〈연구논문〉 한국동력기계공학회지 제5권 제2호 pp. 80~87 2001년 5월

수산을 사용한 크롬도금의 광택성에 미치는 도금액의 조성과 도금조건의 영향

Effect of Bath Compositions and Plating Conditions for Decorative Properties of Chromium Deposits using Oxalic Acid

오이식 · 박정덕

I. S. Oh and J. D. Park

Key Words : Surface Morphology(표면 상태), Bath Composition(도금액 조성), Plating Rate(도금 속도), Plating Condition(도금 조건), Decorative Property(광택성)

Abstract : Decorative properties of chromium depositions from oxalic acid bath containing chromium oxide and ammonium sulfate have been examined over a wide range of bath compositions and plating conditions. The obtained results from this experiment are summarized as follow : The followings were determined as a optimum conditions, bath compositions ; CrO_3 200~250 g/ℓ, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 500~700 g/ℓ,$(NH_4)_2SO_4$ 40~120 g/ℓ, and operation conditions; pH 2.0 ~2.5, current density 15~250 A/dm² at bath temperature range of 30~80℃. Bright chromium deposits were obtained over a wide range of ammonium sulfate concentration and bath temperature. Decorative property for chromium deposition was adopted to apply stoichiometric ratio of CrO_3 concentration and $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

1. 서 론

크롬산 용액으로부터 전착된 크롬도금층은 내식성과 표면광택의 우수한 성질을 가지므로 장식용 도금으로 이용될 뿐만 아니라, 도금층의 우수한 경도, 내마모성, 윤활성, 다공성, 내식성, 내열성과 이형성 등의 특성을 갖고 있는 경질용(공업용)은 자동차, 항공기, 선박, 산업기계, 각종 공구, 금형, 인쇄와 화학공업 등 사용되는 용도가 대단히 광범위하다.[1] 따라서 크롬도금은 경질용의 분야뿐만 아니라 장식용에서도 점차로 개량되고 있다.

그러나 크롬도금의 기본 도금액이 되는 샤젠트액(Sargent bath)은 6가 크롬의 독성에 기인되는 폐수처리 문제와 전류효율이 적어 생산성이 낮은 등의 결점이 있다. 이 샤젠트액의 결점을 개선하기 위해 개발되고 있는 3가 크롬염으로 부터의 크롬도금은 6가 크롬도금법에 비해 독성이 1/100 정도로 적고, 생산성이 높으며 전착 특성이 우수하나 거의 실용화 되지 못하고 있는 실정이다.[2-6]

또한 6가 크롬과 3가 크롬을 공존시키는 방법으로도 광택 크롬도금을 할 수 있다고 알려져 있다.[7-9] 무수크롬산에 수산을 첨가하여 수산액을 사용하는 크롬도금은 3가 크롬을 주성분으로 하는 6가 크롬과 3가 크롬을 절충하는 크롬도금으로서 이 크롬액의 제조원리는 수산화크롬이 수산에 용해하는 성질을 이용하는 것이다. 이 도금의 특징으로서는 도금액중의 니켈, 철 및 동이온 등의 불필요한 금속이온이 수산염으로 제거되고, 도금중에 금속 불순물의 영향을 거의 받지 않으며 도금층의 경도가 높은 것이다.[8] 이러한 원리는 무수크롬산의 수용액에 수산을 첨가하면 6가 크롬을 3가크롬으로 환원시킬 수 있는 것이며, 6가 크롬의 독성을 감소시킬 수 있는 이점도 있는 것이다. 이에 대해 江口晴一郎[8-10]등은 일정조건의 도금액 조성과 적절한 도금조건에서 광택 크롬도금을 얻을 수 있다고 보고하였고, 또한, 본 연구자는 수산을 사용한 크롬도금에 대해 적합한 도금액 조성과 도금조건 및 도금층의 경도가 경질용 크롬도금 부품에 충분히 사용할 수 있음과, 수산을 사용한 크롬도금의 광택성에 미치는 전류밀도와 전류효율의 영향에

접수일 : 2001년 4월 1일
오이식 : 부경대학교 재료공학부
박정덕 : 부경대학교 대학원

대해 보고[11,12]한바 있다. 그러나 도금층의 광택성에 대한 도금액 조성과 도금조건에 대한 자료는 아직도 부족하며 체계화되어 있지 않다고 생각된다.

그러므로 본 연구에서는 무수크롬산에 수산을 첨가하여 3가 크롬으로 환원시키고, 이에 황산암모늄을 첨가하였을 때에 도금액 조성(CrO_3, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$)과 일부 도금조건(pH, 온도)이 도금층의 광택성에 미치는 영향을 비교 검토하였고, 도금두께에 따른 도금층의 표면상태를 조사하여 수산을 사용한 광택 도금두께에 따른 도금층의 표면상태를 조사하여 수산을 사용한 광택 도금층에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 양극은 Sn 5%함유된 Pb-Sn 합금판(40×20×2 와 20×30×2㎜)을 사용하였고, 음극은 두께 35㎛의 순동박판 (30×20 과 10×20㎜)을 광택 니켈 도금한 후에 사용하였다.

