

한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 34, No. 1, Feb. 2001
<연구논문>

전자빔 진공증착기를 이용한 muffler재료의 표면코팅과 내식특성

최한철

광양대학 제철금속과

Corrosion Behavior and Surface Coating of Muffler Materials by Using EB-PVD

H. C. Choe

Dept. of Iron Manufacture & Metallurgical Engineering, Kwangyang College,
Kwangyang, Chonnam, 545-800, Korea

Abstract

Fe-Cr-Al alloy has been studied for application in automobile muffler materials due to good corrosion and oxidation resistance. In order to develop the automobile muffler materials, corrosion behaviors of electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) coated surface of muffler materials of muffler materials were investigated using potentiostat. For 0.1M NaCl solution, corrosion potential and pitting potential of Fe-20Cr-10Al was higher than that of Fe-5Cr-10Al samples. Especially, in the case of Ti and Nb coated samples, pitting potential increased remarkably compared with non-coated samples. For 0.1M CaCl₂ solution, Ti-coated Fe-20Cr-10Al showed remarkably improved pitting corrosion resistance in comparison with non-coated Fe-20Cr-10Al and Fe-5Cr-10Al. The number and size of pits were decreased in the case of Ti coated samples in the 0.1M NaCl and 0.1M CaCl₂ solution.

1. 서 론

자동차산업의 발달에 따라 자동차용 배기계재료의 개발이 활발히 진행되고 있으며 특히 자동차생산대수의 증가와 배기부품의 장기보증화, 경량화 및 배출가스규제 강화 등의 요구에 따라 소재의 개발이 급속도로 변화해 가고 있다¹⁾. 자동차 배기계 소재는 배기온도의 고온화와 배기가스정화시스템의 부착이 요구됨에 따라 내열성과 내식성이 우수

한 특성을 갖는 소재로 기존의 Al도금 강에서 SUS 409L스테인리스강을 사용하고 있으며 자동차용 배기계 중 muffler는 엔진의 배기ガス에 의해 300°C 전후까지 가열되어 냉각과 가열이 반복되기 때문에 열피로강도와 함께 내산화성 및 내식성이 중요하다. muffler의 내면에서는 냉각시에 배기ガス중의 수분이 결로하기 때문에 내측은 습윤을 반복하는 엄한 부식환경에 대한 내식성과 내산화성이 요구된다. 즉 고온의 배기ガス가 상온과

접하면서 muffler내부에 수분이 존재함으로써 부식환경이 성립되는데 엔진시동과 정지시 연소배기 가스중 수분이 응축되어 이중 부식성이온인 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등이 취입되면 NOx규제 강화로 3 원 촉매가 채용됨에 따라 응축액의 pH, 조성농도가 자동차의 주행상태에 따라 달라진다. muffler의 요구사항을 요약²⁾하면 첫째, 내응축수 부식성(배기ガ스 응축수에 대한 내식성), 둘째, 내재설 염 부식성(북미, 북유럽 등의 한냉지에서 도로 제설용역에 대한 내식성)이 있으며 이를 방지하기 위하여 기존에 Al용융도금, 아연도금강판, 스테인리스강판을 사용하나 스테인리스강의 경우 재료의 비용이 높고 성형성, 용접성이 떨어지고 용접부위가 부식되는 문제점이 있다. 자동차용 배기계재료로는 SUS 430LX계인 18Cr-0.3Mo-0.2Ti-0.5Cu와 SUS 436L계인 18-Cr-1Mo-Ti(Nb)등이 사용되고 있으며 주로 Cr, Nb, Ti 및 Mo량을 침가하여 내식성과 내산화성을 향상시킨 것이다. 배기ガ스정화용 촉매(metallic converter)로는 20Cr-5Al-Ti, Ce 및 La을 사용하며 여기에서 Al은 고온에서 내열성향상과 이상산화발생에 필요한 원소이며 이를 위해서는 5%이상의 Al함량이 필요³⁾하다.

따라서 본 연구에서는 자동차경량화 추세에 맞추어 배기계재료나 정화용촉매재료로 활용로서 활용하기 위하여 Fe-5Cr-10Al과 Fe-20Cr-10Al합금을 제조하였다. 이 합금에 전자빔증착(EB-PVD: electron beam physical vapor deposition)⁴⁾을 이용하여 표면에 Ti와 Nb를 코팅처리를 행한 후, 이들재료가 제설작업과 해안에서 접할 수 있는 분위기인 NaCl과 CaCl_2 용액에서 전기화학적 실험을 행하여 내식성에 미치는 Ti 및 Nb의 코팅효과를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시편은 Table 1과 같은 조성으로 시료를 준비하고 진공 아-크용해로에 장입하여 5.0×10^{-5} torr까지 진공처리한 후 고순도 Ar

