

Taguchi Method에 의한 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 피막의 내식성에 관한 연구

채 경 선 · 안 준 홍 · 최 형 기 · 윤 종 구* · 송 요 승**

*기술 표준원, **한국항공대학교 항공재료공학과

Study on the Corrosion Resistance of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ Film by Taguchi Method

Kyung Sun Chae, Joon Hong Ahn, Choi Hyeong Ki, Jong Gu Yoon, Yo Seung Song*

*Agency for Technology and standards, Kyunggi-Do, 427-716, Korea

**Department of Aviation Materials Engineering, Hankuk Aviation University,
Kyunggi-Do, 412-791, Korea

Recently, the study of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ film have been done in the field of cathode protection. The film have been used to protect the constructions, the bridges, the ships and the underground pipes from the corrosion environment. The purpose of this investigation is to find the optimum process conditions of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ film to improve the corrosion resistance. The films were fabricated by four conditions with three variables. The first condition is the film with or without bond coating and the bond coating was made by plasma spray process or sputtering process. The second condition is heat treatment temperature with 400°C, 450°C and 500°C. The third condition is volume flow rate of air with 3, 5 and 7 standard cubic centimeter per minute. The forth condition is heat treatment time with 60, 90 and 120 minutes. The process conditions were analyzed by the Taguchi method. The best film of $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ is the film with bond coating of TiO_2 to be made by plasma spray process. This film was treated at 450°C for 120 min with 3sccm volume flow rate of air.

Keywords : $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ film, corrosion resistance, optimal process condition, Taguchi method

1. 서 론

$\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 산화 피막은 전기적 성질이 우수하여 반도체 분야에 관한 연구는 많이 진전돼 왔으나, 부식특성에 사용되는 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 의 피막에 관한 연구는 미흡한 실정이다.¹⁾⁻³⁾ 그리고 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 의 가장 큰 특징으로는 비 저항이 낮고, 열에 의한 자체적인

확산이 쉽게 발생하지 않아 고유의 물성을 유지할 수 있으며, 또한 내부식성이 우수하여 불용성 양극의 피막에 적합한 재료로써 사용되고 있다. 이러한 피막으로 제조된 불용성 양극은 음극방식분야에 널리 사용되며 특히 지하매설 관, 가스저장 탱크, 건축 및 토목 구조물 그리고 선박 등 극심한 부식환경에서 주로 사용된다.⁴⁾⁵⁾ 이번 연구는 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$

을 이용한 불용성양극의 전기화학적 성질에 관하여 연구하고자 한다. 특히 피막의 제조공정 변수가 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 피막의 전기적 성질에 어떠한 영향을 미치는지를 Taguchi method를 도입하여 분석하였다. 피막 제조 공정변수로써는 중간층의 종류, 피막의 열처리 온도, 열처리 시간 그리고 주입 공기 유량을 변화시켜 미치는 영향을 분석하였고 이를 바탕으로 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 산화 피막으로 제조된 불용성 양극의 전기화학적 성능을 최대로 향상시키기 위한 제조공정의 최적화를 설정하였다.

본 연구를 위해 사용한 기판은 valve금속인 α -titanium이며, 중간층재료는 기판의 재료와 유사한 TiO_2 을 사용하여 plasma spray법과 sputtering법으로 중간층을 형성시켜 비교하였다. 그리고 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ top-coating 제조방법은 조성 control이 용이하며 비교적 높은 순도를 피막에 형성시킬 수 있고 제조단가가 낮은 dip-coating법을 사용하였다.⁽⁶⁾⁻⁸⁾

2. 실험방법

2.1 Taguchi 실험계획법^(9),10)

제조공정변수를 Table 1과 같이 $L_9(3^4)$ 직교좌표(orthogonal table)를 선택하였고, 제어변수는 다음과 같이 각 조건에 대해서 3가지로 변화시켰다.

A (중간층 형태) →

A₁: Non Bonding Layer

A₂: sputtering process를 이용한 중간층

A₃: plasma spray process를 이용한 중간층

B (2차 열처리온도, °C) →

B₁: 400 B₂: 450 B₃: 500

C (주입 공기 량, standard cubic centimeter

per minute, sccm) → C₁: 3 C₂: 5 C₃: 7

D (최종열처리시간, min) →

D₁: 60 D₂: 90 D₃: 120

각 실험 조건에 대응되게 피막을 제조하였다. 각 실험 조건에 해당하는 방식전류밀도 값을 SN비 값으로 변환하고 望大특성을 적용하여 공정의 최적화 및 제어변수가 피막에 미치는 영향을 분석하였다.

