

〈研究論文〉

자동차용 냉연 강판의 인산염처리 피막 특성

尹勝烈 · 金進泳

한양대학교 공과대학 재료공학과

秦榮述 · 朴贊夔

포항종합제철 (주) 기술연구소

Properties of Zinc Phosphate Coatings Formed on Cold-Rolled Steel Used for Automobile Body Panel

S. R. Yoon, Jin Young Kim

Dept of Materials Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

Yeong-Sool Jin, Chan-Sub Park

Technical Research Laboratories, Pohang Iron & Steel Co., Ltd.

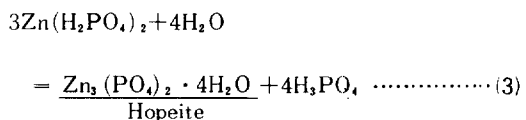
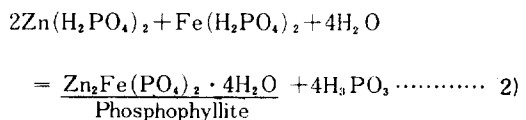
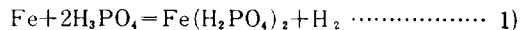
ABSTRACT

Properties of zinc phosphate coatings formed on Cold-Rolled steel used for automobile body panel have been studied through potential(E)-time(t) measurements, electrochemical polarization technique, scanning electron microscopic observation and X-ray diffraction method. Coating formation process could be represented by E-t measurements which showed a characteristic feature regardless of phosphating solution, i.e. with phosphating time, a sequence of potential fall→potential rise→potential decrease, resulting in a minimum and a maximum potential value. With the rate of potential fall fast and the minimum potential value low, fine crystals were formed at the early stage of phosphate treatment. It was also observed that the faster the rate of potential rise is, the faster the rate of phosphate film formation. Besides, the appearance of the maximum potential could be employed as an indicator of that coating morphology had been changed to a finer grain size. Ratio of the amount of Phosphophyllite/Hopeite and the porosity in coating were examined with the suggested quantitative methods in the literatures to confirm their usefulness.

1. 서 론

자동차용 강판(박판재)의 품질을 좌우하는 주요 특성의 하나는 도장성(paintability)인데, 도료의 밀착성과 도장강판의 내식성을 향상시키기 위하여 도장의 전처리과정으로 인산염처리가 선행되고 있고 그 연구도 다양하다.¹⁾

자동차용 강판에 사용되는 인산염피막은 주로 인산아연계이며 피막형성반응은 다음과 같이 알려져 있다.²⁾



여기서 식 (1)은 인산염처리욕 내의 유리 인산에 의한 강판의 용해를 나타내는 것이고, 식 (2)는 식 (1)에 이어 발생하는 Phosphophyllite(이하 P라 약칭함) 인산염피막의 형성반응을, 식 (3)은 또 다른 결정구조의 인산염피막인 Hopeite(이하 H라 약칭함)의 형성반응을 나타내는 것이다.

이와 같이 도장 하지용으로 사용되는 인산염피막에서, 피막의 성질이 도장간판의 내식성에 미치는 영향은 지대한 것으로 알려져 있는데, 예를 들어 피막의 치밀도가 클수록, 결정립 크기가 작을수록, 피막 구성성분 중 P/(P+H)의 상대적 비가 클수록 내식성이 향상된다고 한다.^{11,12}

그러나 인산염처리후의 평가는 다분히 경험적이고 또 평가자의 주관에 좌우되는 경우가 많기 때문에 이론적 근거에 바탕을 둔 객관적 평가방법의 확립이 바람직하다. 더욱이 피막의 성질들을 정량적으로 시험평가할 수 있는 방법이 확립된다면 그 방법은 인산염피막 상태와 도장간판의 내식성 사이의 상관관계를 체계적으로 구명하는데 도움이 될 뿐만 아니라 나아가서는 도장성을 좋게하는 강종류, 인산염처리욕 및 처리방법의 개발에도 활용될 것이 예상된다.

본 연구는 이와 같은 취지에서 인산염처리시 형성되는 피막 특성에 대한 시험평가방법을 확립하고자 수행된 것이다. 피막의 특성으로는 피막형성속도, 피막의 상태, 구성성분, 기공도 등을 고찰하였으며 각각 전극전위측정, 주사전자현미경 관찰, X-선 회절법, 전기화학적 분극곡선 측정 등의 방법으로 연구하였다.

2. 실험

2. 1 인산염 처리욕 및 시험

지금까지 알려진 인산염처리욕은 매우 다양하고 특허도 많다.¹⁾ 본 연구에서의 목표는 인산염피막 특성에 대한 정량적 시험방법을 마련하는 것이었으므로 인산아연계 욕으로서 아래에 설명한 1가지 실험욕과 2가지 시판욕을 임의로 선택하고, 침지법으로 냉연 강판 위에 인산염피막을 형성시키며 피

막의 특성을 연구하였다.

가. 실험욕(이하 A욕이라 칭함)

ZnO 6.4g/l, H₃PO₄ 10ml/l, HNO₃ 4ml/l, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 1g/l 조성의 Heavy phosphate coating용으로 사용온도는 90±1℃.

나. 전착도장용 시판욕(이하 B욕이라 칭함)

일반 강판 또는 아연도금 강판용의 spray 나 침지용 인산아연피막 화성제, 전착도장용, 사용온도는 60±1℃.

