



전해액 중 Sodium silicate의 농도에 따라 양극 산화된 AZ31B 마그네슘 합금 양극 피막의 특성 평가

이동길^a, 김용환^a, 박 현^b, 정우창^c, 정원섭^{a*}

^a부산대학교 재료공학과, ^b부산대학교 첨단 조선공학 연구센터, ^c한국생산기술연구원

Characteristic Evaluation of Anodic Film Depending on the Concentration of Sodium Silicate in the Electrolyte Anodized AZ31B Magnesium Alloy

Dong-Kil Lee^a, Yong-Hwan Kim^a, Hyun Park^b, Uoo-Chang Jung^c,
 Won-Sub Chung^{a*}

^aDeptment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^bAdvanced Ship Engineering Research Center, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^cDongnam Technology Service Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

(Received April 20, 2009 ; revised June 5, 2009 ; accepted June 30, 2009)

Abstract

Magnesium is one of the lightest metals, and magnesium alloys have excellent physical and mechanical properties such as high stiffness/weight ratios, good castability, good vibration and shock absorption. However their poor corrosion resistance, wear resistance, hardness and so on, have limited their application. To improve these defects, many techniques are developed. Micro arc oxidation(MAO) is a one of the surface treatments under anodic oxidation in which ceramic coating is directly formed on the surface of magnesium alloy. In this study, the characteristics of anodic film were examined after coating the AZ31B magnesium alloy through the MAO process. MAO was carried out in potassium hydroxide, potassium fluoride, and various concentration of sodium silicate in electrolyte. The morphology and chemical composition of the coating layer were characterized by SEM, XRD, EPMA and EDS. The hardness of anodic films was measured by micro-vickers hardness tester. As a result, the morphology and composition of anodic film were changed by concentration of sodium silicate. Thickness and Si composition of anodic film was increased with increasing concentration of sodium silicate in electrolyte. The hardness of anodic film was highly increased when the concentration of sodium silicate was above 40 g/l in electrolyte.

Keywords : AZ31B Mg alloy, Anodizing, Anodic film, Sodium silicate, Hardness

1. 서 론

마그네슘은 나트륨, 알루미늄과 함께 지구상에서 가장 풍부한 금속 중 하나로서 황산염, 탄산염, 규산염 등으로 지각에 존재한다. 마그네슘은 밀도가 약 1.74 g/cm³으로서 구조용 금속재료 중 가장 가볍고 우수한 비강도를 지니고 있으며, 우수한 열전도도, 전기전도도, 전자파 차폐능을 지닌다. 최근 마그네슘 및 그 합금은 항공기, 자동차, 전자제품, 기

계류 및 생활용품 등에 쓰이고 있으며, 사용량 및 적용범위가 매년 급격히 증가되고 있는 추세이다^{1,2)}. 그러나 마그네슘은 HCP 결정 구조로 낮은 탄성계수, 냉간 가공의 어려움과 부식 환경에 취약한 문제로 인해 사용에 있어 제약을 받고 있다. 이러한 마그네슘의 단점을 해결하기 위해 여러 가지 표면 처리가 연구되고 있으며 상업적으로도 많은 기술이 이용되고 있다³⁻⁵⁾. 표면처리는 재료의 표면 물성을 물리적, 화학적 또는 전기 화학적으로 처리하여 소재의 내식성, 내구성, 기능성을 개선시키고 미관을 향상시켜 상품의 가치를 증가시키며, 일반적으로 물

*Corresponding author. E-mail : wschung1@pusan.ac.kr

질의 Bulk 특성과는 달리 재료의 표면에 사용 목적에 맞는 특성을 부여하고자 이용되고 있는 기술이다. 양극산화는 대표적인 습식 표면처리 방법 중 하나로 소지 금속을 양극에 걸고 특정 전해액에서 전해하면, 양극에서 발생하는 산소에 의해서 소지 금속과 상당한 밀착력을 가지는 산화피막이 형성된다. 이때 표면에 형성된 산화피막은 내식성, 내마모성, 전기저항성 등을 향상시킨다^{6,7)}. 양극산화피막은 합금의 종류, 전해액의 조성, 전해액의 온도, 전압, 전류밀도, 처리시간 등에 따라 피막의 두께, 밀도, 색상, 경도 등 다양한 차이를 나타낸다. 스파크 양극산화의 전해질로는 Na를 주재로 한 aluminate, silicate, phosphate 등의 약알칼리용액에서 양극산화 피막을 형성한다. 특히, 전해액내 Sodium silicate (Na_2SiO_3)는 마그네슘과의 반응으로 부동태 피막을 형성하여 내식성을 향상 시키는 연구결과가 있다⁸⁾.