가스 분위기하에서 균일조성을 갖도록 3회 이상 반복하여 아-크용해로를 사용하여 제조하였다. 제조된 시편은 1000°C에서 7일간 Ar가스 분위기하에서 균질화처리^{5, 6)}를 행하였으며 열처리된 시편의 조직을 광학현미경을 사용하여 조사하였다. 본 연구에서 사용한 증착장치는 Fig. 1과 같이 Tele-mark사의 TT-3 Electron Gun이 장착된 전자빔 진공증착장비로써 진공배기장치, 증발장치, 가스 도입장치, 방전장치, 기관전압공급장치, 기관가열장치 및 영구자석을 장착한 실린더로 구성되어 있으며 이 중 진공배기장치는 회전펌프와 액체질소트랩을 이용한 유확산 펌프로 되어 있다. 본 장치의 기관과 도가니사이의 거리는 약 39.2cm로 기관의 위치에 따른 증착두께 오차를 $\pm 8\%$ 이내로 최소화 하였다. 코팅조건은 텅스텐 필라멘트에서 방출된 열전자를 4.5 KV의 전압으로 가속하고 방사전류는 Ti의 경우 80 mA, Nb의 경우 100 mA로 하여 수냉식 구리도가니에 장입된 증발원에 접속하여 증발시켰다. 아르곤과 질소가스의 유량은

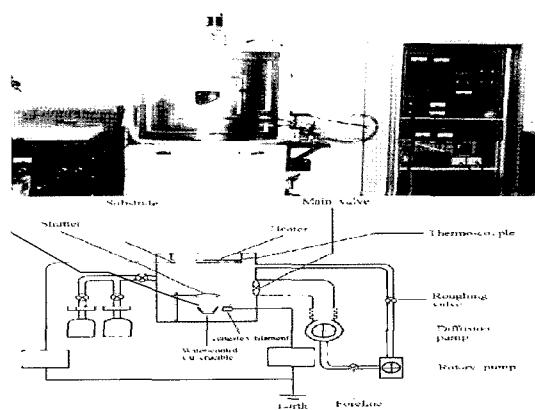


Fig. 1. Schematic diagram and apparatus of electron beam deposition.

Table 1. The Chemical Composition of Samples

Composition (at%) Samples	Fe	Cr	Al
F5C10A	85	5	10
F20C10A	70	20	10

MFC를 사용하여 조절하였으며, 코팅작업전에 아르곤가스를 약 45 sccm 유입하여 3×10^{-1} torr의 분압, -600V, 100mA의 조건에서 20분동안 pre-sputtering을 하였다. 스퍼터링한 후 99.999%의 Ti와 Nb를 도가니에 넣고 할로겐램프로 기판온도를 약 300°C로 유지하여 텅스텐 필라멘트를 통하여 전압과 전류를 가하였으며 이때 사용한 전압은 모두 4.0kV로 하고 전류를 Ti의 경우 250 mA, Nb는 200 mA로 가하여 20분간 증착하였다. 코팅 시에 챔버내의 최종 압력은 약 10^{-6} torr의 N₂분위기하에서 실험을 수행하였으며 코팅된 시편의 표면조직과 코팅층의 두께는 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다.

전기화학적 방법에 의한 부식실험을 하기 위하여 제조된 시편을 100mm²의 크기로 가공 제작하고 작업전극으로 사용한 시편은 표면을 평활하게 하기 위하여 600grit의 SiC연마지에 연마한 후 시험전에 진공 데시케이터에 보관하였으며 이와 같은 크기로 EB-PVD코팅처리를 하여 부식실험에 사용하였다. 본 연구에서 사용된 기준전극은 포화칼로멜 전극(SCE: saturated calomel electrode)을, 보조전극은 고밀도탄소전극을 각각 사용하였으며 각 전극은 ASTM⁷⁾에 따라 위치시켰다. 또 실험에 사용한 각 전해액은 고순도 Ar가스를 사용하여 용존 산소를 충분히 제거하였으며 실험은 25°C의 일정 온도에서 수행하였다. 부식시험은 EG&G 273A potentiostat을 사용하였으며 시편의 Cr함량 증가가 내식성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 자동차용 배기계 재료가 사용되는 부식환경과 비슷한 분위기에서 시험을 수행하였다. 또 시편에 Ti 및 Nb를 코팅한 시편의 부식특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 0.1M NaCl 및 0.1M CaCl₂용액에서 동전위시험을 행하였으며 전위주사속도는 150 mV/min으로 -500 mV에서 +1000 mV까지 주사하여 양극분극곡선을 얻었다. 이때 사용된 전해액의 온도는 25°C로 하였다. 또 Tafel분석을 통하여 부식전위, 부식전류밀도 및 부식속도를 조사하였

으며 부식시험의 끝난 시편은 SEM과 광학현미경을 사용하여 morphology를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 합금의 미세조직

Fig. 2는 시편을 균질화처리한 후 Keller부식용액에서 엣칭하여 광학현미경을 사용하여 촬영한 미세조직으로 (a)는 Fe-5Cr-10Al 및 (b)는 Fe-20Cr-10Al의 사진이다. 여기에서 보면 결정방향의 차이에 의한 입계의 침식이 관찰되고 있으며 형성된 상은 Fe-Cr-Al 3원계상태도상에서 δ-ferrite상과 Fe₃Al상이 형성되었을 것으로 생각된다⁸⁾. Fe-Al합금에서 나타나는 상은 주로 FeAl(B₂구조)과 Fe₃Al(DO₃구조)상이며 Al의 함량과 온도에 따라서 이를 구조를 제어할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 1000°C에서 균질화처리하였으므로 Fe₃

