



## 순티타늄의 교류 불꽃 양극산화층 미세조직에 미치는 양극산화공정변수 및 대기산화온도의 영향

양학희, 박종성\*

인하공업전문대학 금속재료과

### The Effects of Anodizing Process Parameters and Oxidation Temperature under Atmospheric Environment on Morphology of the Pure Titanium by Alternating Current Arc-anodizing

Hack Hui Yang, Chong-Sung Park\*

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Inha Technical College

(Received February 11, 2008 ; accepted February 18, 2008)

#### Abstract

Anodizing to form oxide layers on the pure titanium was performed in the electrolyte containing 1.5M  $H_2SO_4$ , 0.2M  $H_3PO_4$ , and 2.5 wt.%  $CuSO_4$  using the ac-biased arc anodizing technique. Titanium oxide layers anodized with different applied voltages, voltage-elevating rates, and anodizing times were investigated. In addition, thermal oxidation test under an atmospheric environment for the arc-anodized specimens was carried out. The thickness of oxide layers were not affected by the voltage-elevating rates, but increased slightly with the increase of anodizing times. The thickness of oxide layers were increased with the increase of voltages, and increased remarkably in the condition of 200 V. The size and number of the pore observed in the center of the porous cell were decreased with increase of applied voltage. From the result of thermal oxidation test, it revealed that oxide layer formed by arc anodizing more effective to prevent oxidation of pure titanium.

*Keywords* : Titanium, Arc anodizing, Alternating current, Thermal oxidation

## 1. 서 론

티타늄 합금은 비강도가 높고 내식성이 우수하기 때문에 비강도와 화학적 안정성이 동시에 요구되는 항공·우주산업용 부품, 군수용, 심해탐사용, 원자력발전용, 해수 발전용 부품에 주로 적용되어 왔으며, 최근에는 생체 의료분야 뿐만 아니라 생활주방 및 스포츠 분야에서도 그 사용량이 급격히 증대되고 있다.

그러나 티타늄은 높은 마찰계수를 나타내며<sup>1)</sup>, 내마모성도 스테인리스강(stainless steel)에 비하여 현저히 떨어질 뿐만 아니라 고온에서의 산화문제 때문에 그 용도개발에 있어 많은 제약을 받아 왔다.

결국 그와 같은 특성들을 개선시키기 위해서는 최적의 표면개질 방법이 적용되어야 할 것이다.

다양한 표면개질 방법 중에서 양극산화(anodizing)는 티타늄 표면상에 수 nm~수백 nm 두께를 갖는 비정질 아나타제(anatase type) 구조의 티타늄산화물을 형성시킬 수 있는 방법이며<sup>2)</sup>, 심미적인 색상을 부여하는데 적합하지만 내스크래치성(scratch resistance) 뿐만 아니라 충분한 내마모성을 제공하기에는 부족한 단점이 있다.

최근, 불꽃양극산화(spark anodizing)는 내식성 뿐만 아니라 저마찰계수, 생체적합성과 같은 티타늄의 표면성질을 향상시키는데 큰 주목을 받고 있는 경질코팅(hard coating)방법이며, 종종 그 특성에 따라 플라즈마전해산화(plasma electrolytic oxidation)<sup>3)</sup>, 불꽃방전에 의한 양극산화(anodic oxidation by spark