본 연구에서는 마그네슘의 양극 산화방법 중 하나인 MAO(micro-arc oxidation)를 이용하여 AZ31B 마그네슘 합금을 표면처리 하였을 때 사용된 혼합 전해액에서 양극산화 시 Na_2SiO_3 의 농도를 달리 하였을 때 나타나는 전기화학적 거동과 산화 피막의 특성을 평가해 보는 것이 목적이다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 표 1의 화학조성을 가지는 AZ31B 판재 마그네슘합금을 $100 \times 30 \times 2$ mm로 절단하여 사용하였다. 절단된 시편은 아세톤과 증류수로 각각 5분간 초음파 세척하였고 충분히 건조시킨 후 25 cm^2 의 면적만을 노출시키고 나머지 부분은 masking tape로 절연 피복시킨 것을 양극으로 사용하였다. 그림 1은 MAO 시스템의 모식도이다. MAO 시 음극으로는 STS304 판재를 사용하였으며 시편과 상대극간의 거리를 3 cm로 하였고 양극 산화할 시편의 전, 후면에 두 개의 음극판을 서로 평행으로 고정시켜 실험하였다. 전해액은 KOH 10 g/l, KF 4 g/l의 조성을 가지는 혼합용액에 추가되는 Na_2SiO_3 의 양(5 g/l, 10 g/l, 20 g/l, 40 g/l, 80 g/l)을 달리하여 실험하였다. 정류기는 AC 정류기를 사용하였으며 전류밀도는 40 mA/cm^2 로 15분간 양극 산화 하였으며 순환 펌프와 냉동기를 이용하여 욕의 온도는 10°C 로 유지하였다. 실험한 시편은 곧바로 충분히 수세시켰으며 air blowing 후 상온에서 건조시켰다.

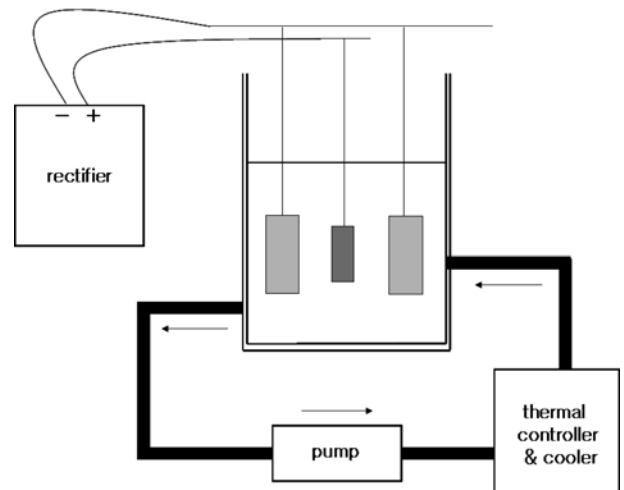


Fig. 1. Schematic diagram of MAO system.

획득한 시편의 피막은 주사전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하였으며 피막층의 상분석은 EDS, EPMA, XRD를 이용하여 분석하였다. 또한, 양극산화 피막의 경도를 측정하기 위해 시험편을 절단 후 마운팅하고 광택 연마과정을 거친 후 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 20g의 하중으로 AZ31B 마그네슘 합금의 표면에 형성된 피막의 단면경도를 수회 측정하여 평균값을 구했다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 KOH 10 g/l, KF 4 g/l의 혼합 전해액에 Na_2SiO_3 의 농도를 달리 하여 AZ31B 마그네슘 합금을 15분간 양극산화 하였을 때 시험편의 모습이다. Na_2SiO_3 를 첨가하지 않았을 때(a)에는 시편 표면에 피팅으로 볼 수 있는 부식이 진행되었고 시편의 색상변화도 없었다. 혼합전해액에 Na_2SiO_3 의 농도를 달리 하여 양극산화 하였을 때에는 (b), (c), (d), (e), (f)와 같이 유백색의 피막이 시험편의 표면에 형성하였다. 그림 3은 혼합 전해액에 Na_2SiO_3 의 농도를 달리 하였을 때 양극 산화하는 동안 시간의 증가에 따른 전압의 변화를 나타낸 그래프이다(a) 0 g/l, (b) 5 g/l, (c) 10 g/l, (d) 20 g/l, (e) 40 g/l, (f) 80 g/l. Na_2SiO_3 의 첨가유무와 관계없이 초기에는 전압-시간(V-T) 곡선이 시간에 따라 전압이 큰 기울기로 거의 직선적으로 증가하였으나, 일정 시간에도달하면 전압은 더 이상 상승하지 않고 안정적으로 유지되었다. 전해액내 Na_2SiO_3 의 영향을 살펴보

