨가제의

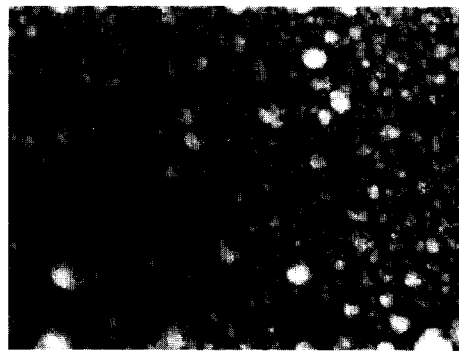
효과로 결정립이 미세하고 밀착성이 우수한 전석피막을 얻을 수 있다. Photo. 1에서 보듯이 sodium selenite의 첨가에 의하여 더욱 미세하고 균일한 피막을 얻을 수 있었다.

Photo. 2에서도 selenious acid의 첨가에 의하여 비교적 결정립이 미세하고 균일한 피막이 얻어지고, 두 경우 모두 전류밀도의 증가에 의하여 과전압의 상승으로 핵생성이 증가하기 때문에 결정립이 미세하여 짐을 알 수 있다. 단일첨가제를 사용한 경우 보다는 보다 치밀한 피막을 얻을 수 있었다.

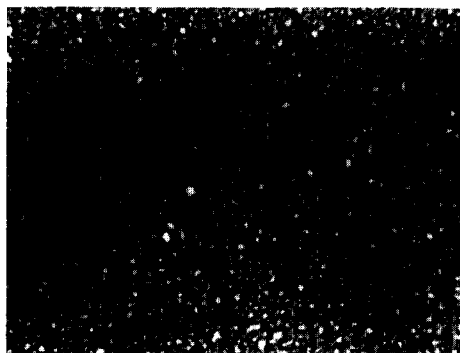
#### 4.2 등전위실험



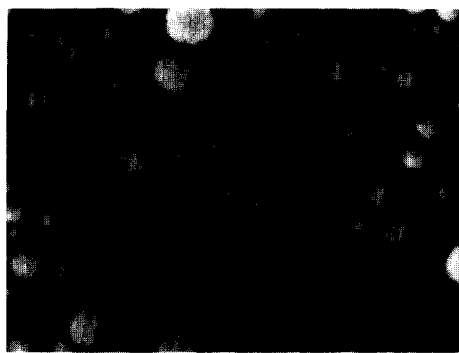
Polyethylene glycol+Sodium selenite  
5A/dm<sup>2</sup>



Polyethylene glycol+Sodium selenite  
10A/dm<sup>2</sup>



Polyethylene glycol+Sodium selenite  
20A/dm<sup>2</sup>



Sodium selenite  
5A/dm<sup>2</sup>

5μm

Photo. 1. SEM micrographs of Zn-Mn alloys electrodeposited from the baths containing Selenious acid with Polyethylene Glycol.

