

전기아연도금 강판의 몰리브데이트 화성처리

김현태, 김인수*

동아대학교 금속공학과

Molybdate Chemical Conversion Coating of Electro-Galvanized Steel

Hun-Tae Kim, Insoo Kim*

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University
 #840 Hadan 2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

(Received 25 June 2004 ; accepted 4 August 2004)

Abstract

Molybdate chemical conversion coating layer formed on EGI has been studied in view of corrosion resistance, surface morphologies, and phases formed. It was found that coating layer consists of MoO_3 , MoO_2 , Mo oxides having lower valences than 4 and ZnO . It is interesting to note that the coating layer formed at high Mo concentration (30 g/l) in the temperature range of 40–60°C exhibited relatively high corrosion resistance, although thickness of coating layer is nearly identical with those formed under the other conditions. It was believed that an increase of driving force due to high Mo concentration plays an important role in the formation of corrosion-resistant coating layer, probably due to the formation of dense coating layer.

Keywords : Molybdate, Chromate, Chemical conversion coating, EGI, Corrosion resistance

1. 서 론

철재 및 비철 재료에 사용되고 있는 크로메이트 처리는 우수한 내식성, 작업의 단순성 및 낮은 처리 비용으로 오랜 기간동안 방식목적으로 사용되어 왔다^{1,2)}. 하지만 최근 들어 크롬6가의 인체 유해성이 알려지면서 미국 및 EU를 포함한 많은 나라에서 Cr^{6+} 를 포함하고 있는 크로메이트처리를 강력히 규제하고 있는 실정이다^{3,4)}.

크로메이트처리를 대체하고자 많은 무기⁵⁾, 유/무기^{7,8)} 혼합재료가 연구되어 왔다. 이중, 산화물에 기초한 무기재료는 높은 열 안정성 및 경도로 인해 상대적으로 우수한 특성을 나타내고 있어 많은 관심을 받아 왔다. 크로메이트를 대체할 수 있는 가장 유력한 물질로 거론되고 있는 무기재료로는 크롬과 화학적으로 유사한 특성을 갖고 있는 Ti, W, Mn, V, Mo 등이 있으나⁹⁾, 특히 Mo에 기초한 화성

코팅층이 가장 전망 있는 재료로 고려되어 그동안 많은 연구가 수행되어 왔다¹⁰⁻¹²⁾. 하지만 지금까지는 주로 조건에 따른 상 분석, 표면형상 및 내식성의 견지에서 제한적으로 연구되어 각 변수가 미치는 구체적인 원인에 대해서는 연구가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구는 몰리브데이트 화성코팅층의 형성 및 내식특성에 있어서 온도, 농도 및 pH가 미치는 세부적인 효과를 규명하고자 수행되었다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 연합철강에서 생산되는 전기아연도금강판을 20 mm × 10 mm로 자른 후 아세톤에서 5분 동안 세척 후에 계면활성제(KL-1400, (주)동진 캡스터)를 3~4%로 희석시킨 용액(70°C)에서 1분 동안 침지, 세척, 건조 과정을 거쳐 화성코팅을 위한 시편으로 사용하였다. 몰리브데륨 화성코팅 용액은 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (extra pure, Junsei Chemical)를 이용하여 5 g/l, 10 g/l, 20 g/l, 30 g/l의 용액으로 제조

*Corresponding author. E-mail : iskim@daunet.donga.ac.kr

Table 1. Experimental parameters for molybdate chemical conversion coating

Experimental Parameter	Conditions
Temperature(°C)	25, 40, 50, 60
Concentration ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, g/l)	5, 10, 20, 30
pH	5
Immersion Time(sec)	20, 40, 60, 120, 180, 240, 300

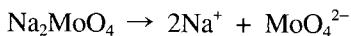
하였으며 HCl을 이용하여 pH=5로 조정하여 표 1에 나타난 조건아래 실험을 수행하였다. 침지 후 건조된 시편의 표면 형상의 변화를 관찰하기 위하여 Scanning Electron Microscope(SEM, Hitachi S-2400)가 이용되었으며, 상분석 및 깊이에 따른 조성분석을 위하여 X-ray Photoemission spectroscopy(XPS, ESCALAB250)와 Auger Electron Spectroscopy(AES, Microlab350)가 이용되었다. XPS 분석 전에 화성코팅 층의 불순표면은 Ar sputtering(5 KeV, 20초)을 이용하여 제거되었으며, 분석후의 결합에너지는 C1s line(284.60 eV)을 이용하여 보정되었다. 다양한 조건에서 형성된 화성피막의 부식전위 및 부식전류를 측정하기 위하여 분극저항법이(CAMRY DC105) 이용되었으며 또한 KSD 9502에 기초하여 염수분무실험이 수행되었다.

본 연구에서 수행된 부식전류 및 전위, 다양한 조건에서 시간에 따른 화성코팅 층의 무게변화, 염수분무시험은 3~4회 반복 실험 후 재 연성 있는 자료를 사용하였다.

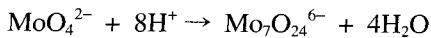
3. 결과 및 고찰

3.1 pH의 영향

Na_2MoO_4 는 pH에 따라 다양한 형태의 이온으로 존재한다. 알카리 분위기($\text{pH} > 6$)에서는 아래 반응식에서 보여주는 것처럼 MoO_4^{2-} 이온이 안정한 것으로 보고되고 있다¹³⁾.