Table 1. Chemical composition of AZ31B Mg alloy

Element	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
Content (wt.%)	2.96	0.82	0.43	<0.004	<0.004	<0.001	<0.002	Balance

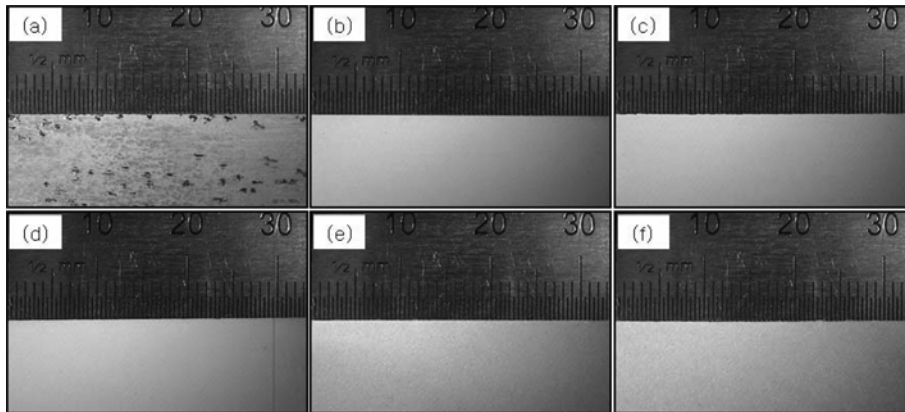


Fig. 2. Photo image of anodic oxide film of AZ31B magnesium alloy at 40 mA/cm² at 15 min in terms of Na₂SiO₃ concentration (a) 0 g/l, (b) 5 g/l, (c) 10 g/l, (d) 20 g/l, (e) 40 g/l, (f) 80 g/l.

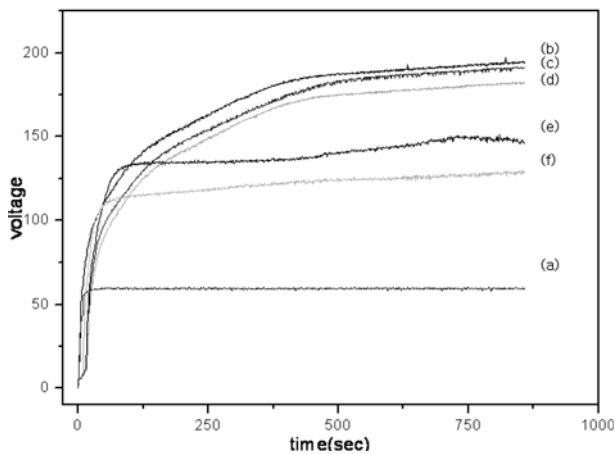


Fig. 3. voltage-time curves at a constant current density (40 mA/cm²) in terms of Na₂SiO₃ concentration: (a) 0 g/l, (b) 5 g/l, (c) 10 g/l, (d) 20 g/l, (e) 40 g/l, (f) 80 g/l.

면 Na₂SiO₃를 첨가하지 않았을 때에는 최종 전압이 56 V의 낮은 전압이 측정되었고 실험 중 시편의 표

면에서 arc도 발생하지 않았다. 결과적으로 시편의 용해만 지속적으로 진행되었을 뿐 양극 산화되지는 않았다. 그러나 전해액내 Na₂SiO₃를 추가하였을 때에는 (a) 0 g/l보다 전압이 상승하였고 Na₂SiO₃의 농도가 (b) 5 g/l에서부터 점차 증가 할수록 최종 전압은 감소하는 경향을 보였으며 일정 시간이 지나면 전압은 더 이상 상승하지 않고 평형상태를 유지하였다. 또한, 전해액 중 Na₂SiO₃의 농도가 증가함에 따라 최종 전압이 감소하였지만 (f) 80 g/l에서의 전압에서도 arc는 전극 표면에 고르게 발생하였다. 하지만 Na₂SiO₃의 농도가 (e) 40 g/l 이상일 때에는 (b) 5 g/l, (c) 10 g/l, (d) 20 g/l일 때보다 기공층을 성장시키는 전압은 크게 감소하였다. 양극산화피막은 합금의 종류, 전해액의 조성, 전해액의 온도, 전압, 전류밀도, 처리시간 등에 따라 피막의 두께, 밀도, 색상, 경도 등 다양한 차이를 나타내는데 본 논문에서는 MAO시 전해질로 사용된 Na₂SiO₃의 농도의 차이가 양극 산화하는 동안 전압변화에 영향을