광택 니켈도금액은 황산니켈 240 g/ℓ, 염화니켈 45 g/ℓ, 붕산 30 g/ℓ의 조성을 사용하였으며, 광택제는 사카린(1차 광택제) 1 g/ℓ, 포롬알데히드(2차 광택제) 1 cc/ℓ을 첨가하여 사용하였다. 도금조건은 pH 5, 도금액의 온도 50℃, 전류밀도 3 A/dm²조건과 공기 교반중에서 7분간 광택 니켈도금한 것을 음극판으로 사용하였다. 또한 전처리액이나 도금액등에 사용된 약품은 모두 1급 시약을 사용하였다.

전해조는 2ℓ 비이커를 사용하였고, 가열장치는 실리콘 오일(Silicone Oil)을 사용한 2중탕으로 하여 가열판(Hot Plate)으로 가열하였다. 정류기와 자동온도 조절장치 및 음극 교반장치는 할셀 시험기(Hull cell tester)용을 사용하였고, pH 조정은 NaOH 용액으로 조절하였다.

양극과 음극의 거리는 70㎜를 일정하게 유지하였다.

전처리는 Fig. 1의 공정에 따라 순동박판을 에타놀 용매에서 5분간 초음파 탈지와 60℃, 10% NaOH 용액에서 10분간 알칼리 탈지를 하고 건조시킨 후, 20% HNO_3용액에서 에칭(etching)한 다음 광택 니켈도금을 하였다. 광택 니켈 도금한 후 NaOH액에 중화시키고, 5회이상 증류수로 세척한 후 즉시 크롬도금을 하였다.

크롬도금액 제조는 먼저 무수크롬산(CrO_3) 용매에 수산($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)을 첨가하여 3가 크롬생성의 반응을 완료시키고 황산암모늄($(NH_4)_2SO_4$)을 완전히 용해시켜 크롬도금액을 제조하였다.

기본적으로 사용되는 샤젠트 도금액(Sargent bath)의 조성은 무수크롬산(CrO_3) 농도 250 g/ℓ, 황산(H_2SO_4)농도 2.5 g/ℓ이기 때문에 크롬도금액의 무수크롬산 농도 250 g/ℓ를 기준으로 하고, 이미 보고[7~11]된 결과로서 가장 양호하다고 생각되는 Table 1의 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액(Standard bath)으로 하며, 변화시킨 도금액(Variable bath)의 도금액 조성과 도금조건도 기보고[7~11]되어 있는 조건에서 가장 많이 사용하는 범위를 선정하여 사용하였다. 또한 일부의 도금액 조성과 도금조건을 변화(Variable)시킬 때는 나머지 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액(Standard bath)에서 전에 보고[12]한 방법으로 조사하였다. 도금액의 온도 편차는 ±1℃, pH는 ±0.1의 오차 범위에서 하였고, SEM을 사용하여 도금두께에 대해 도금층의 표면상태를 조사하였다.

Table 1 Plating condition of standard and variables for bright chromium plating

Composition	Standard bath	Variables bath
CrO_3	250 g/ℓ	150 ~ 350 g/ℓ
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	500 g/ℓ	400 ~ 800 g/ℓ
$(NH_4)_2SO_4$	80 g/ℓ	20 ~ 160 g/ℓ
pH	2	1.0 ~ 3.5
Bath temperature	60 ℃	20 ~ 90 ℃
D_k	50 A/dm²	
Plating time	1 min	

3. 실험결과 및 고찰

무수크롬산 수용액에 수산을 첨가하여 6가 크롬에서 3가 크롬으로 환원되는 양은 화학양론적 비율(Stoichiometric ratio)로 생성된다고 생각된다. 이 화학 양론적 비율에 대한 3가 크롬과 6가 크롬 분석값에 대한 최대 오차는 전에 보고[11] 한 결과 무수크롬산 250 g/ℓ에 수산 800 g/ℓ 첨가하였을 때의 7%였다. 이러한 오차는 시약에 들어 있는 불순물이나 화학분석의 실험적 오차 때문이라고 생각되나 화학양론적 비율로 계산한 값과 화학 분석값은 대체로 거의 일치하였다.

Fig. 2는 Table 1의 표준 도금액 조성과 도금조건에서 할셀시험의 할셀판 표면상태를 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 14 A/dm²이상의 전류밀도에서 광택성이 우수한 도금층을 얻을 수 있기 때문

