

## 엔진피스톤링 홈의 크롬鍍金에 관한 研究

文 慶 萬\*

## A Study on Chromium Electroplating of Piston Ring Groove's Surface

K. M. Moon

**Key words** : Low heavy oil(低質重油), Corrosion resistance(耐蝕性), Piston ring groove(피스톤링 홈), Pb anode(납 陽極) Chromium electroplating(크롬 電氣鍍金), Cathodic current density(陰極電流密度)

**Abstract**

When the low heavy oil is using as fuel oil to the diesel engine, some problems such as corrosion resistance, wear resistance and heat resistance are happened in diesel engine's internal material, especially the adhesive wear of piston ring groove was occurred as a important problem. Therefore to prevent adhesive wear of its groove, the surface of its groove used to be electroplated with Chromium and for its Chromium electroplating, Fe anode is being used until nowadays because of its Special shape. However in case of using Fe anode, there were some problems such as deterioration of solution, property of Chromium film, and condition of coating. In this paper Pb anode electroplated with Pb to the steel plate was investigated for its Chromium electroplating for Pb's high corrosion resistance in acid solution, and Pb anode is not dissolved compared with Fe anode and deterioration degree of solution in case of Pb anode is smaller than that of Fe anode and also property of Chromium film was better than that of Fe anode. Moreover it was known that the optimum cathodic current density for Pb electroplating to steel plate as insoluble anode for Chromium coating of piston ring groove is  $30\text{mA/cm}^2$  by experimental results obtained.

## 1. 序 論

最近 油價의 引上과 함께 船舶의 디젤엔진의 燃料로서 低質重油의 使用빈도가 높아지고 있다. 이

에 따라서 사용 중인 엔진의 耐蝕性, 耐磨耗性, 耐熱性의 問題가 심각하게 대두되어 왔다. 近年까지 上記한 問題 解決을 위해서 엔진 材料의 開發이 進展되어 어느 정도의 問題 해결을 하고 있으나, 아

\* 正會員, 韓國海洋大學校 理工大學 材料工學科

직도 해결해야 할 문제는 많은 것으로 思料된다. 특히 피스톤링 홈의 腐蝕 및 摩耗는 低質重油의 使用과 함께 심각한 문제로 등장하게 되었다. 따라서 이들의 문제해결을 위해서 링홈의 크롬鍍金은 新型엔진 뿐 만 아니라 사용 중인 엔진의 경우에도 再次鍍金해야 하는 실정이다.

한편 피스톤링 홈의 크롬鍍金은 지금까지 先進國을 中心으로 행하여져 왔으나 우리나라에서도 최근 經濟性을 考慮하여 크롬鍍金을 自體的으로 하고 있다. 이 경우 크롬鍍金을 위한 陽極用으로 SS41鋼을 사용하고 있다. SS41鋼을 陽極으로 사용할 경우 철분이 용액중에 溶出되어 溶液의 노화를 가져와 電氣鍍金의 效率를 떨어뜨리고 鍍金상태의 불량 및 무수크롬酸의 浪費를 가져오는 등의 結果를 초래하게 된다<sup>1)</sup>.

앞으로 增加 추세에 있는 피스톤링 홈의 크롬鍍金의 需要를 감안할 때 또한 企業의 國際競爭力強化와 企業의 經濟性을 감안할 때 上記한 문제는 檢討되어야 할 것으로 思料되며, 또한 크롬鍍金用 폐액의 再生처리도 公害問題의 次元에서 檢討되어야 할 것으로 要望된다. 그런데 크롬鍍金은 다른 金屬의 鍍金보다 電流效率이 낮으며 또한 크롬이온이 還元析出하는데 있어서 여러가지 說이 있을 정도로 그 과정이 複雜한 特別한 鍍金이라 할 수 있다<sup>2)3)</sup>. 그리고 最近에는 效率向上을 위한 새로운 鍍金욕이 開發되고 있으며 아울러 不溶性陽極材質改善에 대한 方法도 제시되고 있다<sup>4)5)</sup>.

本 研究는 크롬鍍金의 理論的考察과 함께 피스톤링 홈의 크롬鍍金시에 지금까지 사용되어 온 철陽極과 산성 溶液에서 강한 耐蝕性을 나타내는 납의 特性을 이용하여 철양극에 납도금을 하여 만든 납陽極과의 性能차이 및 납陽極의 表面處理 最適條件등에 대해서 考察하여 보았다.