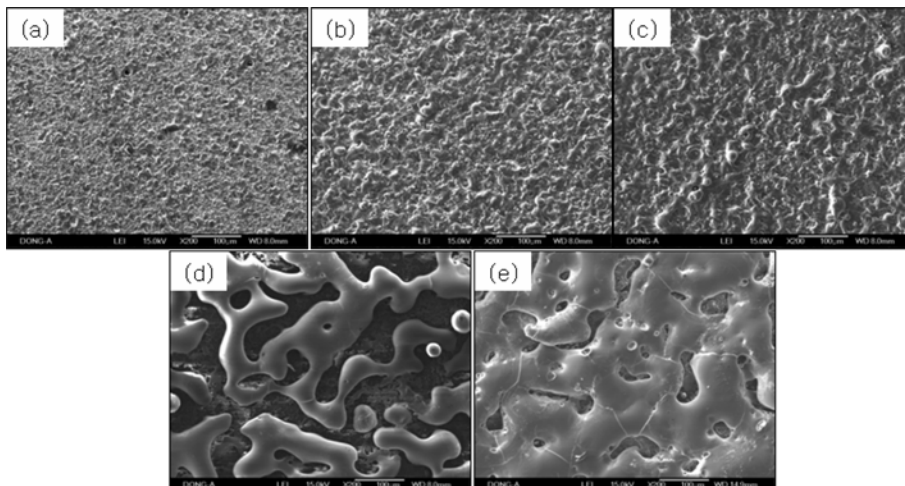


Fig. 4. SEM images of anodic oxide film of AZ31B magnesium alloy at 40 mA/cm² at 15 min in terms of Na₂SiO₃ concentration (a) 5 g/l, (b) 10 g/l, (c) 20 g/l, (d) 40 g/l, (e) 80 g/l.

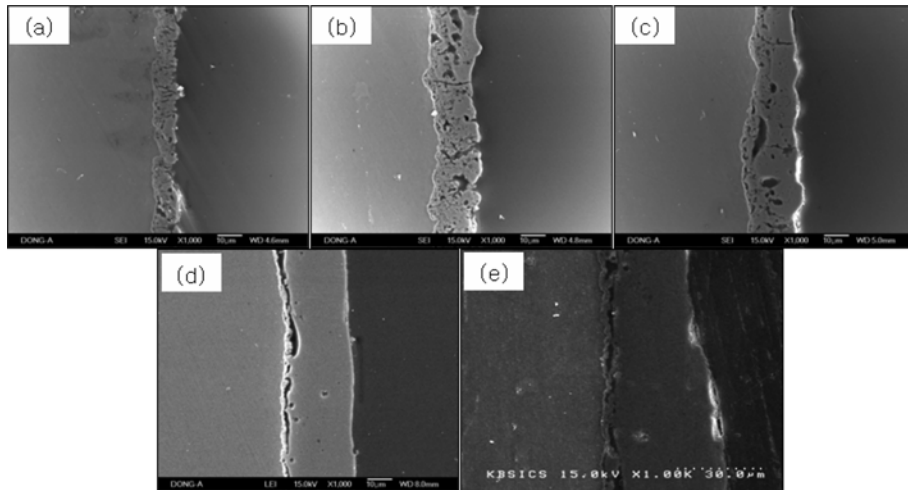


Fig. 5. Cross-section micrographs of AZ31B Mg alloy after anodizing in 10 g/l KOH+4 g/l KF with various concentrations of Na_2SiO_3 : (a) 5 g/l, (b) 10 g/l, (c) 20 g/l, (d) 40 g/l, (e) 80 g/l.

