



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 4, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.4.155>

황산용액에서 Al7075 합금 표면의 양극산화피막 형성거동

문성모^{a,b,*}, 양철남^a, 나상조^c

^a재료연구소, ^b과학기술연합대학원대학교, ^c동진금속

Formation Behavior of Anodic Oxide Films on Al7075 Alloy in Sulfuric Acid Solution

Sungmo Moon^{a,b,*}, Cheolnam Yang^a, Sangjo Na^c

^aKorea Institute of Materials Science

^bKorea University of Science and Technology, ^cDongjin Metal.Co., Ltd

(Received July 9, 2014 ; revised August 4, 2014 ; accepted August 4, 2014)

Abstract

The present work is concerned with the formation behavior of anodic oxide films on Al7075 alloy under a galvanostatic condition in 20 vol.% sulfuric acid solution. The formation behaviour of anodic oxide films was studied by the analyses of voltage-time curves and observations of colors, morphologies and thicknesses of anodic films with anodization time. Hardness of the anodic oxide films was also measured with anodization time and at different positions in the anodic films. Six different stages were observed with anodization time : barrier layer formation (stage I), pore formation (stage II), growth of porous films (stage III), abnormal rapid oxide growth (stage IV), growth of non-uniform oxide films (stage V) and breakdown of the thick oxide films under high anodic voltages (stage VI). Hardness of the anodic oxide films appeared to decrease with increasing anodization time and with the position towards the outer surface. This work provides useful information about the thickness, uniformity, imperfections and hardness distribution of the anodic oxide films formed on Al7075 alloy in sulfuric acid solution.

Keywords: Anodic Oxide Film, Al Alloy, Anodization, Hardness

1. 서 론

알루미늄의 양극산화처리는 알루미늄 제품 표면에 양극전류를 인가하여 공업적으로 이용할 수 있는 두께 및 경도를 가진 산화피막을 전기화학적으로 형성시켜주는 표면처리법으로서 현재 공업적으로 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다¹⁻¹⁰. 특히 황산에서 이루어지는 양극산화처리는 황산법으로 일컬어지며, 저렴하고 빠르게 두꺼운 양극산화피막을 형성시킬 수 있기 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있는 양극산화처리법이 중 하나이다. 알루미늄의 양극산화처리에 대한 연구는 1950년대부터 비

약적으로 이루어져 현재 알루미늄의 양극산화기술은 누구나 쉽게 이용할 수 있는 범용기술 중 하나가 되었을 만큼 발전하여 왔다. 그러나 여전히 새로운 양극산화처리 기술이 지속적으로 개발되고 있으며, 특히 근래에 들어서 높은 전압 하에서 균일하게 일어나는 아킹 현상을 이용하여 고경도의 피막을 얻을 수 있는 플라즈마전해산화 (PEO, plasma electrolytic oxidation) 등이 각광을 받고 있다¹¹⁻¹⁷.

일반적으로 양극산화피막의 물성은 합금의 조성, 양극산화용액의 조성, 농도, 온도, 인가전류밀도, 인가전압, 처리시간, 전처리 및 후처리 등에 의해서 영향을 받는다. 특히 양극산화 처리시간은 피막의 두께를 결정할 뿐만 아니라 피막의 성장에 따른 피막형성 전압의 상승 및 용액의 온도 상승에 큰 영

*Corresponding author. E-mail : sungmo@kims.re.kr

Table 1. Composition of Al7075 alloy

Elements	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Cr	Ti	Al
wt.%	5.1 -6.1	2.1 -2.9	1.2 -2.0	0.5	0.4	Trace	Trace	Bal.