2.2 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 보호피막과 중간층 제조방법

기판으로 사용되는 $50 \times 50 \times 3\text{mm}$ Ti plate를 sand paper (#220)로 polishing 한 후 90°C 6N HCl용액에서 1시간 etching 시킨 후 흐르는 증류수로 세척하였다. 코팅용액은 Iso-propanol 30ml에 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 염화물의 mol비가 1: 9로 제조하였다. Dip-coating시 1차 건조온도는 130°C 에서 10분, 2차 건조는 산소농도 99.999% 가스를 각각 3, 5 및 7sccm로 주입시켜 산화성 분위기에서 각 열처리 온도조건(400°C , 450°C 및 500°C)으로 10분간 건조시켰으며, 1차, 2차 건조처리를 1cycle로 정하고 5회 반복 실험한 후 60~120분 동안 주입 공기(O₂농도 99.999%)를 3, 5, 7sccm에서 최종열처리 (400°C , 450°C , 500°C)를 실시하여, top-coating으로 $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 피막을 제조하였다. 중간층 물질은 titanium oxide를 선택하였다. 중간층 형성 방법은 sputtering 방법(코팅막 두께는 $3\mu\text{m}$)과 plasma spray법(코팅막 두께는 $15\mu\text{m}$)을 이용하여 실시하였으며, 이때 사용한 조건은 Table.2와 같다.

Table 1. Experimental conditions of $L_9(3^4)$ orthogonal table for Taguchi method

No.	A	B	C	D
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁

Table 2. plasma spray conditions and sputtering process conditions

Plasma spray conditions				Sputtering conditions	
GAS	primary gas	Ar	80sccm	Ar flow	500 sccm
	secodary gas	H ₂	15sccm	vacuum level	8.5×10^{-3} torr
power		500		D.C power	3kw
AMPS		64~70			
spray distance		85mm		rotating speed of substrate	10 rpm
feed rate		3kg/hr			
GUN		9MB			

2.3 미세구조 분석 및 전류밀도 측정

XRD(독일 RICH SEIFERT CO., XRD-3000)를 이용하였다. 실험 조건은 Cu 타겟의 K α 선을 이용하여 50KV의 가속전압, 40mA 가속전류, 0.05°/sec step scan조건으로 20~80° 사이에서 실시하였다. 각각의 실험조건에 따른 IrO₂-RuO₂ top-coating 피막의 상을 분석하였으며, 전기적인 특성과 연관시켜 피막의 성질에 형성된 상의 상호 관계를 분석하였다. 피막의 미세 구조는 TEM (일본 Jeol, FEM-2000FX II)을 이용하여 각 공정변수에 따른 top coating 층과 plasma spray법과 sputtering법으로 제조한 증착층의 미세구조를 관찰하였다. EDX 분석을 통하여 각 피막의 구성성분을 정량적으로 분석하였다.

2.4 양극의 전류밀도성능 분석

양극의 주요한 성능인 양극전류밀도(anodic current density)와 가속수명시험을 위하여 ASTM G5에 기초하여 다음과 같은 장치를 이용하여 전기화학적 분극실험(polarization test)을 실시하였다.

- 1) Potentiostat(SI 1286, WMPG1000 Multi Pot/Gal)
- 2) 분극전지(polarization cell)

ASTM G5에 기초한 분극전지 모델이며, 작동전극(working electrode)인 불용성양극을 중앙에 위치하고, 균일한 전류분포를 위해 한쌍의 상대전극(counter electrode)이 양쪽에 위치하며 기준전극(reference electrode)은 전지 외부에 위치한다. 작동전극과의 전위는 루긴관(Luggin porbe)을 통해서 측정한다. 상대전극으로는 흑연전극(graphite electrode)을 기준전극으로는 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다.

전해액으로 해수조건으로는 pH 6-7, 3.5% NaCl 용액을 사용하였다. 실험절차는 다음과 같다.

- 1) 분극전지를 구성한다.
(기준전극은 포화칼로멜전극)
- 2) 시편을 1시간 동안 전해액에 침지시킨다
- 3) potentiodynamic method : 부식전위(corrosion potential)에서 시작하여 전위 스위프(potential sweep)

을 0.6V/h의 일정한 속도로 open circuit potential에서부터 1.8V SCE 까지 potential의 변화에 따른 전류밀도 값의 변화를 측정한다.