\*Corresponding author. E-mail : nearnet@hanmail.net

discharge)<sup>4,6)</sup>, 양극불꽃증착(anodic spark deposition)<sup>7)</sup>, 마이크로펄스 플라즈마산화(micro-pulse plasma oxidation)<sup>8,9)</sup>와 같은 다양한 용어들로 연구 고찰되고 있다. 불꽃방전시험은 200 V~1000 V의 고전압 하에서 수행되고 있으며, 이때 형성되는 산화층은 수 십  $\mu\text{m}$  이상의 두꺼운 결정질 특성을 갖고 있고 내식성과 내마모성이 있는 것으로 알려져 있다<sup>1,8)</sup>. 이 산화과정은 고전압에 의한 기 형성된 산화층의 계속적인 절연파괴와 절연파괴된 부분에서의 순간적인 용융급냉에 의해서 진행되며 이는 1초 미만의 반복주기를 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 한편 Song 등은 순티타늄(CP-Ti, Grade 2)의 경우 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  전해질 내에서 불꽃방전이 110 V에서부터 발생되기 시작한다고 보고한 바 있다<sup>11)</sup>. 지금까지의 이러한 연구보고들에 의한 불꽃양극산화는 전형적으로 교류전원의 통하여 고전압을 인가하는 방식을 취하고 있으며, 이를 위해서는 고가의 정밀한 설비 및 특별히 고안된 전극(electrodes)이 요구된다 하겠다. 이에 비하여 교류전원의 인가방식은 비교적 초기 설비비를 감소시키고 전극 양쪽에서 동시에 양극산화를 가능하게 함으로서 생산성을 향상시킬 수 있는 많은 장점을 지니고 있음에도 불구하고 이에 대한 기초 연구자료가 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 티타늄 경질산화층을 불꽃방전형식으로 생성시키고자 할 때 교류전원 인가방식의 가능성을 타진하기 위한 기초자료를 확보할 목적으로 교류전원을 불꽃전압 이상으로 인가하여 전압상승속도, 인가전압, 유지시간에 따른 그 산화층의 두께 변화 및 미세조직을 비교 고찰하여 보고자 하였다. 또한 양극산화처리한 티타늄이 고온에 노출되는 환경 하에서 안정적으로 사용될 수 있는가에 대한 기초연구의 일환으로서 산화특성도 고찰하여 보았다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 1 mm 두께의 순티타늄(Grade 2, Japan) 판재를 사용하였으며, 800 mm×15 mm로 절단하여 양극산화 시험편 준비하였다. 절단 후 Oil 등의 표면 오염물을 제거하기 위하여 탈지제(DAC-2030N, 전영화학)를 사용하여 탈지를 수행하였다. 이후 흐르는 물에 수세를 한 다음 5% 불산(HF) 수용액에서 2분간 산세 및 수세를 실시하여 전처리를 완료하였다. 전해액은 1.5M 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) + 0.2M 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) + 2.5 wt.% 황산구리( $\text{CuSO}_4$ ) 혼합액을 사용하였으며, 가열/냉각 순환조를 사용하여 전해액의 온도를 70°C로 일정하게 유지시켰다. 사용한 교류

정류기는 400 V-100 A이었으며, 1회 양극산화시 양쪽 전극에서 각각 10개씩 총 20개의 시험편이 얻어질 수 있도록 랙크(rack)를 제작하였다. 양극산화시 전압변수가 산화층의 두께변화에 결정적인 영향을 줄 수 있을 것으로 판단하여 불꽃방전이 시작되는 100 V에서부터 150 V, 200 V까지 변화시켜 실험하였다. 또한 전압상승속도의 영향과 전압을 상승시킨 후 지속적인 산화반응 여부를 고찰하기 위하여 전압상승속도를 변수로 0.2, 1, 2, 3 v/sec로 변화시켰으며, 유지시간에 대한 변수는 10초, 30초, 60초, 300초로 하여 시험편을 제작하였다. 또한 전압상승속도의 영향도 고찰하여 보았다.

한편, 산세처리한 상태의 시험편과 양극산화처리한 시험편들의 산화시험은 대기상태의 전기로에서 650, 750, 800, 900°C의 온도에서 60분 동안 유지한 후 자연공랭을 실시하였다.

각각의 시험편에 대한 산화층의 두께는 코팅두께 측정기(Elcometer 355, England)를 사용하여 조건당 10회 측정하여 평균을 취하였다. 한편 산화층의 미세조직 분석은 SEM(Model JSM 5600, JEOL)과 영상분석기(Image Analyzer, Image-Pro 3.0)를 사용하였으며, 산화층의 화합물 분석은 XRD(Model PW3123, Philips, Holland)를 활용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 교류 양극산화시 전압 상승속도가 양극산화층의 두께변화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 인가전압 150 V, 유지시간 30초로 일정하게 유지한 상태에서 전압 상승속도(0.2, 1, 2, 3 V/sec)를 변화시켜 보았다. 그 결과 교류 양극산화시 형성되는 산화층의 두께는 모든 시험편에서 약 6  $\mu\text{m}$  전후로 측정되었으며, 이로부터 교류 양극산화층의 두께는 전압 상승속도에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 한편, 교류 양극산화시 양극산화층 두께에 미치는 양극산화시간의 영향을 고찰하여 본 결과 그림 1과 같은 결과를 나타내었다. 그림 1은 인가전압 150 V에서 10, 30, 60, 300초 동안 유지한 후 형성된 양극산화층의 두께를 측정한 결과이다. 양극산화 시간을 10초로 유지하였을 경우 형성된 산화층의 두께는 평균 4.6  $\mu\text{m}$ 로 나타났으며, 30초에서 60초까지는 약 6  $\mu\text{m}$  정도, 300초 유지할 경우에는 평균 7.8  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이로부터 교류 양극산화시 형성되는 산화층의 두께는 인가시간에 따라 소폭 증가함을 알 수 있으나 일정한 인가전압 하에서는 그 두께의 현격한 변화는 찾아볼 수 없었다. 인가시간에 따라 양극산화층의 성장속도가 일