반면에 상대적으로 중성분위기($\text{pH} = 5\sim 6$)에서는 아래 반응식에 따라 molybdate와 paramolybdate가 혼합형태로 존재하다가 강력한 산성분위기에서는 molybdic acid($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 형성되는 것으로 보고되고 있다¹³⁾.



화성코팅층이 몰리브데륨 이온들의 환원에 의하여 형성된다면, 일정한 전위에서 이온들의 환원정

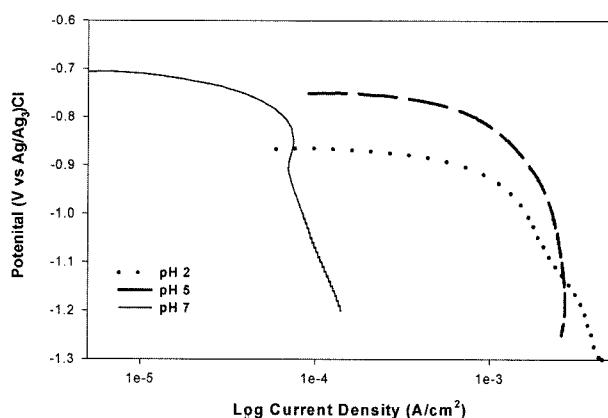


Fig. 1. Cathodic polarization curve for EGI in molybdate solution (conc.: 30 g/l, R.T.).

도는 코팅층 형성에 대한 속도론적인 측면에서 매우 중요하다. 그림 1은 pH에 따른 음극분극곡선을 나타낸다. 개방회로 전위(open circuit potential)로부터 음극방향으로 전위를 변화 시켰을 때 용액의 pH 값이 7, 2, 5순서로 전류밀도 값이 증가하였으며 특히 pH=5에서는 전위의 감소에 따라 표면에서의 빠른 환원속도로 인해 농도분극현상이 관찰되었다. 이러한 사실로부터 pH=5 근처가 화성코팅에 가장 유리한 조건으로 판단되며, 이는 문헌상의 결과와 일치 한다¹⁴⁾. 또한 이를 기초로 한 예비실험 결과, pH=2에서는 반응속도는 어느 정도 빠르나 형성된 푸른 색깔의 코팅층(MoO_3 로 추정됨)의 접착력이 좋지 않았으며, pH값이 중성으로 감에 따라 반응속도가 상당히 느려지는 것이 관찰되었다. 반면에 pH=5 근처에서는 반응속도 및 접착력측면에서 가장 우수한 코팅 층이 형성되었다. 이러한 사실에 기초해서 pH를 5로 고정하여 모든 실험을 수행하였다.

3.2 온도, 농도 및 시간에 따른 몰리화성코팅층의 형성

그림 2는 pH=5에서 시간 및 농도에 따른 표면 형상의 변화를 보여 준다. 모든 조건에서 반응초기에는 검은 점들이 표면에 우선적으로 형성되었으며, EDS분석 결과 이 지역은 Mo 함량이 높은 것이 관찰되었다. 이를 통하여 Mo 화성코팅층은 기지의 표면에 있는 결합지역에서 우선적으로 형성되어 이곳을 중심으로 전 표면으로 퍼져나가는 것으로 판단된다. 시간 및 농도가 지남에 따라 표면에는 미세한 크랙들이 관찰되었으며, 크랙의 폭은 시간 및 농도가 증가함에 따라 넓어지는 경향을 나타내었다. 그림 3은 일정한 농도(20 g/l) 및 반응시간(60 sec)에서 온도에 따른 표면 형상의 변화를 보여 준다. 농도 및 반응시간 증가의 효과와 마찬가지로, 반응

