

피로인산 욕에서 Zn-Mn합금전착 및 피막특성

이 이 근·이 상 백·윤 정 모·박 영 구
전북대학교 공과대학 금속공학과

The Electrodeposition of Zn-Mn Alloy in Pyrophosphate Bath and the Characteristics of its Films

Ye-Kun Lee, Sang-Back Lee, Jeong-Mo Yoon, Young-Gu Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

The electrodeposited film of Zn-Mn alloy has the inherently superior natures in corrosion resistance, surface brightness, chromating property, etc. The electrodeposition behavior of Zn-Mn alloy in the bath containing potassium pyrophosphate as a complexing agent was studied by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic method and the characteristics of its films were investigated using X-ray diffractometer and Scanning Electron Microscope.

Zn-Mn alloy was electrodeposited from the alkaline bath containing pyrophosphate in the nearly same composition with an electrolyte. Potassium pyrophosphate as a complexant had a good effect on the approach of deposition potentials of Zn and Mn, of which difference of standard redox potentials in acidic solution is 0.4172V, and on the improvement of morphology and the generation of γ -phase having good corrosion resistance.

The additive like selenious acid was found to improve the polarization of Zn-Mn electro-deposition, the generation of γ -phase and the morphology of Zn-Mn films.

Zn-Mn alloy film with about 40wt.% Mn showed more noble corrosion potential than those with other compositions and the lowest corrosion current, and thus resulting in a good corrosion resistance.

Keywords : Electrodeposition, Pyrophosphate bath, Zn-Mn alloy, Corrosion, Polarization.

1. 서 론

차량의 방청규제가 강화되면서 차체의 내식성 향상을 위한 표면처리가 필요하게 되었으며, 80년대 중반부터 Zn-Ni계와 Zn-Fe계로 대별되는 합금도금 강판이 차체에 적용되기 시작하였다.^{1,4)} Zn-Fe계는 Zn와 함께 금속간화합물의 형태로 도금 층에 공석된 15~20%의 Fe성분에 의해 도장공정의 인

산염 처리시 내식성이 우수한 phospho-phyllite결정의 생성 비율이 높게 되므로 도장성 및 도장후 내식성이 우수하다.^{2,3)} Zn-Ni계는 역시 Zn와의 금속간화합물 형태로 10~15%의 Ni를 공석시킨 것으로 강판에 대한 회생 방식성을 보유하면서 도금층 자체의 내식성이 우수하다는 장점이 있다.^{1,3)}

그러나, 2원계 합금도금 강판은 평균 6년 정도의 방청보증을 할 수 있었으며, 10년 방청을 위해서 합

금도금 후 크로메이트 피막과 용접이 가능한 전도성 피막을 도포한 3층 구조의 유기피복 강판으로 발전하게 되었다. 근래, Zn-Ni 합금도금 강판을 base로 하여 내식성을 확보한 상태에서 용도에 적합한 후처리를 실시하여 추가적인 특수기능을 확보하는 것이 하나의 큰 흐름이다.

한편, Mn을 합금성분으로 하는 Zn-Mn합금도금이 우수한 피막특성 때문에 주목 받고 있다.^{5~9)} W.A. Bell은 Zn과 Mn의 산성용액 중에서의 표준단극전위는 Mn이 Zn보다도 417mV만큼 더 비하기 때문에 연강에 대한 양극산화 피막에 있어서는 Zn이 더 잘 알려져 있지만 Mn이 비교적 Fe에 효과적이라는 것을 확인하였다.¹⁰⁾ Urakawa등은 Zn-Mn합금피막에서 γ -Mn₂O₃가 매우 우수한 내식특성을 나타냄을 실험적으로 보고하고 있다.^{5~9)} 또한, 석출피막 중에 Mn함유량이 20wt.% 이상일 때에 Zn도금 강판보다도 내식성이 우수하며, Mn함유량이 50wt.% 이상일 경우에는 매우 우수한 나내식성을 나타낸다고 보고 하고 있다. 그런데, Zn-Mn합금전석은 전류효율이 낮기 때문에 공업화하는데 어려움이 있다. 이러한 문제는 아셀렌산등의 첨가제를 사용함으로써 전류효율을 향상시킬 수 있다는 보고가 있다.⁷⁾

본 연구에서는 전해조업조건의 확립을 위하여 착화제로서 피로인산칼륨을 사용하여 Zn-Mn 합금 전착거동을 조사하고, 최적의 석출피막 조건을 위한 주요인자의 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 전해실험

실험에 사용된 음극소재는 압연 Cu plate를 사용하고, 전해 석출면(1×2 cm²)을 제외하고는 epoxy계 수지로 절연피복한 것을 사용하였다. 양극으로는 불용성의 Pt plate(1×2 cm²)를 사용하였다. 전해조는 500ml용량의 유리제이며 음극실과 양극실이 Glass filter로 분리된 것을 사용하였으며, 전해액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조를 사용하였다. 음극면은 에머리지 1500번까지 경면연마하고, 탈지 및 산세후 전해석출 실험을 하였다.

