

고속도금된 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X 3원합금 도금층의 표면조직, 광택도 및 경도

예길촌*, 김대영, 서경훈

영남대학교 재료금속공학부

Surface morphology, Glossiness and Hardness of Zn-Cr and Zn-Cr-X ternary alloy Electrodeposits

G.C. Ye*, D.Y. Kim, K.H. Seo

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

(Received 27 August 2003 ; accepted 7 October 2003)

Abstract

The surface morphology, the glossiness and the hardness of Zn-Cr and Zn-Cr-X(X:Co, Mn) alloy electrodeposits were investigated by using chloride bath with EDTA additive and flow cell system. The surface morphology of Zn-Cr alloy and Zn-Cr-Mn alloy changed from fine needle shape crystalline structure to colony structure of fine granular crystallites with increasing current density in the range of 20-100 A/dm². The surface morphology of Zn-Cr-Co alloy deposited from low Co concentration bath(2.5-10 g/l) was similar to that of Zn-Cr alloy, while that of Zn-Cr-Co alloy deposited from high cobalt concentration bath was fine granular crystalline structure in the same range of current density. The glossiness of Zn-Cr and Zn-Cr-Mn alloy increased noticeably with increasing current density, while that of Zn-Cr-Mn alloy decreased with increasing Mn concentration of bath in high current density region. The glossiness of Zn-Cr-Co alloy deposited from low Co concentration bath increased with current density while that of the alloy from high Co concentration bath decreased with increasing current density. The hardness of Zn-Cr and Zn-Cr-X alloy increased noticeably with current density.

Keywords : Zn-Cr, Zn-Cr-X alloy, Electrodeposits, Surface morphology, Glossiness, Hardness

1. 서 론

Zn-Cr 합금도금은 기존의 Zn-Ni 합금등의 아연계 합금도금에 비하여 내식성이 보다 우수하나¹⁻⁴⁾ 도금 밀착성 및 화성처리성이 미흡하므로 이들 성질을 개선하기 위하여 제 3원소를 공석시킨 Zn-Cr-X 3원합금에 관한 연구가 이루어지고 있다⁵⁻⁷⁾. 황산염욕을 사용한 Zn-Cr-Co⁵⁾ 및 Zn-Cr-Mn⁷⁾ 합금의 전착거동과 내식성에 미치는 합금조성의 영향을 연구한 특허가 출원된바 있으며 또한 EDTA 착

화제를 사용한 Zn-Cr 염화물욕에 Co 및 Mn을 첨가한 Zn-Cr-X 3원합금의 조성 및 전류효율등에 미치는 고속도금조건의 영향을 조사한 바 있다⁸⁾. 그러나 Zn-Cr-X 3원 합금도금층의 표면조직 및 물성에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Zn-Cr-X 3원합금의 조성등에 관한 선행연구를 기준으로 하여 고속도금된 Zn-Cr-X(X:Co, Mn) 합금도금층의 표면조직, 광택도 및 경도에 미치는 전해조건(Co 및 Mn 첨가량 및 전류밀도)의 영향을 조사하고 합금도금층의 조성 등 선행 연구결과와의 상호연관성을 검토함을 목적으로 하였다.

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

2. 실험방법

Zn-Cr 및 Zn-Cr-X 3원 합금도금은 표 1과 같이 EDTA-2Na를 착화제로 첨가한 염화물욕 및 Flow cell⁸⁾을 사용하여 전해조건 변화에 따라 합금도금을 시행하였다. 이때 도금액은 6l 용량의 욕조를 사용하고 Zn 및 Cr의 농도는 45 및 20 g/l로 고정된 반면 Co 및 Mn 첨가량을 변화시키고 전류밀도를 10~125 A/dm² 범위에서 도금층 두께 3 μm으로 도금하였고 이때 경도 시험용으로는 10 μm두께로 도금하였다. 합금도금층의 표면조직은 SEM(Hitachi s-4100)을 사용하여 3000배로 관찰하였고 광택도는 디지털 변각 광측계(Suga test instrument, UGV-SD model)를 사용 입사각 60°로써 측정하였다. 경도(Hv)는 미소경도계를 사용 50 g 하중으로 5회 측정하여 평균값으로 결정하였다.

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·6H ₂ O (Co)	0 ~ 0.127 (2.5~15 g/l)	Anode	Zn plate
MnCl·4H ₂ O (Mn)	0 ~ 0.291 (2~16 g/l)	Electrode area	15×7.5 cm ²
KCl	2.67	Electrode distance	2 cm
USS-P	3 cc/L	Current density	10~125 A/dm ²
		Flow speed	1.5 m/s

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 합금도금층의 표면조직

Zn-Cr 합금의 표면조직은 그림 1과 같이 전류밀도의 증가에 따른 합금의 조성 및 전류효율의 변화 결과⁸⁾에 밀접한 관련성이 있었다. 전류밀도가 20~50 A/dm²의 낮은 조건에서는 합금도금층은 미세한 침상결정으로 이루어진 표면조직을 나타내었고 특히 50 A/dm²으로 증가한 조건의 도금층은 미세 침상결정으로 이루어진 구형의 군체조직(Colony structure, 이하 구형조직)을 형성하였다. 이때 침상결정조직은 합금도금층이 η-Zn 상(1.8-2.5wt%Cr)을 형성한 결과⁸⁾에 상응하였으며 또한 구형조직의 형성은 전류효율의 감소에 따라서 구형조직의 경계부