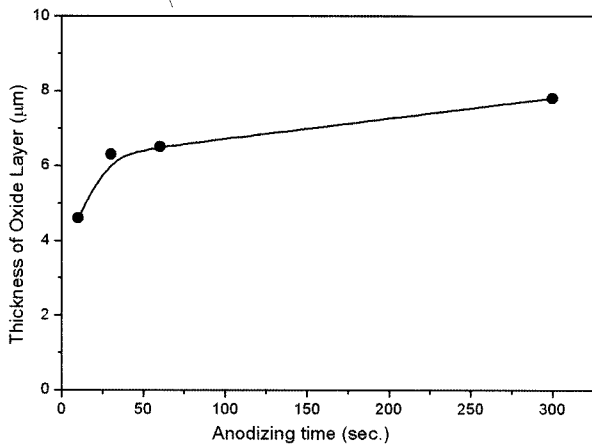


Fig. 1. Effect of the anodizing time on the thickness of titanium oxide layer.

정하게 유지되기 위해서는 티타늄 표면상에 형성된 TiO<sub>2</sub> 절연층의 국부적인 dielectric breakdown 현상<sup>12)</sup>이 계속적으로 진행되어야 하는데 TiO<sub>2</sub> 층이 두꺼워짐에 따라 저항값의 증가로 인하여 양극산화층의 성장이 둔화되어 나타난 것으로 사료된다. 또한 그림 1의 결과로부터 150 V의 교류 인가전압 조건에서 효율적으로 얻을 수 있는 양극산화층의 두께는 약 6 μm 정도이며, 그 적절한 인가시간은 약 30 초 정도임을 알 수 있다. 물론 150 V의 인가전압 조건에서 얻을 수 있는 양극산화층의 두께는 300 초 또는 그 이상까지 유지함으로써 증가될 수 있겠으나 이는 에너지적으로 매우 비효율적인 방법이라 사료된다.

그림 2(a)는 전압상승속도 2 v/sec, 유지시간 30 초로 고정한 상태에서 인가전압을 100, 150, 200 V로 변화시켰을 때 산화층의 두께를 측정된 결과이다. 인가전압 100, 150, 200 V에서 형성된 양극산화층의 두께는 각각 평균 3.7 μm, 6.3 μm, 11.9 μm로 나타났다으며, 인가전압의 상승에 따라 양극산화층의 두

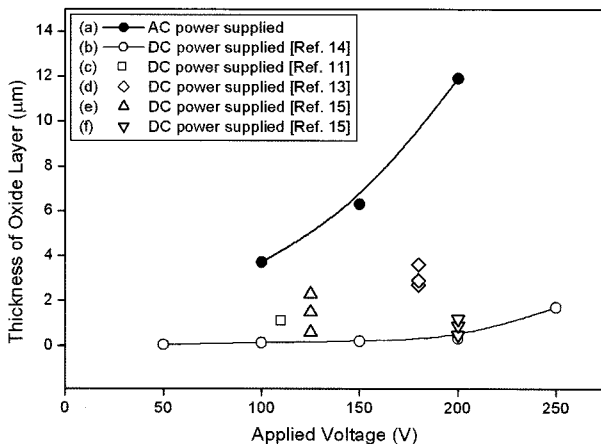


Fig. 2. Effect of the applied voltage on the thickness of titanium oxide layer.

께는 급격히 증가됨을 알 수 있었다. 그림 1~그림 2의 결과로부터 교류 양극산화시 산화층 형성두께의 변화에 영향을 미치는 주요한 공정변수는 인가전압임을 알 수 있었다.