정전류 전해실험에 사용한 전해액의 기본 액조성 및 전해조건은 Table 1과 같다. Zn-Mn합금전착인 경우 황산아연과 황산망간의 총량이 0.1mol/L이 되는 범위 내에서 전해액의 조성비를 조절하였으며, Zn²⁺ 및 Mn²⁺이 용액 내에서 충분히 착화합물을 형성할 수 있도록 피로인산칼륨 0.5mol/L를 각각 순수에 용해하고, pH는 황산과 KOH로 조정하였다. 전원장치는 D.C Constant Current Power Supply를 이용하여 전해석출하였다.

Table 1. Standard Electrolysis Condition for Galvanostatic Method

Bath Composition	Operating Conditions
ZnSO ₄ · 7H ₂ O: 0~0.1mol/L	Amount of Charge: 0.5kC/d m ²
MnSO ₄ · 4~5H ₂ O: 0~0.1mol/L	Cathode Current Density: 10A/d m ²
K ₄ P ₂ O ₇ :0.5mol/L	Bath Temperature: 30~70°C
Various Additives *	Cathode:Cu plate(1X2 cm ²)
Queiescent Bath	Anode:Pt plate(1X2 cm ²)

* Selenious acid(H₂O₃Se), Sodium Selenite(Na₂O₃Se), Thiourea(H₂NCSNH₂) and Histidine (C₆H₉N₃O₂)

착화제로 피로인산칼륨을 사용함으로써 pH가 약 9.5의 Alkali용이며, 피로인산과의 충분한 착이온으로 용액 내에서 존재하기 위해서는 금속이온 총량 대비 5배 이상의 피로인산칼륨을 필요로 하였다. 또한, 준비된 순수에 피로인산칼륨을 용해한 후에 황산아연을 용해하고, 황산망간을 용해하여야 완전히 용해된 투명한 용액을 얻을 수 있었다. 첨가제는 필요시 투입량을 0.2mmol/L의 농도로 하였다.

Table 2. Standard Electrolysis Condition for Potentiostatic and -dynamic

Bath Composition	Operating Conditions
ZnSO ₄ · 7H ₂ O :0.05mol/L	Potential Range : -1.0~-2.5V
MnSO ₄ · 4~5H ₂ O:0.05mol/L	Scanning Rate : 0.5mV/sec.
K ₄ P ₂ O ₇ :0.5mol/L	Bath Temperature: 50°C

정전위 및 동전위 분극실험에 사용된 기본 전해액 조성 및 전해조건은 Table 2와 같다.

전해분극실험 중에 교반은 하지 않았으며, 용액의 온도는 50°C에서 실시하였다. 전해액중의 Zn와 Mn의 농도는 각각 0.05mol/L으로 하였다.

전해분극실험은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G, Model 273A)를 이용하여 전위는 -1.0V ~ -2.5V의 범위에서, 동전위 분극실험시에는 전위주사속도를 0.5mV/s로 인가하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다.

2.2 분석 및 평가

소정의 전해가 끝나면 석출된 음극을 순수로 세척하고 건조시킨 다음 1:1 왕수로 용해시켜 용액을 50ml가 되도록 희석하였다. 이 용액을 ICP-AES로 Zn, Mn을 정량하고 석출물 중의 Zn, Mn 각 금속의 석출 비율을 식(1)에 따라서 산출하였으며, 정전위 분극실험에서는 식(1)에 따라서 석출비율을 계산하여 각 금속의 부분분극곡선을 산출하였다.

$$\text{Metal percentage of A} = 100 \times A(\text{Wt.}) / (A+B)(\text{Wt.}) (\%) \quad (1)$$

동전위 분극실험에서는 얻어진 석출물은 정성 및 정량분석은 실시하지 않았다.

또한, 석출피막의 결정구조와 형태는 X-ray Diffractometer(Rigaku사)와 주사전자현미경(Hitachi사)을 이용하여 분석하였다.