## 2. 實驗方法

試驗片은 SS41鋼과 SS41鋼에 납鍍金을 한 試驗片을 製作하였다(Fig. 1 참조). 납鍍金하고자 하는 陽極은 試驗片의 表面의을 3Cm × 3Cm × 0.1Cm로 하였고, 전선으로 납땜을 하였다. 鍍金前處理는 샌드페이퍼로 表面의 녹을 除去한 다음 10

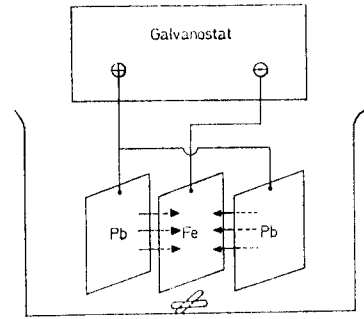


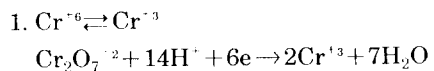
Fig. 1 Experimental apparatus for Pb electroplating to steel plate

%의 플루오로화에 浸漬한 후 아세톤으로 脫脂시켰다. 납鍍金浴은 붕소플루오르화염<sup>6)</sup>으로 하였다. 鍍金條件은 陰極電流密度를 변수로 하였고, SEM사진에 의해서 表面을 觀察하였다. 그리고 납陽極과 철陽極에 대해서 陽極分極曲線의 變化를 比較.觀察하였다. 그리고 溶液의 노화程度를 評價하기 위해서 白金의 酸化-還元電位를 測定하였다. 철陽極과 납陽極을 이용해서 크롬鍍金을 할 경우 사용된 鍍金욕은 서전트溶液( $CrO_3 : H_2SO_4 = 100 : 1$ )이었다.

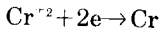
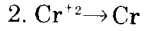
## 3. 實驗結果 및 考察

### 3.1 크롬鍍金의 電着反應에 대한 理論的考察

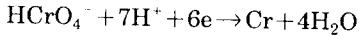
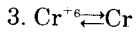
크롬鍍金의 電着反應에 대한 메카니즘은 電流 - 電位의 分極曲線이 매우 複雜하게 나타날 뿐 아니라 電位 - pH圖에서도 매우 複雑한 크롬이온의 酸化還元反應을 보이고 있어 아직까지도 確實하게 규명되어 있지 않다. 즉 크롬 6價이온이 3價로 變하고 3價가 2價이온으로, 2價이온이 크롬으로 析出하게 된다는 說과 6價이온이 바로 크롬으로 析出한다는 등의 다양한 研究結果가 있다<sup>7)8)</sup>. 現 시점으로서는 6價이온이 바로 크롬으로 析出한다는 說이 有力시되고 있다. 그러나 電着메카니즘에 대해서는 앞으로 구체적인 檢討의 必要性이 있다고 思料된다. 크롬이온의 電着反應식을 열거하면 다음과 같다<sup>9)</sup>.



$$E = 1.33 - 0.1379\text{pH} + 0.00985\log \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})}{(\text{Cr}^{+3})^2}$$

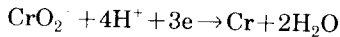


$$E = -0.913 + 0.0295\log(\text{Cr}^{+2})$$

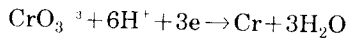


$$E = 0.303 - 0.0689\text{pH} + 0.0098\log(\text{HCrO}_4^-)$$

上記한 反應式 이외에도 크롬의 電着메카니즘 中에서 3價이온의 析出反應式 즉,



$$E = -0.213 - 0.0788\text{pH} + 0.0197\log(\text{CrO}_2^-)$$



$$E = 0.374 - 0.1182\text{pH} + 0.0197\log(\text{CrO}_3^{-3})$$

등이 있으며 이들 반응식의 活用이 가능하면 3價이온을 이용한 效率인 鍍金도 쉽게 해결될 수 있으리라 기대된다.

그리고 크롬鍍金을 시작하면 점진적으로 3價이온이 增加되며 이들 3價이온은  $2\text{Cr}^{+3} + 3\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 로 形成되어 6價이온의 소모를 促進하며 또한, 3價의 철이온이 陽極으로부터 溶出되어  $2\text{Fe}^{+3} + 3\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ 로 變하여 역시 6價이온의 消費를 促進하게 된다.

### 3.2 피스톤링 홈 鍍金의 特殊性

一般的으로 크롬鍍金은 耐蝕性, 耐磨耗性을 요구하는 경우가 있으나 주로 장식용을 주목적으로 하고 있으므로 被鍍金物體 역시 小型 輕量化되어 있는 것이 보통이다. 그러나 Fig. 2에서 보는 것처럼 大型 디젤엔진의 피스톤링 홈의 크롬鍍金은 일반적으로 하고 있는 크롬鍍金과는 特異하다. 즉,

1. 被鍍金物體가 무겁고 대형이며
2. 鍍金하고자 하는 링 홈이 원주형으로 한정된 부분이고
3. 따라서 필요한 陽極의 형상도 특이한 원형으로 하지 않으면 안되는 어려움이 있다.