한편 순티타늄의 양극산화층 두께가 교류(AC)인가방식과 직류(DC)인가방식에서 어떤 차이가 있을 수 있는지 상호 비교해 보기 위하여 기존 연구결과들을 그림 2(b)~(f)에 도시해 보았다. 그림 2(b)는 Kuromoto *et al.*<sup>14)</sup>의 연구결과이며, 순티타늄을 1.4M의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질 내에서 50, 100, 150, 200, 250 V로 직류전압을 변화시켜 각각 0.061, 0.137, 0.210, 0.331, 1.714 μm의 양극산화층 두께를 얻은 것으로 보고하였다. 그림 2(c)는 Song 등<sup>11)</sup>이 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 전해질 내에서 양극산화시간 120초 및 직류인가전압 110 V 조건 하에서 순티타늄을 양극산화시켜 1.1 μm 두께의 산화층을 얻은 결과이다. 그리고 그림 2(d)에 나타난 것처럼 Yoo 등<sup>13)</sup>은 황산과 인산 및 과산화수소의 혼합용액에서 순티타늄(CP-Ti)을 180 V의 직류전압으로 양극산화시 산화층의 두께가 3.6 μm 정도로 나타난다고 보고한 바 있다. 또한 그림 2(e),(f)는 Park *et al.*<sup>15)</sup>의 연구결과로서 이들은 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 전해질, 양극산화시간 120초 및 인가 직류전압 200 V의 조건에서 0.5~1.2 μm의 양극산화층을 형성시킨 바 있다. 이상과 같이 기존의 연구결과들 즉, 직류전원을 인가하여 얻어진 양극산화층의 두께를 본 실험결과와 비교해 봄으로서, 동일한 인가전압에서 교류양극산화는 직류양극산화보다 더 두꺼운 산화층이 형성된다는 사실을 알 수 있었다. 또한 더 낮은 교류전압을 인가할 경우에도 직류인가방식에 비하여 훨씬 더 두꺼운 양극산화층을 형성시킬 수 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 동일한 인가전압에서 직류 양극산화법에 비하여 교류 양극산화법의 경우가 더 두꺼운 양극산화층을 형성시킨다는 사실로부터 양극산화공정 동안 형성되는 산화층의 두께는 인가전압 이외에도 주파수 (frequency) 인자(factor) 등에 의하여 지대한 영향을 받음을 알 수 있다. 한편 양극산화층의 두께가 교류 인가방식과 직류 인가방식에서 크게 달리 나타나는 이유를 규명하기 위해서는 향후 양극산화층의 형성속도에 미치는 주파수의 영향에 대한 고찰이 더욱 필요하다 하겠다.

그림 3은 전압 상승속도 2 v/sec. 및 유지시간 30 초로 고정한 상태에서 인가전압을 변화시켜 양극산화한 시험편을 관찰한 미세조직이다. 모든 시험편의 양극산화된 표면에서 다수의 기공(micropore)들이 관찰되었으며, 이러한 미세조직적인 특징은 직류 양극산화한 순티타늄의 표면 미세구조<sup>11-15)</sup>와 거

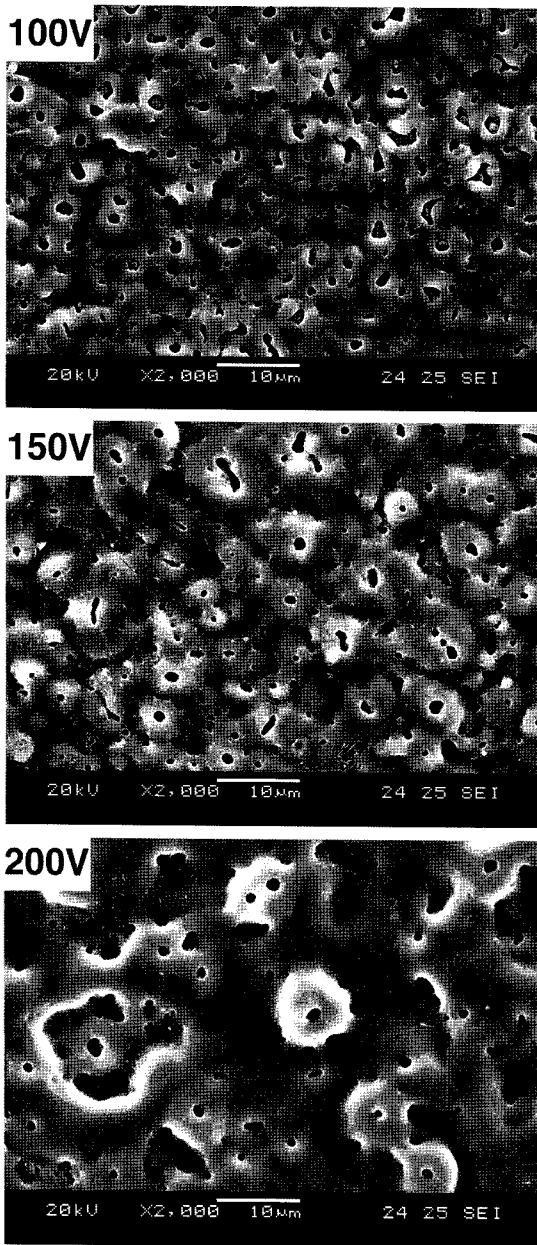


Fig. 3. SEM micrographs of titanium oxide layers of specimens anodized with applied voltages.