다. 일반 인산염처리 시판욕(이하 C욕이라 칭함) 철강용의 침지용 인산피막 화성제, 사용온도는 역시 60±1℃.

각 욕은 매 시험편(일반 냉연 강판, 2×110×70×0.8mm)당 1ℓ씩 사용하였고 1회 사용한 욕은 폐기하였다.

시험편으로 쓴 냉연 강판의 성질은 Table 1에 나타내었다.

2. 2 시험편의 전처리 및 인산염처리과정

A욕, B욕, C욕 모두 다음과 같은 과정(이하“표준과정”이라 칭함)에 의해 인산염처리를 행하였다. 그러나 각 처리단계가 인산염처리에 미치는 효과를 비교하기 위하여 1가지 이상의 과정을 생략하는 경우도 있었다.

탈지→수세→건조→표면조정→인산염처리→수세→건조

Table 1. Properties of Cold Rolled steel specimen.

Chemical composition

C	Si	Mn	P	S	Sol-Al
0.04	0.02	0.20	0.013	0.011	0.051

Mechanical property

Tensile Strength	Elongation	Erichsen Value
280 kPa	43%	9.9

시편의 탈지는 합성세제로 기름기를 일단 제거한 후 탈지효과를 비교하기 위하여 약 알카리 탈지법과 유기용매 탈지법을 사용하였으며 후자의 경우 표준과정에서 탈지후의 수세는 생략된다.

약 알카리 탈지(2% NaOH 수용액)에서는 상온 탈지와 고온(70°C) 탈지를 연속해서 각각 10분 동안 행하였다. 용제탈지제로는 트리클로로에틸렌을 사용하였으며 탈지는 초음파 발전기 내에서 5분 동안 행하였다.

수세는 Ostwald 세척이론을 참작하여 10용량 비이커 5 개에 탈이온수를 담고 시편을 비이커에 담가 1분간씩 흔들어 주는 방법을 되풀이하여 각 시편당 5 회 세척한 후 흐르는 탈이온수로 최종 세척하는 방법을 썼다. 수세후 건조는 박엽지로 시편표면의 물기를 일단 제거하고 선풍기 앞에서 건조시켰다.

표면조정은 인산염처리에서 시편 표면을 사전에 화학적으로 처리하여 (Ti나 Zr염이 소량 분산되어 있는 인산나트륨 용액이나 수산용액 등을 사용) 시편 표면에 인산염 코팅을 조장하는 다수의 핵을 마련해 주는 단계를 뜻하는데 여기서는 시판 표면조정제를 추가의 성분확인 없이 그대로 사용하였다.

2.3 실험방법

인산염처리시간에 따르는 피막형성상태 변화는 시편의 전위-시간 곡선 측정과 주사전자현미경 관찰로 추적하였다. 전위-시간 곡선 측정에서 시편의 전위값은 포화칼로멜전극(SCE)에 대하여 읽었

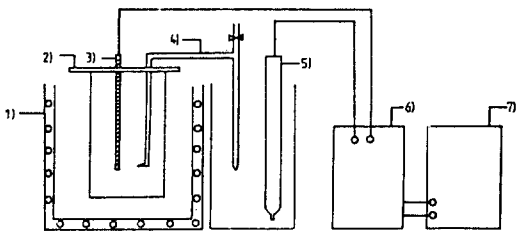


Fig. 1. A Schematic drawing of the experimental apparatus for potential-time measurements. (1) water bath (2) specimen holder (3) working electrode (4) salt bridge (5) reference electrode (6) volt meter (7) strip chart recorder.

고 Keithley multimeter에 연결된 strip chart recorder에 자동으로 기록하였다(Fig. 1 참조).

인산염피막 내의 P와 H의 상대적 量比는 X-선 회절 피이크의 강도를 비교하여 측정하였다. 한편 피막의 기공도는 Zurilla⁵⁾ 등이 고안한 기공도 측정 용기(Fig. 2)와 PARC 350A Corrosion Measurement Console을 사용하여 정량화하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 인산염처리 시간에 따르는 전위-시간 곡선

Fig. 3~5는 표준과정에 의해 각 욕에서 인산염처리 하였을 때 얻은 전위-시간 거동을 나타낸 것이다. 여기서 탈지는 모두 유기용매 탈지법으로 행하였다. 그림에서 각 점들은 기록계로 연속 측정할 때 2분마다 취하여 나타낸 것이며 변화가 심한 곳은 그 중간 시간의 값도 실었다.

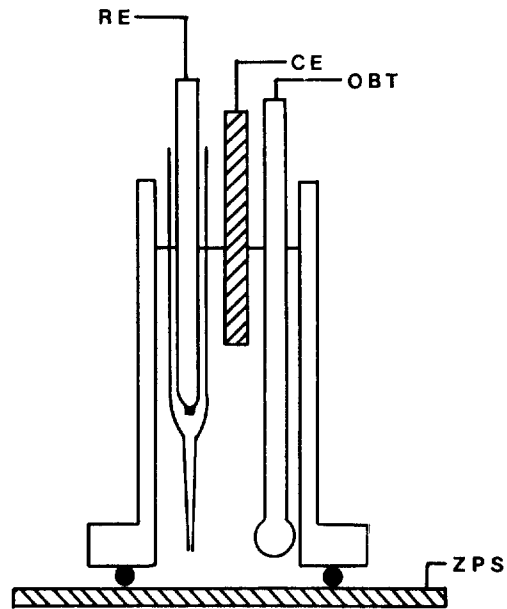


Fig. 2. A Glass O-ring cell with graphite rod counter electrode (CE), Saturated Calomel Electrode (RE) and oxygen bubbling tube (OBT) for polarization measurements on zinc-phosphated steel (ZPS), after Zurilla⁵⁾.