Fig. 2에서 알 수 있는 것처럼 陽極인 SS41강에

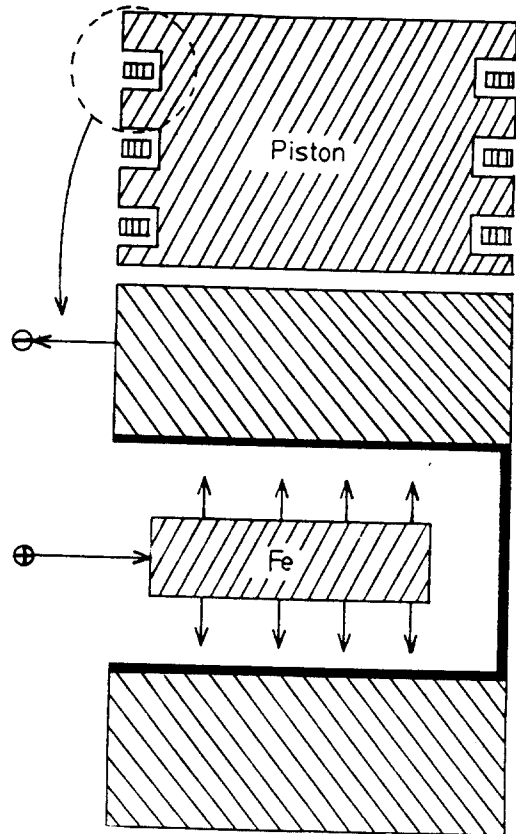


Fig. 2 Schematic diagram about chromium electroplating for piston ring groove

서 電流가 陰極인 피스톤링 홈으로 흐르면서 링 홈의 양측면에서 크롬이 析出하게 된다. 이와같이 크롬鍍金을 하기 위해서는 陽極과 陰極과의 거리를 일정하게 유지하여야 하며, 鍍金時에 陰極電位는 낮아지고, 陽極電位는 상승하게 되므로 陽極에서는 酸素, 陰極에서는 水素가 심하게 發生하게 된다. 그리고 陽極의 철은 심하게 活性溶解되어 6價이온의 析出을 防害하게 된다.

### 3.3 납鍍金 實驗 結果 및 考察

납은 電氣化學的으로 酸性溶液에서 강한 耐蝕性을 나타낸다. 따라서 먼저 SS41鋼에 납鍍金을 하여서 SS41鋼과 比較.考察하고자 한다. 本 鉛鍍金 實驗에서는 陽極과 陰極의 面積比를 Fig. 1에서와 같이 2 : 1로 하였다. 그리고 鍍金效率은 96% ~ 98% 범위에 있었다.

Fig. 3에서는 陰極電流密度를 變化시켰을 때 나타나는 陰極分極電位(被鍍金物體)의 變化를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 供給電流密度가 100mA/Cm<sup>2</sup>일 경우 鍍金時間의 經過에 따라서 陰極電位가 貴方向으로 變化하는 傾向을 보이고 있으며 40mA/Cm<sup>2</sup>까지 같은 傾向을 나타내고 있으나, 30mA/Cm<sup>2</sup>에서는 分極電位가 初期부

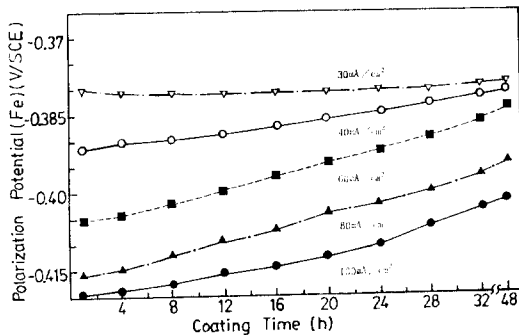


Fig. 3 Variation of cathodic potential on the steel plate in case of Pb electroplating

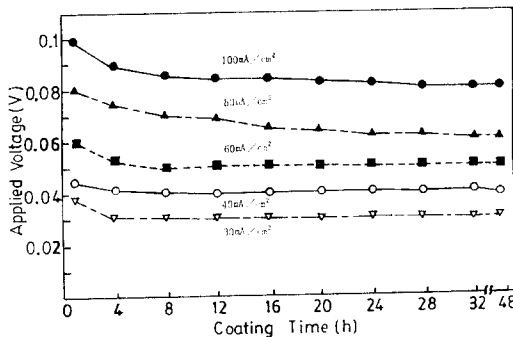


Fig. 4 Variation of applied voltage according to cathodic current density as a function of coating time(h)

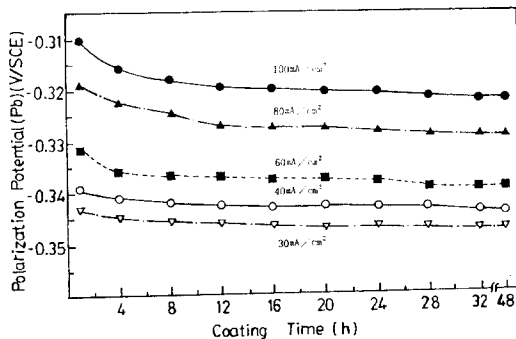


Fig. 5 Variation of anodic polarization potential according to cathodic current density as a function of coating time(h)

터 거의 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 供給電流密度가 40mA/Cm<sup>2</sup>이상이 되면 肉眼으로 보아서 樹脂상정현상이 일어나 치밀하고 균일한 鍍金이 되지 않았으나 30mA/Cm<sup>2</sup>에서는 樹脂상정 현상이 전혀 나타나지 않았으며 비교적 양호한 鍍金이 되었음을 알 수 있었다.