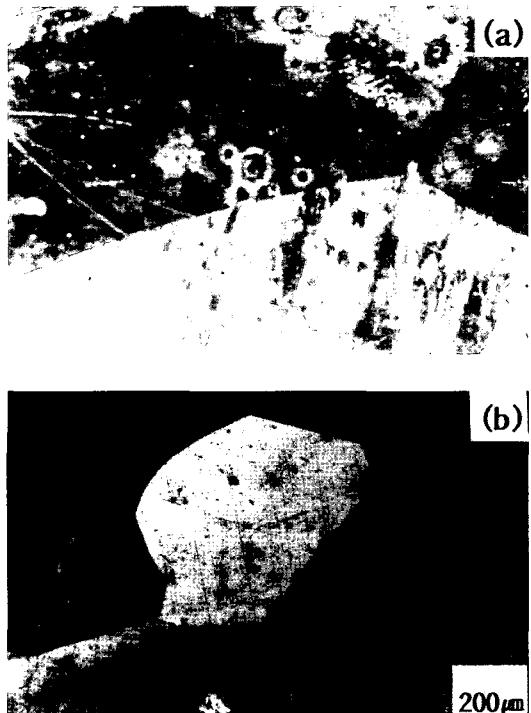


Fig. 2. Microstructures of Fe-Cr-Al alloy.
(a) Fe-5Cr-10Al (b) Fe-20Cr-10Al

Al상이 형성되었을 것으로 생각되며 기 연구에서 이를 확인하였다⁹⁾. Fe-Al계 금속간화합물에 Cr을 2~6wt%정도첨가하면 연성이 향상되고 환경취화를 억제시키게 되는 효과가 있다. 또한 Fe-Cr-Al합금에서 Cr이 증가하면 부식액에 대한 저항성이 증가함을 사진에서 알 수 있으며 입계에는 열처리나 균질화처리시에 나타나는 제2차상의 존재에 의한 침식의 형태는 보이지 않고 있고 결정립의 크기의 차이도 크게 나지 않는다. 그러나 결정의 방향성의 차에 의한 부식으로 인하여 방향에 따라 명암을 갖는 입계를 보임을 알 수 있다.

3. 2. 코팅표면과 코팅층

Fig. 3은 전자빔진공증착기를 이용하여 Ti를 코팅한 시편의 표면과 코팅막을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하여 촬영한 것으로 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 증착이 균일하게 이루어졌음을 확인 할 수 있었다. Ti를 코팅한 경우 결정조직이 균일하고 치밀한 성장을 하였으며 표면에서 보면 증착시 발생하는 결함 등이 발견되고 있는데 이는 증착시 전류의 불안정 등에서 오는 증착조건의 차이에 의하여 발생하는 결함⁹⁾으로 알려져 있다. 코팅두께는 Ti를 20분동안 증착시 약 40μm정도를 나타내었다.

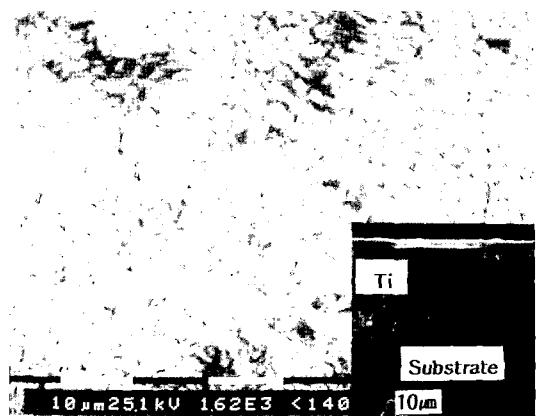


Fig. 3. Surface morphology and layer of Ti coated Fe-Cr-Al alloy.

3. 3. Ti 및 Nb코팅된 Fe-Cr-Al계 합금의 분극특성

Fig. 4는 배기계재료가 해안가에서 접할 수 있는 분위기인 0.1M NaCl용액에서 Fe-5Cr-10Al과 Ti, Nb를 EB-PVD로 코팅한 시편의 공식특성을 조사한 분극곡선이다.