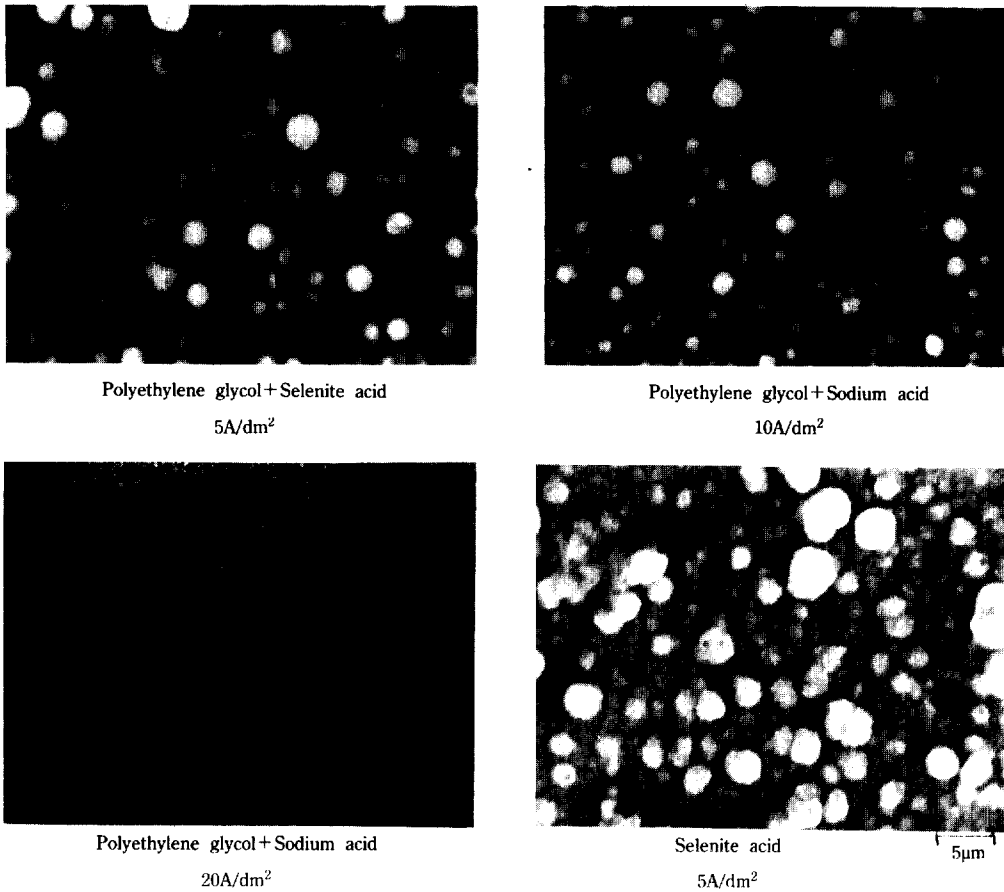


Photo. 2. SEM micrographs of Zn-Mn alloys electrodeposited from the baths containing Sodium Selenite with Polyethylene Glycol.

4.2.1 단순욕에서의 음극분극곡선

Fig. 8는 착화제인 sodium citrate만을 함유한 Zn, Mn, Zn-Mn욕의 음극분극곡선을 비교한 것이다. Zn의 표준단극전위는  $-0.76V$ (vs SHE)인데 착화제의 첨가로 착이온화됨으로써 환원전위가  $-1.1V$ 로 더욱 비(Base)한 쪽으로 이동하였다. 전위가 비하여짐에 따라서 Zn의 석출이 증가하다가  $-1.2V$ 에서 분극이 크게 일어나서 한계전류 밀도에 도달하였다. Mn의 표준단극전위는  $-1.18V$ 인데, 착이온화됨으로써  $-1.4V$ 에서 석출이 시작되었다. Zn-Mn 합금분극곡선의 경우,  $-1.3V$ 까지는 Zn의 분극에 따르고  $-1.6V$ 까지는 Mn분극의 지배를 받

다가 그 이상의 전위영역에서는 거의 Mn의 분극곡선에 따른 것을 보여주고 있다.

결국 전위가 비하여짐에 따라서 Zn의 분극은 더욱 커지는 거동을 나타내기 때문에 Mn의 석출이 증가하게 되고 이에 따라서 전류효율은 감소하게 됨을 알 수 있다.

4.2.2 첨가욕에서의 음극분극곡선

Fig. 9은 Sodium selenite와 Selenious acid를 첨가한 경우의 음극분극곡선을 나타낸다. 그림에 보듯이 단순욕의 분극곡선과 유사한 경향을 보이지만 한계전류밀도의 상승으로 동일전위에서의 통전 전류가 증가함을 알 수 있다.



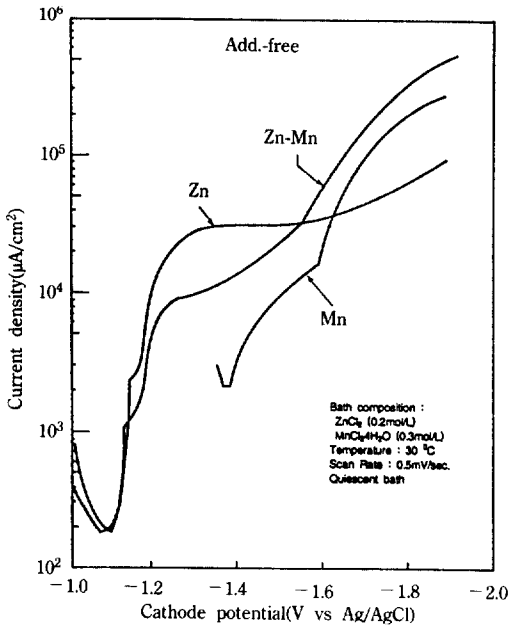


Fig. 8. Polarization curves for the electrodeposition of Zn, Mn and Zn-Mn alloy in the addition agents-free baths.