한편 Fig. 4에서는 供給電流密度의 變化에 따른 供給電壓의 變化를 나타내고 있다. 供給電流密度가 클 수록 供給電壓도 증가하고, 供給電流密度가 적을수록 供給電壓도 적어짐을 알 수 있다. Fig. 3에서 30mA/Cm<sup>2</sup>의 供給電流密度에서 鍍金의 外觀上 양호한 鍍金이 되었음을 언급한 바 있다. 따라서 30mA/Cm<sup>2</sup>에서의 鍍金이 表面狀態도 양호할 뿐 아니라 電力損失의 側面에서도 가장 最適條件이라 思料된다. 여기에 대해서는 SEM寫眞을 통하여 더욱 확실하게 證明될 것이며 나중에 다시 토론하기로 한다.

Fig. 5에서는 供給電流密度의 變化에 따라 陽極分極電位의 變化를 보여주고 있다. 供給電流密度가 증가할 수록 分極電位 값도 높아짐을 알 수 있다. 이 때의 陽極반응은 酸化反應이며 납이온의 溶解反應에 따른 活性化分極이라고 思料된다.

Photo. 1은 供給電流密度의 變化에 따른 鍍金을 실시했을 경우 表面의 SEM寫眞을 보여주고 있다. 供給電流密度가 크면 클수록 外形의 樹脂상정현상이 나타날 뿐 만 아니라, SEM寫眞에서도 表面상 結晶粒이 크며 거칠게 나타나고 있음을 알 수 있다. 供給電流密度가 30mA/Cm<sup>2</sup>일 때는 寫眞에서 알 수 있듯이 表面鍍金의 結晶이 적으며 치밀하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 20mA/Cm<sup>2</sup>일 때는 表面의 外形이 오히려 30mA/Cm<sup>2</sup>보다 치밀하지 못하며 鍍金速度가 현저하게 떨어졌다. 따라서 30mA/Cm<sup>2</sup>가 最適의 電流密度라고 思料된다.

Fig. 6은 일정한 鍍金溶液에서 供給電流密度 30mA/Cm<sup>2</sup>로 電氣鍍金을 했을 경우 반복鍍金에 따라서 變化하는 陰極分極電位의 時間적變化를 보여주고 있다. 1회 鍍金중의 分極電位는 平均 -0.375V(SCE)이나 5회 실시했을 때는 약 -0.390V(SCE)에 접근하고 있음을 알 수 있다. 鍍金을 일정 溶液에서 반복하면 할 수록 不純物의 增加