주었으며 이로 인해 산화피막의 물성 변화를 초래하였을 것으로 사료된다. 그림 4는 Na_2SiO_3 의 농도에 따른 산화피막 표면의 형상을 보여주고 있다. 전해질 내에 Na_2SiO_3 의 농도가 5 g/l일 때 가장 미세한 조직을 형성하였으며 Na_2SiO_3 의 농도가 증가할수록, 표면의 형상은 조대해 지고 거친 표면을 형성하였다. 특히, Na_2SiO_3 의 농도가 (d) 40 g/l 이상일 때 (a) 5 g/l, (b) 10 g/l, (c) 20 g/l일 때 보다 조대한 조직을 형성하였다. 그림 5는 Na_2SiO_3 의 농도에 따른 산화피막의 단면을 비교하였다. Na_2SiO_3 의 농도가 증가할수록 산화피막층은 두껍게 형성되지만 Na_2SiO_3 의 농도가 (d) 40 g/l에서 부터는 다공질의 피막은 감소하고 양극산화 초기에 형성된 장벽층과 분리된 조밀한 층이 형성되었다. 또한, Na_2SiO_3 농도가 증가함에 따라 산화막층은 두껍게 성장하였다. 산화막의 형성에 관한 기존 연구결과⁹⁾에 의하면 MAO시 초기에는 시간이 경과함에 따라 전압이 급격히 상승하는 것은 양극(anode)인 Mg의 표면에서 양이온(Mg^{2+})과 음이온(O^{2-} , OH^-)의 결합으로 유전체(dielectric material) 특성의 barrier 역할을 하는 치밀한 구조의 Mg 산화물층(장벽층)이 생성되며 Mg 산화막이 형성되는 동안 저항의 증가로 전압은 계속 상승한다. 이후 전압이 서서히 증가하고 유지되는 동안에는 arc의 발생으로 인해 다공성의 피막 구조(기공층)가 형성된다^{10,11)}. 산화피막의 성장은 모재의 용해와 축적을 반복하는 과정인데 초기에는 모재 표면이 용해된 후 산화되어 미세기공을 형성하고 이러한 미세기공은 전류의 흐름을 크게 방해하지 않는 저항층을 형성하지만 산화막이 성장할수록 저항은 증가하여 전압은 상승한다. Na_2SiO_3 농도가 증가함에 따라 산화막층이 두껍게 성장한 것

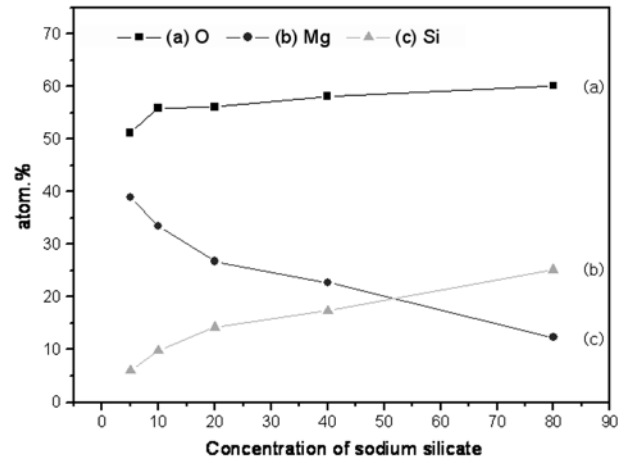


Fig. 6. Variation in atomic ratios of (a) O, (b) Mg, (c) Si element with various concentrations of Na_2SiO_3 by EDS analysis.

은 Na_2SiO_3 가 기공을 통한 모재와 전해액간의 이온 확산을 증가시켜 모재의 용해와 산화를 용이하게 만들어 산화피막의 성장을 증가시키는 것으로 보인다¹²⁾. 그림 6은 전해질 내에 Na_2SiO_3 농도를 증가하였을 때 산화피막을 구성하고 있을 것이라 생각되는 Mg, Si, O를 EDS로 피막을 구성하고 있는 각 원소의 비율을 분석하였다. 전해질 내에 Na_2SiO_3 의 농도가 증가하면 피막을 구성하는 성분인 Si의 비율은 증가하지만 Mg의 비율은 감소하였고 O의 비율은 크게 변화하지는 않았다. 즉, 전해질 내에 Na_2SiO_3 의 농도에 따라 양극피막을 구성하는 화합물의 조성적인 변화를 가져왔다. 특히, Na_2SiO_3 의 농도가 증가할수록 양극 피막내 Si 화합물은 증가하고 Mg 화합물은 감소함을 알 수 있다. 그림 7은 전해질 내에 Na_2SiO_3 농도를 (a) 10 g/l, (b) 40 g/l로

