전해도금에 의한 Ni-C 복합층의 내식성 및 표면 전기저항

박제식 · 이성형* · 정구진** · 이철경†

금오공과대학교 신소재시스템공학부, *지오데코, **금오공과대학교 그린에너지시스템센터

Corrosion and Surface Resistance of Ni-C Composite by Electrodeposition

Jesik Park, Sung Hyung Lee*, Goojin Jeong** and Churl Kyoung Lee†

School of Advanced Materials and System Eng., Kumoh National Institute of Technology

*Jio Deco, **Green Energy System Center, Kumoh National Institute of Technology

(2011년 3월 16일 접수 : 2011년 4월 11일 최종수정 : 2011년 4월 19일 채택)

Abstract Simultaneous Ni and C codeposition by electrolysis was investigated with the aim of obtaining better corrosion resistivity and surface conductivity of a metallic bipolar plate for application in fuel cells and redox flow batteries. The carbon content in the Ni-C composite plate fell in a range of 9.2~26.2 at.% as the amount of carbon in the Ni Watt bath and the roughness of the composite were increased. The Ni-C composite with more than 21.6 at.% C content did not show uniformly dispersed carbon. It also displayed micro-sized defects such as cracks and crevices, which result in pitting or crevice corrosion. The corrosion resistance of the Ni-C composite in sulfuric acid is similar with that of pure Ni. Electrochemical test results such as passivation were not satisfactory; however, the Ni-C composite still displayed less than 10^{-4} A/cm² passivation current density. Passivation by an anodizing technique could yield better corrosion resistance in the Ni-C composite, approaching that of pure Ni plating. Surface resistivity of pure Ni after passivation was increased by about 8% compared to pure Ni. On the other hand, the surface resistivity of the Ni-C composite with 13 at.% C content was increased by only 1%. It can be confirmed that the metal plate electrodeposited Ni-C composite can be applied as a bipolar plate for fuel cells and redox flow batteries.

Key words Ni-C composite, electrodeposition, corrosion, surface resistance, bipolar plate.

1. 서 론

최근 새로운 청정에너지의 전환 및 저장 장치 개발에 대한 높은 관심이 일어나고 있는 가운데 수소 연료전지 또는 레독스 플로우 이차 전지(redox flow battery)는 차세대 전기 자동차 및 대용량 전력 저장/공급 시스템의 유망한 에너지 장치로서 인식되고 있다.^{1,2)} 레독스 플로우 전지는 전극(electrode), 전해질(electrolyte), 멤브레인(membrane) 및 분리판(bipolar plate) 등의 핵심 부품들로 이루어져 있으며, 분리판은 해당 에너지 장치 내의 전도 및 통전, 배출, 분리 등 핵심적인 역할을 하는 부품이다.³⁾ 현재까지는 카본계 재료의 분리판이 일반적으로 사용되고 있으나 카본계 분리판의 낮은 가공성, 장치 내 높은 체적 점유율 그리고 낮은 가격 경쟁력 등의 문제점으로 인하여 이를 대체할 수 있는 새로운 재료의 분리판 연구가 활발히 진행되고 있다.

대안으로 제시되고 있는 금속, 합금 혹은 복합물은 카본을 사용할 경우 수반되는 상기의 문제점들을 해결할 수 있는 이점을 가지고 있다.^{3,4)} 하지만 금속계 분리판은 강산 또는 강염기 전해액 환경에서 부식에 의한 분리판 표면의 비전도성 산화물 형성을 야기할 수 있으며, 이로 인하여 시스템 내의 전자의 흐름 및 전극에서의 전기화학 반응에 문제를 일으킬 수 있는 단점이 존재한다.^{5,6)} 따라서 금속계 분리판의 내식성과 표면 전기 전도성을 동시에 확보하는 것은 수소연료전지 및 레독스 플로우 전지의 금속계 분리판 개발에 주요한 기술적 사항으로 인식되고 있다.

금속 또는 합금의 내식성을 향상시키는 방법으로 양극 산화처리, 화성피막처리, 그리고 귀(noble)전위 금속의 표면 코팅 등의 표면 처리 방법이 있으며, 전기화학적 환원반응을 이용한 내식성 금속의 전해도금 표면처리는 산업적으로 광범위하게 적용되고 있다.⁷⁾ 일반적으로 내식성이 뛰어난 금속은 화학적으로 안정하고 구조적으로 치밀한 부동태 산화물을 형성함으로써 부식 환경으로부터 모재를 보호한다.⁸⁾ 하지만 표면에 존재하는 이러한 부동태 피막은 계면에서의 접촉 저항을 증가시키며, 전기화

†Corresponding author
E-Mail : cklee@kumoh.ac.kr (C. K. Lee)

학적 반응의 임피던스 증가로 이어져 전지 성능을 열화시키는 원인으로 작용한다.