라내식성 실험은 potentiostat/galvanostat(EG&G사)를 이용하여 부식전위 및 전류를 비교하였다. 그리고, 부식용액의 온도는 30°C로 하였으며, 교반을 하지 않고 공기 개방하에서 실시하였으며, Counter electrode는 Pt전극을 사용하고, 기준전극은 Ag/AgCl을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합금석출거동

Zn와 Mn의 표준산화환원 전위는 산성욕에서 Mn이 -1.18V이고 Zn이 -0.7628V로서 약 0.417V의 전위차를 갖는다. 또한, 알칼리 욕에서는 Mn이

-1.55V이고 Zn이 -1.245V로서 약 0.305V의 전위차를 보인다. Zn-철족 금속과 같은 합금도금에서는 상대적으로 비한 금속인 Zn이 상대적으로 귀한 철족 금속에 우선하여 석출하는 비정상형 공석(Abnormal codeposition)중 Anomalous 공석이 발생하기 때문에 Zn-철족 금속의 합금도금이 용이하게 이루어진다. 그러나, Zn과 Mn은 정상형(Normal) 공석을^{5,6)} 하기 때문에 전위차를 극복하고 합금상태로 석출이 어렵게 된다. 따라서, 두 금속간의 석출 전위차를 좀 더 줄여주기 위한 방법이 요구된다. 두 금속의 방전 전위 $E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + RT/zF \ln a_{Zn}^{2+} - \eta_{Zn}$ 와 $E_{Mn} = E_{Mn}^{\circ} + RT/zF \ln a_{Mn}^{2+} - \eta_{Mn}$ (a: 각 금속이온의 활동도, η : 각 금속의 석출 과전압, R: 기체상수, F: Faraday상수, T: 절대온도, E° : 각 금속이온의 표준단극전위)를 같게 하거나 근접시켜야 한다. 용액 농도를 조절하는 방법은 농도차가 10배로 변할 때 석출전위는 약 0.0259V정도 변하기 때문에, 도금하고자 하는 두 금속의 석출전위가 근접한 경우에 사용할 수 있으며, 착화제(Complexant)를 사용하는 방법이 일반적이다. 따라서, 황동 및 동합금 도금등과 같은 표준 전위차가 크게 차이 나는 경우에 일반적으로 사용되는 피로인산 칼륨을 착화제로 사용하여 Zn과 Mn의 합금 석출 거동을 고찰하고자 한다.

Fig. 1은 - 피로인산칼륨의 사용 유무에 따른

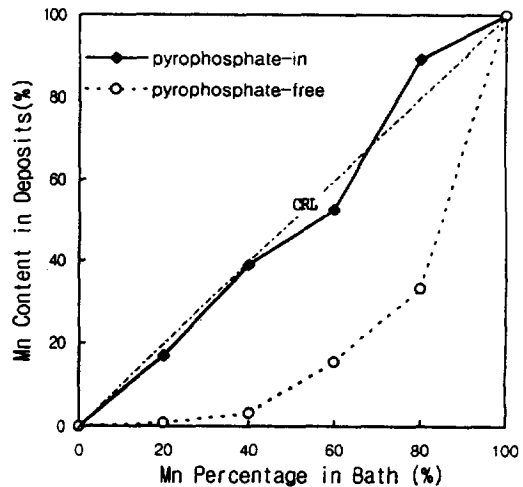


Fig. 1. Mn content of Zn-Mn alloys deposited from pyrophosphate-in and -free bath.

Zn-Mn 합금피막중의 Mn금속 석출비 변화를 분석하고자 50 °C의 용액온도에서 전해석출한 결과를 나타낸 것이다. CRL(Composition Reference Line)은 조성 참조선으로 용액의 조성 과 석출물의 조성이 같을 때를 나타낸다. 착화제로서 피로인산칼륨을 사용한 전해액에서 석출된 피막의 조성이 용액조성과 유사하게 나타났다. 이 결과는 표준산화환원 전위차가 큰 두 금속의 석출전위를 근접시키는 데 착화제로써 피로인산칼륨이 효과적임을 나타낸다.