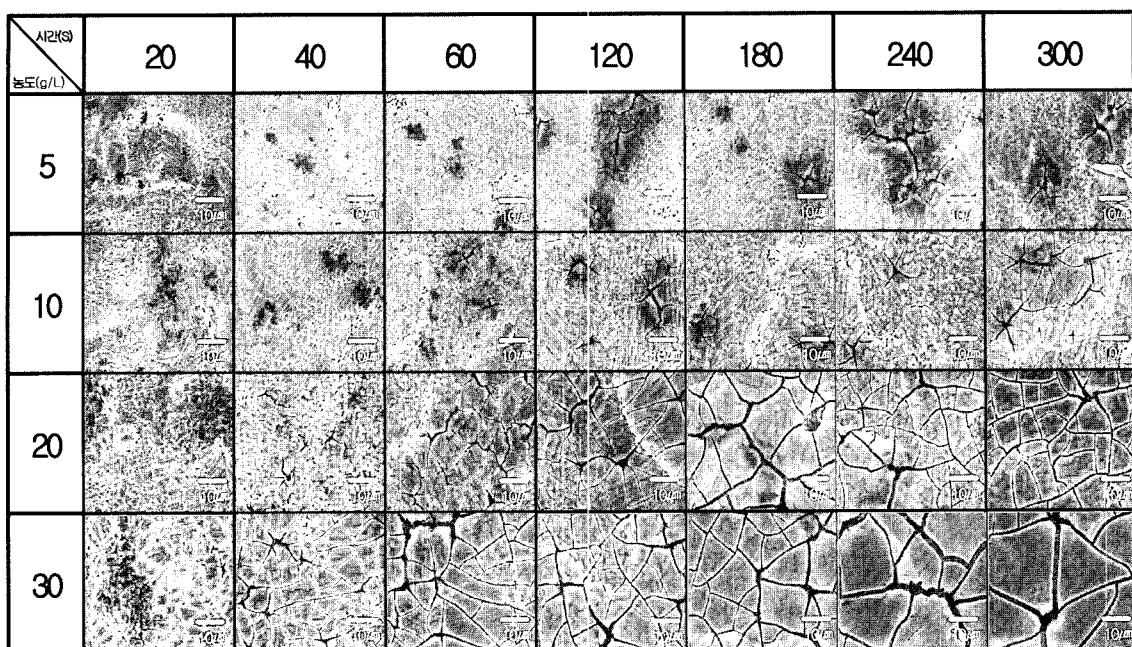


Fig. 2. Change of Surface Morphologies with immersion time and concentration of sodium molybdate solution at 40°C.

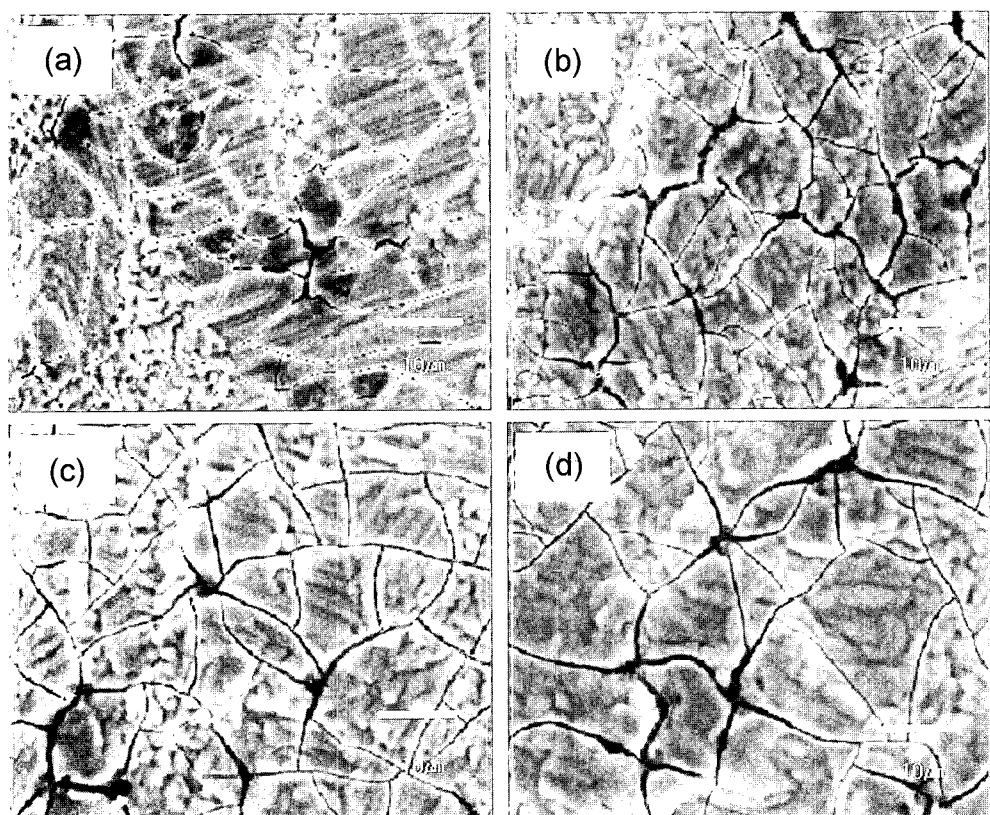


Fig. 3. Change of surface morphologies with reaction temperature of sodium molybdate solution (20 g/l, 60s) (a) 25°C
(b) 40°C (c) 50°C (d) 60°C.

온도가 증가함에 따라 크랙의 폭이 점차 넓어지는 경향을 나타내었다. 그림 4는 다양한 조건하에서 반응시간에 따른 코팅층의 무게 변화를 나타낸다. 반응 초기에(<20s)에는 약간 빠른 무게 증가를 보이다가 중간 구간에서(20<시간<60s) 완만해졌으며, 이

후에 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 반응속도가 느린 영역(낮은 농도 및 반응온도)에서 시간에 따라 무게변화의 감소가 관찰된 것은 낮은 무게증가로 인한 측정오차 또는 초기 반응 동안 아연의 용해에 기인된 것으로 판단된다.