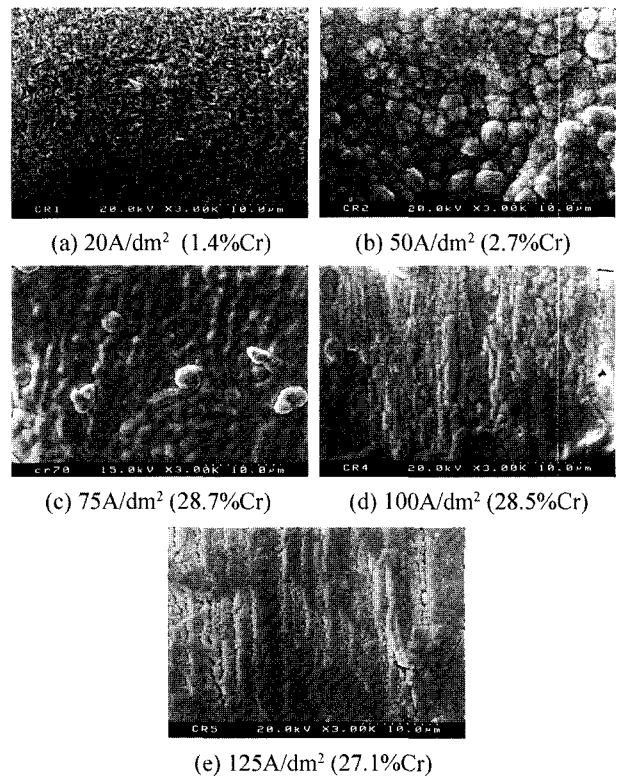


Fig. 1. SEM micrographs of Zn-Cr alloy deposits according to current density.

위에 국부적 수소흡착량이 증가하거나 Cr 공석량의 편차에 기인한 것으로 판단된다. 구형조직의 경계(Crevice)는 국부적 수소흡착 또는 불순물 공석으로 형성됨을 R, weil 등⁹⁾이 해석한 바 있다. 전류밀도가 75-125 A/dm² 범위로 증가한 조건의 합금 도금층은 미세 입상결정들의 구형조직을 나타내었고 전류밀도가 증가함에 따라서 구형조직의 크기는 감소하였다. 특히 125 A/dm²의 고 전류밀도조건의 도금층은 전해액의 흐름방향으로 미세 틈새가 다소 형성된바 선행연구 결과⁸⁾와 같이 전류효율의 저하에 따른 수소 가스 발생의 증가에 기인한 것으로 생각된다 또한 입상결정으로 이루어진 구형조직은 γ-ZnCr의 합금상 조직에 상응하였고 전류밀도의 증가에 따른 구형조직의 크기감소는 음극과전압의 증가에 따른 입상 결정립의 미세화 때문으로 판단된다. 이상과 같이 고속도금된 Zn-Cr합금의 표면조직은 합금의 상조직의 변화에 따라서 조직이 변화된 저속 교반조건의 Zn-Cr 합금의 경우¹⁰⁾와 동일한 변화 경향임을 알 수 있었다.

한편 Zn-Cr-Co 3원 합금도금층의 표면조직은 그림 2 및 3과 같이 욕중의 Co 첨가량과 전류밀도에 따라서 변화되었다. Co 첨가량이 2.5-10 g/l 범위의 낮은 조건 경우 합금층은 그림 2와 같이 20-50 A/dm²의 낮은 전류밀도 범위조건에서는 미세한 침상