Fig. 2는 피로인산칼륨을 사용하지 않고 Zn과 Mn을 1:1로 동일한 양을 함유하고 있는 황산욕에서의 Zn-Mn합금 분극곡선 및 Zn, Mn, H₂ 각각의 부분분극곡선을 나타내고 있다. 이 분극곡선은 전해전위를 소정의 값으로 일정하게 하고 그 때의 통전전류를 측정하여 Zn-Mn합금 전석의 분극 곡선과 Zn, Mn, H₂ 각각에 대한 부분 분극 곡선을 측정하므로써 피로인산칼륨이 이들의 석출거동에 미치는 영향을 고찰하고자 나타낸 것으로, Zn-Mn합금 전해석출시에는 -1.0V(vs. Ag/AgCl)에서 석출이 시작되고 있음을 알 수 있다. 이것은 Zn의 석출이 우선적으로 발생하기 때문이라고 생각되며, Zn의 부분분극곡선을 보면 -1.0V에서 석출이 발생하기 시

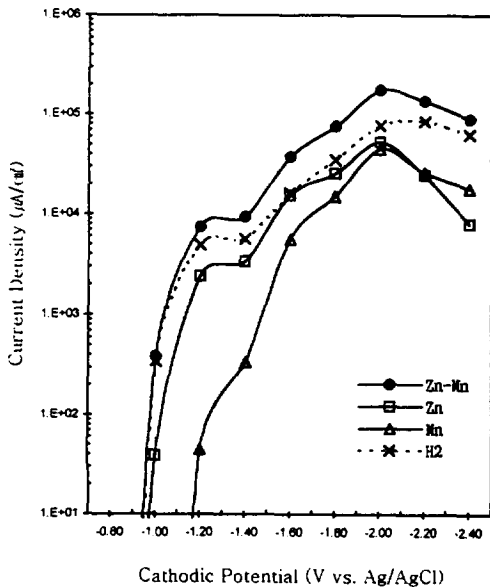


Fig. 2. Cathodic polarization curves of Zn, Mn and Zn-Mn alloys in pyrophosphate-free sulfate bath.

작하고 있음을 알 수 있다. -1.4V의 전위에서 Mn도 공석이 일어나고 있음을 알 수 있다. -2.0V까지는 전류밀도가 지속적으로 증가하며, Zn이 Mn보다 동일전위에서 더 높은 전류가 흐르므로 Zn이 우선 석출하는 정상형 공석이 발생하고 있다. -2.0V이상의 비한 전위에서는 H₂ gas가 우선적으로 발생하여 두 금속의 석출이 억제되고, burning현상이 일어났다. 한계전류밀도에 도달하여 더 이상의 합금 전착은 증가하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 착화제로서 피로인산칼륨을 함유한 전해액에서의 합금분극곡선 및 Zn, Mn, H₂ 각각의 부분분극곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 피로인산칼륨의 사용으로 석출 개시 전위가 더욱 비한 방향으로 분극이 일어났음을 알 수 있다. 특히, Zn은 석출개시 전위가 -400mV정도나 분극이 일어나서 Mn의 석출개시 전위에 근접함을 보이고 있다. 그리고 Zn과 Mn의 부분분극곡선이 매우 가깝게 접근을 하여서 합금 전해석출이 유리하게 될 것으로 예상할 수 있다. 이 분극곡선으로부터 전해조건을 예상할 수 있으며, -2.1V에서 부터는 한계전류밀도를 나타내고 있다.

Fig. 4는 여러가지의 첨가제가 동전위 분극곡선

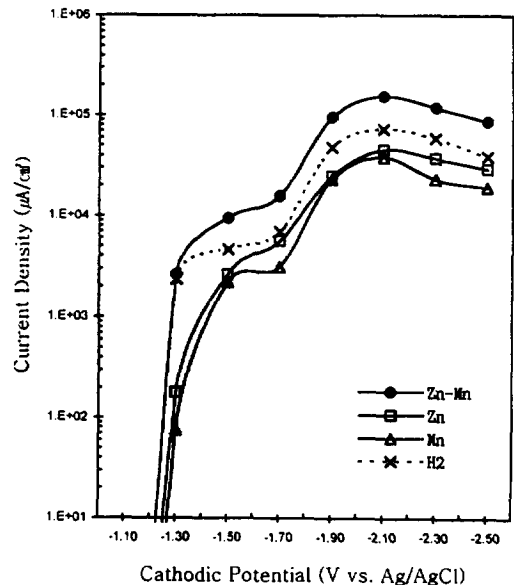


Fig. 3. Cathodic polarization curves of Zn, Mn and Zn-Mn alloys in pyrophosphate-in bath.

에 미치는 영향을 나타낸다. 그림에서 보듯이 전위가 -1.75V까지의 귀한 전위범위에서는 첨가제의 사용으로 오히려 전류밀도가 감소하는 현상을 보였으며, -1.75V 이상의 비한 전위에서는 첨가제의 사용으로 전류밀도가 증가하였다. 즉, 첨가제의 사용으로 분극이 감소함을 알 수 있다.