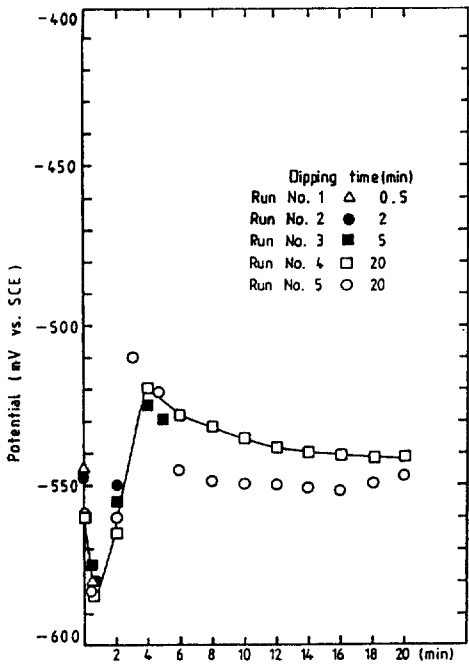


Fig. 3. Potential-time behavior of steel sheets dipped in phosphating solution A for a given dipping time.

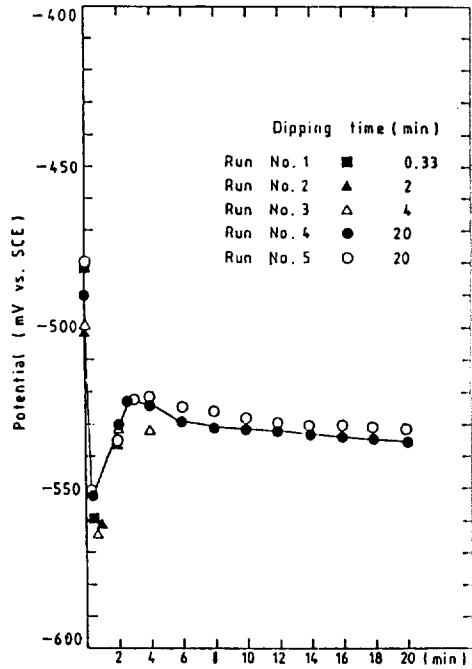


Fig. 5. Potential-time behavior of steel sheets dipped in phosphating solution C for a given dipping time.

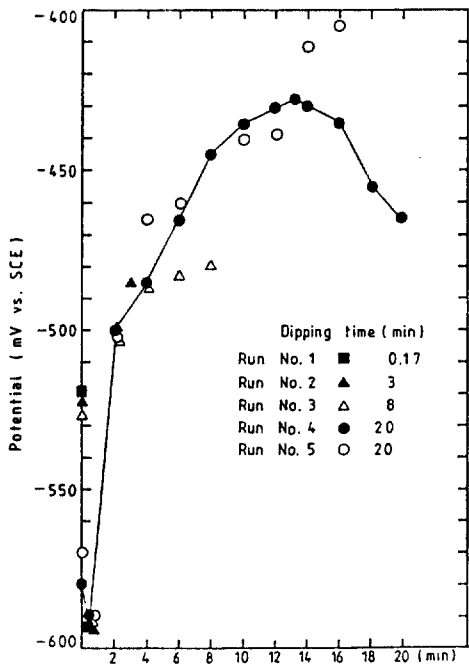


Fig. 4. Potential-time behavior of steel sheets dipped in phosphating solution B for a given dipping time.

Fig. 3~5에서 볼 수 있는 바와 같이 데이터(data)의 재현성은 만족할만 하였고 다만 B목의 경우 처리시간이 길어짐에 따라 전위 값에 변화가 있었다. 이들 전위-시간 곡선들을 보면 그 거동이 모두 전위하강→전위상승→전위하강의 경향을 나타내고 있는데 일반적으로 수용액 내에서의 금속전위 하강은 금속의 용해, 전위상승은 표면에서의 피막성장 현상을 나타내는 것이므로 이 현상을 식 (1)~(3)으로 나타낸 인산아연계 피막형성 반응식과 비교해 보면, 초기 전위하강은 식 (1), 즉 인산염처리욕 내의 유리산에 의한 강판의 용해를, 전위상승은 식 (2) 및 (3) 즉 인산염 피막형성의 진행을 나타내는 것이라 해석되었다.

3.2 인산염처리 시간에 따르는 피막형성 상태

Fig. 6~8은 각 목에서의 인산염처리 시간에 따르는 피막형성 상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 이때 처리시간은 앞의 전위-시간 곡선에서 최저전위, 전위상승구간, 최대전위 및 전위하강

구간에 해당하는 시간을 택하였다.

각 욕에서의 현미경 조직을 보면 서로 특징이 있는데 A욕의 경우는 판상의 결정이 시편 표면에 수평 또는 수직으로 성장한 것이 혼在된 모양을 나타내었고, B욕에서는 미세한 결정이 마치 잡초가 옥어지듯 뻗어선 모양의 가장 미세한 조직을 보였으며 C욕에서 얻은 결정 모양은 대체로 섬유상의 외관을 나타내었다.