의 흡사함을 알 수 있다. 인가전압에 따른 미세조직의 변화양상을 정량적으로 살펴보기 위하여 영상분석기(Image analyzer)를 이용하여 기공의 크기와 기공의 개수를 측정된 결과 그림 4와 같이 나타났다. 기공의 크기와 단면적당 기공의 개수는 인가전압이 증가할수록 감소되는 경향을 나타내었다. Kuromoto *et al.*<sup>14)</sup>은 티타늄을 직류양극산화 할 경우 산화층의 기공 개수와 기공의 크기가 전압상승에 따라 증가된다는 결과를 얻은 바 있다. 양극산화시 산화층은 음이온과 양이온의 이동에 의한 피막 성장과 셀(cell)의 용해작용, 그리고 성장에 의한 셀의 병합과 조대화로 진행되는 것으로 알려져 있다<sup>13)</sup>. 본 연구에서 전압의 증가에 따라 기공의 개

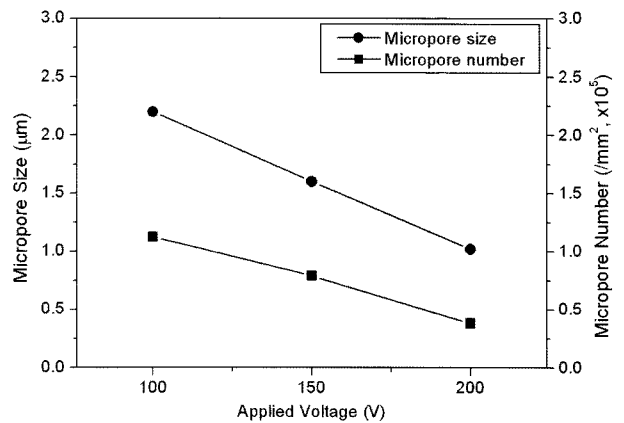


Fig. 4. Micropore size and micropore number of titanium oxide layers of specimens anodized with applied voltages.

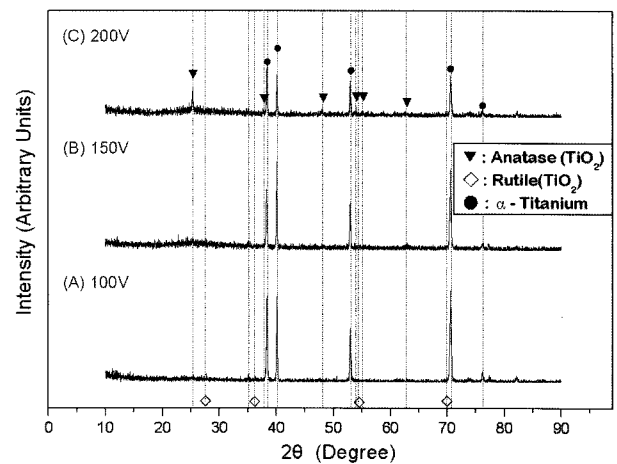


Fig. 5. XRD peaks of titanium oxide layers of specimens anodized with applied voltages.

수가 감소하고 기공의 크기도 작아지는 것은 저전압에서 형성된 다수의 셀들이 고전압에서 아크방전 동안 셀의 병합과 조대화 과정이 주로 진행되었기 때문으로 사료된다. 그러나 이러한 미세조직적인 특징으로부터 교류인가방식과 직류인가방식의 대별된 구분은 어렵다고 볼 수 있으며, 이러한 구분을 위해서는 향후 더욱 더 많은 실험결과들이 보고되어야 할 것으로 사료된다.

그림 5는 전압 상승속도 2V/sec. 및 유지시간 30초로 고정된 상태에서 인가전압을 변화시켜 양극산화한 시험편들에 대한 XRD 분석결과이다. 200V의 전압에서 아나타제(anatase) 구조의 티타늄산화물 강도(intensity)가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다. 이는 티타늄의 직류 양극산화시 주로 아나타제(anatase) 구조가 형성되는 것으로 알려져 있는 것<sup>8,11,13,15)</sup>과 유사한 결과이다. 그러나 100V 및 150V의 인가전압에서 양극산화를 수행한 시험편에서는 아나타제 구조의 티타늄산화물 피크가 뚜렷이