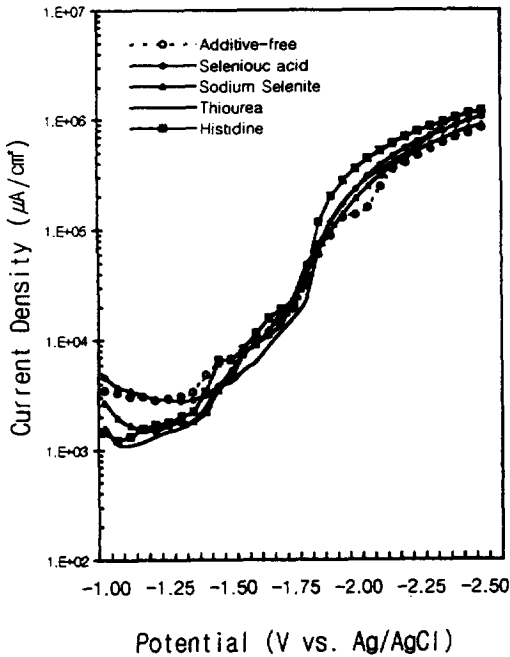


Fig. 4. potentiodynamic polarization curves of Zn-Mn alloys in pyrophosphate-in bath with additives.

3.2. 석출피막의 결정구조 및 morphology

倉知등은¹¹⁾ Mn단독 욕에 아셀렌산을 첨가하면 전류효율을 상승시키고, 또한 그때의 상구조가 ε 상에서 γ 상으로 변화한다고 하였다. 그래서 전류효율이 상승하는 원인을 이러한 상들이 가지는 수소 과전압의 차이에 의한 것으로 추정하고 있다. 또한 ε 상과 γ 상이 석출 피막중에 균일하게 분포 함으로서 부식을 억제하는 산화물 층이 형성되어 내식성을 향상시키는 것으로 보고 되고 있다.

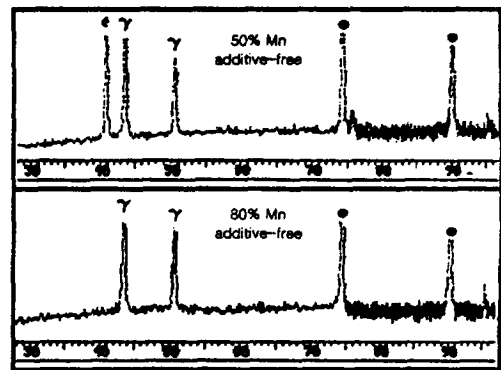
전해욕 중의 금속이온 농도비를 변화시켜 석출물 중의 합금 조성비가 변화할 때의 결정구조를 분석하고자 한다. Zn-Mn 합금전착의 결정구조에 미치는

합금 조성비의 영향을 알아보기 위하여 전해액 중의 Mn농도를 변화시키고 정전류법에 의해서 Zn-Mn합금을 전해석출한 후 그 피막을 X-선 회절기를 사용하여 상구조를 분석하였다.

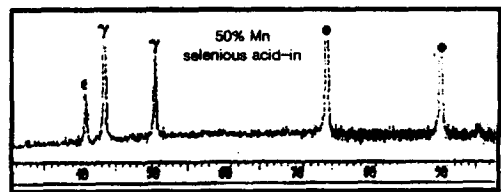
Zn-Mn합금 전착피막은 Mn함유량이 낮은 경우에는 ε 상(HCP)이 이루어지고, Mn함유량이 증가함에 따라서 γ 상(Tetragonal)으로 변화한다.^{6,7)}

Zn-Mn계의 평형상태에 의하면 이들 ε, γ 상 모두 평형상태에서는 고온에서만 존재하는 상이고, 상은 Zn을 약 40 wt.%까지 고용하는 Mn의 고용체이며, ε 상은 Mn을 약 10-50 wt.%함유하는 합금상이다. 그런데, 전해 석출에서는 이러한 고온 상을 상온에서 얻을 수 있다. 그 원인은 전해석출시 내부 에너지가 상승하기 때문이라고 생각한다.

Fig. 5(a)는 피로인산칼륨 욕중에 Mn을 50, 80 wt.% 함유한 욕에서 첨가제를 함유하지 않았을 때 정전류 전해석출된 Zn-Mn합금 피막의 X-선 회절 결과를 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 전해욕 중에 Mn이 80 wt.%이상 존재할 때에 석출된 피막에서는 γ 상이 강하게 나타나고 있으며, 50wt.%에서



(a)



(b)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Zn-Mn alloy films electrodeposited from pyrophosphate-in bath.