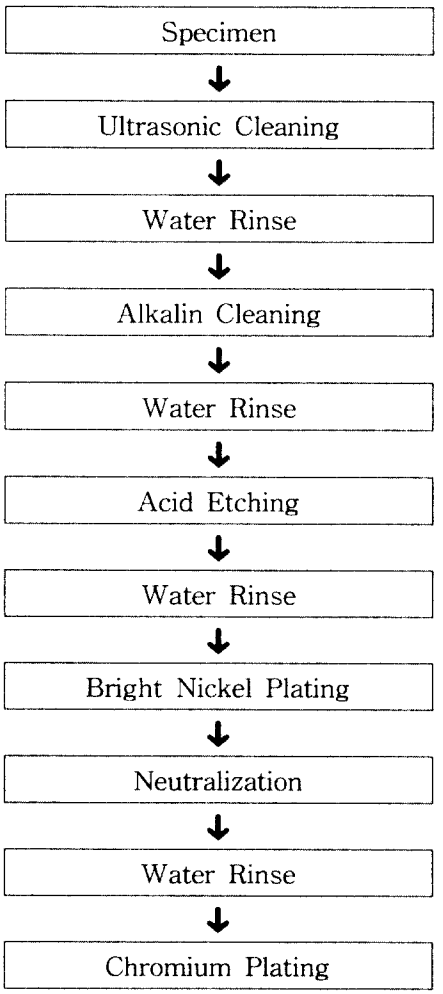

Fig. 1 Flow diagram for experimental procedure

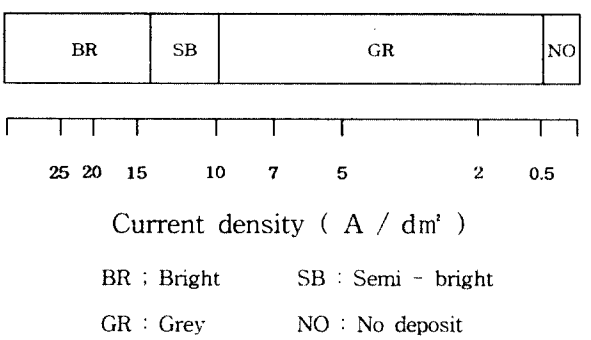

Fig. 2 Surface colors for standard condition of the hull cell panel test

에 모든 조건의 전류밀도는 50 A/dm²으로 하였다.

Fig. 3은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 무수크롬산 농도를 150~300 g/ℓ, pH는 1.0~3.5로 변화시키고, 다른 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액으로 하였을 때 도금층의 광택성을 나타내었다. CrO_3 농도가 200 g/ℓ일때는 pH가 1.5~3.0의 넓은 범위에서 도금층의 광택성이 양호하

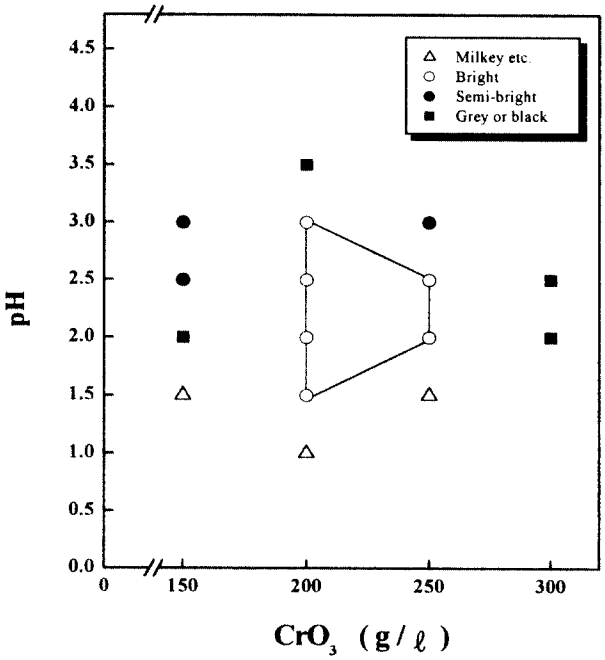

Fig. 3 Surface colors at given pH and concentration of CrO_3

였으나 CrO_3 250 g/ℓ에서는 pH 2.0~2.5의 좁은 범위에서 도금층의 광택성이 양호하였다. 그러므로 대체적으로 CrO_3 200~250 g/ℓ, pH 2.0~2.5 범위에서 광택성이 양호하였다.

Fig. 4는 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 수산의 농도를 400~800 g/ℓ, pH는 1.0~3.5로 변화시키고 다른 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액으로 할 때 도금층의 광택성을 보여준다. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$농도 500 g/ℓ일 때 pH 2.0~2.5의 좁은 범위에서 도금층의 광택성이 양호하였으나 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$의 농도 700 g/ℓ에서는 pH가 1.5~3.0의 넓은 범위에서 도금층의 광택성이 양호하였다. 이것은 Fig. 3에 비해 거의 반대의 양상을 나타낸다. 이러한 결과는 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$농도와 CrO_3 농도에 대한 pH 변화의 광택범위도 수산의 농도가 증가할수록 무수크롬산의 농도가 화학 양론적 비율로 감소하기 때문이라고 생각된다. 따라서 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$의 농도가 700 g/ℓ일 때 광택성에 대한 pH범위가 넓으나 일반적인 도금층의 광택성은 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$농도 500~700 g/ℓ, pH 2.0~2.5의 범위에서 양호하였다.