향을 미치기 때문에 현장에서 생산된 양극산화제품의 물성을 좌우하는 핵심요소 중 하나이다. 일반적으로 양극산화 처리시간이 길어지면 피막저항의 증가로 인하여 피막 형성전압이 높아지고 열의 발생량도 많아질 수 있다. 한편 피막 형성전류밀도를 높이면 열의 발생량이 크게 증가하며 만약 어떤 임계값 이상의 전류밀도 또는 전압이 인가되면 열이 과다하게 발생되어 피막이 타는 “burning”현상이 일어날 수 있다¹⁸⁾. 이러한 “burning”현상은 높은 전압이 인가될 경우에도 나타날 수 있는데 그 이유는 발생된 열의 양이 피막의 저항에 비례하며 (발생된 열의 양 = 전류² × 저항), 피막의 저항은 피막형성전압이 높을수록 크기 때문이다. 양극산화피막을 빠른 시간 내에 두껍게 형성시키기 위해서는 전류밀도를 높여야 하므로 피막형성전압의 상승을 피하기 어렵다. 따라서 두꺼운 양극산화피막을 빠른 시간 내에 형성시켜야 하는 실제제품의 양극산화처리 공정조건을 파악하기 위해서는 피막형성전압의 상승에 따른 피막의 두께 및 구조에 대한 연구가 필요하다. 고강도에 적합한 Al7075 합금의 경우 합금 성분 및 석출물들이 양극산화에 미치는 영향에 대해서는 연구된바 있으나^{19,20)} 임계전압 이상을 포함하는 영역의 양극산화 거동에 대한 고찰은 충분히 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 20 vol.% 황산용액에서 Al7075 합금시편에 대하여 일정전류 조건하에서 인가시간에 따른 전압 변동, 표면 색상, 피막 구조, 피막 두께 및 피막 경도의 변화를 양극산화처리 시간에 따라 관찰하였으며, 얻어진 연구결과들은 양극산화처리 시간에 따른 피막의 두께 변화, 결함의 생성 및 산화피막과 용액과의 화학 반응에 의한 피막 열화의 관점에서 자세하게 논의되었다.

2. 실험방법

본 연구에서는 사용된 시편은 두께 1.5 mm × 폭 15 mm 의 Al7075 판재로서 주요성분은 표 1과 같다. 양극산화 실험에 사용된 시편의 표면은 #200 SiC paper로 시작하여 #4000 SiC paper 까지 순차적으로 연마되었으며, 에어건으로 건조 후 10 cm²의 노출 면적이 되도록 마스크링 된 후 테시케이터에 보관되었다.

본 연구에서 사용된 양극산화 용액은 20 vol.% 의 황산이며, 인가전류밀도는 40 mA/cm²이고 용액의 온도는 약 -1 °C로 유지되었다. 전류공급은 Agilent Technologies사의 N5772A 직류전원공급기로 이루어졌으며, 보조전극으로는 백금 메쉬 전극이 사용되었다. 양극산화는 2전극법으로 시편전극과 보조전극 사이에 전류를 인가하여 진행되었고, 양극산화처리 과정에서 2전극 사이의 전압을 시간에 따라 측정하여 전압-시간 곡선을 얻었다. 양극산화처리 후 피막의 표면사진은 디지털카메라로 얻었으며, 산화피막의 단면은 Digital Microscope (HiROX KH-8700)를 이용하여 관찰되었다. 피막의 경도는 마이크로 비이커스 경도계를 이용하여 25 g 하중으로 10초 동안 압입 후 압흔의 크기를 정밀하게 측정하여 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Al7075 합금의 양극산화 시간에 따른 피막 형성전압, 피막 색상, 피막 구조, 피막 두께 및 피막 경도의 변화에 대한 연구를 수행하였다. 양극산화피막의 형성 특성은 일반적으로 그림 1과 같이 일정전류밀도 조건하에서 얻어진 전압의 변화 거동으로부터 해석될 수 있다. 황산용액에서 Al7075 합금의 양극산화 시간에 따른 전압거동은 초기 약

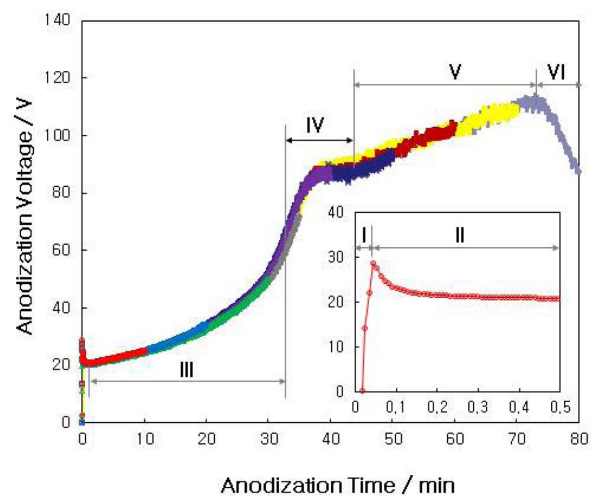


Fig. 1. Voltage-time curves of Al7075 alloy obtained at 40 mA/cm² during anodizing in 20% H₂SO₄ solution.