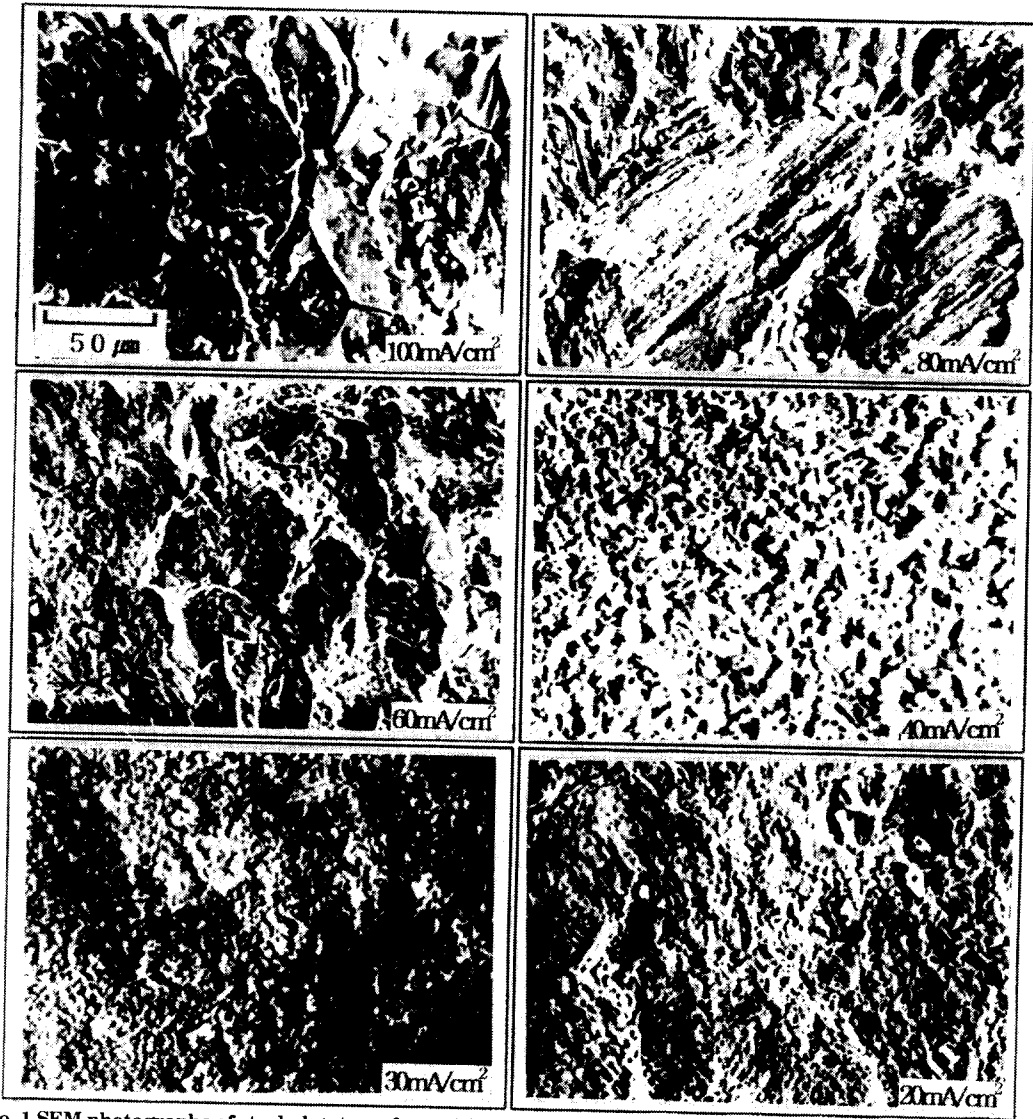


Photo. 1 SEM photographs of steel plate's surface with Pb electroplating as a function of cathodic current density

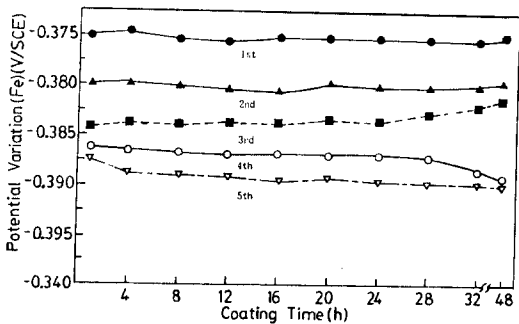


Fig. 6 Variation of cathodic polarization potential according to deterioration degree of solution with electroplating times

에 따른 抵抗分極의 增大에 基因하는 것으로 思料된다. 그리고 4회와 5회째에는 電位가 다소 卑方向으로 移行하는 傾向을 보이고 있다. 이것은 濃度分極의 原因으로 생각할 수 있겠으나, 鍍金의 電流效率이 溶液의 劣化에 따라 큰 변화를 보이지 않음을 생각할 때 濃度分極의 影響은 극히 적은 것으로 思料된다.

Photo. 2는 30mA/Cm<sup>2</sup>에서 반복鍍金을 실시했을 때의 1회와 5회의 表面의 SEM寫眞을 보여주고 있다. 1회의 鍍金은 용액이 열화되지 않았으므로

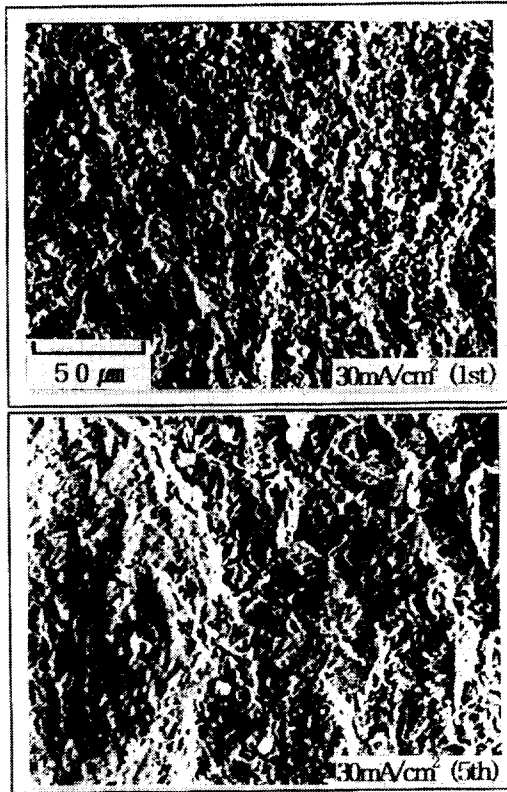


Photo. 2 SEM photographs of steel plate's surface with Pb electroplating as a function of electroplating times(1st, 5th)

로 表面의 結晶이 比較적 緻密하였으나 반복鍍金을 실시함에 따라 용액은 점차 나빠져 不純物의 量도 增加되어 표면에서는 불순물의 흡착과 또한 불순물의 흡착에 따른 공동현상과 함께 部分的으로 剝離現狀이 일어났다. 이상의 結果에서 鍍金을 할 경우 적절한 電流密度가 선택되어야 하며 또한 溶液이 열화하면 鍍金의 性能이 低下함을 알 수 있었다.