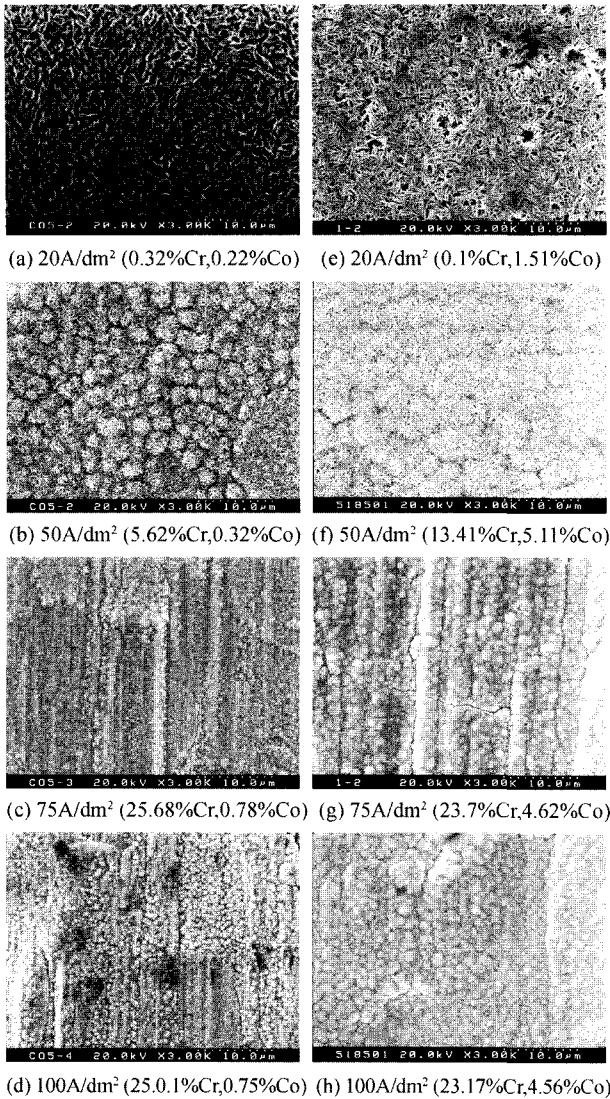


Fig. 2. SEM micrographs of Zn-Cr-Co alloy deposits according to Co concentration of bath and current density ; (a)~(d): 5 g/l Co, (e)~(h): 10 g/l Co.

결정의 표면조직으로써 전류효율이 보다 저하된 50 A/dm²의 조건에서는 미세 침상 결정립들의 구형 조직을 형성하였다. 또한 침상결정의 크기는 Co 첨가량이 2.5 g/l에서 7.5-10 g/l 범위로 증가함에 따라서 보다 미세화된 바 이 결과는 합금층의 Cr 및 Co 공석량이 보다 증가한 η-Zn 상조직을 형성함으로써 결정성장이 억제된 때문으로 생각된다. 전류밀도가 75-100 A/dm² 범위로 증가한 조건의 합금층은 Co 고용량이 낮은 γ-ZnCr 상조직⁸⁾으로써 미세한 입상결정으로 이루어진 구형조직을 나타내었고 그 크기는 전류밀도가 100 A/dm²으로 증가하거나 Co 첨가량이 2.5-5.0 g/l에서 7.5-10 g/l 범위로 증가함에 따라서 각 각 감소하거나 증가한 결과를 나타내었다. 전류밀도의 증가에 따라서 입상 결정립의 미세화로 인해 그 구형조직의 크기가 감소된 반면에 Co

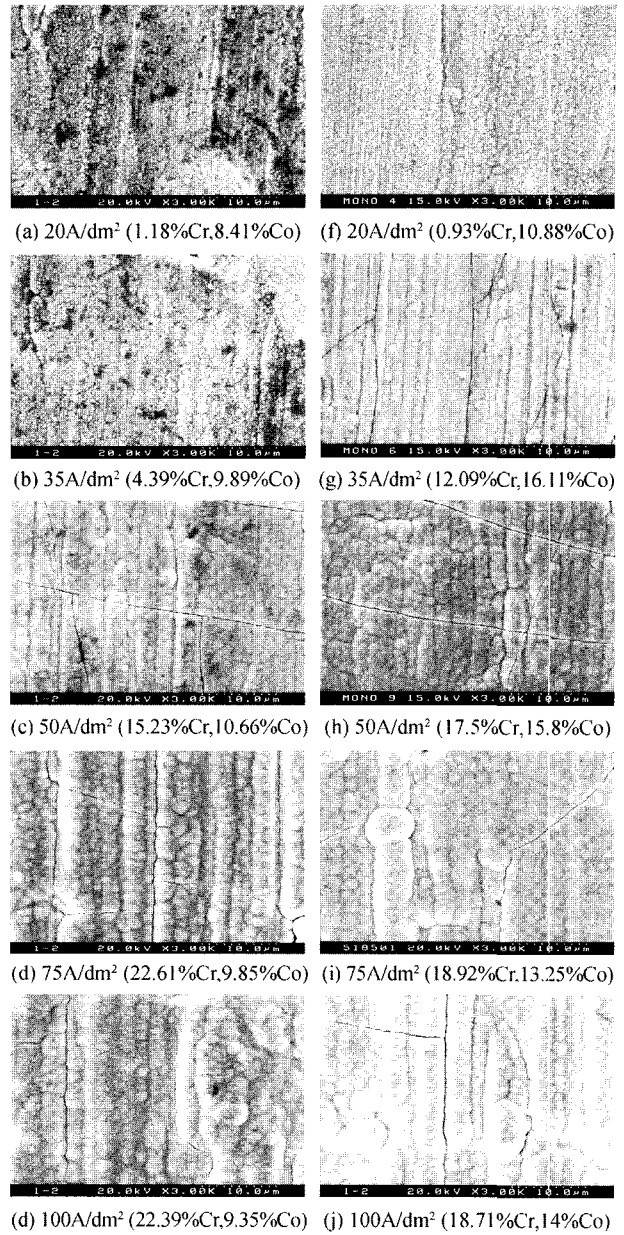


Fig. 3. SEM micrographs of Zn-Cr-Co alloy deposits according to Co concentration of bath and current density ; (a)~(e): 12.5 g/l Co, (f)~(j): 15 g/l Co.