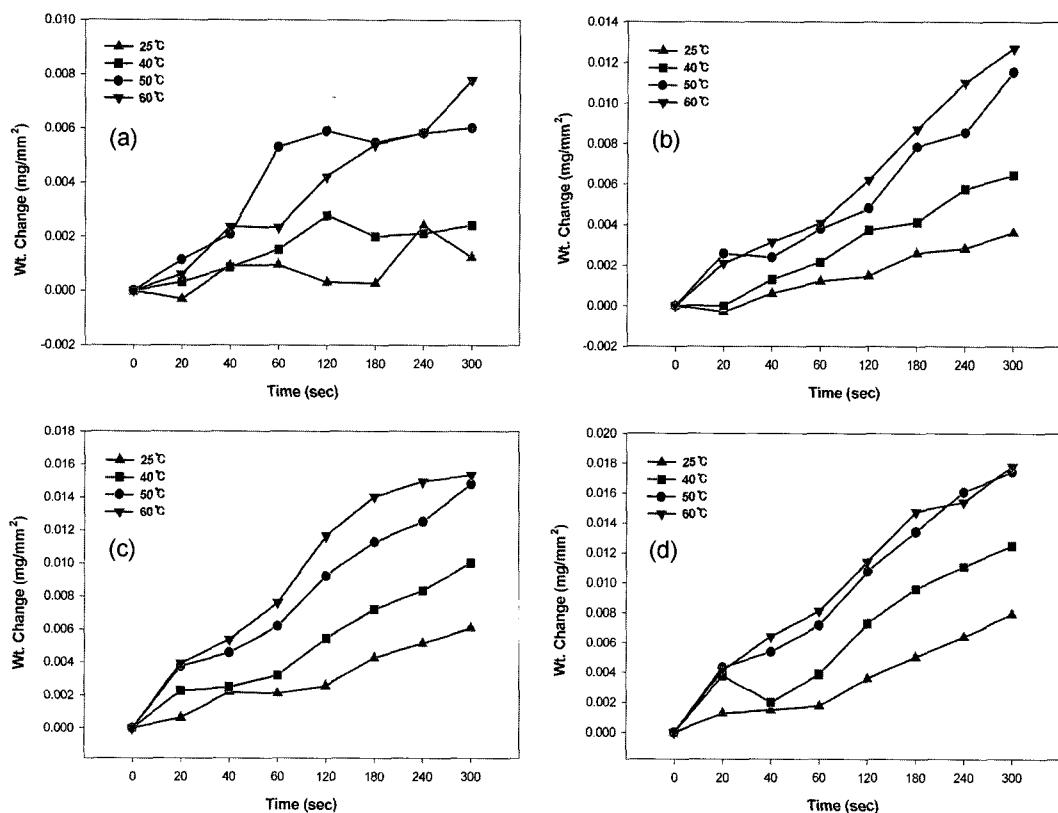


Fig. 4. Weight gain with treatment time and temperature at different concentration (a) 5 g/l (b) 10 g/l (c) 20 g/l (d) 30 g/l.

Table 2. Properties of coating layer formed under various conditions (High-light parts indicate relatively good quality of coating layer)

온도	농도	20 sec			40 sec			60 sec			120 sec			180 sec			240 sec			300 sec		
		U	A	C	U	A	C	U	A	C	U	A	C	U	A	C	U	A	C	U	A	C
25°C	5 g/l	M	G	Y	M	G	BL	M	G	BL	M	G	Y	M	G	Y	M	G	B	M	G	B
	10 g/l	M	G	BL	M	G	Y	M	G	R	M	G	G	M	G	B	G	G	B	G	G	B
	20 g/l	M	G	R	M	G	G	M	G	R	M	M	B	G	P	B	G	P	D	G	P	D
	30 g/l	M	G	BL	M	G	R	M	G	G	G	M	B	G	P	D	G	P	D	G	P	D
40°C	5 g/l	M	G	BL	M	G	BL	P	G	B	P	G	B	P	G	B	M	G	B	M	G	B
	10 g/l	M	G	Y	M	G	BL	G	G	B	G	G	B	G	G	B	M	G	D	M	G	D
	20 g/l	M	G	BL	G	G	B	G	B	G	G	D	G	P	D	G	P	D	G	P	D	G
	30 g/l	M	G	BL	M	G	BL	G	G	B	G	M	B	G	P	D	G	P	D	G	P	D
50°C	5 g/l	P	G	B	P	G	B	P	G	B	P	G	B	P	G	B	P	G	B	P	G	B
	10 g/l	M	G	B	M	G	B	P	G	B	P	G	B	P	G	B	P	G	D	P	G	D
	20 g/l	M	G	B	G	G	B	G	G	B	G	B	G	P	D	G	P	D	G	P	D	G
	30 g/l	M	G	B	G	G	B	G	G	B	G	M	D	G	M	B	G	M	B	G	P	D
60°C	5 g/l	M	G	B	M	G	B	M	G	B	M	G	B	M	G	B	M	G	B	M	G	D
	10 g/l	G	G	B	G	G	B	M	G	B	M	G	D	M	G	D	M	G	D	M	G	D
	20 g/l	G	G	B	G	G	B	G	G	B	G	G	D	G	P	D	G	P	D	G	P	D
	30 g/l	G	G	B	G	G	D	G	M	D	G	M	D	G	P	D	G	P	D	G	P	D

U: 코팅의 균일성, A: 코팅의 접착력, C: 코팅의 색상

G: 양호, M: 중간, P: 부족

U: 노란색, G: 녹색, BL: 푸른색, B: 갈색, D: 검은색

음영부분은 양호한 구간

표 2는 온도, 농도 및 반응시간에 따라 형성된 몰리브데이트 화성코팅층의 특성을 코팅층의 균일성, 접착력 및 색깔의 견지에서 요약한 것이다. 온도, 농도 및 반응시간이 증가함에 따라 코팅층의 균일도는 점차적으로 증가하였으며, 색깔은 노란색, 푸른색, 갈색, 어두운 색으로 변하는 것이 관찰되었다. 코팅층의 접착력은 반응속도가 큰 조건(온도, 농도, 반응시간이 증가하는 조건)에서 양호하였으나, 반응온도 및 농도가 높은 지역에서는 오히려 반응시간이 지나치게 길어지면 떨어지는 경향을 나타내었다. 이는 몰리브데륨이 어느 정도까지만 밀도 있는 코팅막을 형성하고 그 이후에는 오히려 코팅층의 성질이 떨어짐을 나타낸다. 표 2의 음영부분은 접착력 및 균일도의 측면에서 상대적으로 양호한 코팅층을 형성하는 조건을 나타내며, 이상조건은 온도와 시간이 역 비례하는 관계를 나타내었다.