한편 전위-시간 곡선의 최서 전위에 해당되는 시간에서 관찰된 시편표면(Fig. 6~8 사진 a)에는 각 욕에서 모두 강판표면이 아직도 그대로 노출되어 있음을 볼 수 있으며 이때 1 cm² 당 결정립 수는 A욕의 경우 3.8×10⁸, B욕에서는 2.8×10⁸, C욕에서는 3.8×10⁸ 정도이었다.

그러나 전위상승구간에서는 시편의 거의 전 표면이 석출물로 덮혀 있었으며 최대전위 부근에서는 각 욕에서 모두 가장 미세한 조직을 나타내었고 전위하강이 다시 시작된 뒤에는 결정의 조대화 현상이 각 욕에서 일어났음을 알 수 있었다. 한편 20분간 처리한 시편에서의 결정립 수는 1cm² 당 A욕

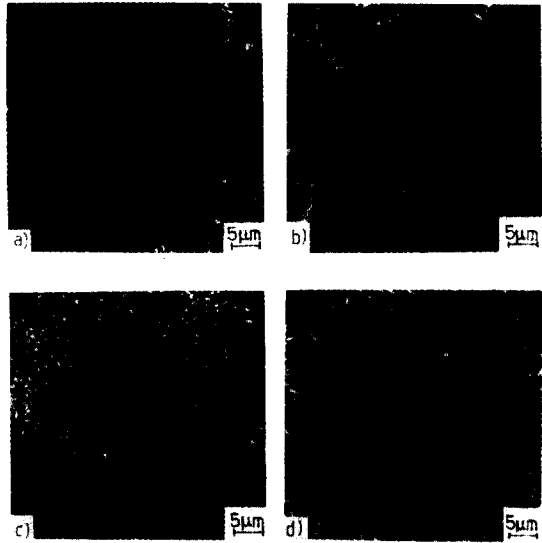


Fig. 7. Scanning Electron Micrographs for phosphated steel sheets in solution B for various dipping time.

a) 10(sec), b) 3(min), c) 8(min), d) 20(min)

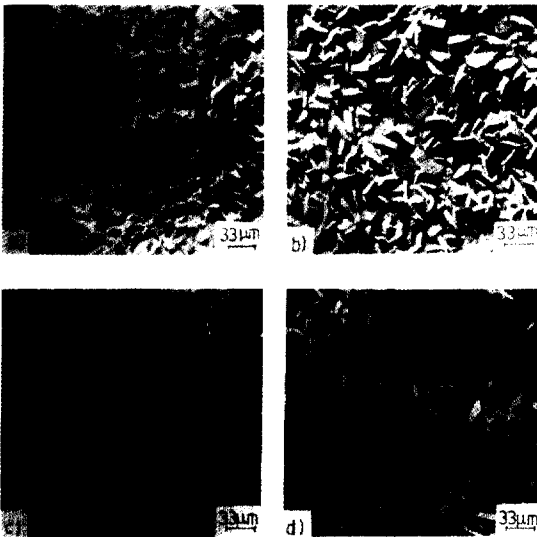


Fig. 6. Scanning Electron Micrographs for phosphated steel sheets in solution A for various dipping time.

a) 30(sec), b) 2(min), c) 5(min), d) 20(min)

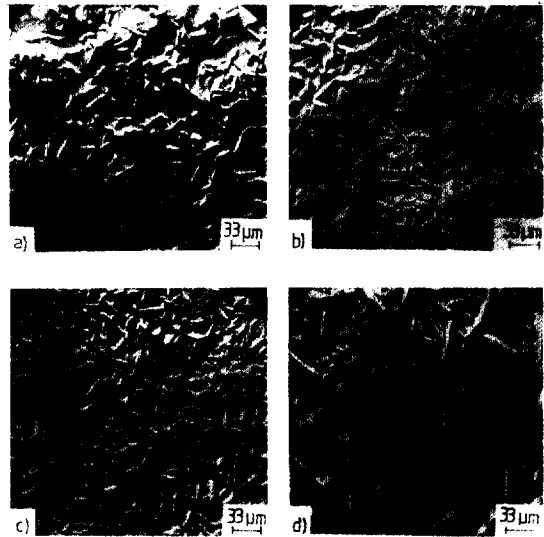


Fig. 8. Scanning Electron Micrographs for phosphated steel sheets in solution C for various dipping time.

a) 20(sec), b) 2(min), c) 4(min), d) 20(min)

5.8×10⁵, B목 2.8×10⁶, C목 1.6×10⁶ 정도이었다.

3.3 전위-시간 곡선과 주사전자현미경 조직의 對比

이제 각 목에서의 전위-시간 곡선을 서로 비교해 보면 각 목마다 전위하강속도, 최저전위 값, 전위상승속도, 최대전위 값이 서로 다른데 각 목의 전위-시간 곡선을 해당 주사전자현미경 조직과 비교해 보면 전위하강속도가 빠르고 최저전위 값이 낮을 수록 미세한 결정이 인산염처리 초기부터 다량 생성되며(B목의 경우), 위에 언급한 A목과 C목에서의 화성처리 시간에 따른 결정립 수를 참작해 보면 전위상승속도가 빠를 수록 피막의 성장속도가 빠름을 알 수 있다. 또 최대전위는 석출되는 결정의 미세화가 이루어졌음을 알려주는 것으로서, 이 최대전위에 도달된 뒤에는 결정의 조대화가 시작된다는 하나의 표시자료(indicator)로 삼을 수 있다.