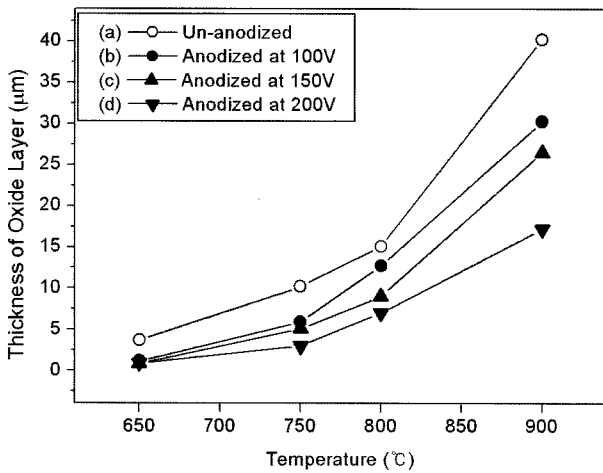


Fig. 6. The variation of the thickness of titanium oxide layer after thermal oxidation of anodized specimens.

나타나지 않았으며, 본 결과의 피크강도로부터는 어떠한 결론을 내릴 수 없었다.

한편 교류 양극산화한 티타늄이 고온에 노출되는 환경 하에서 안정적으로 사용될 수 있는가에 대한 기초연구의 일환으로서 산화특성을 고찰하여 보았다. 그림 6은 전압상승속도 2 v/sec, 유지시간 30초로 고정한 상태에서 각각 100, 150, 200 V의 인가 전압에서 양극산화한 후 650, 750, 800, 900°C에서 고온 산화시험을 수행하여 얻은 산화층의 두께를 측정하는 것이다. 그림 6의 측정치는 순수하게 대기 산화된 산화층의 두께 즉, 양극산화 및 산화시험 후 티타늄에 형성된 산화층의 총 두께에서 양극산화층의 두께를 뺀 결과를 나타낸다. 그림 6(a)는 비교대상으로서 양극산화처리하지 않은 티타늄 시험편을 고온 산화시험 후 측정하는 값들이며, 그림 6(b)~(d)는 양극산화 후 고온 산화시험을 수행하여 얻은 값을 나타낸다. 인가전압 200 V에서 양극산화한 시험편의 경우 산화시험에서 형성되는 대기산화층은 그 두께가 완전히 성장하고, 인가전압이 낮을수록 산화층의 성장두께는 더 증가되는 것으로 나타났다. 또한 모든 시험편의 경우 온도가 증가될수록 산화진전 속도가 더욱 커지는 것으로 나타났다. 특히 900°C에서 산화시험한 경우 양극산화시 인가전압에 따라 즉, 기 형성된 양극산화층의 두께에 따라 대기산화층의 두께가 크게 달라지는 것으로 나타났다. 그림 2와 그림 6으로 부터 티타늄 상에 초기 형성된 양극산화층의 두께가 두꺼울수록 산화층의 두께 증가 속도가 감소됨을 알 수 있었다. 상기 결과들로 부터 양극산화한 티타늄이 양극산화하지 않은 티타늄에 비하여 내산화 특성이 있음을 알 수 있으며, 양극산화층이 두꺼울수록 내산화 특성이 우