Fig. 5는 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 황산암모늄의 농도를 20~140 g/ℓ, pH를 1.5~3.5 범위로 변화시키고, 다른 도금액 조성과 도금조건은 표준 도금액일 때 도금층의 광택성을 나타내었다. 도금층의 광택성은 $(NH_4)_2SO_4$ 농도가 매우 넓은 40~120 g/ℓ, pH 2.0~2.5의 범위에서 대체로

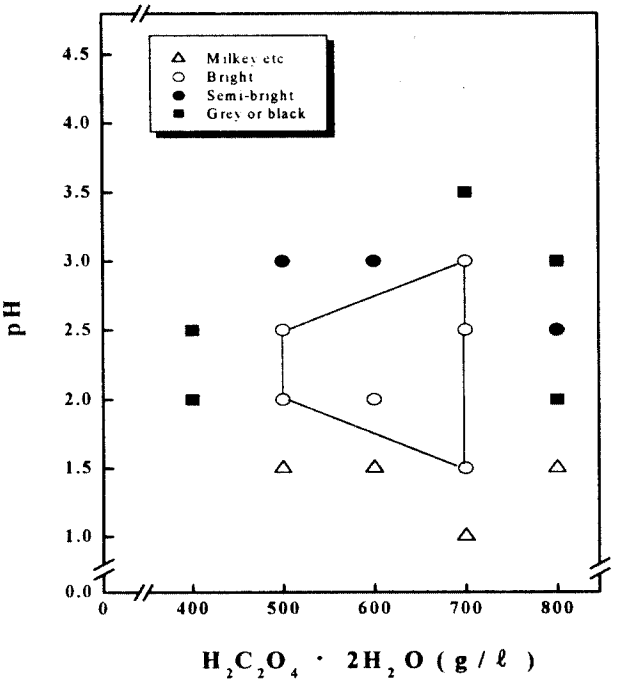

Fig. 4 Surface colors at given pH and concentration of $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

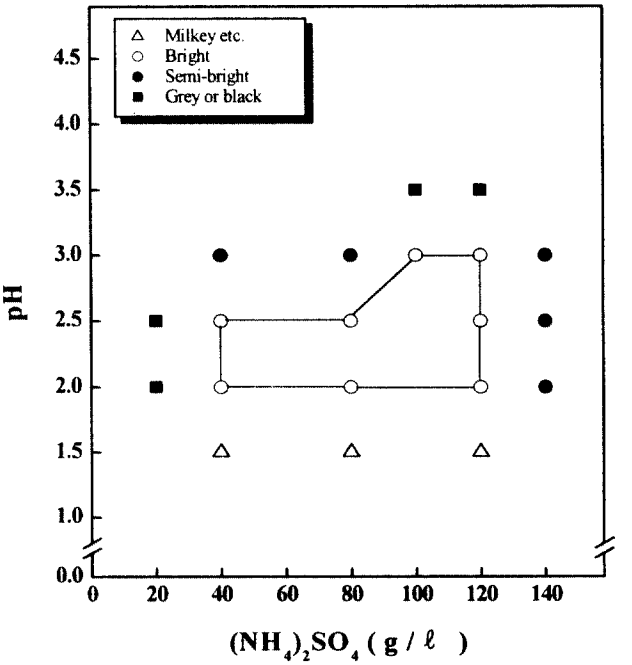

Fig. 5 Surface colors at given pH and concentration of $(NH_4)_2SO_4$

양호하였다. $(NH_4)_2SO_4$ 100~120 g/ℓ에서 pH 3.0까지도 양호한 것은 허용된 황산암모늄 농도 범위에서 황산암모늄을 많이 첨가하는 것이 pH의 범위도 넓어진다고 생각되나 대부분의 pH 2.5이상에서는 황산암모늄의 첨가도 광택성에 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 또한 황산암모늄의 농도가 대단히 넓은 범위에서 광택성이 양호한 것은 황산암모늄의 첨가 목적이 광택 크롬도금층이 생성되는데 불순물의 허용량을 증대시켜 광택성을 양호하게 하고 도금액의 전기 전도성을 향상시키는데 중요한 역할을 한다는 보고[8]와 잘 일치한다.

Fig. 6은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 도금액의 온도를 20~90℃, pH는 1.0~3.0으로 변화시키고, 다른 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액으로 할 때 도금층의 광택성을 보여준다. 도금액이 온도 70℃에서 pH가 1.5~2.5로 광택성의 범위가 가장 넓었으나 대체로 도금액의 온도 30~80℃, pH 2.0~2.5범위에서 도금층의 광택성은 양호하였다. 특히 pH 2.5이상에서는 모든 도금액의 온도에 관계없이 광택성이 좋지 않았다.

Fig. 3~6의 결과로 대부분의 도금액 조성과 도금조건에서 pH 2.0~2.5의 좁은 범위에서 도금층의 광택성이 양호하기 때문에 수산을 사용한 광택크롬 도금시에는 pH의 관리에 세심한 주의가 필요하다고 생각된다.