첨가량의 증가에 따라서 음극과전압 및 전류효율이 각 각 감소 및 증가함으로써 결정립 성장이 용이하거나 국부적 수소흡착의 감소에 따른 구형조직의 경계형성이 감소한데 기인하여 구형 크기는 증가한 것으로 판단된다. 이상과 같이 Co 첨가량이 낮은 조건의 Zn-Cr-Co 합금은 Zn-Cr 2원합금의 상 및 표면조직 변화와 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 한편 Co 첨가량이 12.5-15 g/l 범위로 증가한 조건 경우 Zn-Cr-Co 합금층의 표면조직은 그림 3과 같이 낮은 전류밀도 영역(20-35 A/dm²)에서는 미세한 입상 결정립의 조직 또는 그 구형조직을 형성하

여 낮은 Co 첨가량 조건의 침상 결정립의 조직과 상이한 바 이때 합금층은 Co 함량이 10wt% 이상인 γ -ZnCo상의 조직⁸⁾을 형성하였다. 또한 구형의 크기는 전류밀도가 20 A/dm²에서 35 A/dm²으로 증가함에 따라서 증가한 결과인 바 이는 전류효율이 52%에서 65%정도로 뚜렷이 증가하여 수소흡착에 의한 구형경계 형성이 감소된 데 기인한 것으로 생각된다. 나아가 전류밀도가 50-100 A/dm²범위로 증가한 조건의 Zn-Cr-Co 합금층은 미세 입상 결정립으로 이루어진 구형조직으로써 γ' -ZnCr 및 γ -ZnCo 혼합상의 조직에 상응하였으며 구형의 크기는 낮은

전류밀도 영역의 합금 및 Zn-Cr 2원 합금의 경우에 비하여 뚜렷이 증가하였고 보다 거친 표면을 형성하였다. 구형크기의 감소 결과는 높은 전류밀도 조건에서 결정핵 형성 및 성장속도의 증가에 비하여 전류효율이 현저히 증가함으로써 구형 경계의 형성이 약화된 때문이라 생각된다. 또한 Co 첨가량이 12.5 g/l에서 15 g/l로 증가함에 따라서 표면조직은 구형경계가 보다 뚜렷이 형성되고 거친 경향을 나타낸 바 합금층의 Co 공석량이 보다 증가한 결과⁸⁾에 상응하였다.

그림 4 및 5는 Zn-Cr-Mn 3원합금의 표면조직을 나타내었으며 육종의 Mn 첨가량 및 전류밀도에 따라 변화되었다. Mn 첨가량이 낮은 조건(4.0-8.0 g/l)의 경우 전류밀도가 20-50 A/dm²에서 75-125 A/dm² 범위로 증가함에 따라서 합금층은 미세 침상 결정립의 조직 또는 침상 결정립들의 구형조직에서 입상 결정립으로 구성된 작은 구형조직으로 변화되었다. 이때 합금의 상구조는 η -Zn상에서 γ -ZnCr상조직으로 변화되었고 Zn-Cr 2원 합금의 상 및 표면조직의 변화와 동일한 경향을 나타내었다. 한편 Mn 첨가량이 16.0 g/l의 높은 조건 경우도 합금층의 표면조직은 전류밀도의 증가에 따라서 미세 침상결정 조직에서 입상결정립의 구형조직으로 변화되었으며 이에 상응하여 합금층은 η -Zn 상에서 γ -ZnCr + δ_1 -ZnMn 혼합상조직으로 변화되었다⁸⁾. 이때 입상결정립의 구형조직 크기는 낮은 Mn 첨가량의 조건에 비하여 현저히 증가하였는바 이 결과는 높은 Mn 첨가량의 도금조건에서 음극과전압 및 전류효율이 낮은 첨가량의 경우에 비하여 각각 감소 및 증가