따라서 인산염코팅에서의 전위-시간 곡선은 임의의 코팅용액과 임의의 강판조합에서 코팅의 양과 미세화 정도를 신속하게 상호 비교할 수 있는 측정수단이 됨을 알 수 있었다.

3.4 탈지방법의 영향 및 표면조정제와 촉진제의 역할

Fig. 9~10은 인산피막염 형성에 미치는 탈지방법의 효과를 알아보기 위하여, A목을 사용하여 촉진제 첨가나 표면조정과정없이 탈지후 바로 인산염처리를 행하였을 때의 전위-시간 곡선 및 주사전자현미경 조직 관찰 결과를 나타낸 것이다.

약 알카리 탈지를 하였을 때의 최소전위는 유기용매 탈지를 하였을 때에 비하여 약 20mV 정도 낮았으나 전위상승속도(즉 피막형성속도)는 후자의 경우가 훨씬 빨라서 유기용매 탈지법이 약 알카리 탈지법보다 탈지력이 우수한 것으로 나타났다.

그러나 인산염처리 시간이 최대전위에 도달할 수 있을 정도로 충분히 길어지면 Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 결정립의 크기는 주사전자현미경으로 100배 확대해 보아도 별로 큰 차이를 발견할 수

없어서 실용적 관점에서 볼 때 약 알카리탈지도 충분한 경쟁력이 있다고 생각되었다.

Fig. 11~12는 인산염처리에 동반되는 표면조정제와 촉진제의 역할을 알아보기 위하여 B목에서

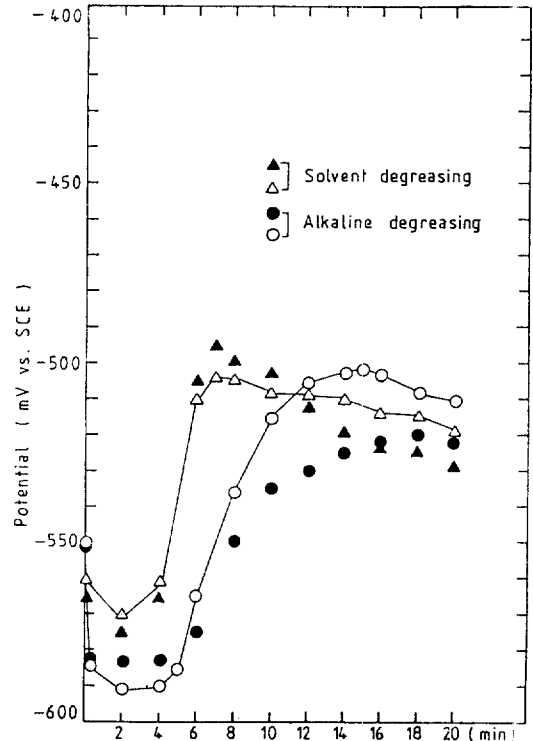


Fig. 9. Effects of solvent degreasing and alkaline degreasing on the potential-time curves during phosphate treatment.

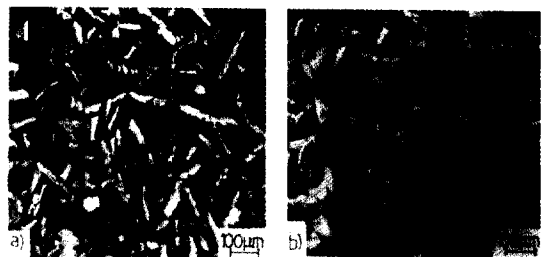


Fig. 10. Scanning Electron Micrographs showing relative effects of solvent degreasing and alkaline degreasing during phosphate treatment.

a) solvent degreasing b) alkaline degreasing

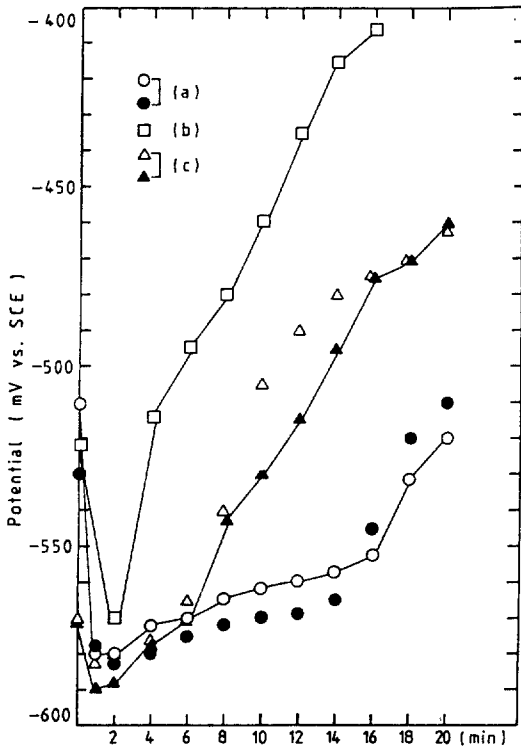


Fig. 11. Effects of accelerator and surface-conditioning process on the potential-time curves during phosphate treatment.