Fig. 7은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에

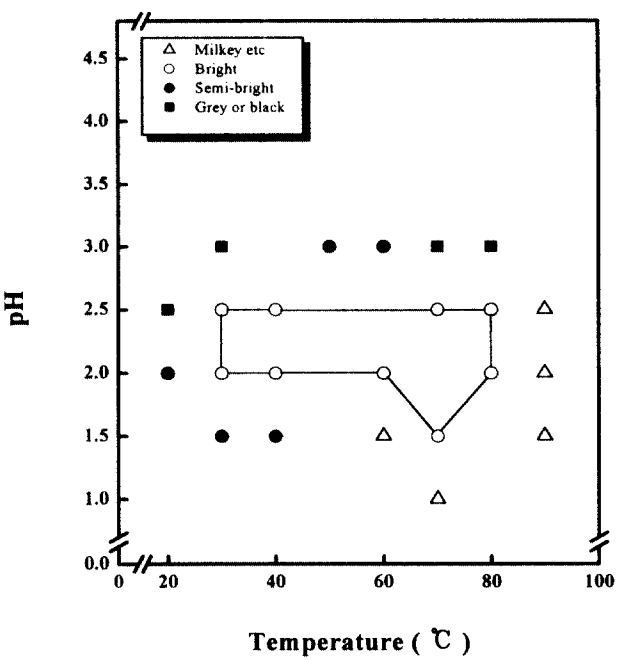

Fig. 6 Surface colors at given pH and bath temperature

서 무수크롬산의 농도를 150~350 g/ℓ, 도금액 온도 20~90℃로 변화시키고 다른 도금액 조성과 도금조건은 표준 도금액일 때 도금층의 광택성을 나타내었다. 대체로 CrO_3농도 200~250 g/ℓ, 도금액의 온도 30~80℃ 범위에서 도금층의 광택성이 양호하였다. 도금액의 온도 80℃와 CrO_3 농도 300

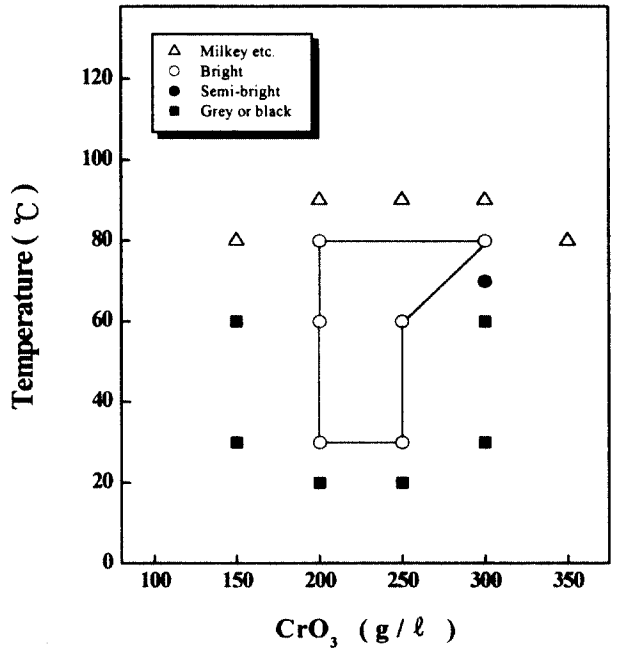

Fig. 7 Surface colors at given bath temperature and concentration of CrO_3

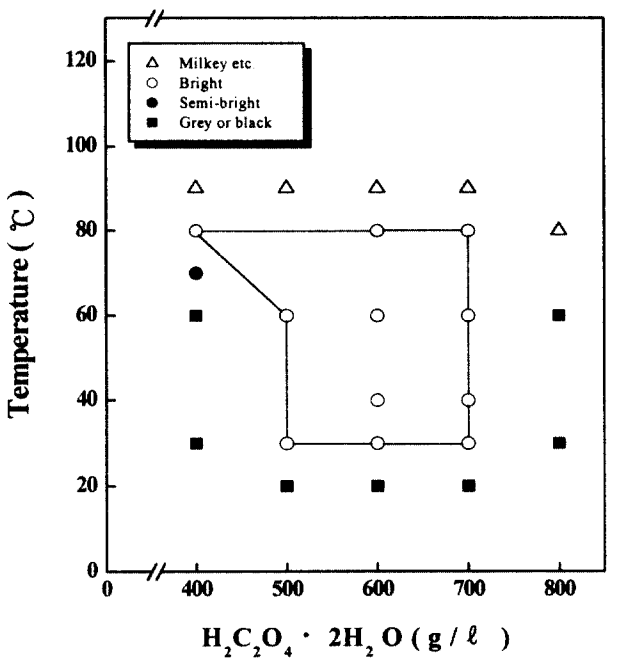

Fig. 8 Surface colors at given bath temperature and concentration of $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

g/ℓ에서도 도금층의 광택성이 양호한 것은 도금액의 온도가 높을수록 금속이온의 확산이 활발해지므로 어느 한계의 높은 농도에서도 양호해짐을 알 수 있다. 그러나 80℃이상의 온도에서는 모든 무수크롬산의 농도에 관계없이 도금층의 광택성이 불량하였다.