### 3.4 납陽極과 철陽極의 比較

지금까지 鍍金의 實驗方法과 最適條件등에 대해서 記術하여 보았다. 그런데 크롬鍍金에 있어서는 陽極의 種類에 따라서 크롬鍍金의 良否가 좌우되기 때문에 陽極의 材質은 중요한 問題라고 思料된다. 그리고 무엇보다도 중요한 것은 陽極이 溶出되어서는 곤란하기 때문에 납陽極과 철陽極에

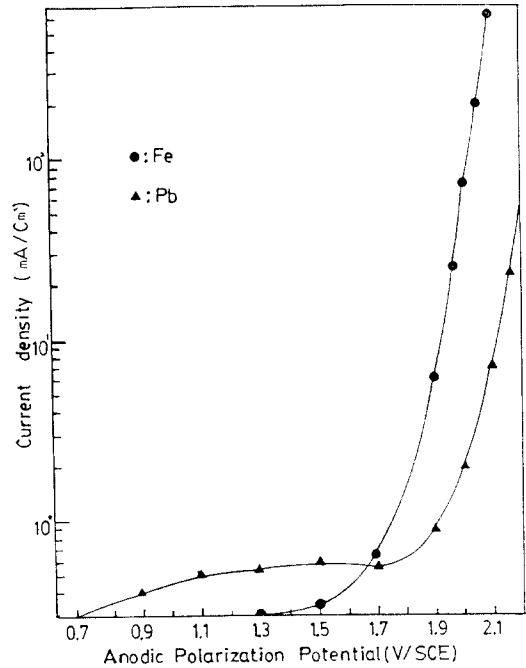


Fig. 7 Anodic polarization curves of Pb and Fe anode in chromic acid solution

대해서 陽極分極曲線을 比較하여 보았다.

Fig. 7은 철陽極과 납陽極을 크롬鍍金溶液에 浸漬한 後 즉시 求한 陽極分極曲線이다. 그림에서 알 수 있듯이 철陽極의 경우 自然腐蝕電位가 0.97V (SCE)이며 陽極分極初期에는 不動態現狀을 나타내어 극히 적은 陽極溶解電流을 보이다가 約 1.7V에서 부터 급격히 溶解電流의 增加를 보이고 있음을 알 수 있다. 납陽極의 경우 自然腐蝕電位는 0.68V이며 陽極分極曲線에서 알 수 있듯이 초기에는 철陽極에 비해서 陽極溶解電流가 다소 많이 흐르고 있음을 알 수 있다. 그런데 1.67V를 變曲點으로 해서 납陽極은 철陽極보다 溶解電流가 줄어들고 있음을 알 수 있다. 그리고 約 1.9V이상에서 급격히 溶解電流의 增加를 보이고 있음을 알 수 있다. 結局 납陽極은 철陽極에 비해서 不動態皮膜을 형성하려는 성질이 강하며 溶解電流도 적음을 알 수 있다.

Fig. 8은 크롬산 용액에서 1차 分極曲線(Fig. 7 참조)을 구한 後 陽極시편을 大氣中에서 24시간 방치한 後 다시 크롬산 용액에서 陽極分極曲線을 求한 것이다. 철陽極의 경우 초기에는 Fig. 7의 分

曲線과 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 陽極溶解電流가 흐르는 즉, 孔蝕電位는 Fig. 7의 1.7V에 비해서 낮은 1.6V였다. 따라서 鎳陽極의 경우에는 같은 鎳陽極을 계속 사용함에 따라서 鎳의 용해속도가 增加됨을 알 수 있다. 그런데 鎳陽極의 경우에는 오히려 Fig. 7의 浸漬初期보다 溶解電流가 減少되었으며 孔蝕電位도 거의 변하지 않았음을 알 수 있었다. 그리고 鎳陽極과 鎳陽極을 노출면적 7.2cm<sup>2</sup>로 해서 크롬산용액에서 1400mA를 통전했을 경우 24시간 후의 무게 減少量은

$$\eta = \frac{\Delta W}{W} \times 100$$

W : 원래의 무게

W' : 24시간 후의 무게

$\Delta W = W - W'$

鎳陽極의 2.5%에 비추어서 鎳陽極은 37%의 높은 감소율을 보여 주었다.