3.3 몰리화성코팅층의 상 분석

그림 5는 몰리브데륨 화성코팅 층의 XPS 분석결과를 나타낸다. survey scan(그림 5(a))에서 보여주는 것처럼 코팅 층은 Mo, Zn, O로 구성되어 있다. 그림 5(b)는 Mo에 대한 narrow scan을 나타낸다. 오

른 쪽에 위치한 두 피크($3d(3/2)$, $3d(5/2)$)는 각각 235.2 eV와 232.8eV를 나타내었으며, 두 피크사이의 에너지 차이가 ~3.15 eV를 나타내는 것으로 보아 MoO_3 상으로 추정된다¹⁵⁾. 나머지 두 피크인 $3d(5/2)$ 는 각각 230.4와 229.4 eV를 나타내었으며 이는 4가와 4가 이하의 산화수를 갖는 Mo 산화물로 생각된다¹⁵⁾. 아연의 경우 결합에너지는 1020.1 eV와 1043.1 eV를 나타내었으며 이는 ZnO 에 해당된다¹⁶⁾. 그럼 5(C)는 산소에 대한 narrow scan을 보여준다. 530 eV 근처의 결합에너지는 산화물에 대한 산소의 에너지를 나타내며, 532 eV 근처의 에너지는 OH^- , 또는 H_2O 로부터 온 것으로 보고되고 있다¹⁶⁾. 이러한 결과로부터 몰리브데륨 화성코팅층은 MoO_3 , MoO_2 , ZnO 또는 이것들의 수화물의 형태로 존재하는 것으로 판단된다. 그럼 4는 몰리브데륨 화성코팅층의 깊이에 따른 성분분석을 나타낸다. 코팅층은 Mo, Zn, O로 구성되어 있으며 전반적으로 깊이에 따라 균일한 코팅층을 형성하고 있었다.

3.4 내식성 비교

다양한 조건아래 형성된 몰리브데륨 화성코팅 층의 내식성을 측정하기 위하여 분극저항방법 및 염

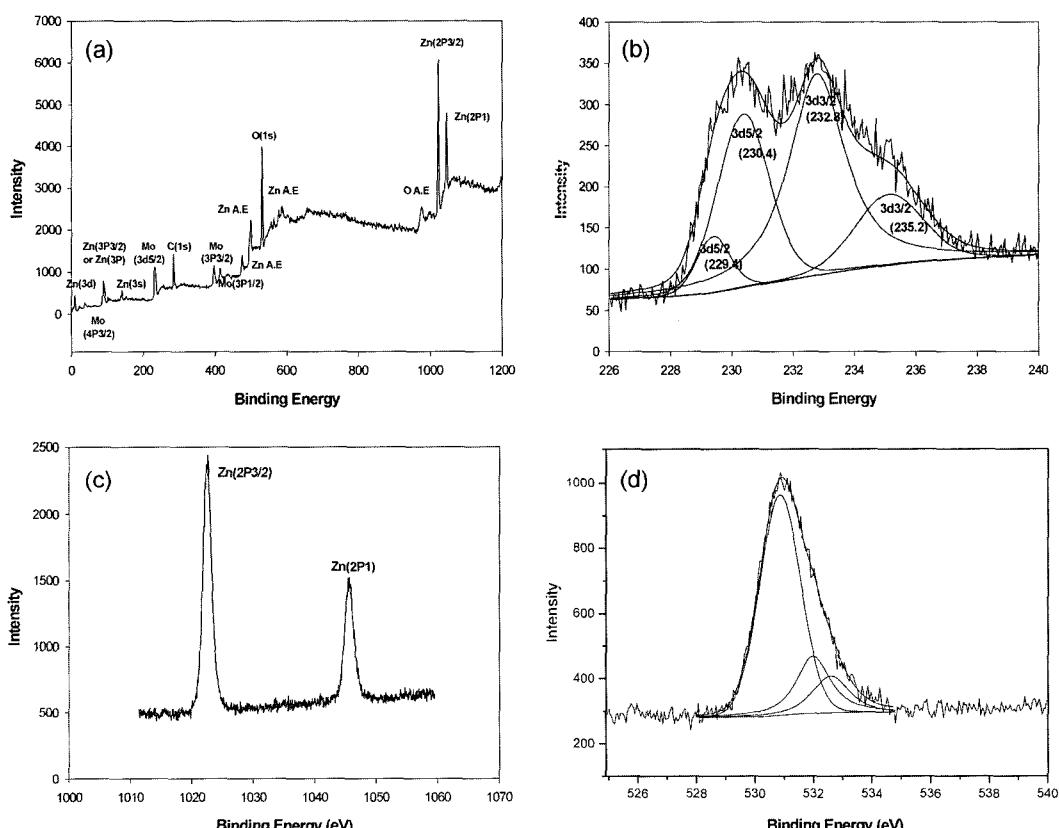


Fig. 5. (a) survey and narrow scans ((b) Mo (c) Zn (d) oxygen (1s)) for molybdate chemical conversion coating layer (20 g/l, 50°C, 40s).