여기에서 보면 코팅되지 않은 경우는 활성태전류밀도가 크게 증가하여 부식이 심함을 알 수 있으나 Ti와 Nb가 코팅된 경우는 분극곡선이 왼쪽에 위치하여 내식성이 증가함을 알 수 있다. 또한 부식전위도 약 100 mV이상 차이를 보임으로써 NaCl용액에서 코팅효과가 크게 나타남을 알 수

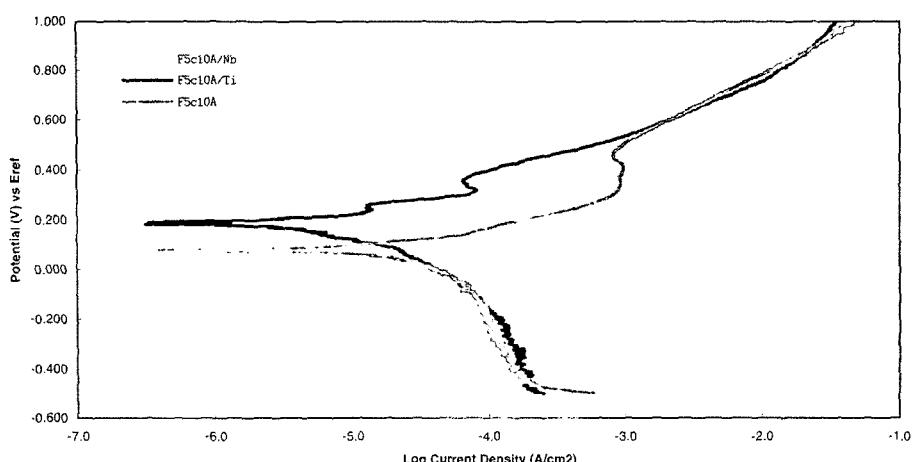


Fig. 4. Anodic polarization curves of Ti and Nb coated Fe-5Cr-10Al alloy in 0.1M NaCl solution at 25°C.

있다. 공식전위는 300 mV대의 범위에 존재한다. 그러나 Nb를 코팅하는 경우는 공식전위가 나타나지 않고 Ti를 코팅한 경우만 나타나는데 이는 TiO_2 등을 표면에 형성하기 때문이다¹⁰⁾.

Fig. 5는 Cr함량을 5%에서 20%로 증가하여 그림4와 같은 조건으로 코팅한 후 0.1M NaCl용액에서 공식특성을 조사한 분극곡선이다. Cr함량이 크게 증가함으로써 부식전위가 200 mV대 이상으로 증가하고 공식전위가 600 mV까지 증가하는 경향을 나타낸다.

이는 Cr함량이 증가함으로써 표면에 치밀한

Cr_2O_3 의 부동태피막을 형성함과 동시에 코팅한 경우는 위에서 언급한 TiO_2 등을 형성함으로써 Cl^- 이온의 침투를 방지하였기 때문으로 생각된다¹⁰⁾. 코팅되지 않은 경우는 전류밀도가 크게 증가하며 부동태형성영역도 짧게 나타나 공식에대한 저항성이 감소함을 알 수 있다. 그러나 EB-PVD코팅된 경우는 공식전위가 나타나는 부분에서 전류밀도가 급격히 증가되는데 이 의미도 또한 치밀한 부동태피막이 형성되었다는 의미이다.

Fig. 6 제설작업시 접할 수 있는 분위기인 0.1M $CaCl_2$ 용액에서 Fe-5Cr-10Al과 Ti, Nb를 EB-PVD

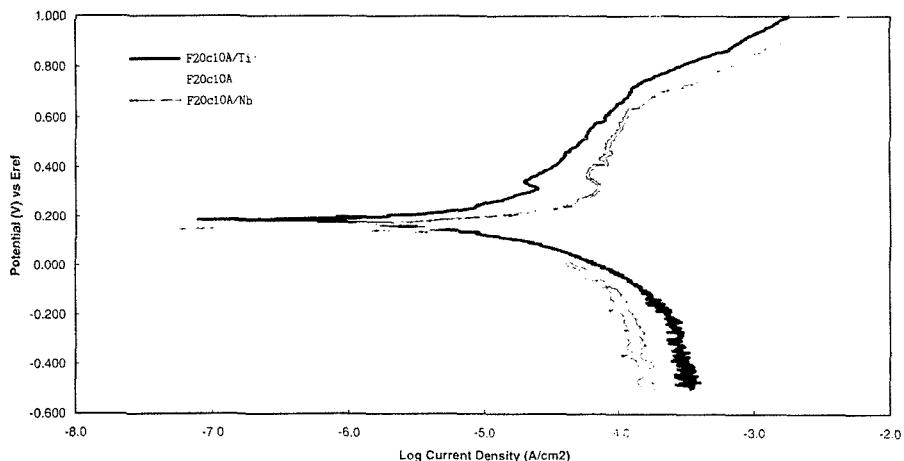


Fig. 5. Anodic polarization curves of Ti and Nb coated Fe-20Cr-10Al alloy in 0.1M NaCl solution at 25 °C.