이러한 문제를 해결하기 위하여, 내식성 금속과 카본 간의 복합 전해도금⁹⁻¹¹⁾을 이용하여 표면에 전착시키는 방법이 대안이 될 수 있다. 금속-카본 복합 전해도금은 도금액 내부에 카본을 균일하게 분산시킨 후, 카본의 물리화학적 흡착 특성을 이용하여, 내식성 금속의 전해도금 과정에서 금속-카본 복합층을 구현하는 방식이다. 복합도금은 내식성 향상과 더불어 도금층의 강도 및 내마모성과 같은 기계적 특성 강화, 내열성 향상 그리고 다른 재료와의 접착성 향상 등 다양한 목적으로도 적용되고 있다. 복합체 전해도금은 공정이 비교적 간단하고 금속소재의 표면특성을 다양하게 부여할 수 있으며, 또한 표면과 도금층 내부로의 전자전도 네트워크를 원활히 형성함으로써, 부동태 피막으로 인한 접촉 저항 증가를 억제하는 효과를 기대할 수 있을 것으로 여겨진다.

본 연구에서는 내식성이 우수한 것으로 알려진 니켈을 기지금속으로 하고 전도성 카본블랙을 함께 도금하는 방법으로 Ni-C 복합층 박막을 제조하였고 도금층 내 카본 함량이 복합층의 내식성과 표면 전기저항에 미치는 영향을 조사함으로써 연료전지 혹은 레독스 플로우 이차전지용 금속계 분리판으로서 적용가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

Ni-C 복합도금을 위하여 일반적인 니켈 와트 도금액($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3)을 기본으로 하였으며 도금액의 조성 및 조건은 Table 1에 나타내었다. 전도성 강화 첨가물로 카본블랙(carbon black)의 한 종류인 전도성이 높은 Ketjen Black (EC-300J, Mitsubishi Chemical, $800 \text{ m}^2/\text{L}$ 비표면적)을 사용하였으며, 도금층의 카본함량은 도금액에 혼합한 카본의 양으로 조절하는 방법을 이용하였다. 카본분말의 분산성제어를 위한 기본정보인 제타전위(Zeta Potential)를 측정하였다. 제타전위는 ELS

(Electrophoretic Light Scattering) 법에 의한 제타전위(Zeta potential, Malvern Instruments Ltd, Zetasizer Nano ZS)를 사용하여 측정하였다. 카본분말의 농도에 대한 영향을 알아보기 위하여 도금액에 혼합한 분말의 첨가량을 0~5 g/L로 변화시키면서 도금을 하였다. 각 도금조건에서 얻은 시편을 분석하여 도금층의 미세구조, 내식성, 전도성을 평가하였다.

도금전류밀도는 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 일정하게 유지하였고 환원전극으로 구리판을, 상대전극으로 니켈(99.8%) 판을 사용하였다. 도금면적은 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 로 고정하고 전극간 거리는 5 cm를 유지하여 도금하였다. 도금액 중에 입자가 침전되지 않도록 교반시켜 주었고, pH 4.4, $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 조건에서 도금하였다. 도금 중 온도를 일정하게 유지시켜주기 위해 항온조를 사용하였고, 혼합한 카본 분말을 고르게 분산시키기 위해 초음파를 이용하여 1시간 교반한 후 즉시 도금하였다.

복합도금의 표면 및 단면 형상은 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6500F)을 이용하여 관찰하였고, 도금층의 카본 함량은 FE-SEM에 부착된 X선 분광분석기(EDS, Energy Dispersive Spectrometer)를 통하여 분석하였다. 전착된 복합층의 결정상은 X선 회절분석기(XRD, X-ray Diffractometer, Rigaku D/MAX-2500)를 이용하였고, 표면분석기(Dektak' 6M/Veeco)로 Ni-C 복합도금층의 표면 거칠기를 측정하였다.