3. 결론 및 고찰

3.1 Taguchi Method 분석결과

다구치 실험계획법에서는 SN비 값을 통해 모든 분석이 가능해 지며, 최적 공정조건을 얻을 수 있다. 9가지의 실험에서 얻어진 양극의 방식 전류밀도 값을 Dr. Taguchi가 정의한 식(1)에 의해 SN(signal to noise)비 값으로 계산하여 Table 3에 나타내었다.

$$SN_i = -10 \log \left\{ \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{y_j^2} \right\} \quad (1)$$

n : 한 실험 점에서의 y의 반복 수

y_{ij} : 설계변수 행렬의 i번째 실험 점에서 관측된 j번째의 성능 특성치

SN비 값은 통신에서 사용되는 용어로서 다구치 실험계획법에서는 약간 다른 의미로 쓰인다. 다구치 실험계획법에서 SN비 값은 최적 공정조건을 모르는 상태에서 기존 공정조건을 통해 제품의 최적화를 찾는데 사용되는 값이다.

공정조건과 작업변수로 인해 발생한 잡음(noise)으로 인해 최적성능으로부터 산포되기 마련이다. SN비 값을 통해 산포된 정도를 알 수 있어 이를 최소화하면 공정의 최적조건을 쉽게 찾을 수 있다. 또한 SN비는 산포의 정도를 나타내는 것으로 단위는 무차원이다. SN비 분석에 앞서 실험의 목적을 望小, 望目, 望大특성에 따라 구분하여 SN비 변환식을 달리하여야 최적성능특성에서 벗어난 정도를 정확하게 파악할 수 있다. 본 실험에서는 방식전류밀도 값을 가장 크게 얻기 위함이므로 望大특성을 적용하여 분석하였다. 다구치 분석방법은 기존의 분석방법보다 산술평균값을 사용함으로써 높은 신뢰도를 가지며, 실험 횟수의 줄임이 분석에 지장을 주지 않으면서 가능하며, 정확하고, 다른 제어변수 조건하에 나타날 수 있는 경우가 예측 가능하다.

Table 3. The results of Taguchi analysis

No.	A	B	C	D	SN ratio
1	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	0.0478
2	A ₁	B ₂	C ₂	D ₂	0.0444
3	A ₁	B ₃	C ₃	D ₃	0.0497
4	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	0.0405
5	A ₂	B ₂	C ₃	D ₁	0.0604
6	A ₂	B ₃	C ₁	D ₂	0.0571
7	A ₃	B ₁	C ₃	D ₂	0.063
8	A ₃	B ₂	C ₁	D ₃	0.0761
9	A ₃	B ₃	C ₂	D ₁	0.0509

Table 4. The average and effect value of individual level

		수준별 평균치	수준별 기여도
A	A1	0.0473	-7.1×10^{-3}
	A2	0.0537	-0.7×10^{-3}
	A3	0.0633	8.9×10^{-3}
B	B1	0.0504	-4.0×10^{-3}
	B2	0.0603	5.9×10^{-3}
	B3	0.0525	-1.9×10^{-3}
C	C1	0.0603	5.9×10^{-3}
	C2	0.0453	-9.1×10^{-3}
	C3	0.0576	3.3×10^{-3}
D	D1	0.0530	-1.4×10^{-3}
	D2	0.0554	1.0×10^{-3}
	D3	0.0548	0.4×10^{-3}

본 실험의 수준별 기여도 분석은 망대특성을 적용하고, 각 인자에 해당하는 수준별 SN비 값이 큰 것이 최적의 공정에 근접한다.

따라서, SN비 값을 통해 수준별 평균 및 수준별 기여량을 계산하여 Table 4에 나타내었다. Figure 1은 Table 4를 바탕으로 계산된 SN비를 그래프로 나타낸 것이다. Figure 1을 보면 각 A₁A₂A₃, B₁B₂B₃, C₁C₂C₃, D₁D₂D₃의 편차 크기(최대-최소)가 A(0.016) > C(0.015) > B(0.0099) > D(0.0024) 순이며 이것은 각 수준별 기여도가 A > C > B > D임을 의미한다. 따라서, 방식전류밀도의 최적조건은 A₃B₂C₁D₃이며, Table 1을 참고하여 분석하면 중간층은 plasma spray법으로 제조하고, 450°C에서 3sccm의 공기 유량으로 120분 동안 열처리를 통해 제조된 보호피막이 최적의 공정 조건임을 알 수 있다. 또한, 본 최