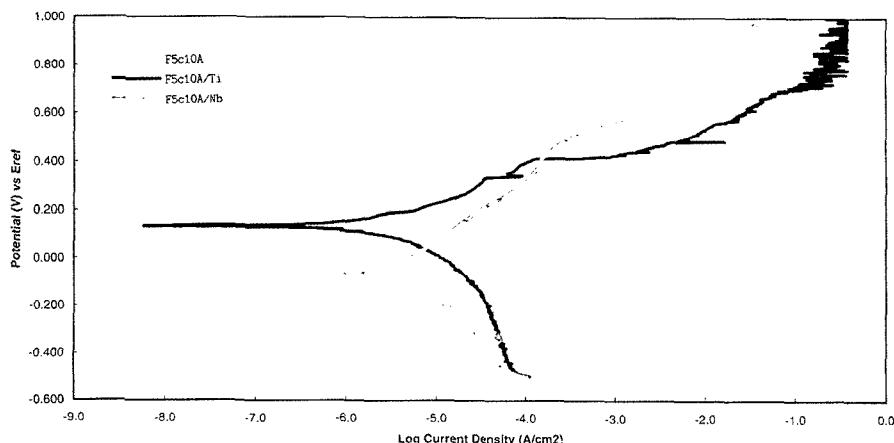


Fig. 6. Anodic polarization curves of Ti and Nb coated Fe-5Cr-10Al alloy in 0.1M $CaCl_2$ solution at 25 °C.

로 코팅한 시편의 공식특성을 조사한 분극곡선이다. 여기에서 보면 NaCl용액의 분위기보다는 CaCl₂에서 침식되는 정도가 낮게 나타남을 알 수 있다. NaCl분위기에서는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 거의 부동태피막의 영역이 나타나지 않으나 CaCl₂분위기에서는 완만하게 부동태영역이 형성되어 있음을 알 수 있다. 특히 EB-PVD법으로 코팅된 경우는 공식전위가 600 mV대까지 증가되는 양상을 보여 NaCl에서 측정된 300 mV대보다 크게 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 7은 Cr의 함량을 20%로 증가시켜서 Fig. 6의 조건으로 0.1M CaCl₂용액에 공식특성을 조사한 분극곡선이다. 여기에서 보면 Cr함량이 20%로 증가함으로써 부동태형성영역이 뚜렷하며 넓은 영역의 전위에서 부동태피막을 형성함을 알 수 있다. 공식전위도 800 mV대까지 증가한다. 또 NaCl용액에서 보다는 CaCl₂용액에서 내식성이 우수하며 Ti를 코팅한 경우는 전류밀도가 크게 감소하여 아주 우수한 공식특성을 나타내고 있다.

Tabal 2는 0.1M NaCl용액과 0.1M CaCl₂용액에

Table 2. Results of Tafel Analysis after Corrosion Test in 0.1M NaCl and 0.1M CaCl₂ Solution.

	Samples	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ohm·cm)	Corrosion rate (mpy)
0.1M NaCl	F5C10A	76.3	6.592×10^{-5}	1.701×10^3	82.074
	F5C10A/Nb	175.7	1.346×10^{-5}	4.508×10^3	17.516
	F5C10A/Ti	187.7	1.288×10^{-5}	5.850×10^3	15.288
	F20C10A	135.5	4.125×10^{-5}	3.129×10^3	51.353
	F20C10A/Nb	149.3	1.493×10^{-5}	7.445×10^3	17.602
	F20C10A/Ti	185	1.025×10^{-5}	8.082×10^3	13.737
0.1M CaCl ₂	F5C10A	113	2.626×10^{-5}	2.811×10^3	32.7
	F5C10A/Nb	-77.2	3.777×10^{-6}	1.069×10^4	3.958
	F5C10A/Ti	132.8	2.168×10^{-6}	2.596×10^4	3.445
	F20C10A	66.8	4.42×10^{-5}	6.037×10^3	55.049
	F20C10A/Nb	94.1	1.644×10^{-5}	5.551×10^3	20.475
	F20C10A/Ti	152.3	6.513×10^{-6}	1.33×10^4	3.109

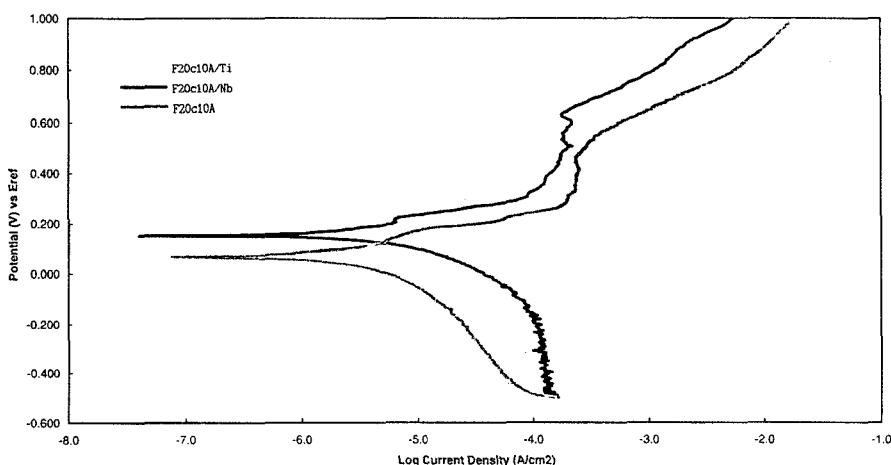


Fig. 7. Anodic polarization curves of Ti and Nb coated Fe-20Cr-10Al alloy in 0.1M CaCl₂ solution at 25 °C.