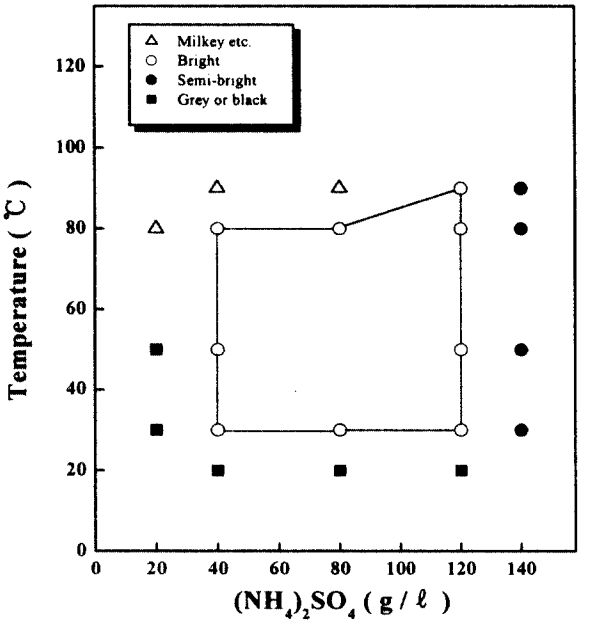

Fig. 9 Surface colors at given bath temperature and concentration of $(NH_4)_2SO_4$

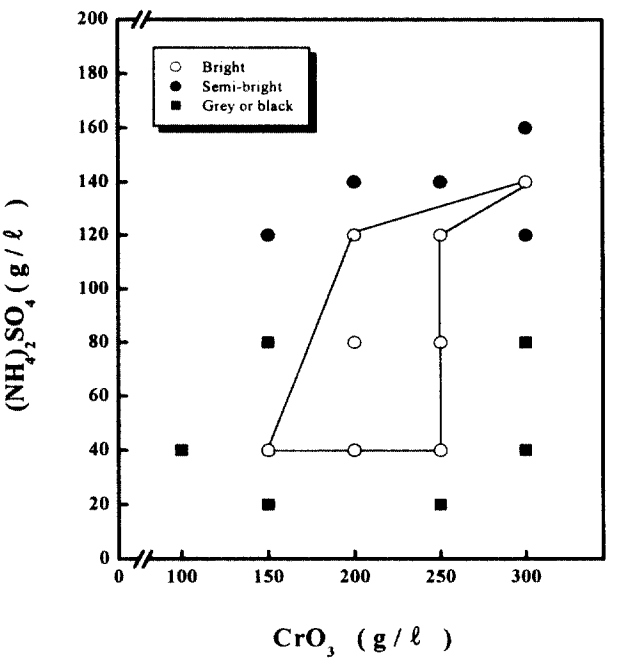

Fig. 10 Surface colors at given concentration of $(NH_4)_2SO_4$ and CrO_3

Fig. 8은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 수산농도를 400~800 g/ℓ, 도금액의 온도 20~90℃로 변화시키고 다른 도금액 조성과 도금조건을 표준 도금액으로 일정하게 하였을 때 도금층의 광택성을 나타내었다. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$농도 500~700 g/ℓ, 도금액의 온도 30~80℃범위에서 도금층의 광택성이 대체로 양호하였다. 도금액의 온도 80℃

에서 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 400 g/ℓ첨가시 도금층의 광택성이 양호한 것과 대부분의 수산농도와 도금액의 온도 조건에서 Fig. 8의 광택성은 Fig. 7의 결과에 대해 반대의 양상을 보여준다. 이러한 결과도 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$농도와 CrO_3농도에 대한 화학양론적 비율이 정확하게 일치함을 알수 있다.

Fig. 9는 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 황산암모늄 농도 20~140 g/ℓ, 도금액의 온도 20~90℃로 변화시키고, 다른 도금액 조성과 도금조건은 표준 도금액일 때 도금층의 광택성을 나타내었다. 도금층의 광택성은 대체로 $(NH_4)_2SO_4$ 농도 40~120 g/ℓ, 전해액 온도 30~80℃ 범위에서 양호하였다. 이와 같이 $(NH_4)_2SO_4$의 농도 범위가 대단히 넓은 것은 Fig. 5에서의 설명과 같다고 생각된다. $(NH_4)_2SO_4$의 농도120 g/ℓ일 때 전해액 온도 90℃에서도 광택성이 양호하나, 대부분의 전해액 온도 90℃이상에서는 황산암모늄을 첨가해도 도금층의 광택성이 개선되지 않았다. Fig. 6~9 결과, 모든 도금액 조성과 도금조건에서 도금액의 온도 20℃와 90℃를 제외한 대부분의 온도인 30~80℃의 넓은 범위에서 도금층의 광택성이 양호하였다. 그러나 이 결과는 상온(20℃) 에서도 도금층의 광택이 양호하다는 종래의 보고[10]와는 상당한 차이가 있었다.

Fig. 10은 Table 1의 도금액 조성과 도금조건에서 무수크롬산 농도 100~300 g/ℓ, 황산암모늄 농도 20~160 g/ℓ로 변화시키고 다른 도금액 조성과 도금조건이 표준 도금액일 때 도금층의 광택성을 보여준다. 대체로 CrO_3농도 200~250 g/ℓ, $(NH_4)_2SO_4$ 농도 40~120 g/ℓ범위에서 도금층의 광택성이 양호하였다. CrO_3농도 300 g/ℓ에서 $(NH_4)_2SO_4$ 농도 140 g/ℓ에서도 광택성이 양호한 것은 금속이온이 많을 때는 황산암모늄을 많이 첨가해도 된다는 의미이며, CrO_3농도를 변화시켜도 넓은 황산암모늄 농도에서 광택성이 양호함을 알 수 있다.