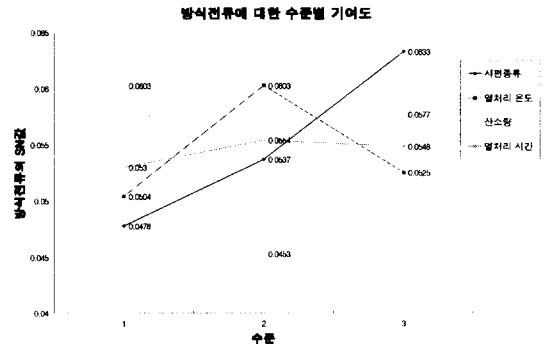


Fig. 1. The standard deviation of individual factor

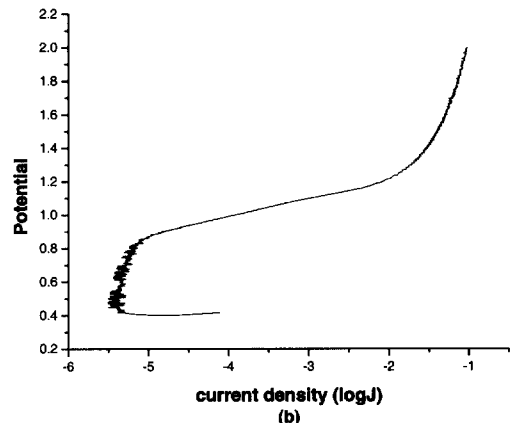
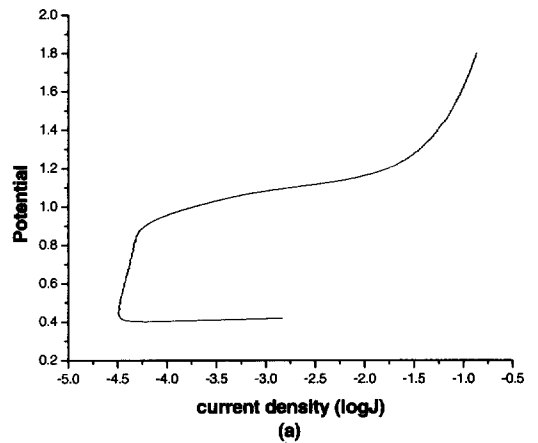


Fig. 2. (a) The potential dynamic of specimen No.4
(b) The potential dynamic of specimen No.8

적 조건은 실험계획법에 포함되어있어 실험을 통해 확인된 사항으로 또 다른 확인실험이 불필요하였다. 그리고 여기서 말하는 기여도가 크다는 것은 top-

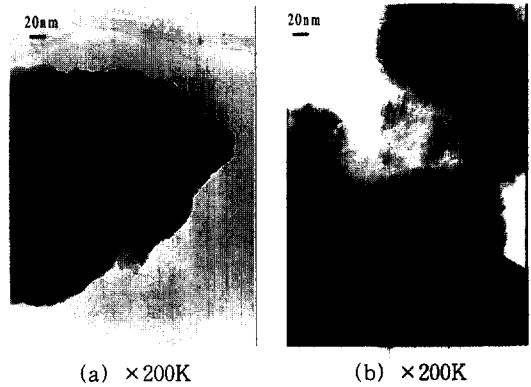
coating의 방식전류값의 변화 폭이 크다는 것을 의미한다. 즉, 피막제조 시 기여도가 큰 조건들이 조금만 변하더라도, 피막의 특성이 크게 변한다는 의미이다.

Figure 2는 Table 3에서 SN비가 가장 큰 실험8번과 가장 작은 실험4번의 potential dynamic 측정을 통해 방식전류 값을 비교하여 나타낸 것이다. 일반적으로 전류밀도 성능을 비교할 때에 기준전극(SCE 1.5V)이 나타내는 전류밀도 값을 비교하는데, Figure 2에서 실험8번의 경우 0.0761A/cm²인 반면 실험4번은 0.0405A/cm²를 나타내었다. 방식전류밀도 값이 크면 피방식물의 방식면적이 커지므로 효과적인 방식이 가능하기 때문에 실험4번 조건보다 실험8번 조건으로 제조된 양극의 성능이 우수하다고 판단한다.

그리고 Figure 2는 전류(A) 값을 상용로그 값으로 환산하였고, 양극의 양극반응을 제외한 음극반응으로 국한하여 측정하였다. 전류밀도 값을 상용로그 값으로 환산한 것을 logJ라고 표시하였다.