Fig. 9는 鎳陽極과 鎳陽極을 이용하여 크롬鍍金

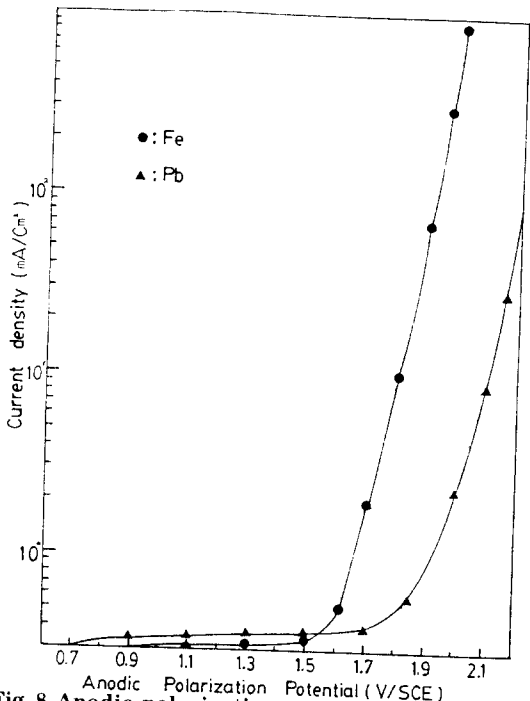
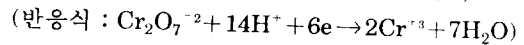


Fig. 8 Anodic polarization curves of Pb and Fe anode in chromic acid solution after left on air for 24h with only used once for chromium electroplating

을 할 경우 鍍金時間의 變化에 따른 白金電極의 酸化還元電位를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 크롬鍍金시간이 길어질 수록 白金의 酸化還元電位가 낮아지는 傾向을 보이고 있다. 특히 鎳陽極을 사용했을 경우가 鎳陽極을 사용했을 경우보다 酸化還元電位가 卑方向으로 移行하고 있음을 알 수 있다. 이것은 鎳陽極을 사용했을 경우 3價의 鎳이온이 溶出되어 크롬이온 즉,  $Cr_2O_7^{2-}$ 와 반응하여 6價이온의 消費를 가져오게 된다. 즉  $Fe^{+3} + 3Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Fe(Cr_2O_7)_3$ 로 반응하여  $Cr_2O_7^{2-}$ 가 없어지게 된다. 따라서 平均전위식은

$$E = 1.33 - 0.1379pH + 0.00985 \log \frac{(Cr_2O_7^{2-})}{(Cr^{+3})^2}$$



로 나타내어진다. 上式에서  $Cr^{+3}$ 이온의 증가와  $Cr_2O_7^{2-}$ 의 소모는 結果적으로 白金의 酸化還元電位를 낮추게 된다고 생각되어진다.

한편 Table 1은 鎳陽極과 鎳陽極을 사용하여 적당한 前處理<sup>13)</sup>를 하여 크롬鍍金을 하였을 경우 크롬표면의 성분분석의 表이다. Table 1에서 알 수 있듯이 鎳陽極을 사용했을 경우 鍍金表面層에 크롬뿐 만 아니라 알루미늄, 규소, 황, 철 등의 불순물이 다소 混入되어 있음을 알 수 있다. 그런데 鎳陽極을 사용했을 경우에는 鎳陽極을 사용했을 경우보다 불순물의 양이 훨씬 감소했음을 알 수 있다.

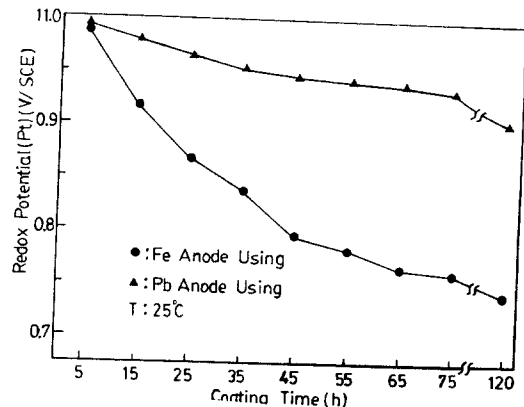


Fig. 9 Variation of redox potential (Pt) in chromic acid solution in case of using Pb and Fe anode for chromium electroplating

Photo. 3은 철陽極과 납陽極을 사용했을 경우 鍍金된 表面層의 SEM寫眞이다. 寫眞에서 잘 알 수 있듯이 철陽極으로 鍍金했을 경우 크롬표면층은 비교적 불균일한 양상을 보여주고 있다. 이상의 結果에서 철陽極과 납陽極을 사용했을 경우 납陽極의 경우가 훨씬 크롬표면층의 균일한 피막형성은 물론 鍍金液의 열화도 억제될 수 있음을 알 수 있었다.