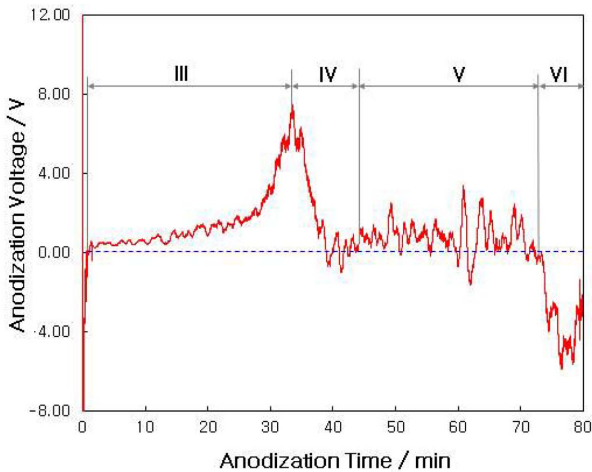


Fig. 2. Slope of voltage-time curves in Fig. 1 as a function of anodization time.



Fig. 3. Photographs of anodized Al7075 alloys with anodization time at 40 mA/cm² in 20% H₂SO₄ solution.

3초 동안 장벽층의 성장에 의해 전압이 급격하게 상승하는 단계 (stage I), 3초 ~ 1 분 사이에 기공의 형성에 의해서 일어나는 전압 하강단계 (stage II), 1분 ~ 35분 사이에 다공성 피막의 성장에 의해 전압이 지수 함수적으로 상승하는 단계 (stage III)^{7,8)}, 약 35분 ~ 44분 사이에 전압 상승속도가 감소하는 단계 (stage IV), 약 44분 ~ 73분 사이에 전압이 선형적으로 증가하는 단계 (stage V) 및 약 73분 이후 전압이 급격하게 감소되는 단계 (stage VI)로 나뉘어진다.

그림 2는 그림 1에서 전압-시간 곡선의 기울기를 구하여 양극산화시간에 따라 나타낸 결과로서, stage III에서는 전압상승 속도가 지속적으로 증가하다가 stage IV에서 전압상승 속도가 감소하기 시작하여 국부적으로 음의 값을 가지기도 함을 보여 준다.

Stage V에서는 매우 불균일한 전압-시간 곡선의 기울기 변동을 보이고 stage VI에서는 전압-시간 곡선의 기울기가 음의 값을 보임을 볼 수 있다. Stage IV의 약 34분 ~ 38분 사이에서 급격하게 기울기가 감소된 것은 피막의 성장거동에 있어서 커다란 변화가 나타나고 있음을 보여주며, stage V에서 전압-시간 곡선의 기울기 변동이 심하게 나타난 것은 피막의 구조적 변화가 크게 일어나고 있음을 나타낸다.

Al7075 합금의 양극산화 시간에 따른 피막의 색상을 보면 그림 3과 같이 stage III에서 얻어진 산화피막은 양극산화시간에 따라 점차 어두워지는 황색을 띠는 반면, Stage IV 이후에 얻어진 산화피막은 회색을 띠고 양극산화시간에 따라 점차 밝은 색상으로 변화되고 있음을 볼 수 있다. Stage III에서 얻어진 산화피막이 황색을 띠는 이유는 황산이온이 피막 중에 함유되어 있기 때문이며⁷⁾, 일반적으로 피막의 두께가 두꺼울수록 빛의 반사가 어려워져 더욱 어두운 색상을 띠게 된다. 따라서 그림 3에서 stage III에서 IV로 넘어가는 약 35분에 가장 어두운 색상을 띠는 이유는 산화피막을 투과한 빛이 산화피막/계면에서 반사되는 양이 가장 작기 때문으로 해석될 수 있다. 또한 stage IV 이후에 양극산화 시간에 따라 점차 밝은 색상으로 변화되는 이유는 피막을 통한 빛의 투과도가 증가되었거나 혹은 피막 표면에 의한 빛의 반사가 증가하였기 때문으로 판단된다. 양극산화 피막을 통한 빛의 투과도나 피막 표면에서의 반사도는 피막의 구조와 밀접하게 연관되어 있다. 특히 그림 3에서 50분 이상 양극산화 처리한 시편이 회색을 띠는 이유는 피막 내부에 결함이 다수 존재하여 빛이 피막을 투과하지 못하고 피막 표면에서 반사되기 때문으로 판단된다.