- a) no accelerator and no surface-conditioning process
- b) with accelerator but no surface-conditioning process
- c) with surface-conditioning process but no accelerator

의 이들의 영향을 전위-시간 측정과 주사전자현미경 조직 관찰로 조사한 결과이다. 표면조정제와 촉진제를 모두 사용하지 않았을 때에는 전위상승 정도가 완만하였고 조대한 석출물이 관찰되었는데, 촉진제만을 첨가한 경우에는 최대전위 도달후 전위상승 속도가 급격히 증가하였고 석출물이 미세화되었으며, 표면조정제의 첨가는 특히 최저전위의 하강을 일으키고 전위상승 속도도 증가시키며 촉진제의 첨가때와는 또 다른 형태의 석출물의 미세화를 일으켰다.

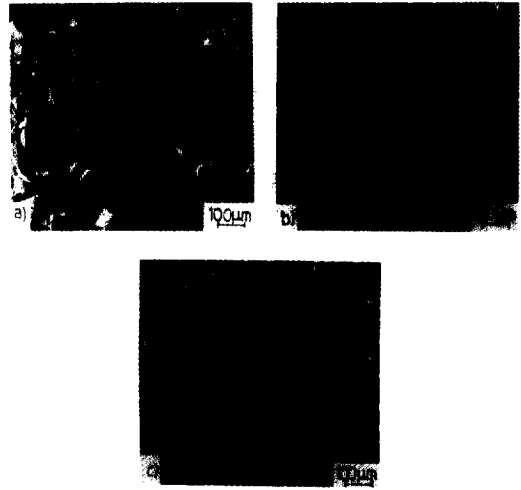


Fig. 12. Scanning Electron Micrographs showing relative effects of accelerator and surface-conditioning process during phosphat treatment.

- a) no accelerator and no surface-conditioning process
- b) with accelerator but no surface-conditioning process
- c) with surface-conditioning process but no accelerator

3.5 인산염피막의 반응성, P/(P+H) 비

앞서 언급한 바와 같이 인산염피막 내의 P와 H의 상대적 비, P/(P+H)는 도료의 밀착성에 영향을 주는 요소로서 P/(P+H)가 커질수록 도장제품의 내식성이 좋다고 알려져 있다.¹¹⁻¹² Fig. 13-15는 Fig. 6~8의 시편에 대한 X-선 회절실험 결과를 나타낸 것인데, X-선 source로는 Cu- α target을 썼다. A와 B목의 경우에는 뚜렷한 P와 H의 피크가 나타났고 C목으로 처리한 시편에서도 강도(CPS로 표시)는 작으나 피크의 형태가 뚜렷하였다. 여기서 한가지 언급할 것은, B목의 경우 X-선 회절기에 시편의 설치를 주의해서하지 않으면 뚜렷한 피크를 얻지 못하게 된다는 것인데 이것은 각 목에서 20분간 화성처리후 피막의 중량이 A목의 경우 12~18 g/m², B목에서는 3~8 g/m², C목에서는 5~8 g/m²이어서(중량의 적으면 얇은 피막이 형

성된 것이므로) B욕의 경우에는 특히 X-선 비임 (beam) 이 코팅층에 접하기 어렵기 때문이다. Fig. 13~15에서 P와 H의 피크가 나타나는 회절각이 작음을 (2θ 값 $9 \sim 11^\circ$) 주목하기 바란다.

Table 2는 각 욕별, 시간별로 P/(P+H)의 비를 정리해 놓은 것이다. 이 비가 가장 큰 곳에서 인산염처리를 마치는 것이 좋을 것이므로 그 시간대는 A욕의 경우 전위-시간 곡선의 최대전위가 나타나는 시간대 바로 앞으로 추정되며 B와 C욕의 경우는 최대전위가 나타나는 시간대 뒤로 추정된다. 또 최대전위가 나타난 후에 시편의 전위가 서서히 감소하며 석출물이 조대화되는 것은 H의 석출에도 기인되는 것이 아닌가 추정하고 있다.

3.6 인산염피막의 기공도 측정

Fig. 16~18은 前述한 바와 같은 Zurilla⁵⁾ 등의 방법을 써서, 인산염처리 시간에 따르는 피막의 기공도 변화를 전기화학적방법으로 측정한 결과이다. 여기에 쓰인 인산염코팅은 앞의 주사전자현미경 관찰 및 X-선 회절시험에 쓰였던 시편과 같은 것이다.

전해 용기 내의 전해질은 0.01N NaOH, 분극은

부식전위 부터 -1400mV vs. SCE 까지 2mV/sec 의 전위주사 속도로 음분극시켰고 분극시험중 전해질 내로 순 산소(10cc/sec) 거품을 흘려 보냈다.