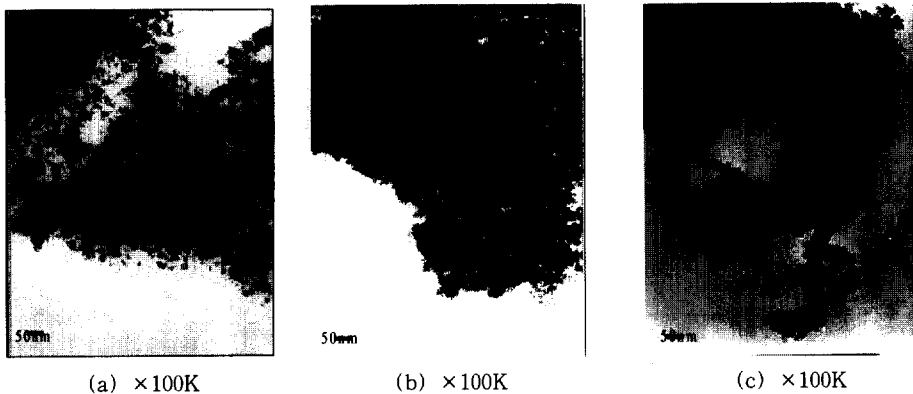
3.2 미세구조 관찰

전류밀도 측정결과 가장 우수한 방식전류를 나타내는 실험8번과 그 반대인 실험4번과 비교하였을 때, Figure 3에서 볼 수 있듯이 피막의 방식 전류 밀도에 가장 크게 영향을 미치는 요소는 중간층 제조방법에 따른 미세구조의 변화로 사료된다. 즉, 중



(a) ×200K (b) ×200K
 Fig. 3. (a) The TEM image of TiO₂ layer by sputtering method
 (b) The TEM image of TiO₂ layer by plasma spray method

간층 구성 물질의 grain size가 미세하면(실험4번은 sputtering법으로 중간층 제조) 방식전류밀도 값이 감소되며, 반대로 grain size가 조대하면(실험8번은 plasma spray법으로 중간층 제조) 방식전류밀도 값이 증가함을 알 수 있다. 즉 grain boundary는 전류의 흐름을 억제하는 일종의 defect역할을 하며, grain size가 미세할수록 상대적으로 단위 면적 당 grain boundary수가 많아져 이러한 전류밀도 값의 차이가 나타난 것이다.^{11),12)} plasma spray법으로 중간층을 제조한 경우 grain 크기는 60nm~200nm의 범위를 나타냈고, sputtering법으로 중간층을 제조



(a) ×100K (b) ×100K (c) ×100K
 Figure 4. (a) The TEM image of IrO₂-RuO₂ top layer in 3 sccm
 (b) The TEM image of IrO₂-RuO₂ top layer in 5 sccm
 (c) The TEM image of IrO₂-RuO₂ top layer in 7 sccm

한 경우 grain 크기는 10nm~50nm의 범위로 나타나 본 실험의 확인 결과와 일치한다. grain boundary 형상은 모두 약간 찌그러진 구 형태가 주를 이루고 있고, 세라믹산화물의 경우 금속과 다르게 dislocation 이 일어나기 어려움으로 plasma spray법으로 제조된 피막 층 내에 존재하는 줄무늬는 twin이 주로 발생된 것으로 사료된다. 그리고 plasma spray법으로 제조된 피막은 고온, 고속으로 분사되는 반응 용 상태의 분말이 기관에 용착 되기 때문에 sputtering 법으로 제조된 피막의 결정립에 비해 크게 생성된다.

top-coating층에 대하여 전류 밀도 값에 영향을 주는 변수로 주입공기 양(C제어인자)을 변화시켜 미세구조와 전류 밀도 값의 영향을 분석하였다. 주입공기 양을 3, 5, 7sccm으로 점차 늘려 미세구조를 관찰하였다.

Figure 4에서 보면 (a)의 경우 결정립의 크기가 10nm이하로 매우 미세하고 (b)는 20~40nm의 크기를 가지며 (c)는 15~80nm의 크기를 나타낸다. 여기서 주입 공기 량이 증가할수록 결정립의 크기가 증가한다는 사실을 알 수 있으며, 결정립 크기가 증가함에 따라 전류밀도 값이 커지는 결과를 figure 5에서 확인하였다. 이는 앞서 제시한 grain boundary는 전류 흐름에 있어 defect의 역할을 한다는 것을 확인 할 수 있는 결과였다.