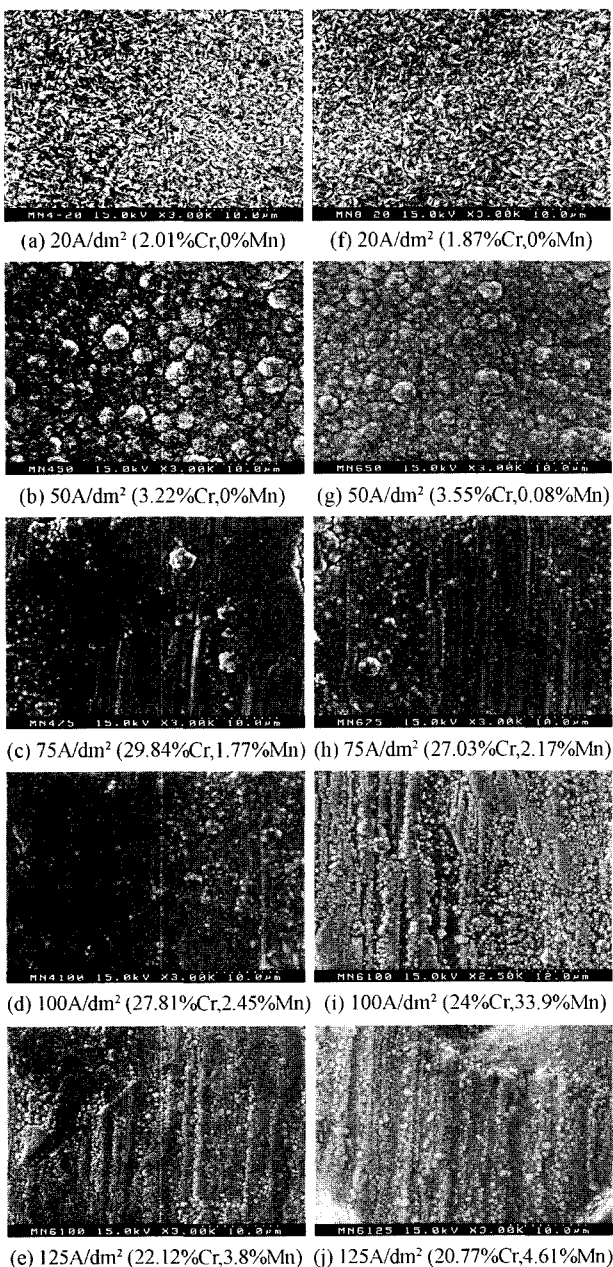


Fig. 4. SEM micrographs of Zn-Cr-Mn alloy deposits according to Mn concentration of bath and current density ; (a)~(e): 4 g/l Mn, (f)~(j): 8 g/l Mn.

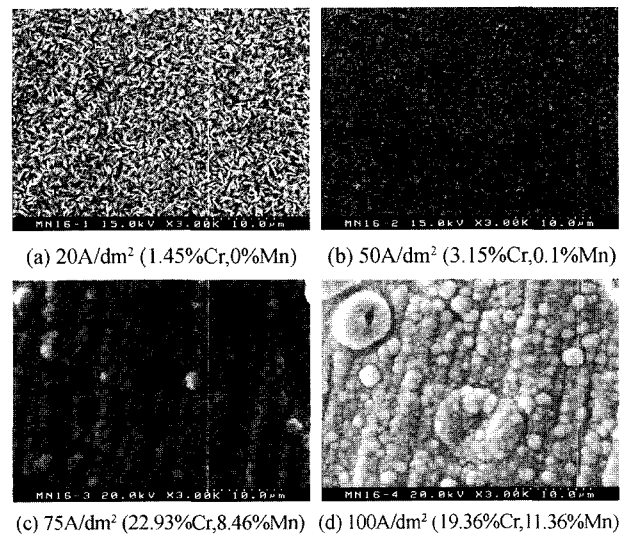


Fig. 5. SEM micrographs of Zn-Cr-Mn alloy deposits according to Mn concentration of bath and current density ; (a)~(d): 16 g/l Mn.

함으로서⁸⁾ 결정 성장이 용이하게 되고 구형경계 형성이 감소된 때문이라 판단된다. 또한 고 전류밀도 영역에서 Mn 첨가량이 증가함에 따라서 백색 아연(수)산화물의 형성이 보다 증가한 경향을 나타내었다. D.S. Ahn¹¹⁾은 산성 전해액을 사용한 Zn 및 Zn-Cr 합금도금의 경우 전류밀도가 한계 전류밀도 부근으로 증가함에 따라서 아연(수)산화물의 공석이 촉진되고 이 산화물은 백색의 색상을 나타냄을 발표한바 있다.

3.2 합금층의 광택도

Zn-Cr 및 Zn-Cr-Co 합금의 광택도는 그림 6과 같이 옥중의 Co 첨가량 및 전류밀도에 따라서 변화되었다. 합금층의 광택도는 전류밀도가 낮은 범위(20-50 A/dm²)에서 고 전류밀도 범위(75-100 A/dm²)로 증가함에 따라서 Co 첨가량이 0-10 g/l 범위의 낮은 조건에서는 12.5-15 범위에서 20-40 범위의 값으로 현저히 증가한 반면 Co 첨가량이 12.5-15 g/l 범위로 증가한 조건의 경우는 감소하는 결과를 나타내었다. 따라서 Co 첨가량이 0-15 g/l 범위에서 증가함에 따라서 합금층의 광택도는 고 전류밀도 영역에서는 현저히 감소하였고 저 전류밀도 영역에서는 대체로 증가하는 결과를 나타내었다. 도금층의 광택도는 입사광선의 반사(reflection) 및 산란(scattering)에 주로 의존하며 산란율은 도금층의 표면거칠기, 입계 공동 및 미소균열 등에 연관되고¹⁰⁾ 또한 반사율도 표면 거칠기 및 산화피막의 형성등에 의존함으로써 도금조건이 광택도에 민감한 영향을 미치는 것으로 발표되고 있다¹³⁾. 따라서 Co 첨가량이 낮은 조건(0-10 g/l)에서 합금층의 광택도가 저 전류밀도 영역에서 고 전류밀도 범위로 증가에 따라서 현저히 증가한 결과는 합금층의 표면조직이 그림 2와