그림 4와 그림 5는 다양한 양극산화처리 시간동안 얻어진 산화피막의 단면을 관찰한 결과로서 비교적 결함이 적고 균일한 두께를 나타내는 피막과 결함이 포함된 부분의 피막을 각각 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 그림 4에서 보면 양극산화처리 시간에 관계없이 전체적으로 균일한 두께 및 색상의 피막이 형성되어 있으나 50분 이상 형성 시킨 피막은 균열이나 내부기공을 포함하고 있으며 또한 피막구조가 위치에 따라 매우 불균일하게 변화되어 있음을 볼 수 있다. 특징적인 것은 피막표면선이 70분까지 양극산화 처리한 피막들은 내부의 결함에 관계없이 뚜렷하게 직선을 유지되고 있으나 80분간 양극산화 처리한 피막은 피막표면선이 내부결함과 관계없이 마치 국부적으로 용해되어 뜯겨져 나간 것처럼 울퉁불퉁하게 변화되어 있다는 점이다. 이는 고전압에서 과도한 열이 발생하여 피막이 크게 파손되었

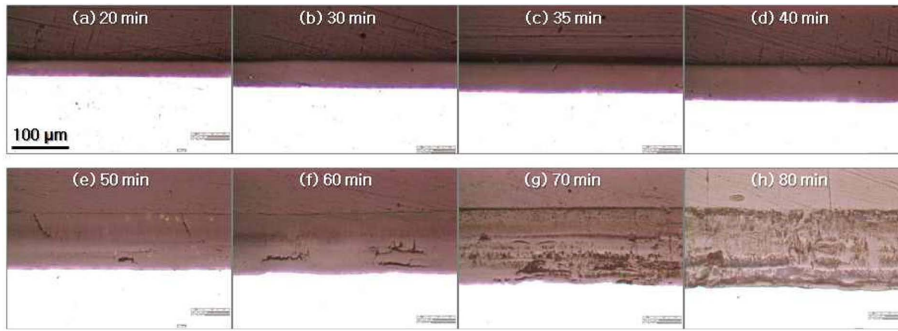


Fig. 4. Cross-sectional morphologies of uniform thickness region in the anodic oxide films on Al7075 alloy with anodization time at 40 mA/cm^2 in $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution.

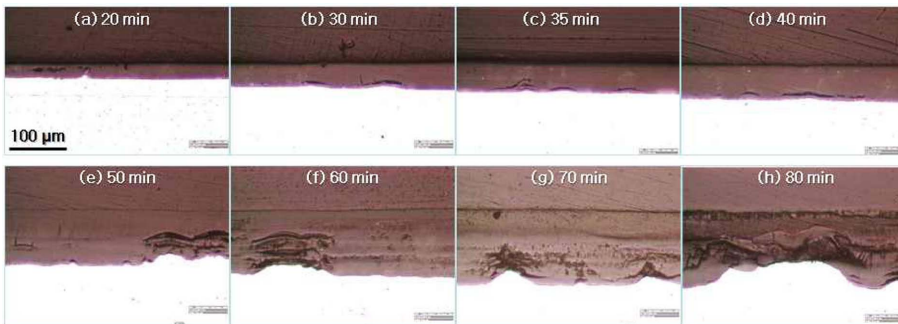


Fig. 5. Cross-sectional morphologies of non-uniform thickness region in the anodic oxide films on Al7075 alloy with anodization time at 40 mA/cm^2 in $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution.

기 때문에 사료되며, 그림 1의 stage VI에서 일어나는 전압의 급격한 감소가 일어나는 원인으로 판단된다. Stage VI까지 양극산화처리 된 피막은 경도가 매우 낮을 뿐만 아니라 (그림 7 참조) 두께가 불균일하고 다량의 결함을 포함하고 있으므로 공업적으로 활용되기는 어려울 것으로 판단된다.