카본 함량 변화에 따른 복합도금층의 내식성 평가로 화학적 부식시험을 수행하였으며, 실험은 30°C , 50% 황산에서 24 시간 부식시킨 후 무게변화를 측정하였다. 전기화학적 부식시험은 전기화학분석장비(Potentiostat/Galvanostat, EC&G, Model 273)를 이용하여 동전위 산화분극평가 방법을 이용하였다. 전해도금된 Ni-C 복합체를 작동전극으로 하고 상대전극으로 고밀도 탄소봉, 기준전극으로는 포화 칼로멜 전극(SCE, 0.244 V)을 사용하였다. $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 5% 황산 전해질에서 $-0.5 \text{ V} \sim 1.3 \text{ V}$ (vs. SCE)의 범위에서 3 mV/s 의 주사속도(scan rate)로 양극분극거동을 확인하였다. 또한 4-point probe (UK/HL5500PC)로 표면저항을 측정하여 복합도금층 내 카본 함량과 형상이 표면저항에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni-C 복합층의 전해도금

전해도금 시 형성되는 금속-카본 복합체의 물성은 도금액 내 카본 입자의 분산성에 의해 크게 좌우되며, 이러한 분산성은 도금액 내 카본입자의 제타전위(zeta potential)에 의하여 영향을 받는다.^{12,13)} 카본입자의 제타전위는 용

Table 1. Composition and condition of bath for Ni-C electrodeposition.

Nickel sulfate (NiSO_4) : 3.2 M
Nickel chloride (NiCl_2) : 0.02 M
Boric acid (H_3BO_3) : 0.65 M
Carbon powder : 0~5 g/L
pH : 4.4
Temperature : 50°C
Current density : DC $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$
Anode : Ni plate
Cathode : Cu plate

액의 pH와 밀접한 관계를 나타내는데, 특정 pH에서 순 표면전하(net surface charge)가 영(zero)이 되는 지점, 즉 등전위점(isoelectric point)이 존재하게 한다. 등전위점에서는 카본 입자간의 전기적 반발력은 크지 않아 입자들이 서로 응집하려는 경향이 강하게 나타난다.⁵⁾ 따라서 도금액에 첨가한 카본 입자의 균일한 분산을 위해서는 제타전위의 절대값을 가능한 증가시키는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 도금 전해액 조성에서 pH 변화에 따른 카본 입자의 제타전위를 측정된 결과이다. pH가 약 6.5일 때, 등전위점이 나타났으며, pH 6.5 이하에서는 양의 표면전하를, 그 이상에서는 음의 표면전하를 나타내었다. 일반적인 니켈 전해 도금액의 pH 범위는 4.0~4.5가 바람직한 것으로 알려져 있으며,⁶⁾ 본 연구에 사용된 도금액 내 카본 입자의 제타전위는 약 +35 mV의 표면전하를 나타내었다. 이는 일반적으로 인식되고 있는 응

Fig. 1. Effect of pH on zeta potential of carbon black.

Fig. 2. XRD patterns of the Ni-C composite by electrodeposition; (a) Ni plating, (b) Ni - 9.2 at.% C, (c) Ni - 13.0 at.% C and (d) Ni - 26.2 at.% C.

집과 분산의 경계인 ± 30 mV의 제타전위 값을 초과하는 것으로^{5,6)} Ni-C 복합층 도금 전해액의 pH가 4.4일 때 가장 분산성이 좋을 것으로 판단하였다.

전해도금으로 얻어진 도금층의 조성 및 상(phase)을 분석한 XRD 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Ketjen Black 입자는 비정질 결정성의 특징으로 인하여 XRD 분석 결과 상으로는 확인되지 않았으며, 결정성의 순수한 니켈 금속이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 전해액 내 카본 함량이 증가함에 따라 니켈 (200)면 피크 강도가 상대적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 금속-카본 또는 금속-세라믹 복합체의 전해도금 제조 시 나타날 수 있는 금속의 우선배향(preferred orientation) 전착현상^{14,15)}에 기인하는 것으로 판단된다. 복합체 전착 시 금속의 우선배향은 전극/전해질 계면 미소 영역의 pH 환경, 계면에 흡착되어 있는 카본 또는 세라믹 입자의 표면 특성(표면 전하 또는 친/소수성)에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 본 연구에서의 도금액의 낮은 pH와 양의 표면전하를 갖는 입자 조건에서 관찰된 니켈 (002)면 우선 배향 성장은 다른 니켈 복합체 전해도금 연구 결과^{19,20)}와 일치하는 거동을 보였다.