같이 불규칙한 미세 침상 결정조직에서 평활한 미세 입상결정으로 이루어진 구형조직으로 변화됨으로써 입사광의 산란율의 감소 또는 반사율의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 반면에 Co 첨가량이 증가한 조건(12.5-15 g/l)에서는 그림 3과 같이 전류밀도의 증가에 따라서 구형조직이 조대화함에 따른 표면 거칠기가 증가됨으로써 광택도가 감소한 것으로 생각된다. 한편 Co 첨가량이 0-10 g/l에서 12.5-15 g/l 범위로 증가함에 따라서 저 전류밀도 영역에서는 광택도가 현저히 증가한 결과는 합금층이 불규칙한 미세 침상결정의 조직에서 γ -ZnCo 상의 미세 입상결정으로 이루어진 평활한 조직으로 변화된 때문으로 생각된다. 특히 Co 첨가량이 12.5 g/l에서 15 g/l로 증가한 조건에서는 그림 3과 같이 합금층의 표면 거칠기가 증가함으로써 광택도는 보다 감소된 것으로 판단된다. 반면에 고 전류밀도 영역에서는 Co 첨가량이 증가함에 따라서 합금 표면조직은 미소한 구형조직의 평활한 표면상태에서 보다 조대한 구형조직의 상태로 변화됨으로써 광택도는 감소한 것으로 판단된다.

그림 7은 Zn-Cr-Mn 3원 합금층의 광택도를 나타낸바 전류밀도가 저 전류밀도 영역(20-50 A/dm²)에서 고 전류밀도 영역(75-100 A/dm²)으로 증가함에 따라서 합금의 광택도는 대체로 뚜렷이 증가하였다. 이 결과는 그림 4 및 5와 같이 전류밀도의 증가에 따라서 합금층은 미세한 침상결정 조직 및 그 구형조직에서 미세한 입상결정으로 이루어진 평활한 구형조직으로 변화되어 입사광의 산란율이 현저히 감소된 때문으로 판단된다. 한편 Mn 첨가량이 0-16 g/l 범위에서 증가함에 따라서 고 전류밀도 영역에서는 광택도가 뚜렷이 감소한 반면에 낮은 전류밀도 영역에서는 그 변화가 미소하였다. 고 전류밀도 조

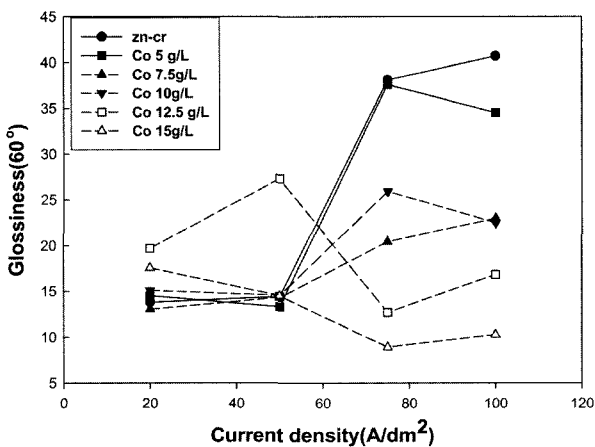


Fig. 6. Glossiness of Zn-Cr-Co alloy vs. current density and Co concentration.

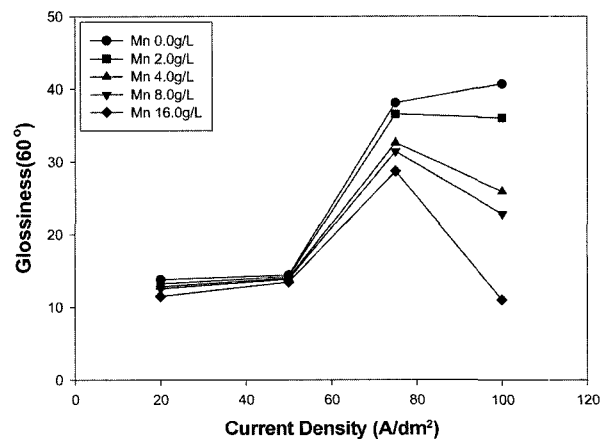


Fig. 7. Glossiness of Zn-Cr-Mn alloy vs. current density and Mn concentration.

건에서 Mn 첨가량이 0-2.5 g/l에서 8 g/l로 증가함에 따라서 광택도가 감소한 결과는 합금층의 표면조직이 입상결정으로 이루어진 구형조직의 크기 등은 유사하나 Mn 첨가량이 증가에 따라서 백색의 금속산화물(또는 수산화물)의 양이 증가한 경향을 나타낸 바 이에 따른 입사광의 반사율이 감소한 때문으로 판단된다. 또한 Mn 첨가량이 15 g/l로 높은 조건의 합금층은 낮은 Mn 첨가량(0-8 g/l)의 경우에 비하여 전류밀도가 75 A/dm²에서 100 A/dm²으로 증가함에 따라서 광택도가 현저히 감소하였다. 이 결과는 합금층이 금속산화물의 공석과 더불어 구형조직이 보다 조대화 됨으로써 광택도가 감소된 것으로 판단된다.