서 측정한 분극곡선으로부터 Tafel 분석을 행한 것으로 부식전위, 부식전류밀도, 분극저항 및 부식 속도 등을 나타내고 있다.

Tabal 2에서 보면 Nb와 Ti가 코팅된 경우가 부식속도가 낮고 특히 CaCl_2 용액에서는 크게 감소함을 알 수 있다. 또한 부식전위는 증가하고 부식전류밀도는 크게 감소함을 보인다. 이는 Ti와 Nb가 코팅됨으로써 Cl^- 이온의 침식을 억제하고 표면에 산화피막을 형성하였기 때문에 내식성이 크게 증가된 것으로 생각된다.

3. 4. NaCl 및 CaCl_2 용액에서 Fe-Cr-Al의 부식표면

Fig. 8은 코팅되지 않은 Fe-5Cr-10Al(a)과 Fe-20Cr-10Al(b) 시편을 NaCl 수용액에서 양극분극 시험한 후 표면을 광학현미경으로 촬영한 사진으로 입내에서 많은 공식이 발견됨을 보인다. 특히

Cr함량이 낮은 (a)의 경우는 20%의 Cr을 함유한 (b)에 비하여 심한 공식을 보여 내식성이 낮음을 알 수 있으며 이는 Fig. 4와 잘 일치함을 보이고 있다. Fig. 9는 CaCl_2 용액을 사용한 경우로 NaCl 용액에서 같은 심한 침식을 보이지 않고 있다. Fig. 10은 Fig. 8과 같은 조건에서 Ti(a)와 Nb(b)를 코팅하여 0.1M NaCl용액에서 부식시험한 경우로 Fig. 8에 비하여 공식이 크게 감소하며 표면에는 많은 부식생성물이 형성되었음을 보이고 있다. 이와 같이 코팅한 경우는 코팅층에서 부식생성물이나 피막이 파괴되어 있는데 이는 균열이나 결함부위로 침투한 Cl^- 에 의해 Ti 및 Nb코팅층 내부에서 조대한 pit가 핵생성되어 성장하였기 때문으로 판단되며 pit내에서 pH의 감소로 인한 결과로 생각된다¹¹⁾. 또한 기계적으로 습식연마하여 코팅층을 제거한 결과 모재 내부까지 심한 pit가 존재

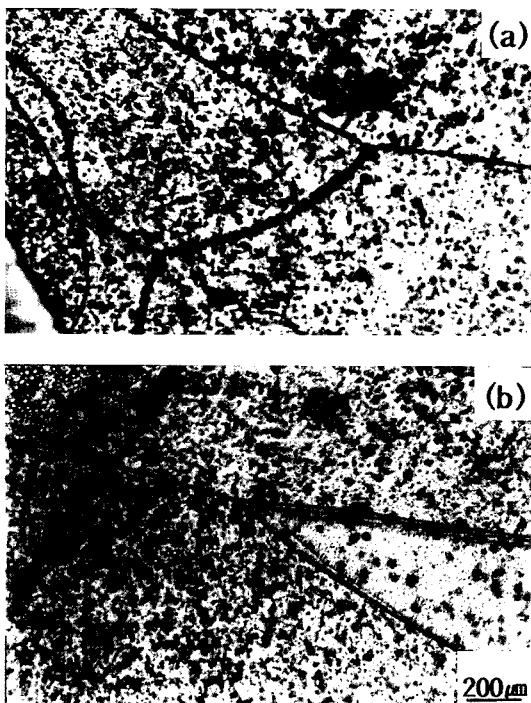


Fig. 8. Optical micrographs showing corrosion behavior of Fe-Cr-Al alloy after corrosion test in 0.1M NaCl solution at 25°C. (a) Fe-5Cr-10Al (b) Fe-20Cr-10Al

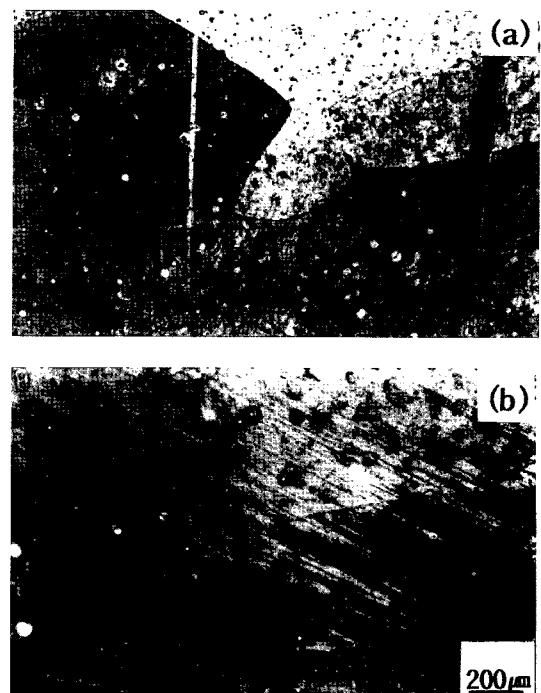


Fig. 9. Optical micrographs showing corrosion behavior of Fe-Cr-Al alloy after corrosion test in 0.1M CaCl_2 solution at 25°C. (a) Fe-5Cr-10Al (b) Fe-20Cr-10Al