도금층 표면을 보여주는 Fig. 3에서 보면 카본이 니켈과 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다. 도금액 내 카본 첨가량이 0.5 g/L, 1.0 g/L, 5 g/L로 증가함에 따라 복합도금을 하였으며, 도금층을 EDS로 분석한 결과 도금층 내 카본 함량도 각각 9.2 at.%, 13.0 at.%와 26.2 at.%로 증가하였다.

한편 Ni-C 복합층의 형상은 복합층 내 카본 함량에 따라 미세하게 서로 다른 형상을 나타내었다. 니켈 도금층에 카본 입자가 혼입될수록 상대적으로 보다 조밀하고 미세한 굴곡을 보이는 표면형상이 나타났다. 하지만 도금층 내 카본 함량이 26.2 at.% (Fig. 3(d))로 증가된 경우, 도금층 내에 불균일하게 분포하고 있는 카본 입자들의 응집체들이 관찰되었으며, 결정립 간 다수의 크랙 또는 틈 등의 구조적 결함이 관찰되었다. 이는 기존의 연구결과^{11,21)}와 유사한 거동을 나타내는 것으로 도금액 내 카본 함량이 어느 수준 이상 증가할 경우, 카본 입자들 간의 응집현상이 발생하기 시작하여 미세한 카본 입자들의 도금층 내 혼입이 저하되고 전해액 내에 잔류하는 응집된 카본 입자들이 전극반응 계면을 차폐(shielding)시켜 결과적으로 도금층의 불균일한 형상을 초래한 것으로 여겨진다.

도금층 내 카본 함량에 따른 표면 미세 거칠기와 구조적 결함(크랙, 틈)은 Fig. 3(d)에서 관찰할 수 있었으며, Fig. 4의 조도 분석 결과를 통해서도 간접적으로 확인할 수 있었다. Fig. 4에서 보면 카본 함량이 증가할수록 표면 거칠기는 상대적으로 증가하는 경향이 보이고 있다. SiC, Al₂O₃ 등을 이용한 금속-부도체 간 복합체 전해도금^{17,22)}

Fig. 3. SEM images of the Ni-C composite by electrodeposition (a) pure Ni, (b) Ni-9.2 at.% C, (c) Ni-13.0 at.% C and (d) Ni-26.2 at.% C.

과 비교하여 전도성을 갖는 카본 입자 위에 금속 이온이 전착될 수 있는 금속-카본 복합체의 경우에는 다수의 핵성장 장소(nucleation site)를 제공하는 높은 비표면적의 카본 입자에 의하여, 전착금속의 결정 성장(crystal growth) 보다는 핵성장(nucleation)이 우선 된다.^{11,19,23)} 즉, 형성되는 복합 도금층 형상은 카본 입자 형상과 밀접한 관계를 보이게 되며, 무정형이면서 높은 비표면적과 기공성을 갖는 Ketjen Black 입자는 상대적으로 미세한 거칠기와 조밀한 형상의 도금층을 형성시키는 원인 중의 하나로 추정된다. 하지만 카본 함량이 비교적 높은 Ni-26.2 at.% C 도금층의 SEM 및 표면 거칠기 결과는 카본 입자 응집으로 인한 불균일한 도금에 의한 것으로 추정된다. 불균일 도금은 크랙 및 틈과 같은 불규칙한 표면 현상으로 나타나며, 카본 함량이 적은 도금층 형상과는 구별되어 진다. 불균일 도금은 내식성과 표면 저항에 악영향을 미치

며, 이후 도금층의 내식성 및 표면저항 실험결과에서도 그 차이를 확인할 수 있었다.

3.2 Ni-C 복합층의 내식성

Ni-C 복합층의 전기화학적 내식성 평가를 위하여 5% 황산수용액 전해질에서 동전위 산화 분극 실험한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 앞서 언급한 바와 같이 니켈금속은 부동태 피막을 형성함으로써 비교적 높은 내식성을 나타내는데, Ni-C 복합 도금층 또한 순수 니켈 금속에서 나타나는 전형적인 부동태 현상과 유사하게 거동하였다. 즉, Ni-C 복합 도금층과 니켈 단독 도금층 모두 부식전위가 -0.2 V (vs. SCE) 부근에서 나타났으며, 약 0.15 V에서부터 1.2 V 까지 산화전류가 급격히 감소되고 유지되는 안정한 부동태 구간을 보이다가, 1.2 V 이상에서 과부동태 영역(trans-passive region)이 시작되는 거동을 나타내었다. 부

Fig. 4. Surface roughness of the Ni-C composite by electrodeposition; (a) Ni, (b) Ni - 9.2 at.% C, (c) Ni - 13.0 at.% C and (d) Ni - 26.2 at.% C.