Fig. 16~18의 분극도표에서 전류밀도 축은 전류를 단지 겉보기 면적으로 나누어 준 것이기 때문에 각 화성처리 시간에서의 전류밀도 값의 차이는 코팅처리가 되지 않은 금속표면 부분이 용액에 노출된 정도의 차이를 나타내는 것이며 따라서 기공도는

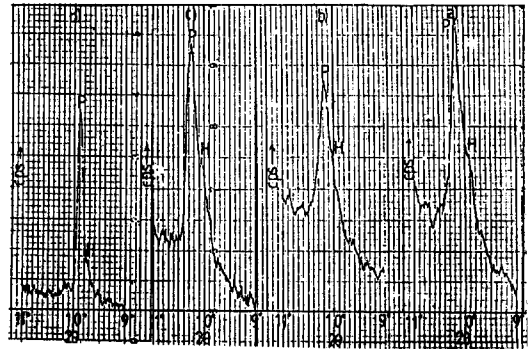


Fig. 14. X-ray diffraction peaks for Phosphophyllite and Hopeite formed in phosphating solution B with dipping time.
a) 10(sec), b) 3(min), c) 8(min), d) 20(min)

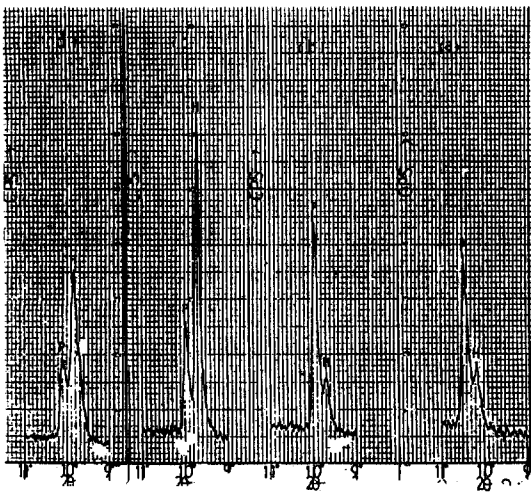


Fig. 13. X-ray diffraction peaks for Phosphophyllite and Hopeite formed in phosphating solution A with dipping time.
a) 30(sec), b) 2(min), c) 5(min), d) 20(min)

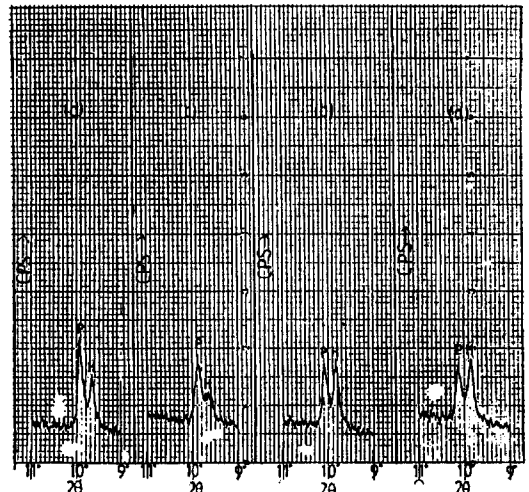


Fig. 15. X-ray diffraction peaks for Phosphophyllite and Hopeite formed in phosphating solution C with dipping time.
a) 20(sec), b) 2(min), c) 4(min), d) 20(min)

Table 2. X-ray intensity ratio of Hopeite (020) and Phosphophyllite (100) for a given dipping time.

A - 1, A - 2, A - 3, A - 4 A Bath
 B - 1, B - 2, B - 3, B - 4 B Bath
 C - 1, C - 2, C - 3, C - 4 C Bath

SAMPLE (min)	P/(P+H)	SAMPLE (min)	P/(P+H)	SAMPLE (min)	P/(P+H)
A - 1 (0.5)	0.77	B - 1 (0.17)	0.74	C - 1 (0.33)	0.52
A - 2 (2)	0.79	B - 2 (3)	0.85	C - 2 (2)	0.52
A - 3 (5)	0.24	B - 3 (8)	0.96	C - 3 (4)	0.65
A - 4 (20)	0.21	B - 4 (20)	0.93	C - 4 (20)	0.61

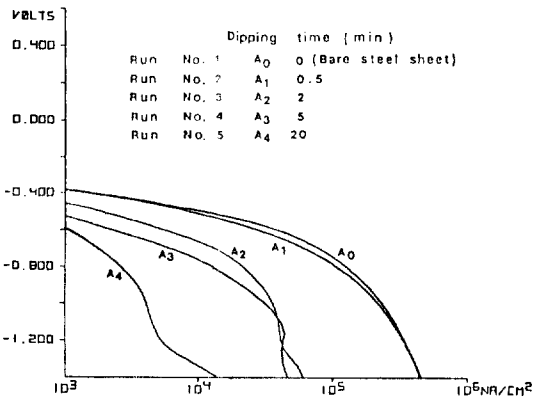


Fig. 16. Oxygen reduction current vs. potential (vs. SCE) curves for phosphated steel sheets in solution A for a given dipping time.

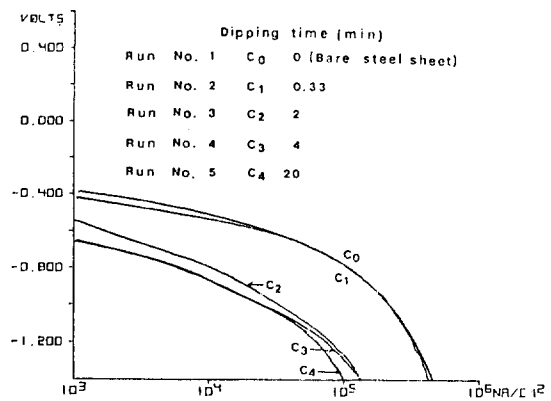


Fig. 18. Oxygen reduction current vs. potential (vs. SCE) curves for phosphated steel sheets in solution C for a given dipping time.