은 물론 鍍金液의 열화도 억제될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 結 論

지금까지 디젤엔진의 피스톤링 홈의 크롬鍍金에 있어서 철陽極과 납陽極을 使用하였을 경우에 대해서 檢討하여 보았다. 얻어진 結論은 다음과 같다.

1. 철판에 납鍍金을 할 경우 本 實驗의 경우 最適陰極電流密度는 30mA/Cm<sup>2</sup>이었다.
2. 철판에 납鍍金을 할 경우 溶液의 노화에 따라 鍍金狀態가 민감하게 나빠지는 사실을 알 수 있었다.
3. 크롬鍍金을 할 때 사용되는 陽極에서 철陽極 사용횟수가 增加함에 따라 철분의 溶解速度가 增加하는 반면, 납陽極의 경우에는 오히려 溶解速度가 減少하는 傾向을 보이고 있음을 알 수 있었다.
4. 피스톤링 홈의 크롬鍍金時에 철陽極보다 납陽極을 使用함에 따라 鍍金액의 노화정도가 현저하게 減少하였음을 알 수 있었다.
5. 납陽極을 使用하는 경우가 철陽極을 使用하는 경우보다 鍍金된 크롬表面은 均一하고 치밀하였으며 不純物의 量도 훨씬 적었음을 알 수 있었다.

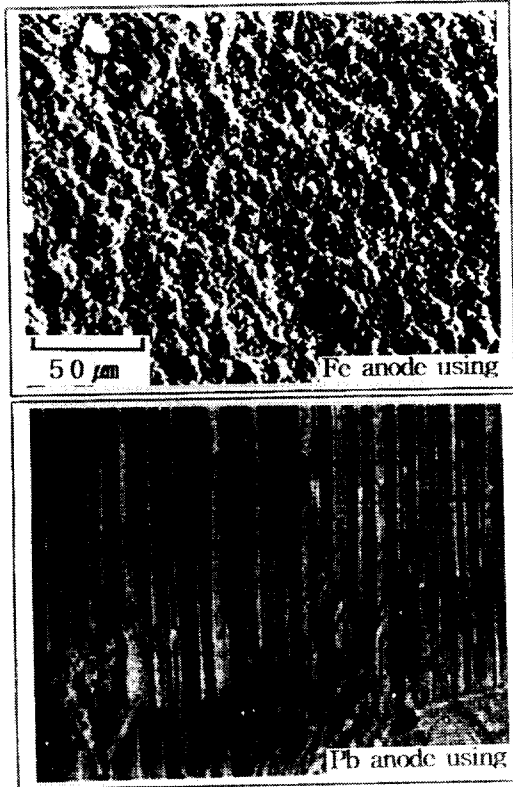


Photo. 3 Variation of SEM photographs of chromium film in case of using Pb and Fe anode for chromium electroplating

#### 參考文獻

- 1) 川崎元雄, 實用 電氣めつき, 日刊工業新聞社, pp.87(1987)
- 2) 文慶萬, 沖猛雄, 金屬表面技術 45, 8, 779(1994)

Table 1 Component analysis of chromium film with electroplated to steel plate surface in case using Pb and Fe anode

	Fe anode using			Pb anode using		
	ELMT	ZAF%ELMT	ATOM%	ZAF	%ELMT	ATOM%
AlK : 0	.560	1.024	1.928	.556	.239	.458
SiK : 0	.689	1.017	1.839	.691	.385	.708
SK : 0	.903	.978	1.551	.911	.161	.259
CrK : 0	.995	95.743	93.554	.998	99.218	98.574
Fek : 0	.829	1.240	1.128	.827	.000	.000
TOTAL		100.002	100.000		100.003	100.000



- 3) E. Muller, Z. Electrochem 50, 172 (1944), 341(1986)
- 4) F. Ogbun, A. Brenner, J. Electrochem. Soc, 96, 347(1949)
- 5) 石田武男, 野田保夫, 岡田秀彌, 金屬表面技術, 10, 381(1959)
- 6) 興水勳, 金屬表面技術 11, 15(1990)
- 7) 森河務, 江口晴一郎, 金屬表面技術 37, 7, 341(1986)
- 8) 中村機一, 硬質クロムめつき技術の現状(1993)
- 9) 能津十三郎, 日本硬質クロム工業會誌 3, 1, 6(1988)
- 10) Lawrence J. D Urney, Electroplating Engineering Handbook, VAN NOSTRAND REINHOLD Company (1986) p.663
- 11) 廉熙澤, 呂運寬, 最新 金屬表面處理, 東明社 (1991) p.194
- 12) E. Deltombe, N. DE Zoubov and Pouhbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Ed. by M. Pounbaix, Pergamon press and Cebelcoh, (1966), p.256
- 13) 李熙雄, 韓國表面工學會誌 14, 4, 255(1981)