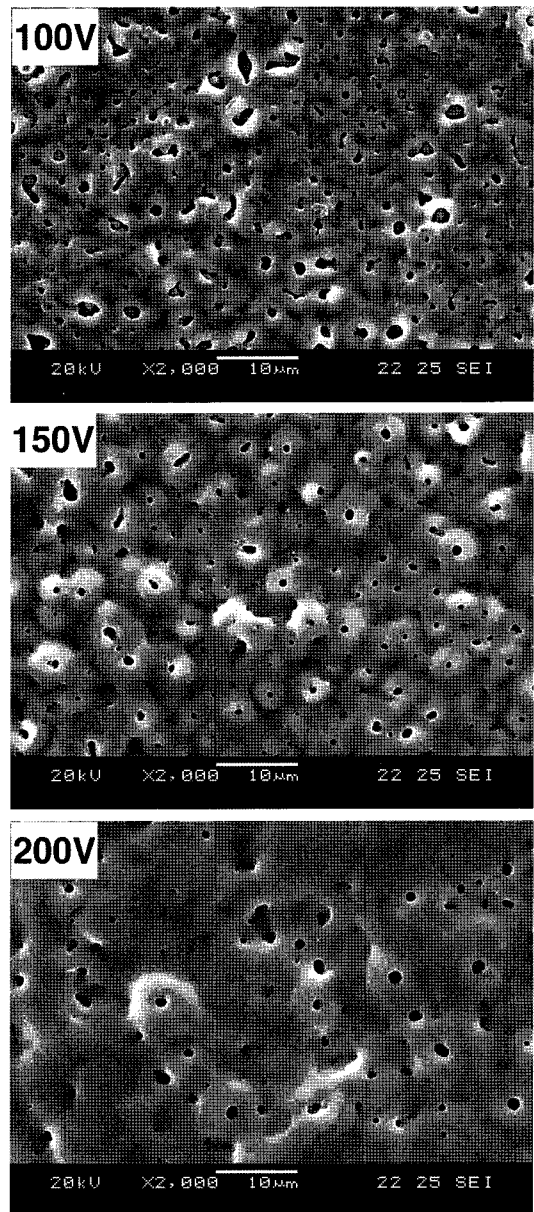


Fig. 7. SEM micrographs of titanium oxide layers after thermal oxidation of anodized specimens.

수해짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 대기 중에서 산화시험을 수행할 때 기 형성된 양극산화층이 산소 확산의 배리어(barrier) 역할<sup>16)</sup>을 수행하여 티타늄과 산소와의 직접적인 반응을 억제함으로써 산화층 성장속도를 저하시키기 때문에 나타난 것으로 사료된다.

그림 7은 인가전압을 변수로 양극산화한 시험편들을 650°C에서 60분 동안 산화시험 후 관찰한 미세조직이다. 한편 750°C 이상의 온도에서 산화시험한 시험편들은 산화시험 동안 티타늄 산화층들이 국부적으로 박리되는 양상을 나타냈으며, 이들 미세조직은 동일한 조건의 시험편들에서 재현성이 크게 떨어져 이의 고찰은 매우 어려워 본고에서는 다

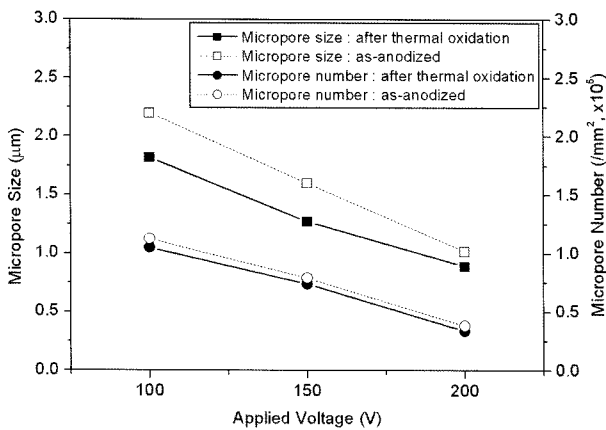


Fig. 8. Micropore size and micropore number of titanium oxide layers after thermal oxidation of anodized specimens.

루지 못했다. 양극산화한 시험편들을 650°C에서 60분 동안 대기 중에서 노출시킬 경우 TiO<sub>2</sub>층의 기공 크기는 양극산화한 상태의 미세조직에서 관찰되는 기공의 크기에 비하여 조금 작아지는 경향을 나타내었다. 이를 정량적으로 고찰하기 위하여 영상분석기를 이용하여 측정된 결과를 그림 8에 나타내었다. 양극산화 후 650°C에서 60분 동안 산화시험 한 시험편들의 기공크기는 양극산화한 상태의 시험편들에 비하여 작게 나타났으며, 기공의 개수도 훨씬 적게 나타남을 알 수 있었다. 이와 같이 양극산화한 시험편들을 고온에 노출시킬 경우 기공의 크기와 개수가 감소한다는 사실로부터 기 형성된 양극산화층이 고온의 산화분위기에 노출될 때 산화층의 성장방향은 두께성장과 더불어 측면성장도 동시에 진행된다는 사실을 추론해 볼 수 있을 것이라 사료된다.

그림 9는 전압 상승속도 2 v/sec. 및 유지시간 30 초로 고정한 상태에서 인가전압 100, 150, 200 V에서 양극산화한 시험편들을 650°C에서 60분 동안 대기 산화시험 후 측정된 XRD 분석결과이다. 양극산화 시험편들의 산화시험 후 XRD peak는 전압의 상승에 따라 아나타제(anatase) 구조의 티타늄산화물(TiO<sub>2</sub>)의 상대 피크강도(peak intensity)가 높아짐을 알 수 있다. 특히 그림 5에 나타난 것처럼 100, 150 V의 인가전압에서 양극산화한 시험편들에서는 아나타제 구조의 티타늄산화물을 거의 확인할 수 없었던 것에 비하여 650°C에서 60분간 노출시킬 경우에는 100, 150 V의 인가전압에서도 아나타제 구조의 티타늄산화물이 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. 일반적으로 티타늄을 대기 산화할 경우 그림 9(A)에 나타난 바와 같이 주로 루틸(rutile)구조의 티타늄산화물이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 사실들로부터 본 연구에서 100 V와 150 V에서 교류 양극산화시험을 수행하였을 때 비정질(amorphous) 구조의 티타늄산화물이 주로 형성되었음을 알 수 있으며, 고온 산화시험시 비정질 구조에서 아나타제 구조로 결정화되었다고 사료된다.