결함이 포함된 부분의 피막을 자세히 관찰해 보면, 그림 5에서 보는 것처럼 피막/금속 계면 근처에서 곡선모양의 빈공간이 국부적으로 존재하며 그 아래 부분은 양극산화가 상대적으로 적게 진행되어 금속/피막 계면이 약간 불룩하게 솟아난 것처럼 보인다. 이러한 결함은 30분 ~ 40분 동안 형성된 피막에서는 크기가 작게 나타난 반면, 50분 이상 형성된 피막에서는 매우 크게 나타났다 (그림 5 참조). 따라서 전체적으로 균일한 두께의 양극산화피막을 얻고자 할 경우 그림 1에서처럼 피막 형성전압의 증가가 둔화되는 시간에 이르기 전에 양극산화처리를 멈추어야 함을 알 수 있다.

그림 6은 양극산화 시간에 따른 피막의 두께를 보여주는 그림이다. 초기 I과 II단계를 제외하면, 약 35분 ~ 40분까지 피막의 두께가 양극산화 시간에 따라 약 $1.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 선형적으로 증가하는 관계를 보이며, 그 이후 stage IV에서는 점선으로 표시된 것처럼 피막 두께가 양극산화 시간에 따라

지수 함수적으로 성장하는 것으로 예측된다. 양극산화시간 약 44분 ~ 73분에 나타나는 Stage V에서는 매우 불균일한 두께를 나타내지만 전체적으로 양극산화 시간에 따라 피막 두께가 선형적으로 증가하는 경향을 나타내고, 그 이후 stage VI에서는 더 이상 두께가 증가하지 않는 결과를 얻을 수 있었다.

그림 6에서 주목해야 하는 것은 피막결함이 적고 균일한 두께의 피막은 stage III에서 얻어지는 반면, stage IV에서 매우 빠른 피막의 성장이 이루어진다는 점이다. 현재 공업적으로 사용되고 있는 경질 양극산화피막은 모두 stage III에서 제조되고 있으며, stage IV에서 일어나는 급속한 피막의 성장은 피막의 “burning” 현상으로 이해되고 있다. 피막의 “burning” 현상은 국부적으로 과열되어 기공결함을 다수 포함하는 불균일하고 부스러지기 쉬운 피막이 형성되는 현상을 일반적으로 지칭한다. 그러나 본 연구에서 사용된 황산용액에서는 과열에 의한 “burning” 현상이 시편 표면의 일부에서만 일어나는 것이 아니라 시편의 전 표면에 걸쳐서 일어나고 있으며, 이 점이 일반적으로 나타나는 “burning” 현상과는 다른 점이다.

현재 공업적으로 이용 가능한 양극산화피막의 두께는 “burning” 현상이 일어나지 않은 전압 이하에

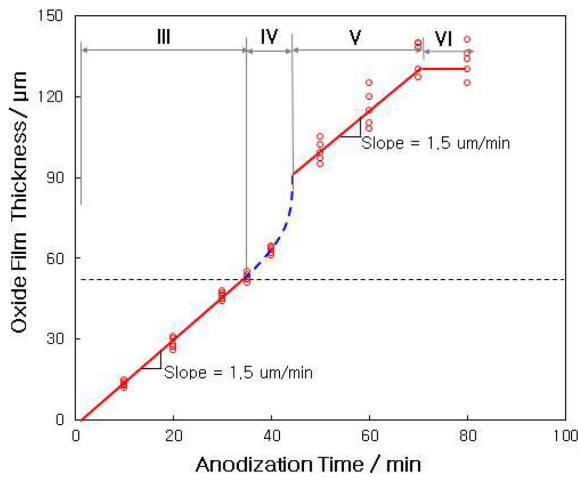


Fig. 6. Thickness of anodic oxide films on Al7075 alloy with anodization time at 40 mA/cm² in 20% H₂SO₄ solution.

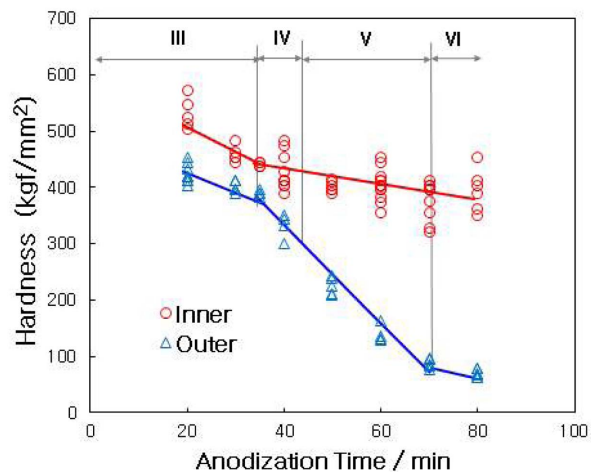


Fig. 7. Hardness of inner and outer regions in anodic oxide films as a function of anodization time formed on Al7075 at 40 mA/cm² in 20% H₂SO₄ solution.