Table 3. Corrosion rate estimated by the polarization resistance method

온도(°C)	시간(sec)	농도(g/l)	β_a (V)	β_c (V)	I_{corr} (μA)	E_{corr} (mV)	R_p (ohms)	Rate(MPY)
40	60	10	0.1190	0.4071	551.0	-943.4	72.56	251.8
		20	0.1010	0.1639	477.4	-948.2	56.84	218.1
		30	0.0843	0.1234	320.4	-951.1	67.91	146.4
	120	10	0.8791	0.8279	3973	-944.2	46.59	1816
		20	0.8185	0.1897	817.6	-944.1	81.79	373.6
		30	0.8369	0.2312	0.02032	-543.3	3871000	0.009285
50	40	10	0.0865	0.1049	277.6	-951.6	74.16	126.8
		20	0.7141	0.3497	2287	-943.4	44.57	1045
		30	0.0996	0.1327	724.9	-942.7	34.10	331.2
	60	10	0.0855	0.1050	222.6	-945.7	91.94	101.7
		20	0.9288	0.2873	1782	-945.9	53.47	814.2
		30	0.0933	0.1467	0.002437	-523.3	10160000	0.001113
60	20	10	0.0876	0.0940	363.9	-952.8	54.14	166.3
		20	0.0920	0.1119	524.5	-944.5	41.81	239.7
		30	0.0843	0.0959	425.5	-947.0	45.82	194.4
	40	10	0.0852	0.0992	309.3	-947.7	64.38	141.3
		20	0.1010	0.1405	947.7	-941.7	26.92	433.1
		30	0.0873	0.1037	0.002788	-661.9	7382000	0.001274

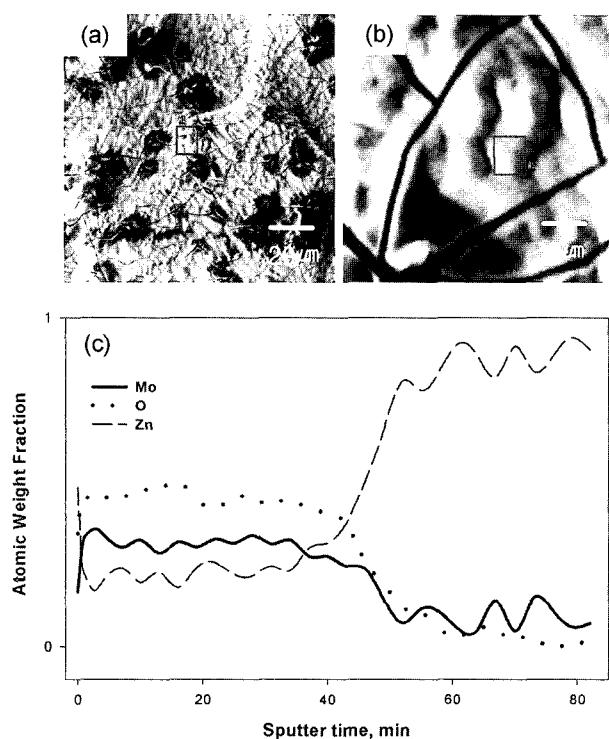


Fig. 6. Spot ((a) low mag. (b) high mag.) for AES depth analysis of molybdate chemical conversion coating layer (20 g/l, 50°C, 40s) and (c) AES depth profile.

수분무시험이 수행되었다. 표 2의 음영부분 중 일부를 선택하여 분극저항법으로 부식속도가 측정되

었다(표 3). 표 2에서 음영부분은 접착력 및 코팅층의 균일성에 있어서 외관상 큰 차이가 발견되지 않았으나, 분극저항법을 이용하여 부식속도를 측정한 결과 최적의 내식성을 나타내는 조건은 30 g/l의 농도에서 대략적으로 0.006 g/mm²의 무게증가를 나타내는 조건이라는 사실을 표 3과 그림 4(d)부터 알 수 있다.

30 g/l에서 최적의 내식성이 관찰되는 이유는 두 가지 측면에서 고려될 수 있다. 첫째는 두꺼운 코팅층의 형성에 원인이 있을 수 있다. 표 3에 나타난 피막형성 조건에서 30 g/l는 가장 두꺼운 피막을 형성할 수 있는 조건이다. 하지만 그림 4(c)와 (d)를 비교했을 때 동일한 반응시간에서 농도 변화(20→30 g/l)에 따른 코팅층의 무게 변화는 아주 미비해 보인다. 이러한 미비한 무게변화에도 불구하고 30 g/l에서 관찰되는 높은 내식성은 두꺼운 코팅층의 형성 외에 또 다른 원인이 있다고 생각된다. 고려되고 있는 두 번째 이유는 화성처리에 대한 구동력이다. 그림 7은 40°C, pH=5인 조건에서 10 g/l(반응시간=240S)와 30 g/l(반응시간=120S)의 농도에서 동일한 0.006 g/mm²의 무게증가를 나타낸 화성처리 표면의 형상을 나타낸다. 같은 무게증가를 나타내더라도 용액의 농도에 따라 표면의 형상이 달랐으며, 이는 농도에 따라 성장형태 및 코팅층의 성질이 다름을 나타낸다. 크로메이트처리의 경우 높은 산화력으로 인해 짧은 반응시간에 밀도 높은 코