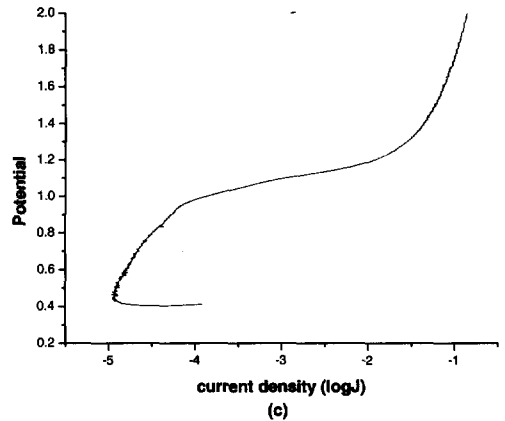
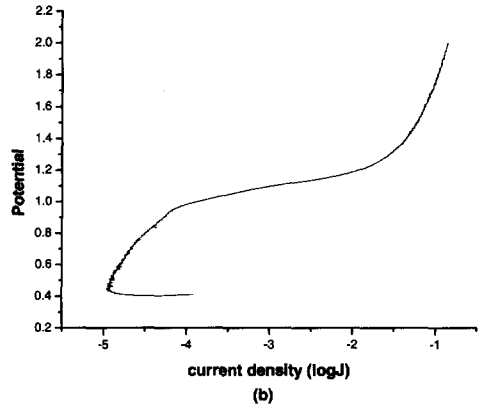
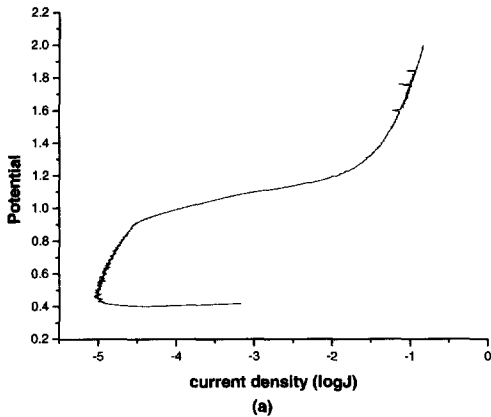
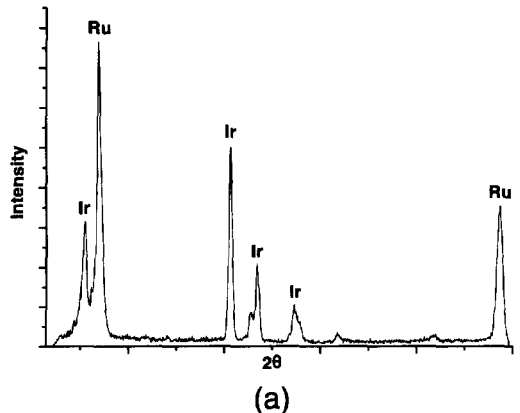


Fig. 5. The current density of insolubility cell.

- (a) IrO₂-RuO₂ top layer in 3 sccm
- (b) IrO₂-RuO₂ top layer in 5 sccm
- (c) IrO₂-RuO₂ top layer in 7 sccm



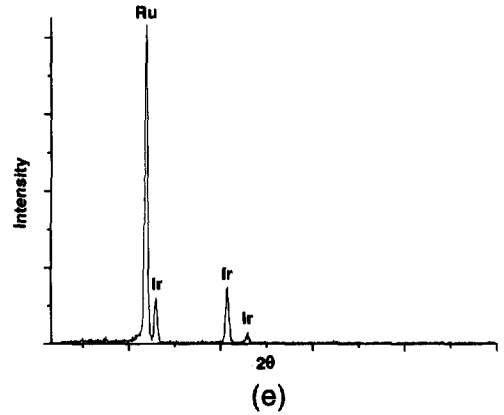
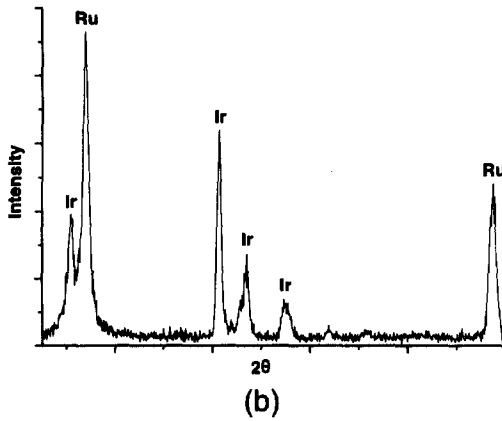


Fig. 6. The EDX analysis of specimen
 (a) gas flow in 3sccm, (b) gas flow in 5sccm,
 (c) gas flow in 7 sccm,
 (d) top-coating on TiO₂(sputtering),
 (e) top-coating on TiO₂(plasma spray)