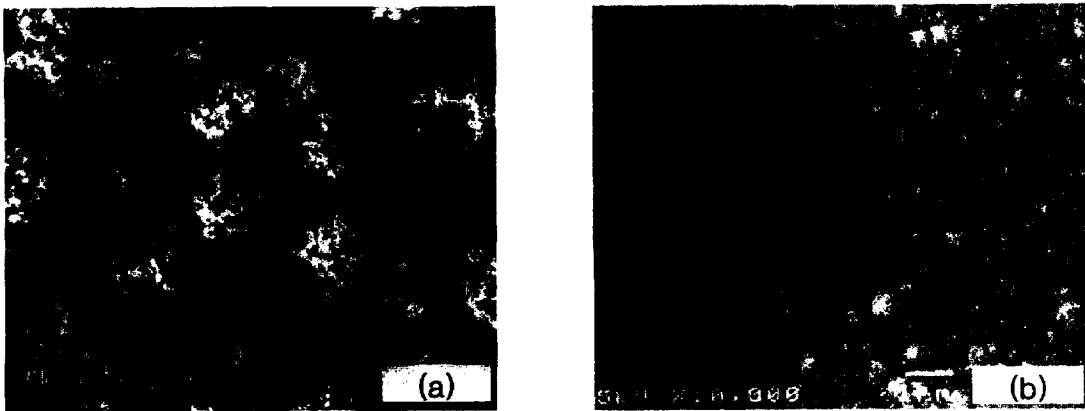


Fig. 6. SEM of Zn-Mn alloys electrodeposited from the bath with and without pyrophosphate (a) without pyrophosphate, (b) with pyrophosphate.

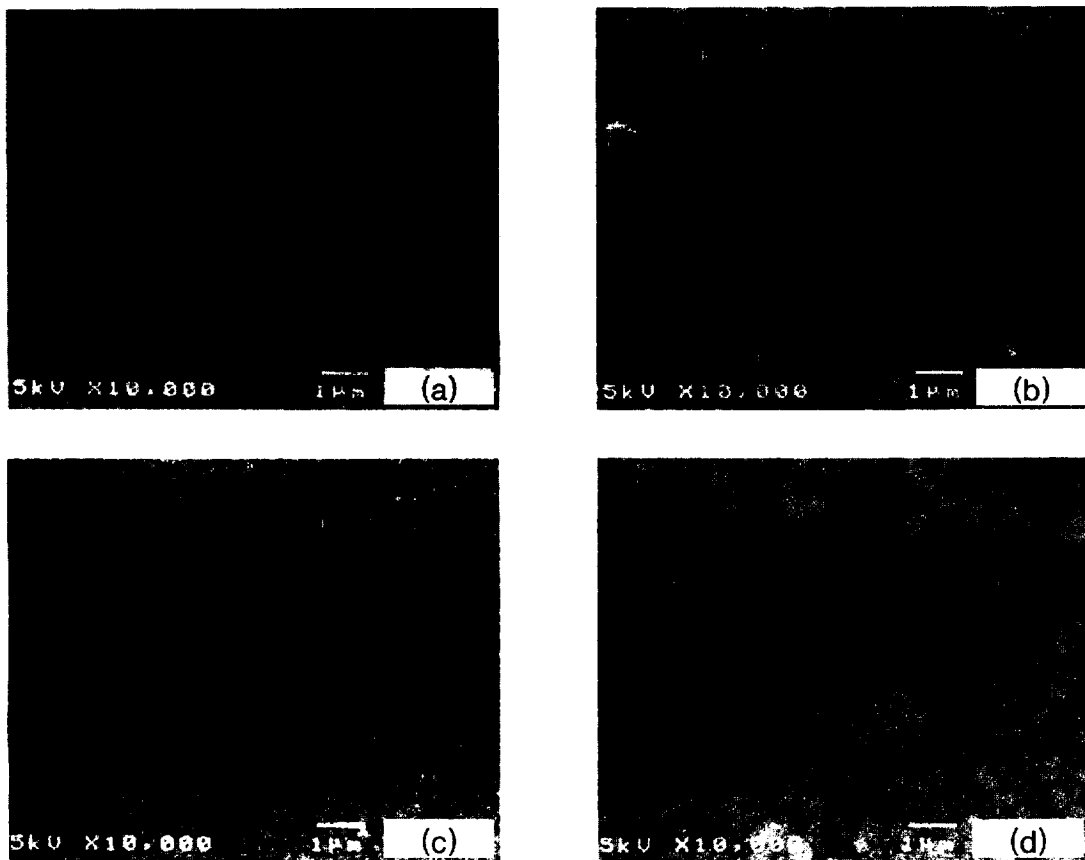


Fig. 7. Scanning Electron Microscope of Zn-Mn alloys electrodeposited from the bath with pyrophosphate and additives. (a) selenious acid, (b) thiourea, (c) sodium selenite, (d) histidine.