Fig. 11은 Table 1의 도금액 조성과 도금 조건에서 수산농도 400~800 g/ℓ, 황산암모늄 농도 20~160 g/ℓ로 변화시키고, 다른 도금액 조성과 도금조건은 표준 도금액일 때에 도금층의 광택성을 나타내었다. 확실하게 도금층의 광택성이 양호한 것은 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 500~700 g/ℓ, $(NH_4)_2SO_4$ 농도 40~120 g/ℓ범위이며, 이 결과도 Fig. 10에 대해 반대의 양상을 보여준다. 즉, CrO_3와 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$의 농도가 화학양론적 비율이 정확하게 일치한다.

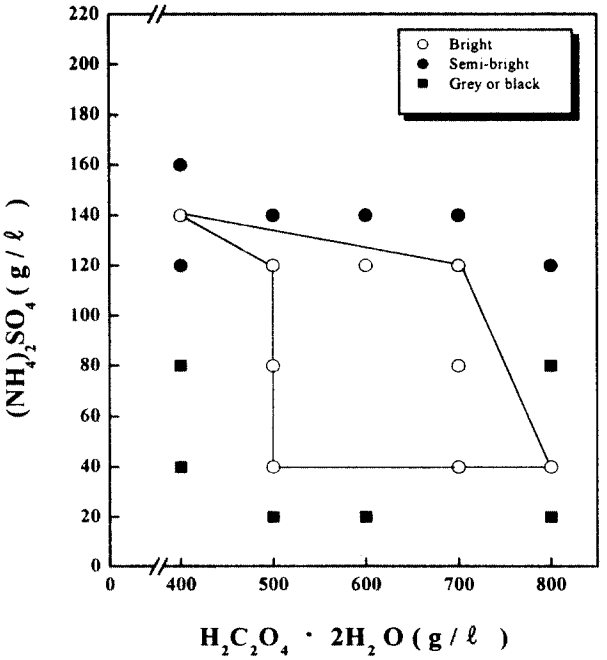

Fig. 11 Surface colors at given concentration of $(NH_4)_2SO_4$ and $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

Fig. 5, Fig. 9~11결과 모든 도금액 조성과 도금조건에서 황산암모늄 농도 40~120 g/ℓ 혹은 일부 조건에서 140 g/ℓ의 넓은 농도에서 도금층의 광택성이 양호하였다. 이런 결과는 Fig. 5에서 설명한 것과 같이 황산암모늄을 첨가하는 목적과 역할[8]이 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3, 4, 7, 8, 10, 11에서 도금층의 광택성에 미치는 CrO_3농도와 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$의 농도는 모든 도금액 조성과 도금조건에 관계없이 화학양론적 비율과 거의 일치하였다. 그러므로 수산의 첨가는 6가 크롬과 3가 크롬의 양은 반비례적이기 때문에 Cr^{6+}/Cr^{3+}의 화학 양론적 비율이 도금층의 광택성에 많은 영향을 준다고 생각되나 이에 대해서는 좀 더 검토가 필요하다고 생각된다.

전에 보고[12]한 결과, 도금층의 광택성이 양호한 전류밀도가 50 A/dm²일 때, 상기와 같이 수산을 사용한 크롬도금에서 도금층의 양호한 광택을 얻을 수 있는 도금액 조성과 도금조건을 조사한 결과 Table 2와 같으며, 이 결과는 양호한 도금층을 얻을 수 있는 도금액 조성과 도금조건이 전에 보고[12]한 것과 정확하게 일치하였다.

Photo. 1은 도금층의 광택성이 양호한 Table 1의 표준도금액 조성과 조건에서 도금한 도금두께에 대한 표면 상태을 보여준다. 도금두께 5㎛(A)과 10㎛(B)에서는 표면의 석출상이 전혀 나타나지 않았으나 약간의 크랙(Crack)이 형성되었고, 도금두

Table 2 Optimum bath composition and plating condition for bright chromium plating

Composition	Concentration
CrO_3	200 ~ 250 g / ℓ
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	500 ~ 700 g / ℓ
$(NH_4)_2SO_4$	40 ~ 120 g / ℓ
pH	2.0 ~ 2.5
Bath temperature	30 ~ 80 ℃
D_k	50 A / dm²