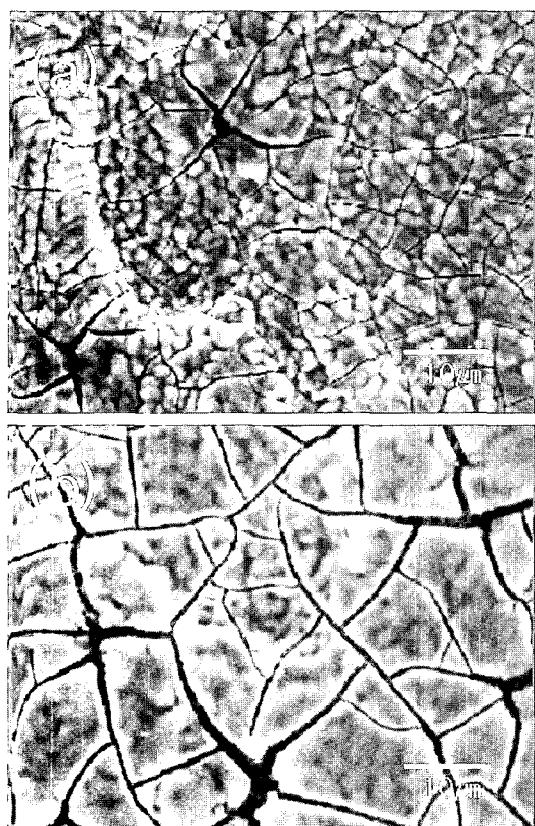


Fig. 7. Effects of concentration in surface morphologies of chemical conversion coating layer formed at 40°C and pH=5 (a) 10 g/l, 240S (b) 30 g/l, 120S.

팅층을 수 있음을 고려할 때, 높은 산화력은 화성코팅층에 유리한 조건으로 판단된다. 하지만 몰리브데이트 화성처리의 경우 앞에서 이미 언급된 것처럼 산화력을 증대시키기 위하여 산성조건에서 수행하기가 어렵기 때문에 다른 방안이 고려되어야 한다. 네른스트 방정식에 따르면 몰리브데이트 화성처리 용액의 산화력은 온도와 농도에 의해 변화될 수 있으며, 특히 농도변화로 산화력을 쉽게 증대시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 점을 고려 했을 때 30 g/l에서 관찰되는 내식성은 용액의 높은 산화력으로 인한 밀도 있는 화성코팅층의 형성에 기인된 것으로 판단된다.

분극저항법을 통하여 선택된 이상적인 코팅조건에서 준비된 시편의 내식성을 비교하기 위하여 염수분무실험이 KSD 9502를 기준으로 수행되었다. 그림 8은 전기아연도금강판, Cr-rinse된 아연도금강판, 몰리브데륨 화성코팅된 시편에 대한 염수분무실험의 결과이다. 전기아연 도금강판은 35시간, Cr-rinse된 시편은 50시간, 20 g/l, 40°C, 200s 조건에서 형성된 몰리화성코팅층(Mo1)은 ~100시간, 30 g/l, 50°C, 60s(Mo2)에서 형성된 화성코팅층은 ~130시간 뒤에 적청이 발생되는 것이 관찰되었다. 이 실험에서 Mo1과 Mo2의 Mo 접착 량은 거의 유사했으나 온도 및 농도가 높은 조건에서 형성된 화성코팅층