석출된 피막에서는 ϵ 상과 γ 상이 균일하게 형성됨을 나타내고 있다.

Fig. 5(b)는 피로인산칼륨 욕중에 Mn을 50wt.% 함유한 욕에 첨가제로 아셀렌산을 첨가 후 석출된 피막의 X-선 회절 결과이다. 첨가제의 사용으로 ϵ 상이 상대적으로 감소됨을 보여 주고 있다.

Fig. 6은 전해액 중에 피로인산칼륨의 유무가 석출피막의 morphology에 미치는 영향을 나타낸 사진으로 Fig. 6(a)는 착화제로서 피로인산칼륨을 사용하지 않은 Zn:Mn=1:1의 황산욕에서 석출된 피막의 morphology이며, Fig. 6(b)는 피로인산칼륨을 사용한 Zn:Mn=1:1의 알칼리 욕에서 석출된 피막의 morphology이다. 사진에서 보듯이 착화제를 사용하지 않는 경우에는 매우 거친 조직으로 성장하여 피막의 밀착성 및 광택성이 나쁘고, 피로인산칼륨을 사용한 경우에는 피막이 치밀하고 균일한 조직으로 성장함을 알 수 있다. Fig. 7은 액 중에 착화제로서 피로인산칼륨을 사용하고 여러가지 첨가제를 투입한 경우에 석출된 피막의 morphology를 보여준다. Fig. 6-(b)와 비교시 아셀렌산과 셀렌산 나트륨의 경우에는 석출된 피막이 더욱 미세하고 치밀하게 됨을 보여주고 있다.

3.3. 석출피막의 내식성 비교

전해액중 Mn조성비를 변화하여 Zn-Mn합금석출한 피막의 내식성을 50℃의 3.5%NaCl용액에서, potentiostat/Galvanostat를 사용하여 부식전위와 그 때의 부식전류를 측정하여 비교하였으며, Fig. 8에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 전해액 중에 Mn비율이 35~55 wt.%의 범위서, 즉 석출물 중에 30~50%의 Mn이 존재할 때에 부식전위가 귀한 방향으로 나타났으며, 부식전류도 가장 낮게 측정되어, 부동태 피막이 가장 안정한 조성으로 나타났다. 결국, 상기의 Mn조성 범위에서 전해석출된 피막이 우수한 내식성을 보인다고 판단된다.

Fig. 9은 전해액에 여러가지의 첨가제를 사용하여 전해 석출된 피막의 부식전위와 부식전류를 첨가제를 사용하지 않고 전해석출된 피막과 비교한 그림이다. 그림에서 보듯이 티오요소(thiourea)를 사용한 피막의 부식전위만 첨가제 사용전의 피막의 부식전위 보다 비한 방향으로 이동하며, 그 외의 첨

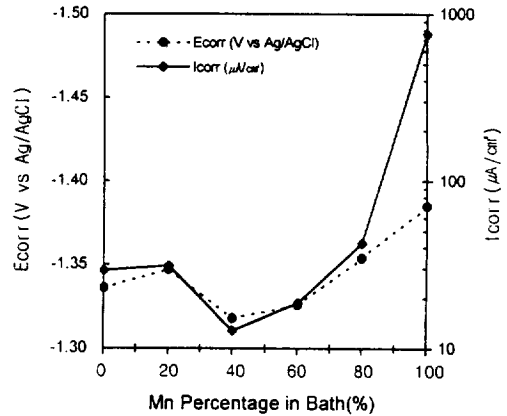


Fig. 8. Corrosion potential and current graph of Zn-Mn alloy films deposited from additive-free bath in 3.5% NaCl solution.

가제는 첨가제 사용전의 피막의 부식전위 보다도 귀한 방향으로 이동함을 알 수 있다. 즉, 첨가제의 사용으로 피막의 morphology도 더욱 치밀하고 균일한 조직이 되며, 합금피막중의 결정구조의 개선, 즉 내식성이 우수한 γ 상이 강화되어 부식전위가 귀한 방향으로 이동하고 부식전류도 감소하여 내식성이 향상됨을 알 수 있다.