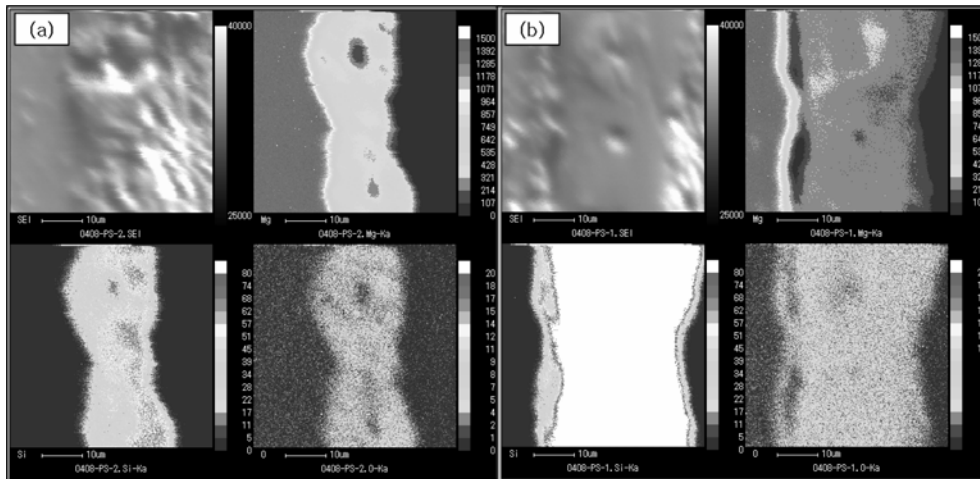


Fig. 7. EPMA analysis of cross-section for anodized AZ31B Mg alloy (a) Na₂SiO₃ 10 g/l, (b) Na₂SiO₃ 40 g/l.

하였을 때 산화피막을 구성하는 주요 원소의 분포를 확인하기 위해 EPMA로 산화막층의 단면을 mapping한 결과이다. (a)와 (b)는 porous layer에서 Mg, Si, O를 균일하게 분포하고 있다. 각 원소의 분포를 상대 비교한 결과 O는 두 시험편에서 비슷하게 count 되었다. 하지만 (b)에서는 (a)보다 Mg가 적게 count 되었으나 Si는 상당히 많이 count 되었다. 전해질 내에 Na₂SiO₃농도가 (a) 10 g/l일 때보다 (b) 40 g/l에서 피막층을 구성하는 Mg의 비율은 감소하지만 Si의 비율은 증가하는 것을 보여준다. 이는 EDS 분석 결과를 보충하고 있으며 전해질 내에 Na₂SiO₃의 농도가 증가할수록 Mg를 기반으로 형성된 양극 피막은 Si를 기반으로 한 피막으로 변하였다고 할 수 있다. 전해질 내에 Na₂SiO₃의 농도가 증

가함에 따라 양극 산화된 피막을 구성하는 결정 구조를 확인하기 위해 XRD를 이용하였으며 그림 8은 MAO로 형성시킨 Mg의 산화막에 대한 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Mg를 제외한 피크를 해석함으로써 양극에서 형성된 산화막의 결정구조를 알 수 있다. 전해질 내에 Na₂SiO₃의 농도가 (a) 5 g/l, (b) 10 g/l, (c) 20 g/l일 때 피막은 주로 MgO, Mg₂SiO₄로 구성되고 있으나 Na₂SiO₃양이 (d) 40 g/l 이상일 때 MgO, Mg₂SiO₄를 나타내는 peak는 분석되지 않았다. 이는 sodium silicate의 양이 40 g/l 이상일 때 다른 상이 생성되었다고 할 수 있다. 일반적인 Na₂SiO₃를 첨가한 전해액에서 MAO시 마그네슘 합금은 다양한 기구로 산화피막층에 MgO, Mg₂SiO₄ 등의 세라믹상을 형성시킨다¹³⁾. 이러한 결정상을 구성하는 원소들은 시료의 용해, 양극에서의 산소가스 발생, 전해액의 전기분해 등의 현상으로 이온화되고, 여러 가지 반응을 통해 세라믹 상을 구성한다¹⁴⁾. 각 상의 형성 기구는 다음과 같다.

MgO의 형성은 전해액내 Mg는 전해액과 모재의 계면까지의 O²⁻의 내부 이동과, 모재에서부터 피막과 전해액 계면까지 Mg²⁺가 외부로 이동하여 서로 반응함으로써 형성된다.



SiO₂의 형성은 다음과 같다. 수용액 내에서 가수분해가 용이한 Na₂SiO₃는 주로 Si(OH)₄로 존재하며 MAO시 전극 표면의 arc에 의해 발생한 열로 인해 형성된다¹⁵⁾.