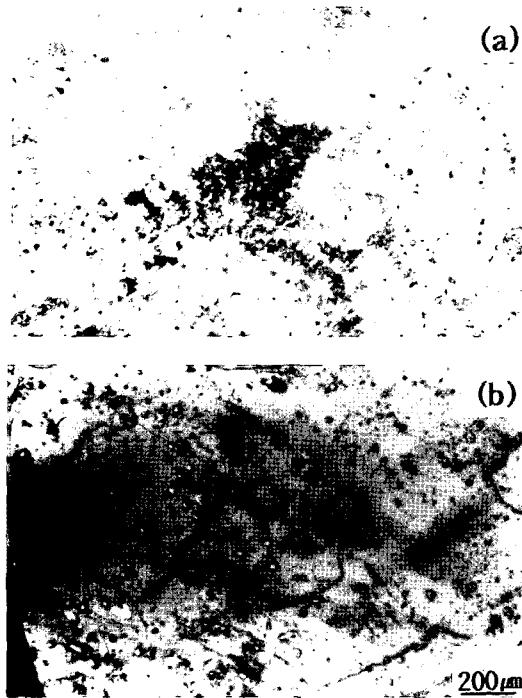


Fig. 10. Optical micrographs showing corrosion behavior of EB-PVD coated Fe-Cr-Al alloy after corrosion test in 0.1M NaCl solution at 25°C. (a) Ti coated Fe-20Cr-10Al (b) Nb coated Fe-20Cr-10Al

함이 확인되었는데 이는 결함이 존재하는 부위로 Cl^- 이 침투하여 기지를 용출시킴으로써 빠른 시간 내에 모세내에 큰 pit가 형성되었을 것으로 생각된다. 따라서 재료에 Ti 및 Nb가 코팅된 경우 코팅층내에 존재하는 결함이나 불균일한 코팅부위가 Cl^- 에 노출되면 재료의 특성을 쉽게 잃게 됨을 알 수 있다. Fig. 11은 이를 잘 설명해 주고 있다. 코팅에 의하여 형성된 코팅막이 파괴된 형태를 보이고 있다.

Fig. 12 및 13은 앞의 그림을 주사전자현미경을 사용하여 자세히 관찰한 것으로 Fig. 12는 코팅되지 않은 Fe-20Cr-10Al 시편을 CaCl_2 에서 부식시험 한 후 촬영한 부식표면으로 작은 pit이 발생되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 13에서는 코팅막의 파괴를 자세히 관찰 할 수 있다. Ti가 코팅된 경

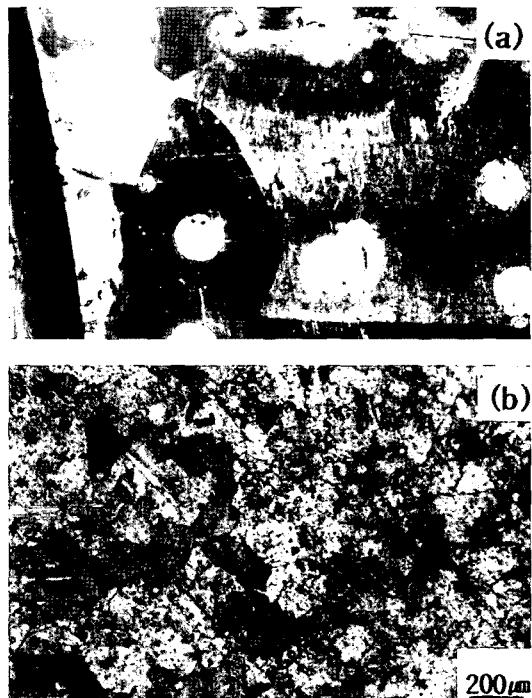


Fig. 11. Optical micrographs showing corrosion behavior of Ti and Nb-coated Fe-Cr-Al alloy after corrosion test in 0.1M CaCl_2 solution at 25°C. (a) Ti coated Fe-20Cr-10Al (b) Nb coated Fe-20Cr-10Al

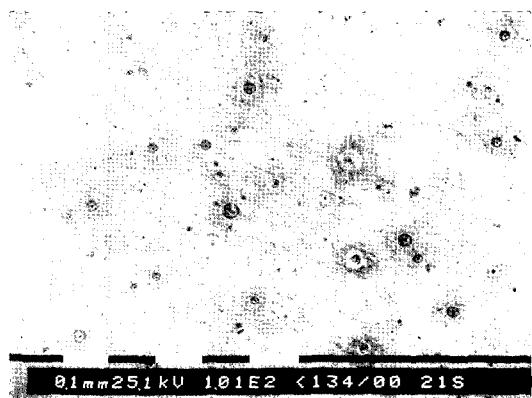


Fig. 12. SEM micrographs showing corrosion behavior of Fe-20Cr-10Al alloy after anodic polarization test in 0.1M CaCl_2 solution at 25°C.