Fig. 5. Anodic polarization curves of the Ni-C composite in 5% H_2SO_4 solution; (a) Ni plating, (b) Ni - 9.2 at.% C, (c) Ni - 13.0 at.% C and (d) Ni - 26.2 at.% C.

동태 전류의 경우, 카본 함량이 9.2 at.%, 13.0 at.%인 Ni-C 복합층은 순수 니켈 금속에 비하여 약 50%의 증가된 전류를 나타내었으나, 여전히 동일한 $\sim 10^{-4} A/cm^2$ 수준을 유지하였다. 이는 앞서 관찰된 도금층의 표면 거칠기 결

Fig. 6. SEM images of the Ni-C composite after corrosion (a) Ni-13.0 at.% C and (b) Ni-26.2 at.% C.

과(Fig. 4)로부터 추정할 수 있는, 실제 전극/전해질 간 계면 반응 면적의 증가에 기인하는 것으로 추정된다. 하지만 카본 함량 26.2 at.%의 Ni-C 복합층은 약 200% 이상 증가된 부동태 전류를 나타내었는데, 이는 복합층 내 카본의 불균일 분포로 인한 구조적 미세 결함으로 예상되는 전극/전해질 계면 반응 면적의 실질적인 증가 및 공식(pitting corrosion)과 틈부식(crevice corrosion)과 같은 도금층 결함으로 가속화되는 국부적 부식 현상²⁴⁾ 등에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 $-0.25 V$ (vs. SCE)에서의 전류밀도 증가는 다른 연구²⁵⁾에서 언급한 바와 같이 카본 표면에서 Quinone-Hydroquinone redox 반응에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 카본 함량이 13.0 at.%와 26.2 at.%인 Ni-C 복합층을 1.5 V (vs. SCE)까지 동전위 산화분극실험을 진행한 후 관찰한 SEM 이미지 결과로서, 불균일한 카본 분포를 보이는 Ni-26.2 at.% C 복합층(Fig. 6(b))에서 공식(pitting corrosion)과 같은 국부적 부식현상이 관찰되었으

Fig. 7. Effect of carbon content on surface resistance of the Ni-C composite.

며, 전반적으로 높은 부동태 전류를 보이는 원인으로 판단된다.

3.3 Ni-C 복합층의 표면 저항

Ni-C 복합 도금층의 전기화학적 내식성과 함께 부식 전/후 도금층 표면의 전기저항 변화를 4-point probe 저항 측정기를 이용하여 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 순수 니켈 금속의 경우, 부식 전/후에 약 8%의 표면 저항 증가율이 나타난 반면에 Ni-C 복합도금의 부식 전/후의 표면저항 증가율은 5% 미만으로 순수 Ni에 비하여 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 모든 Ni-C 복합도금층은 기지금속인 니켈의 부동태 피막 형성에 의하여 표면저항이 증가하였으나 카본 입자가 분산 혼입된 Ni-C 복합층의 경우, 표면 저항 증가율은 상대적으로 감소하였고, 카본 함량이 13 at.%인 도금층에서 약 1%로 가장 낮은 저항 증가율을 나타내었다. 하지만 카본 함량이 그 이상 증가하여 26.2 at.%가 되는 도금층에서는 표면 저항 증가율이 다시 증가하는 거동을 나타내었는데, 이는 균일하지 못한 카본 입자의 분포에 기인하는 것으로 여겨진다. 즉, 카본 입자가 도금층 내 고르게 분산되지 않고 조대하게 뭉쳐진 덩어리 형태로 존재하는 경우, 카본 함량 대비 비효율적인 전도 패스의 형성으로 표면 저항 변화율은 다시 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

전해도금에 의하여 Ni-C 복합층을 제조하고 복합층의 형상, 내식성 및 표면 전기저항 특성에 대하여 살펴보았다.

1) 도금액에 카본 입자를 첨가하고 제타전위를 측정한 결과, 니켈 와트 도금액에서 카본 입자를 균일하게 분산시키기 위한 최적의 pH는 4.4이었다. 동일 조건에서

도금한 표면을 분석한 결과 니켈 금속과 카본이 균일하게 혼합된 복합체임을 확인하였다.