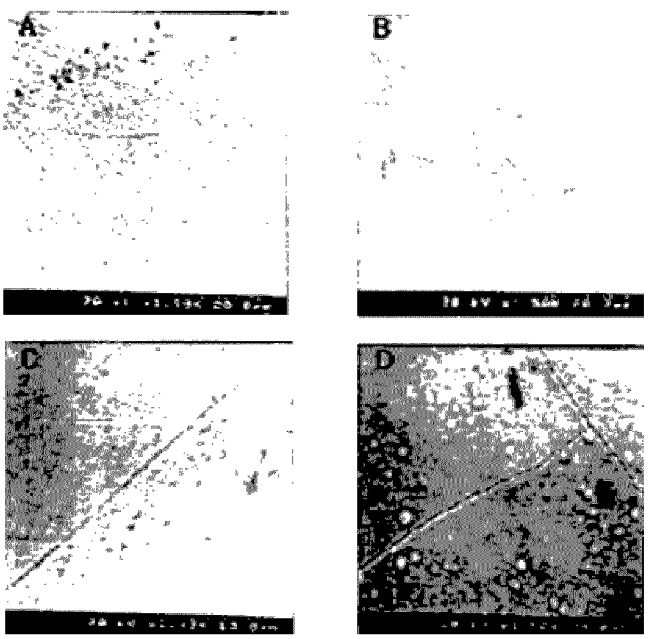

Photo. 1 Scanning electron micrographs of the surface with various thickness on the bright chromium deposits (A) 5㎛ (B) 10㎛ (C) 17㎛ (D) 25㎛

께 25㎛(D)에서 약간의 구상(球狀)의 석출물이석출되었으며, 크랙은 더욱더 진행되어 있는 것을 알 수 있다.

도금층의 표면에 크랙과 구상이 형성되는 이유는 여러가지 요인으로 생각할 수 있으나 확실하게 검증된 바 없으므로 좀 더 연구가 필요하다고 생각된다. 그러나 Photo. 1의 결과는 샤젠트액에서 도금한 도금두께 10㎛이상이 되면 구상형태가 나타나고, 도금 두께가 두꺼울수록 구상의 형태가 크게 성장하며, 도금두께가 20㎛이상이 되면 이지면(梨地面)의 요철(凹凸)이 도금층의 표면에 형성되어 확실한 표면형상이 된다는 종래의 보고[9]와는 상당한 차이가 있었다.

4. 결 론

크롬 도금층의 광택성에 미치는 도금액 조성과 도금조건을 조사하기 위해 수산을 사용해서 크롬도금을 하여 소정의 도금액 조성과 도금조건에 대한 영향을 조사하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 다음과 같은 크롬 도금액 조성과 도금조건에서 도금층의 광택이 대체로 양호하였다.

CrO_3	200 ~ 250 g / ℓ
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	500 ~ 700 g / ℓ
$(NH_4)_2SO_4$	40 ~ 120 g / ℓ
pH	2.0 ~ 2.5
Bath temperature	30 ~ 80 ℃
Dk	50 A / dm²

2. 광택 크롬 도금층은 대단히 넓은 범위의 황산암모늄 농도와 도금액의 온도에서 양호하였다.
3. 크롬 도금층의 광택성은 CrO_3농도와 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$농도에 대한 화학양론적 비율과 거의 일치하였다.

참고문헌

1. 한국기계연구소, "국내표면처리 기술분석", 과학기술처, pp. 35~36, 1984
2. 留壽昭, 小林繁夫, 南原公規, 乾忠孝, "塩化クロム(Ⅲ)六水塩種種の有機溶媒中からのクロム電析", 金屬表面技術, Vol. 34, No. 1, pp. 2~18, 1983
3. 留壽昭, 林繁夫, 純一,乾忠孝, "塩化クロム(Ⅲ)六水塩-n-プロパノール溶からのクロムの電析" 金屬表面技術, Vol. 33, No. 4, pp. 140~145, 1982
4. 고석수, 송진태, "황산크롬(Ⅲ) 착화합물 수용액으로부터의 크롬전착", 금속표면처리, Vol. 21, No, 4, pp. 149~159, 1988
5. 추현식, 김영신, 김안로, "펄스 파형전해에 의한 3가 크롬도금", 금속표면공학회지, Vol. 30, No. 2, pp. 104~110, 1997
6. T. E. Such. Trans. Inst. Metal. Finishing., Vol. 61, No. 3, pp. 105~109. 1983
7. 江口晴郎, 横井昌辛, "シュウ酸におけるクロムめっきの電流效率", 金屬表面技術, Vol. 33, No. 4, pp. 136~139, 1982
8. 江口晴一郎, 吉田徹, "シュウ酸から光澤クロムめっき得るための組成および條件", 金屬表面技

術, Vol. 33, No. 6, pp. 272~277, 1982
9. 森河務, 江口晴一郎, "シュウ酸浴からのクロムめっきの硬度", Vol. 37, No.7, pp.341~345, 1986
10. 江口晴一郎, 横井昌幸, 山崎清, "各種クロム浴の錯体の電荷分布と光澤クロムめっきの關係", 金屬表面技術, Vol. 33, No. 3, pp. 109~113, 1982
11. 오이식, 배영한, "수산을 사용한 크롬도금의 전류효율과 도금층의 경도", 부경대학교 논문집, Vol. 2, No. 2, pp. 379~388, 1997
12. 오이식, 박정덕, "수산을 사용한 크롬도금의 광택성에 미치는 전류밀도와 전류효율의 영향", 한국동력기계공학회지, Vol. 5, No. 1, pp. 89~96, 2001