### 5. 결 론

본 연구에서는 교류 양극산화한 티타늄이 고온에 노출되는 환경하에서 안정적으로 사용될 수 있는가에 대한 기초연구의 일환으로서 불꽃전압(Arc voltage) 이상의 양극산화 조건에 따른 미세조직과 고온 산화시험시 산화층의 미세조직을 고찰하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1.5M 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0.2M 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) + 2.5 wt.% 황산구리(CuSO<sub>4</sub>)의 전해질 내에서 교류 양극산화층의 두께는 인가전압에 가장 큰 영향을 받으며, 양극산화층에 형성되는 기공의 크기와 단면적당 기공의 개수는 인가전압이 100 V에서 200 V로 상승됨에 따라 감소되었다.

2. 동일한 인가전압에서 교류 양극산화법은 직류 양극산화법보다 더 두꺼운 양극산화층을 형성시키는 것으로 고찰되었으며, 이로부터 순티타늄 상에 경질피막을 형성시킬 경우에는 교류 양극산화법이 더욱 효율적으로 적용될 수 있을 것으로 보인다.

3. 순티타늄 상에 초기 형성된 양극산화층의 두께가 두꺼울수록 대기산화 속도가 감소되었으며, 고온에 노출될 때 내산화 특성이 우수한 교류양극산화 공정조건은 인가전압 200 V와 양극산화시간 30 초로 나타났다.

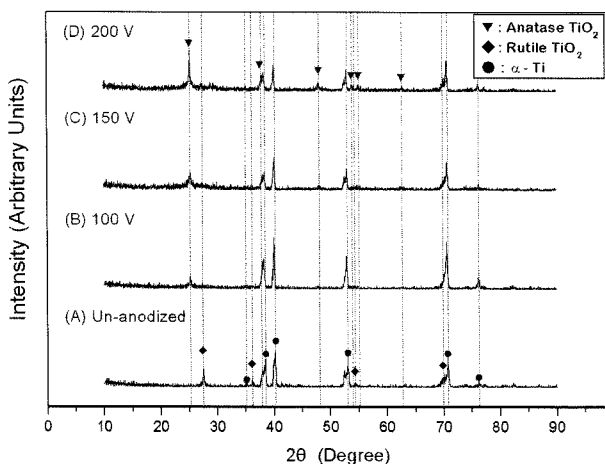


Fig. 9. XRD peaks of titanium oxide layers after thermal oxidation of anodized specimens.

## 후 기

이 논문은 2006학년도 인하공업전문대학 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

1. H. Habazaki *et al.*, Surf. Coat. Technol., 201 (2007) 8730.
2. H. S. Kim *et al.*, Kor. J. Mater. Res., 17, 1 (2007) 6.
3. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Surf. Coat. Technol., 122 (1999) 73.
4. P. Kurze, W. Krysmann, H. G. Schneider, Cryst. Res. Technol., 21, 1603 (1986).
5. W. Krysmann, P. Kurze, K. H. Dittrich, H. G. Schneider, Cryst. Res. Technol., 19 (1984) 973.
6. K. H. Dittrich, W. Krysmann, P. Kurze, H. G. Schneider, Cryst. Res. Technol., 19 (1984) 93.
7. G. P. Wirtz, S. D. Brown, W. M. Krive, Mater. Manuf. Process, 6 (1991) 87.
8. S. K. Poznyak *et al.*, J. Electroanal. Chem., 579 (2005) 299.
9. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Surf. Coat. Tech., 122 (1999) 73.
10. V. Kadary, N. Klein, J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 139.
11. H.-J. Song *et al.*, Surf. Coat. Technol., 201 (2007) 8738.
12. C. K. Dyer, J. S. Leach, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1032.
13. C. W. Yoo, H. J. Oh, J. H. Lee, J. J. Chang, C. S. Chi, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 35, 6(2002) 383.
14. N. K. Kuromoto *et al.*, Mater. Char., 58 (2007) 114.
15. Y.-J. Park *et al.*, Appl. Surf. Sci., 253 (2007) 6013.
16. H. Habazaki *et al.*, Electrochem. Com. 9 (2007) 1222.