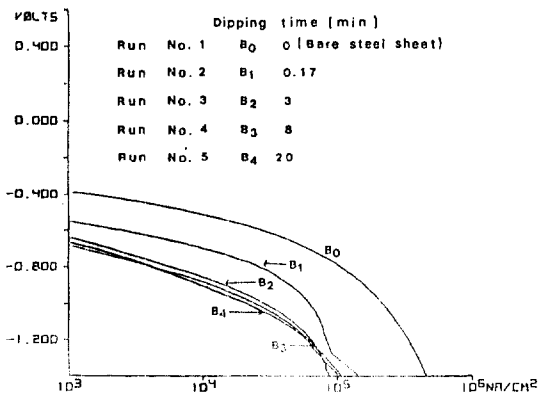


Fig. 17. Oxygen reduction current vs. potential (vs. SCE) curves for phosphated steel sheets in solution B for a given dipping time.

의 상대적 차이를 나타낸다고 볼 수 있다. 또 전위가 -1200mV 근처에 도달된 다음 전류값이 한계 확산전류 값 이상으로 증가하는 것은 (특히 Fig. 16에서) H_2O 분해반응과 같은 또 다른 반응이 산소의 환원반응에 중첩되었기 때문으로 해석된다.

따라서 -1200mV 이상에서의 전류값을 산소의 환원반응 속도로 보고, -1000mV 에서의 전류값들을 비교해 보면, 화성처리 시간이 길어짐에 따라 환원 전류가 대폭 감소하고 있으며 A욕의 경우 20분 동안 화성처리 해준 시편의 전류값은 전혀 코팅처리 하지 않은 금속표면에서의 전류값에 거의 1/100 정도 밖에 되지 않아서 기공도가 대략 1% 정도인 거의 완전한 피복상태를 나타내고 있음을 알 수 있다.

한편 B목의 경우는 10초동안 침지시킨 시편의 환원전류 값이 전혀 코팅처리하지 않은 금속표면에서의 경우의 1/2 이하의 값을 나타내고 있어 인산염처리 초기에 이미 50%이상의 피복상태를 나타내다가 3분이 지나면 90%이상의 피복상태를 나타내는 것으로 해석되어, 앞서 전위-시간 곡선과 주사전자현미경 조직 관찰 결과와 일치하는 경향을 보이고 있다. 또 C목의 경우는 반응초기 기공도가 A목의 경우처럼 거의 코팅처리 하지 않은 금속표면에서의 값에 가까우나 2분 이상에서는 큰 변화 없이 약 90%의 피복상태(즉 환원전류비 1/10)를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 강판위에 인산염피막이 형성되는 과정은 전위-시간 곡선을 측정하여 추적할 수 있다. 이 전위-시간 곡선은 인산염처리 시간에 따라 전위하강 → 전위상승 → 전위하강의 경향을 나타낸다.

2) 전위하강 속도가 빠르고 최저전위 값이 낮을수록 미세한 결정이 인산염처리 초기부터 다량 생성되며 전위상승 속도가 빠를수록 피막의 성장속도도 빨라진다.

3) 최대전위는 석출되는 결정의 미세화가 이루어졌음을 나타내는 지시자료가 되며 최대전위에 도달된 뒤에는 결정의 조대화가 시작된다.

4) 인산염처리에서의 전위-시간 곡선은 임의의 코팅용액과 임의의 강판조합에서 코팅의 양과 미세화정도를 신속하게 상호 비교할 수 있는 측정수단이 될 수 있다.

5) 유기용매 탈지법은 약 알카리탈지법보다 탈지력이 우수하다. 그러나 인산염처리 시간이 최대전위에 도달할 수 있을 정도로 충분히 길어지면 실용적 관점에서 볼 때 약 알카리 탈지법도 경쟁력이 있다.

6) 인산염피막의 기공도는 기공에서의 산소환원 반응에 대한 분극곡선을 측정하면 구할 수 있다.

참 고 문 헌

1. G. D. Cheever, J. Paint Tech., Vol. **39**, No.5(4), 1 (1967).
2. N. Helliwell, D. R. Gabe and M. O. W. Richardson, Trans. IMF, **54**, 185(1976).
3. J. B. Lakeman, D. R. Gabe and M. O. W. Richardson, *ibid.*, **55**, 47(1977).
4. E. L. Gali and R. J. A. Potvin, Corrosion Science, **12**, 583(1972).
5. R. W. Zurilla and V. Hospadaruk, SAE Tech. Paper 780187(1978).
6. J. A. Kargol and D. L. Jordan, Corrosion, **38**, 201(1982).
7. J. A. Kargol, D. L. Jordan and A. R. Palermo, *ibid.*, **39**, 213(1983).
8. M. H. Gutcho, Metal Surface Treatment Chemical and Electrochemical Conversions, Noyes Date Corp., 1982.
9. L. L. Shreir, Corrosion, Vol. 2, pp 16:19 - 16:32, Newnes Butterworths, 1976.
10. R. Kojima, 防食技術, **30**, 580(1981).
11. H. Okita, T. Miyawaki and M. Miyaji, 防錆管理, **26**, 254(1982).
12. H. Kawai, *ibid.*, **28**, 53(1984).
13. G. D. Cheever, J. of Paint Tech., Vol. **41**, No. (531), 259(1969).
14. S. Maeda, 防食技術, **32**, 37(1983).
15. N. Satoh, *ibid.*, **32**, 379(1983).
16. K. Yashiro and Y. Matsushima, 金屬表面技術, **33**, 457(1982).