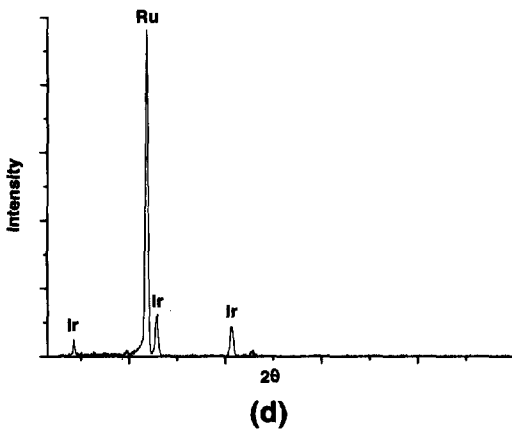
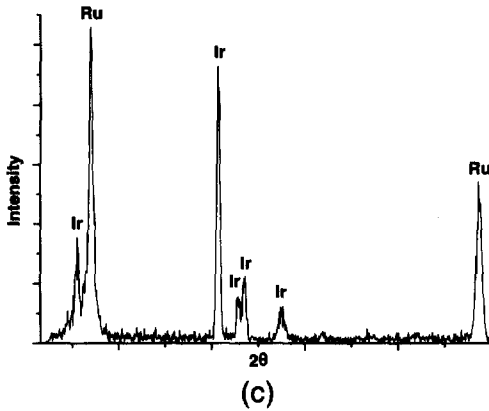
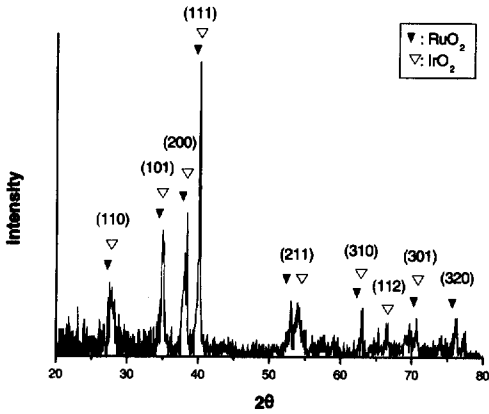


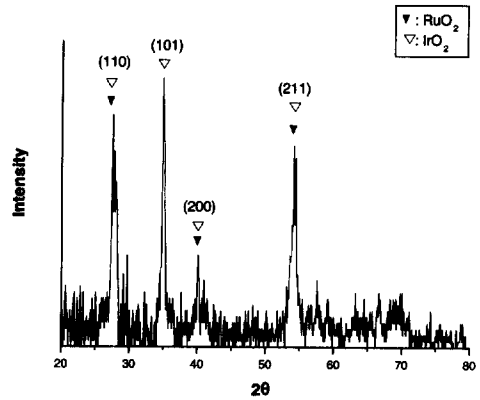
Figure 6은 TEM에서 나타난 피막의 조성을 EDX로 정량 분석한 결과를 나타내는 것이다. Ir:Ru = 11.76~9.53wt% : 88.24~90.47wt% 금속의 비율로써, sol-gel법의 장점인 초기 시작했던 금속의 비율이 거의 그대로 유지됐음을 알 수 있다.

XRD 분석 결과를 Figure 7에 나타내었다. 그림에 나타나듯이 실험8번의 경우 (110), (101), (211)면의 intensity가 강한 반면 실험4번의 경우 (111), (200)면의 intensity가 강한 것을 알 수 있다. 대체적으로 plasma spray를 중간층으로 갖는 실험7, 8, 9번의 경우 각 면지수에 따른 intensity가 약간 차이가 있으나 (110), (101)면 방향으로 intensity가 강한 것으로 나타나 전체적으로 sputtering 법으로 제조된 피막의 XRD분석 결과와 intensity 차이가 나타났다. 이 결과는 여러 연구논문에서 보면 박막은 중간층의 미세구조 및 결정방향에 따라 top-coating의 결정 방향 및 결정 상이 변화하여 특정면의 intensity가 강하게 나타나는 연구결과와 유사하게 나타났다.^{13),14)}

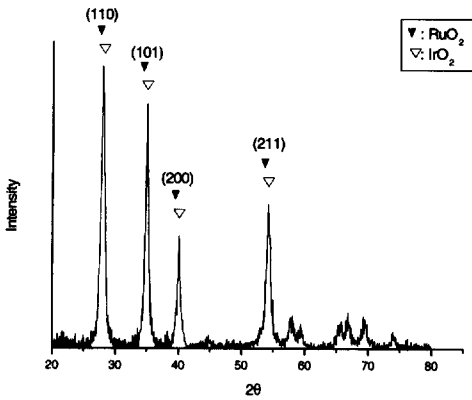
이번 실험에서 중간층이 존재하는 전극과 그렇지 않은 전극의 성능을 비교해보면 중간층이 존재하는 전극이 안정적으로 방식의 효능을 발휘하는 반면 중간층이 존재하지 않은 전극은 방식효능이 훨씬 떨어진다. 이러한 현상은 IrO₂-RuO₂의 피막 층과 titanium기판 표면사이에 불규칙적으로 형성되는