우(a)는 Nb가 코팅된 (b)의 경우에 비하여 파괴의 영역에서 나타나지 않지만 Nb의

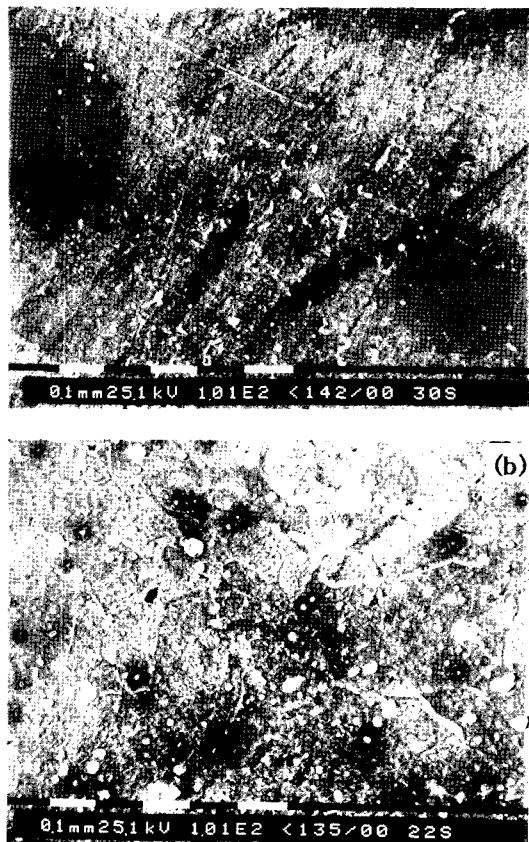


Fig. 13. SEM micrographs showing corrosion behavior of Ti and Nb-coated Fe-20Cr-10Al alloy after anodic polarization test in 0.1M CaCl_2 solution at 25°C. (a) Ti coated Fe-20Cr-10Al (b) Nb coated Fe-20Cr-10Al

코팅막은 심하게 파괴된 양상을 보인다. 따라서 파괴된 부위로 Cl^- 이온의 침투로 인하여 내식성이 Ti 코팅에 비하여 감소하였다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

자동차 배기계재료개발을 위하여 Fe-Cr-Al계 합금을 제조하고 전자빔진공증착법에 의하여 Ti와 Nb를 코팅하여 제설작업과 해안가에서 접할 수 있는 환경에서 부식실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 0.1M NaCl용액에서 Fe-20Cr-10Al의 경우가 Fe-5Cr-10Al의 경우에 비하여 부식전위와 공식전위는 증가하고 부식속도가 감소하였으며 Ti 및 Nb가 코팅된 경우는 공식전위가 크게 증가하여 내식성이 우수하였다.

2) 0.1M CaCl_2 용액에서 공식저항은 0.1M NaCl 용액에서보다 우수한 경향을 나타내었고 EB-PVD 법으로 코팅된 경우는 공식전위가 크게 증가되어 넓은 부동태피막 형성영역을 나타내어 내식성이 우수하였다.

3) 코팅되지 않는 경우는 표면에 무수히 많은 팟트가 관찰되었고 Ti와 Nb를 코팅한 경우는 공식의 수와 크기가 크게 감소하며 Ti가 코팅된 경우는 Nb가 코팅된 경우에 비하여 피막의 파괴가 거의 없으며 Nb의 코팅막은 심하게 파괴된 양상을 보였다.

<후기>

본 연구는 1999년 한국과학재단지정 지역협력 연구센터 순천대학교 자동차부품 및 소재연구·개발센터의 지원으로 수행된 연구로 지원에 감사 드린다.

참 고 문 헌

- 1) 李庸得, 朴秀湖 : 大韓金屬學會會報, 6 (1993) 41
- 2) 寶山詠藏 : 自動車技術, 22 (1990) 31
- 3) 平松 : 日新製鐵技報, 63 (1990) 145
4. S. Schiller, U. Heisig and S. Panzer : Electron Beam Technology, John Wiley and Sons, Inc, (1982)
5. 崔漢喆, 崔奮川, 金官旼, 洪性吉 : 日本材料と環境, 45 (1996) 2
6. 崔漢喆, 崔奮川, 金官旼 : 大韓金屬學會誌, 33

- (1996) 1677
7. H.C.Choe, H.S.Kim, D.C.Chi, and K.H.Kim, J. of Materials Science, 32 (1997) 1221
8. 崔漢喆, 崔奮川 : 大韓金屬學會誌, 34 (1997) 468
9. Y.I.Chen and J.G. Duh, Surf. Coat. Technol., 46 (1991. 371
10. M. Poubaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, (1974) 217
11. Milton Ohring, The Material Science of Thin Films, Academic Press, (1991) 552