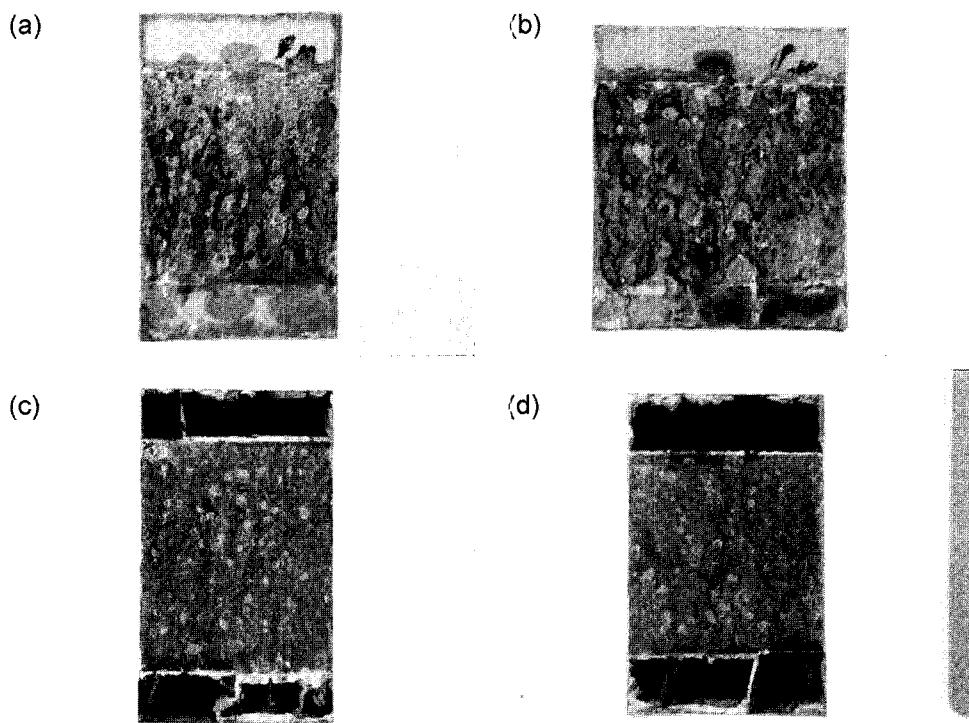


Fig. 8. Surface morphologies observed after salt spray tests for 130h (a) EGI (b) Cr rinsed EGI (c) EGI treated by molybdate chemical conversion coating (20 g/l, 40°C, 200s) (d) EGI treated by molybdate chemical conversion coating(30 g/l, 50°C, 60s). Weight gain of Mo in specimens (c) and (d) is nearly identical.

이 더욱 우수한 내식성을 나타냄을 알 수 있다. 화성코팅층의 형성에 있어서 온도의 영향을 확인하기 위하여 30 g/l의 용액에서 40, 50, 60°C로 온도를 변화 시켜가며 화성코팅층을 형성 시킨 후 내식성이 또한 비교되었다. 같은 양의 Mo 화성코팅 층이 형성되더라도 온도가 높은 지역에서 형성된 화성코팅층이 더욱 우수한 내식성을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 영향은 앞에서 이미 언급된 것처럼, 용액의 산화력이 우수한 조건(화성코팅에 대한 구동력이 큰 조건)에서 형성된 코팅층이 더욱 밀도있는 코팅층을 형성한데 기인된 것으로 판단된다. 화성코팅층의 형성에 대한 구동력과 미세구조와의 관계에 있어서는 앞으로 연구가 진행될 계획이다.

4. 결 론

첨가제 없이 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 EGI 강판위에 형성된 화성코팅층의 특성이 온도, 농도, pH 값에 따라 연구 되었다. pH값이 산성인 조건하에서는 용액의 높은 산화력으로 인해 화성코팅층의 반응속도는 빨랐지만 접착력이 떨어지는 현상이 나타났으며, 중성 및 암카리 분위기에서는 낮은 산화력으로 반응속도가 너무 느려 pH=5 근방이 최적조건으로 판단된다. 형성된 화성코팅 층은 MoO_3 , MoO_2 , ZnO 또는 이것들의 수화물형태로 존재하였다. 같은 코팅두께에서도 농도가 높은 지역에서 형성된 코팅층의 내식성이 상대적으로 양호한 것이 관찰되었다. 이는 농도 증가로 인해 화성코팅에 대한 구동력이 커진 것에 기인된다고 판단된다. 하지만 부식방지제 없이 사용된 순수한 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 이용해서는 크로메이트처리에 버금가는 코팅층을 형성하기가 어려우며, 따라서 크로메이트처리를 대체할 수 있는 코팅용액을 개발하기 위해서는 용액의 산화력을 증대시켜 반응에 대한 구동력을 증대시키는 방법과 적당한 부식방지제를 첨가하는 방안이 고려되어야 한다고 생각된다.

후 기

본 연구는 2003학년도 동아대학교 학술연구비 지

원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- R. L. Twite, G. P. Bierwagen, Progress in Organic Coating, 33 (1988) 91.
- F. W. Eppensteiner, M. R. Jenkins, Metal Finishing, 98 (2000) 497.
- Y. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, Corrosion Science, 46 (2004) 297.
- S. Langard, T. Norseth, Handbook on the Toxicity of Metals, Elsevier, New Youk, (1979).
- D. J. McCoy, Presented at the Second AESF/EPA Chromium Colloquium, Miami, FL, February (1990).
- L. S. Sanches, S. H. Domingues, E. B. Marino, Electrochemistry Communications, 6 (2003) 543.
- J. D. Ramsey, R. L. McCreery, Corrosion Science, 46(7) (2004) 1729.
- N. N. Voevodin, N. T. Grebasch, W. S. Soto, F. E. Arnold, M. S. Donley, Surface and Coating Technology, 140 (2001) 24.
- E. Almeida, T. C. Diamantino, M. O. Figueiredo, C. Sa, Surface and Coating Technology, 106 (1998) 8.
- G. D. Wilcox, D. R. Gabe, Metal Finishing, 86(9) (1988) 71.
- L. Jintang, K. Gang, C. Jinhong, X. Qiaoyu, S. Jinbing, Corrosion Science and Protection Technology, 13(1) (2001) 46.
- J. A. Wharton, G. D. Wilcox, K. R. Baldwin, Trans IMF, 77(4) (1999) 152.
- G. D. Wilcox, D. R. Gabe, M. E. Warwick, Corrosion Rev, 6(4) (1986) 327.
- D. R. Gabe, S. E. Gould, Surface and Coatings Technology, 35 (1988) 79.
- J. G. Choi, L. T. Thompson, Applied Surface Science, 93 (1996) 143.
- J. Lu, Z. Ye, J. Huang, L. Wang, B. Zhao, Applied Surface Science, 207 (2003) 295.