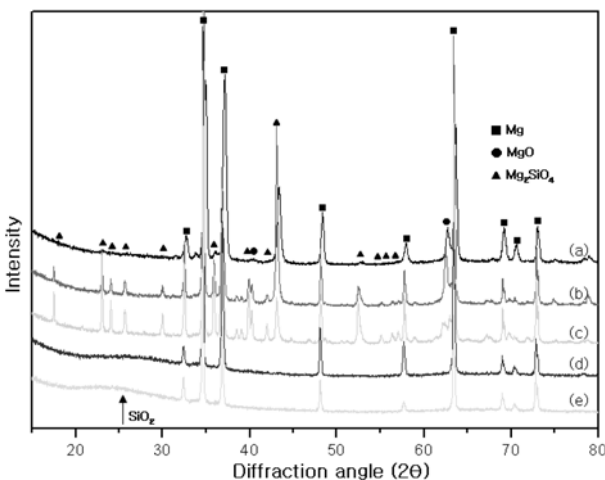
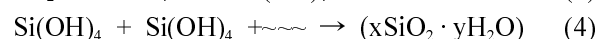
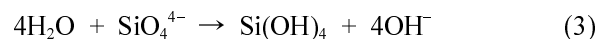
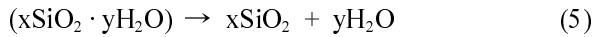


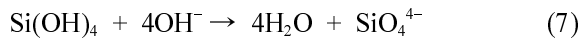
Fig. 8. X-ray diffraction of anodized AZ31B Mg alloy in n 10 g/l KOH+4 g/l KF+x g/l Na₂SiO₃ electrolytes, x=(a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40, (e) 80. The insert shows the diffraction peak of Mg, MgO and Mg₂SiO₄.



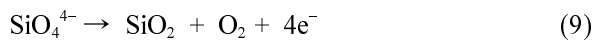
Mg₂SiO₄는 MgO와 SiO₂와의 반응을 통해 이루어진다. MAO시 arc에 의해 국부적으로 발생하는 높은 온도의 영향으로 SiO₂와 MgO는 곧바로 용해된 상태로 존재하여 상변태가 되고 전해액의 냉각으로 인해 Mg₂SiO₄와 MgO의 혼합된 피막을 이루게 된다.



또한, 양극 표면에서 발생하는 열에 의해 양극피막과 전해액의 계면에서 수분이 증발 되고 이로 인해 Si(OH)₄는 탈 수산화 된다. 이러한 반응으로 탈 수산화된 SiO₄⁴⁻ 이온은 양극 표면에 포화된다. 양극 표면에 포화된 SiO₄⁴⁻ 이온은 산화층으로 유입되어 마그네슘 이온과 결합하여 Mg₂SiO₄를 형성한다¹⁶⁾.



그러나 전해액내에 Na₂SiO₃의 농도가 40 g/l 이상일 때에는 SiO₄⁴⁻는 마그네슘 이온과 반응하여 Mg₂SiO₄를 형성하기도 하지만 양극 표면에 포화된 SiO₄⁴⁻는 MAO 시 발생하는 arc에 의해 양극 표면은 고전하와 고온의 영향으로 SiO₄⁴⁻는 직접 산화되어 SiO₂를 형성한다⁹⁾.



따라서 전해질내 Na₂SiO₃의 농도가 40 g/l 이상일 때 양극피막은 Mg₂SiO₄를 형성하는 기구보다 SiO₂를 형성하는 것이 지배적으로 작용하였으리라 사료된다. XRD 분석 결과를 볼 때 Na₂SiO₃의 농도가 40 g/l 이상일 때 회절각(diffraction angle, 2θ)이 26.640° 부근에서는 결정질에서 볼 수 없는 peak가 확인되었으며 이는 양극에 생성된 SiO₂가 비정질

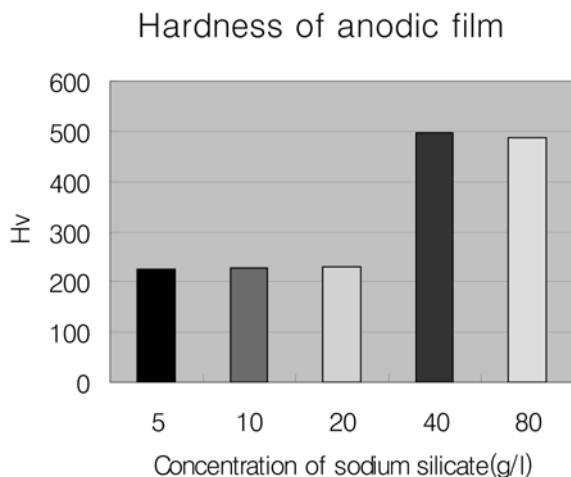


Fig. 9. The hardness of anodic film depending on concentration of Sodium Silicate in the electrolyte.