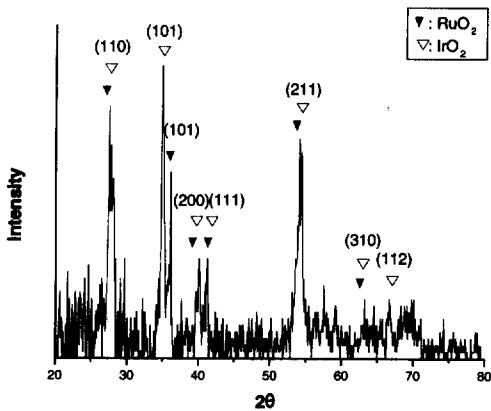
(a) specimen no. 4



(d) specimen no. 9



(b) specimen no.7



(c) specimen no. 8

Fig. 7. The XRD analysis of specimen (a) specimen no. 4, (b) specimen no. 7, (c) specimen no. 8 (d) specimen no. 9

TiO₂막 때문에 자연적으로 기판 표면에 Ti가 불규칙적으로 부동태화 되어 생기는 산화 막이 전기 절연 층으로 작용함으로써, 전도성 피막인 IrO₂-RuO₂에 흐르는 전압을 상승시키기 때문이다. 이러한 결과는 Ti기판을 이용한 전극 제조 시 표면에 인위적으로 중간층을 제조하면 양호한 전도성화가 나타나고 부동태화의 진행이 방지되어 전기 절연층이 형성될 확률을 낮춰 준다는 실험 결과와 잘 일치한다.¹⁵⁾⁻¹⁸⁾

4. 결 론

1. 내식성 향상을 위한 top-coating(IrO₂-RuO₂) 형성의 최적 공정조건은 TiO₂ 중간층을 plasma spray법으로 제조하고, 열처리 온도는 450°C, 주입 공기량은 3sccm, 열처리 시간은 120분으로 한 공정으로 나타났다.

2. 방식 전류밀도 성능에 영향력이 큰 인자는 Ta-guchi method 분석결과 중간층제조방법, 열처리시 주입 공기량, 열처리온도, 열처리시간 순서로 나타났다.

3. IrO₂-RuO₂ top-coating이 (111), (200)면 보다 (110), (101)면으로 결정방향이 성장하면 방식 전류 밀도 성능이 향상되는 것으로 나타났다.

4. 백브금속을 함유한 중간층을 plasma spray법을 이용한 다공질 피막으로 제조함으로써 활성층

(top-coating)과의 결합력을 높임과 동시에 방식 전류밀도를 우수하게 나타냄을 확인하였다.

5. 중간층의 미세구조가 조대할수록 방식 전류밀도 성능이 우수하게 나타났다.

후 기

본 연구는 1998년도 산업기반기술개발사업 연구비에 의한 과제로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Jie Si and S. B. Desu, *J. Mater. Res.*, **8**, 2644 (1993).
2. D. P. Vijay and S. B. Desu, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2640 (1993).
3. L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, and D. S. Yee, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1879 (1987).
4. L. Krusin-Elbaum and M. Wittmer, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2610 (1988).
5. L. Krusin-Elbaum, "Effect of Oxygen on the Electrical Transport in RuO_2 ", *Thin Solid Film*, **169**, 17 (1989).
6. "Handbook of Thin Film Technology", McGraw-Hill (1970).
7. L. A. Bursill and K. G. Brooks, *J. Appl. Phys.*, **75**, 4501 (1991).
8. I. M. Reaney, K. G. Brooks, R. Klissurska, C. Pawtaczyk, and N. Setter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 1209 (1994).
9. B. J. Yeom, S. W. Ko, and S. J. Kim, "Taguchi Method", *Kyungyung Kwahak*, **7**, 3 (1990).
10. B. J. Yeom, "Taguchi Method", Pumjil-Kwa-Kyungyung, Seoul (1991).
11. R. Mraz and J. Krysa, "Long service life $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ electrodes for electroflotation", *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 1262 (1994).
12. C. F. Schrieber and G. L. Mussinelli, "Characteristics and performance of the LIDA(1) impressed current system in natural water and saline muds", National Association of Corrosion Engineers (1987).
13. S. Trasatti and G. Lodi, in "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Part B, Elsevier Publishing, Amsterdam (1981).
14. S. Horacek and S. Puschaver, *chem. Eng. Prog.*, **67**, 71 (1981).
15. Nihon Kokai Tokukyo Koho (A) 8-246196.
16. Nihon Kokai Tokukyo Koho (A) 7-22900.
17. Nihon Kokai Tokukyo Koho (A) 8-109490.
18. Nihon Kokai Tokukyo Koho (A) 6-294000.