3.3 합금층의 경도

Zn-Cr 및 Zn-Cr-Co 합금도금층의 경도는 그림 8과 같이 전류밀도와 욱층의 Co 첨가량에 따라서 변화되었다. 전류밀도가 20-50 A/dm²의 저 전류밀도 영역에서 75-100 A/dm²의 고 전류밀도 범위로 증가함에 따라서 합금층의 경도(Hv)는 70-200에서 210-435범위로 현저히 증가하였으며 낮은 Co 첨가량의 조건(0-7.5 g/l)경우 높은 Co 첨가량의 조건에 비하여 보다 현저히 증가한 결과를 나타내었다. 전류밀도의 증가에 따른 경도 증가는 합금층의 상구조가 η-Zn상 또는 γ-CoZn 상에서 γ-ZnCr상의 금속간 화합물조직으로 변화된 데⁸⁾ 기인한 것으로 판단된다. 한편 욱층의 Co 첨가량이 0-15 g/l 범위에서 증가함에 따라서 합금층의 경도는 저 전류밀도 영역에서 증가한 결과를 나타낸 바 이 결과는 Co 첨가량이 0-10 g/l에서 12.5-15 g/l 범위로 증가함에 따라서 합금층은 미세 침상결정의 η-Zn 상조직에서 미세 입상결정의 γ-CoZn 상(20 A/dm² 경우) 또는 γ-CoZn +

γ'ZnCr 혼합상(50 A/dm²)의 금속간 화합물조직⁸⁾으로 변화된 때문으로 판단된다. 또한 동일한 상조직을 갖는 합금층 경우 Co 첨가량이 증가함에 따라서 경도가 증가한 결과는 각 합금상조직에 탄성계수가 Zn 경우보다 큰 Cr 및 Co 성분의 공석량이 증가한 때문이라 생각된다. 반면에 고 전류밀도 영역에서는 Co 첨가량의 증가에 따라서 합금의 경도는 감소한 결과를 나타내었다. 이 결과는 합금층의 Cr 함량이 뚜렷이 감소하고 동시에 입상결정 또는 입상결정의 구형조직의 크기가 보다 증가한데 기인한 것으로 판단된다.

그림 9는 Zn-Cr-Mn 합금층의 경도 변화를 나타내었다. 전류밀도가 저 전류밀도 영역(20-50 A/dm²)에서 고 전류밀도 영역(75-100 A/dm²)으로 증가함에 따라서 합금층 경도(Hv)는 60-103에서 360-435 범위로 현저히 증가하였다. 이 결과는 저 전류밀도에서 고 전류밀도 영역으로 증가함에 따라서 합금층은 η-Zn상에서 γ-ZnCr 상 또는 γ-ZnCr + δ₁ZnMn의 혼합상 조직⁸⁾으로 변화된 때문으로 판단된다. 따라서 전류밀도에 따른 Zn-Cr-Mn 합금의 경도 변화는 Zn-Cr-Co 3원합금의 경우와 유사한 변화 결과를 알 수 있다. 한편 욱층의 Mn 첨가량이 0-16 g/l 범위에서 증가함에 따라서 고 전류밀도 영역에서는 합금층의 경도는 감소한 결과를 나타내었으며 반면에 저 전류밀도 영역에서는 경도 변화는 미소하여 거의 일정하였다. Mn 첨가량 증가에 따라서 합금층 경도가 감소한 결과는 합금층의 Cr 함량이 뚜렷이 감소한 때문이라 판단된다. 특히 Mn 첨가량이 16 g/l 증가된 조건에서는 합금층은 γ'-ZnCr 상 조직에 δ₁ZnMn 상이 혼성되고 구형조직의 크기가 현저히 증가함으로써 그 경도가 가장 감소된 것으로 판단된다.

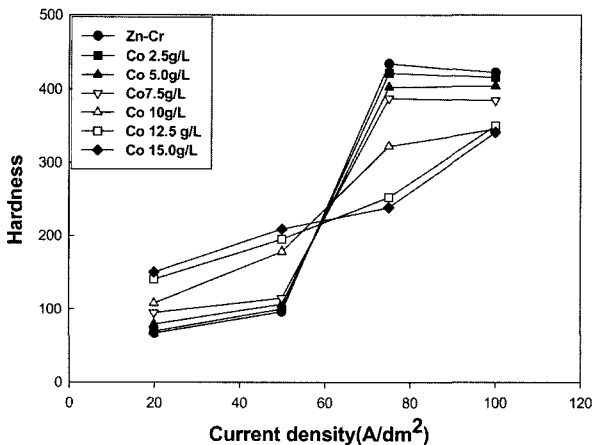


Fig. 8. Microhardness of Zn-Cr-Co alloy vs. current density and Co concentration.

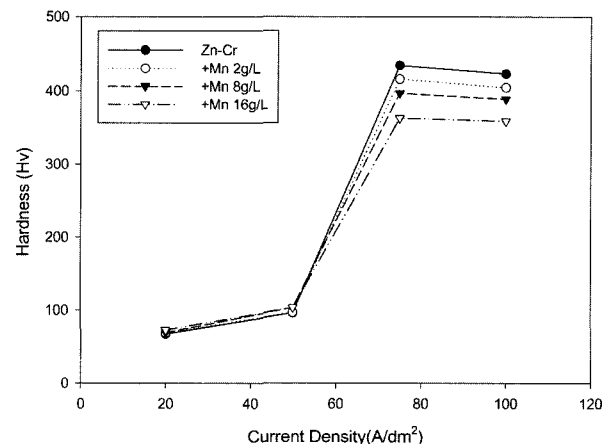


Fig. 9. Microhardness of Zn-Cr-Mn alloy vs. current density and Mn concentration.