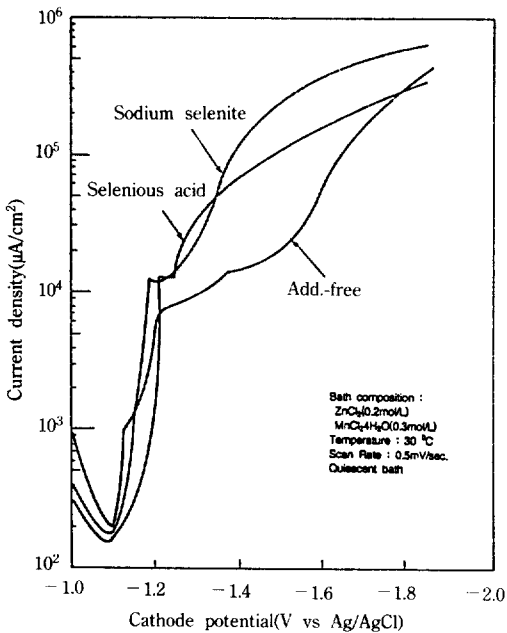


Fig. 9. Polarization curves for the electrodeposition of Zn-Mn alloys in addition agents-containing baths.

이는 수소과전압을 감소시켜줌으로써 전류효율을 증가시켜주고 전석에너지가 상승됨으로써 피막중의  $\gamma$ -상의 형성에 기여한다고 생각된다. 특히 Sodium selenite의 경우에는 한계전류밀도에 도달한 후에 전류밀도 상승에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 또한 비한 영역에서 석출비가 떨어지는 Mn 석출량을 증가시켜 전반적인 석출량을 증가시키는 것으로 생각된다.

### 5. 결 론

Zn-Mn합금전석거동에서 정전류법에 의한 기본 전해조건의 검토와 동전위법에 의한 전해석출 거동을 분석한 결과,  $20A/dm^2$ 이상의 고전류밀도에서는 높은 Mn석출비를 얻을 수 있었지만 부반응인 수소의 격렬한 발생으로 전류효율이 다소 감소하였다.

첨가제중에서 Selenious acid, Sodium selenite는 Mn석출비를 향상시키는데 우수한 효과를 나타내었고, Polyethylene Glycol과 조합할 경우, 전류밀도  $10\sim 15A/dm^2$  범위에서 그 효과가 뛰어났다. 또한 Mn석출비가 늘어남에 따라 내식성이 뛰어난  $\gamma$ -Mn상을 얻을 수 있었고, 미세하고 균일한 결정립의 조직을 얻는 데에도 우수한 효과를 나타내었다.

이상의 결과로부터 전해욕의 온도의 상승, 용 조성은 Zn과 Mn을 2 : 3으로 조절하고, 적정 첨가제의 선정 및 첨가량의 조절로 전류효율과 Mn석출비 향상 및 미세하고 균일한 Zn-Mn합금 석출피막을 얻을 수 있다.

후 기 : 본 연구는 1992년도 POSCO 연구비지원 (과제번호 : 92002) 및 1993년도 한국과학재단 연구비지원 (과제번호 : 931-0800-016-1)에 의해 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. 伊藤龜太郎, 金丸辰也, 新井勝利, 佐藤道夫, 羽田隆司, 都築安彦, 小島治男, 山本司: 鐵と鋼,

- No. 69, S 336 (1983).
2. 保母芳彦, 長崎 哲, 栗本樹夫, 柳川欽也, 大石公志: 鐵と鋼, No. 69 S 1113 (1983).
  3. 이재하, 김영근: 한국부식학회, Vol. 17, No. 4, PP. 217-226(1988).
  4. 이재하, 김영근, 양 현: 한국부식학회, Vol. 18, No. 1, PP. 12-20(1989).
  5. 浦川隆之, 鷺山勝, 安谷屋武志, 原富啓: 鐵と鋼, No. 8, P. 968(1986).
  6. 秋山徹也, 福島久哲, 宮川洋一, 東敬, 浦川隆之, 鷺山勝: 金屬表面技術, Vol. 39, P. 730(1988).
  7. 岡戸昭住, 土谷康夫, 福田安父: 鐵と鋼, P. 72, S 457 (1986).
  8. 倉知三夫, 迫田章人: 金屬表面技術, No. 10, P. 512 (1980).
  9. 秋山徹也, 福島久哲, 宮川洋一, 東敬, 浦川隆之, 鷺山勝: 金屬表面技術, No. 11, P. 50(1988).
  10. 이재하, 김영근, 이이근: 한국부식학회지, Vol. 20, No. 4, PP. 274-282 (1991).
  11. 沖 猛雄: 金屬電氣化學, PP. 82-88 (1971).
  12. 秋山哲也, 福島久哲, 宮川洋一, 東敬, 浦川隆之, 鷺山勝: 金屬表面技術, No. 8, P. 927(1989).
  13. A. Brenner: Electrodeposition of Alloys, Vol. 1, PP. 149-150 (1963).
  14. 岡戸昭住, 土谷康夫, 福田安父: 金屬表面技術, No. 8, P. 65(1989).
  15. "Binary Alloy Phase Diagram", Vol. 2, P. 1605, ASTM (1986).