2) Ni-C 복합층 내 카본함량은 전해액 내 분산시킨 카본입자 첨가량에 따라 증가하였으며, 형상은 순수 니켈 도금층에 비해 비교적 조밀하고, 표면 거칠기가 증가하였다. 하지만 도금액 내 카본 첨가량이 5 g/L 이상으로 증가할 경우, Ni-C 복합층 내 카본 입자 분포가 불균일해졌으며, 미세한 결함도 존재하였다.

3) 도금층의 전기화학적 양극 동전위 결과, Ni-C 복합층의 산화거동은 부동태를 나타내는 전형적인 니켈 금속의 거동과 유사하게 나타났다. 부동태 전류는 순수 니켈 금속에 비하여 다소 증가된 (약 50% 증가) 값을 나타내었으나 여전히 동일한 $\sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 수준을 유지하였다.

4) 부식 전/후의 Ni-C 복합층 표면 저항 증가율은 순수 니켈금속의 표면 저항 증가율 보다 낮았으며, 도금층 내 카본 함량이 13 at.%일 때, 약 1%로 가장 낮은 표면 저항 증가율을 보였다. 따라서 니켈 도금층 내에 카본 입자를 균일하게 분산시키는 복합도금으로 도금층의 내식성을 유지하면서 표면 저항의 증가를 억제할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 과학기술연구 지원센터의 지원을 받아 수행된 연구이다 (CSTR-001-100701-04).

참 고 문 헌

1. M. Winter and R. J. Brodd, Chem. Rev., **104**, 4245 (2004).
2. C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D. A. Szanto and F. C. Walsh, J. Power Sourc., **160**, 716 (2006).
3. C. R. Lee and C. N. Yang, Mechanic and Materials, KIMS On the Web (in Korean), Retrieved May 9, 2009 from <http://www.kims.re.kr/mip/data/bookPDF/80/2102-02.pdf>.
4. H. Tawfik, Y. Hung and D. Mahajan, J. Power Sourc., **163**, 755 (2007).
5. Kh. M. S. Youssef, C. C. Koch and P. S. Fedkiw, Corrosion Sci., **46**, 51 (2004).
6. M. -D. Ger, Mater. Chem. Phys., **87**, 67 (2004).
7. S. K. Song, I. D. Hwang, N. J. Kim and D. Y. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **35**, 1211 (1997).
8. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, p.115, Prentice Hall, New Jersey, USA (1992).
9. P. Martis, V. S. Dilimon, J. Delhalle and Z. Mekhalif, Electrochim. Acta, **55**, 5407 (2010).
10. Z. Yang, H. Xu, Y. -L. Shi, M. -K. Li, Y. Huang and H. -L. Li, Mater. Res. Bull., **40**, 1001 (2005).

11. B. -G. An, L. -X. Li and H. -X. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **110**, 481 (2008).
12. L. Chen, L. Wang, Z. Zeng and J. Zhang, *Mater. Sci. Eng.*, **434**, 319 (2006).
13. Y. S. Huang, X. T. Zeng, I. Annergren and F. M. Liu, *Surf. Coating. Tech.*, **167**, 207 (2003).
14. E. Chassaing, M. Joussellin and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, **157**, 75 (1983).
15. R. C. Weast, M. J. Astle and W. H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, p.E-104, CRC Press, Boca Raton, USA (1987).
16. S. A. Lajevardi and T. Shahrabi, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6775 (2010).
17. R. P. Socha, P. Nowak, K. Laajalehto and J. Vayrynen, *Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect.*, **235**, 45 (2004).
18. G. Vidrich, J. -F. Castagnet and H. Ferkel, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C294 (2005).
19. S. Spanou, E. A. Pavlatou and N. Spyrellis, *Electrochim. Acta*, **54**, 2547 (2009).
20. C. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao and J. Xiong, *Surf. Coating. Tech.*, **202**, 3385 (2008).
21. X. H. Chen, C. S. Chen, H. N. Xiao, H. B. Liu, L. P. Zhou, S. L. Li and G. Zhang, *Tribol. Int.*, **39**, 22 (2006).
22. Sh. Alirezaei, S. M. Monirvaghefi, M. Salehi and A. Saatchi, *Surf. Coating. Tech.*, **184**, 170 (2004).
23. K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada and H. Honda, *Carbon*, **34**, 279 (1996).
24. S. M. Sharland, *Corrosion Sci.*, **27**, 289 (1987).
25. M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham and B. MacDougall, *Electrochim. Acta*, **51**, 395 (2005).