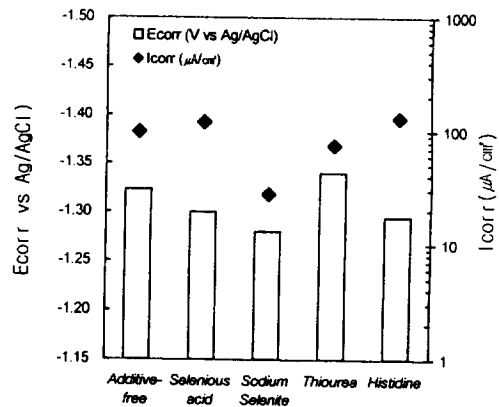


Fig. 9. Corrosion potential and current graph of Zn-Mn alloy films deposited from additive-in bath in 3.5% NaCl solution.

4. 결 론

피로인산칼륨을 함유한 전해액에서 Zn-Mn합금

전해석출 거동 및 피막특성을 정리하면,

1. 피로인산칼륨을 착화제로 사용한 알칼리 욕에서의 Zn-Mn의 합금석출은 두 금속의 석출전위가 비슷하게 되고 분극곡선이 서로 근접하여, 액중의 Zn, Mn의 조성과 비슷한 조성이 석출되었다. 이는 표준 전위차가 큰 Zn과 Mn의 합금석출에 피로인산칼륨이 착화제로 효과가 있었음을 나타낸다.

2. Zn-Mn합금석출 피막은 피로인산칼륨을 사용함으로써 전반적인 분극의 증가로 석출시 내부 에너지가 증가하고, ϵ 상이 내식성이 우수한 γ 상으로 변화하는 데에도 효과가 있었다.

3. Mn을 40wt.% 함유한 전해욕에서 도금한 합금피막의 부식전위가 가장 낮았으며, 또한 부식전류도 가장 낮게 나타났다. 즉, 합금피막중에 Mn을 40 wt.%정도 함유할 때에 내식성이 가장 우수하였다.

4. 첨가제중 아셀셀렌산의 사용시 분극은 감소하고, ϵ 상은 약화시키고 γ 상을 강화시켰으며, 석출피막의 morphology가 미세하고 치밀하게 되는데 효과가 있으며, 부식전위를 귀한 방향으로 이동시켜 내식성을 개선하는데 효과가 있었다.

본 연구는 전북대학교 신소재 개발 연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. N. Miura, T. Saito, T. Kanamaru, Y. Shindo, Y. Kitazawa, *ISIJ International*, **69**, 913 (1983).
2. T. Akiyama, H. Fukushima, K. Higashi, *ISIJ International*, **72**, 918 (1986).
3. Y.K. Cho, Y.G. Kim, *J. Corros Sci. Soc. of Korea*, **24**, 258 (1995).
4. M.S. Kim, Y.K. Cho, D.S. Ahn, *J. Corros Sci. Soc. of Korea*, **24**, 273 (1995).
5. T. Akiyama, H. Fukushima, Y. Miyakawa, et al, *J. Met. Finih. Soc. Jpn.*, **40**, 927 (1989).
6. T. Akiyama, H. Fukushima, Y. Miyakawa, *J. Met. Finih. Soc. Jpn.*, **39**, 730 (1988).
7. T. Urakawa, M. Sagiya, T. Adaniya, T. Hara, *ISIJ International*, **72**, 968 (1986).
8. T. Urakawa, M. Sagiya, T. Adaniya, T. Hara, *ISIJ International*, **69**, S340 (1983).
9. T. Urakawa, M. Sagiya, T. Hara, et al., *ISIJ International*, **73**, S1177 (1987).
10. W. A. Bell, *Trans. Inst. Metal Finishing., Advance Copy*, **27**, 32 (1954).
11. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York and London (1963).
12. Y.K. Lee, J.H. Lee, Y.G. Kim, *J. Corros Sci. Soc. of Korea*, **20**, 274 (1991).
13. M.J. Kim, Y.K. Lee, J.H. Lee, J.M.Yoon, *J. Corros Sci. Soc. of Korea*, **23**, 98 (1994).
14. D. Landolt, *Electrochimica Acta.*, **39**, 1075 (1994).
15. R. S. Dean, *Electrolytic Manganese and Its Alloys*, The Renold Press Co., New York, (1952).
16. Binary Alloy Phase Diagram, ASTM, **2**, 1605 (1986).