4. 결 론

염화물욕을 사용하여 고속도금된 Zn-Cr 및 Zn-Cr-X(X: Co, Mn) 3원 합금도금층의 표면조직, 광택도 및 경도에 미치는 제3원소 첨가량 및 전류밀도의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) Zn-Cr 합금의 표면조직은 전류밀도의 증가에 따라서 미세 침상결정의 조직에서 미세 입상결정으로 이루어진 균체조직으로 변화되었고 이에 상응하여 합금의 상조직은 η -Zn상에서 γ' -ZnCr상으로 변화되었으며 저속교반된 Zn-Cr 합금의 경우와 유사하였다.

2) Zn-Cr-Co 합금의 표면조직은 Co 첨가량이 2.5-10 g/l 범위로 낮은 조건에서는 저 전류밀도(20-50 A/dm²)에서 고 전류밀도(75-100 A/dm²)로 증가함에 따라서 미세 침상조직에서 미세 입상결정의 균체조직으로 변화되어 Zn-Cr 합금과 유사한 변화를 나타낸 반면에 Co 첨가량이 12.5-15 g/l 범위로 증가한 경우 저 전류밀도(20-35 A/dm²)에서는 미세 입상결정조직 또는 그 균체조직을 형성하여 낮은 Co 첨가량의 경우와 상이하였고 고 전류밀도(50-100 A/dm²)로 증가한 조건에서는 미세 입상결정의 균체조직을 형성하고 균체조직의 크기는 보다 증가하였다. Zn-Cr-Mn 합금의 경우는 전류밀도 증가에 따라서 Zn-Cr 합금의 경우와 동일한 변화결과를 나타내었으며 Mn 첨가량의 증가에 따라서 구형조직의 크기는 증가하였다.

3) Zn-Cr-Co 합금의 광택도는 낮은 전류밀도범위에서 고 전류밀도 범위로 증가함에 따라서 Co 첨가량이 낮은 조건에서는 현저히 증가한 반면에 높은 첨가량의 조건에서는 광택도가 감소한 반대 결과를 나타내었다. Zn-Cr 및 Zn-Cr-Mn 합금의 경우는 전류밀도의 증가에 따라서 광택도는 뚜렷이 증가하였고 또한 Mn 첨가량의 증가에 따라서 고 전류밀도 영역에서는 광택도가 현저히 감소한 결과를 나타내었다. 이상의 합금층의 광택도의 변화는 합금층의 표면조직의 변화에 밀접한 연관성이 있었다.

4) Zn-Cr 및 Zn-Cr-Co 합금의 경도는 저 전류밀도범위에서 고 전류밀도범위로 증가함에 따라서 Hv 값이 70-200에서 210-435 범위로 현저히 증가하였다. 또한 Co 첨가량이 증가함에 따라서 합금층의 경도는 저 전류밀도 영역에서는 증가한 반면에 고 전류밀도 영역에서는 감소하여 상이한 결과를 나타내었다. Zn-Cr-Mn 합금의 경도는 전류밀도가 저 전류밀도에서 고 전류밀도범위로 증가함에 현저히 증가하였다. 또한 Mn 첨가량이 증가함에 따라서 합금층의 경도는 고 전류밀도영역에서 감소하는 경향을 나타내었다. 이상의 Zn-Cr-Co 및 Zn-Cr-Mn 합금층의 경도 변화는 합금층의 조성, 상구조 및 표면조직에 밀접한 연관성이 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Urakawa *et al.*, U.S PAT., 5,458,764 Oct. 17 (1995).
2. S. Suzuki and A. Fukuda, CAMP-ISIJ, 4 (1991) 1601-1602.
3. Kanamura *et al.*, U.S PAT., 4,897,317 Jan.30 (1990).
4. T. Kanamura, S. Suzuki and K. Arai, GALVANOTECH. '92, sept. 8-10, Verlag Stahleisen, Dusseldorf, (1992) 331.
5. Otajima, *et al.*, JP4-304387, Oct. 27 (1992).
6. D.S. Ahn, POSCO reseach Rep. (1995, 2000).
7. Otajima, *et al.*, JP4-314885, Nor. 6 (1992).
8. G.C. Ye, D.Y. Kim and G.H. Suh, J. Korea Inst. Surf. Eng., 36 (2) (2003) 256.
9. R. Weil and H.C. Cook., J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 295.
10. D.S. Ahn, D.Y. Kim and G.C. Ye, J. Korean Inst. Surf. Eng., 35(4) (2002) 232.
11. D.S. Ahn, "Deposition mechanism and characteristics of Zn and Zn-Cr alloy", Ph.D thesis, Yeungnam Univ. (Dec, 2002) 57-58.
12. M. Ohring, The materials science of thin films, Academic press, (1992) 510.
13. T. Burakowski and T. Wierzchon, Surface Eng. of Metals, CRC press (1970) 78.