상태임을 알 수 있다. 전해액 내 Na₂SiO₃의 농도에 따른 산화막층의 기계적 특성을 비교하기 위해 경도시험을 실시하였으며 그림 9는 양극산화 피막의 단면 경도를 비커스 경도 값으로 나타낸 것이다. AZ31B 마그네슘 합금의 경도는 약 71 Hv 정도이며, MAO를 이용해 AZ31B 마그네슘 합금의 피막 경도는 대단히 증가하였다. 단면 경도는 Na₂SiO₃의 농도가 20 g/l 이하일 때 약 220 Hv의 비커스 경도 값을 나타냈고 Na₂SiO₃의 농도가 40 g/l 이상일 때는 약 500 Hv의 비커스 경도 값을 보였다. 특히, Na₂SiO₃ 농도가 40 g/l 이상에서 형성된 피막은 Na₂SiO₃의 농도가 20 g/l 이하에서 형성된 피막보다 매우 큰 경도를 가지게 된다. Na₂SiO₃의 농도가 20 g/l 이하에서는 산화 피막이 대부분 MgO와 Mg₂SiO₄로 구성되어 있지만 Na₂SiO₃의 농도가 40 g/l 이상에서는 다량의 비정질의 SiO₂를 포함하게 되는데, 전해액 내 Na₂SiO₃의 농도가 40 g/l 이상에서 이러한 다량의 비정질 SiO₂로 인하여 양극 피막의 경도가 크게 증가한 것으로 보인다.

4. 결 론

AZ31 마그네슘의 양극 산화시 Na₂SiO₃의 농도에 따라 전기화학적 거동, 형성된 산화피막의 표면 형태, 산화피막의 부식 저항을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Na₂SiO₃ 양이 증가함에 따라 최종전압은 감소하고 낮은 전압에서도 arc가 유지되어 양극 산화가 가능하였다. 또한, 양극산화 피막층의 두께는 Na₂SiO₃의 농도가 증가 할수록 증가하였고 입도의 크기 또한 조대해졌다. Na₂SiO₃ 농도가 일정량 이상 증가하면 barrier layer와 밀착력은 낮지만 산화막내 기공이 감소된 피막층을 형성하였으며 이 피막층은 주로 비정질의 SiO₂로 구성되어 있다. Na₂SiO₃ 농도가 40 g/l 이상에서 형성된 산화피막은 다량의 SiO₂를 포함하고 있으며 Na₂SiO₃ 농도가 20 g/l 이하에서 주로 형성한 Mg₂SiO₄, MgO 보다 매우 경질한 피막을 구성하였다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. D. L. Albright, J. O. Haagensen, Life Cycle

- Inventory of Magnesium, 54th Annual World Magnesium Conference, 1997.
2. H. Tateishi, M. Inoue, Y. Kojima, Japan Inst. Light Metals, 48 (1998) 19.
 3. S. Ono, K. Asami, T. Osaka, N. Masuko, Electrochem. Soc., 143 (1996) 62.
 4. A. K. Sharma, Met. Finish., 91 (1993) 57.
 5. O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, Electrochem. Soc., 146 (1999) 1757.
 6. H.-I. Wu, Y.-L. Cheng, L.-L. Li, Z.-H. Chen, H.-M. Wang, Z. Zhang, Surf. Sci., 253 (2007) 9387.
 7. P. Bala Srinivasan, C. Blawert, W. Dietzel, Mater. Sci. Eng., A, 494 (2008) 401.
 8. Liyuan Chai, Xia Yu, Zhihui Yang, Yunyan Wang, Masazumi Okido, Corrosion Science, 50 (2008) 3274.
 9. H. Duan, C. Yan, F. Wang, Electrochim. Acta, 52 (2007) 5002.
 10. D. Duly, Y. Brechet, Actamet. Mater, 42 (1994) 3035.
 11. D. Duly, J.P. Simon, Y. Brechet, Actamet. Mater, 43 (1995) 101.
 12. C. B. Wei, X. B. Tian, S. Q. Yang, X. B. Wang, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, Surface & Coatings Tech., 201 (2007) 5021.
 13. C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. Song, Adv. Eng. Mater., 8 (2006) 511.
 14. V. I. Belevantsev, O. P. Terleeva, G. A. Markov, E. K. Shulepko, A. I. Slonova, V. V. Utkin, Prot. Met., 34 (1998) 469.
 15. V. Brass, S. Xia, R. Yue, G. Richard, Rateick Jr., J. Electrochem. Soc., 151 (2004) B1.
 16. H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu, L. J. Wu, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 7911.