서 얻어지고 있다. 정전류 조건에서는 지속적으로 양극산화처리를 하면 처리시간에 따라 전압이 “burning” 현상이 일어나는 임계전압 이상으로 올라갈 수밖에 없다. 따라서 공업적으로 이용 가능한 매우 두꺼운 양극산화피막을 얻기 위해서는 초기에는 정전류 조건으로 피막을 형성시키고 전압이 임계전압가까이 도달하면 정전압 조건으로 변경하여 피막을 형성시키는 기술이 이용되고 있다. 양극산화피막의 두께증가에 미치는 다양한 인자들의 영향 및 피막결함의 종류와 형태 등에 대한 자세한 고찰은 이어지는 논문에서 자세하게 이루어질 예정이다.

황산용액에서 양극산화법으로 얻을 수 있는 공업적으로 이용 가능한 피막의 두께는 합금성분이나 전해질 성분에 크게 의존한다. 본 연구에서 40 mA/cm² 정전류 조건에서 얻을 수 있는 균일한 두께의 피막은 최대 60~70 μm인 것으로 나타났다. 높은 경도가 요구될 경우 이용 가능한 피막의 두께는 상대적으로 낮아지지만, 낮은 경도가 요구될 경우에는 상대적으로 두꺼운 피막도 이용이 가능할 것으로 사료된다.

그림 7은 양극시간에 따른 피막의 경도변화를 보여주는 그림으로서 피막/합금 계면에서 약 10 μm 부분과 피막 표면으로부터 약 10 μm 떨어진 부분의 경도를 측정된 결과들을 보여주고 있다. 피막/합금 계면에서 가까운 부분의 경도가 피막 표면에 가까운 부분보다 월등하게 더 높게 나타났다. 이는 피막표면에 가까운 부분일수록 먼저 형성되었기 때문에 더 오랫동안 산성용액과 접하여 피막의 퇴화현상이 더 많이 진행되었기 때문으로 해석할 수 있다^{4,5)}. 한편 양극산화시간이 길어질수록 바깥쪽 부분이나 안쪽 부분 모두 경도가 낮아지고 있음을 볼 수 있

으며, 특히 표면근처의 경도는 stage III 이후 양극산화 시간에 따라 급격하게 낮아지고 있음을 볼 수 있다. 반면에 안쪽부분의 피막경도는 stage III 이전보다 오히려 stage IV 이후에 양극산화 시간에 따라 더 서서히 감소되고 있음을 볼 수 있다. 양극산화 시간의 증가에 따라 바깥부분의 피막경도가 매우 빠르게 감소하는 것은 피막 임계값 이상의 형성 전압에서 많은 열이 발생되고 또한 피막의 바깥쪽 부분은 용액과 더 오래 접촉하였기 때문에 과도한 피막 용해작용이 일어나 피막이 다공성으로 변화되었기 때문으로 보인다. 또한 안쪽부분의 피막경도가 stage III 이후 오히려 양극산화 시간에 따라 더 느리게 감소되는 이유는 그림 2에서 보는 것처럼 피막 형성전압의 증가속도가 느려진 것과 연관이 있을 것으로 사료된다. 양극산화피막의 형성 중 피막과 용액의 화학반응에 의해서 일어나는 피막의 열화현상은 피막내부의 위치에 따른 피막 저항의 변화 등을 고려한 보다 자세한 고찰이 필요하며 이어지는 연구에서 다루어질 예정이다. 한편, 본 연구에 사용된 Al7075 소지의 경도 값은 약 150 Hv 로서 60분 이상 양극산화 처리할 경우 피막표면의 경도는 그림 7에서 볼 수 있는 것처럼 약 200 Hv 이하이기 때문에 피막에 의한 표면경도의 증가 효과가 없음을 알 수 있다.

그림 8은 피막/합금 계면으로부터의 거리에 따라 측정된 피막경도를 나타낸 그림으로서 35분~60분간 형성시킨 피막들의 위치에 따른 경도변화를 보여주는 결과들이다. 모든 피막에서 표면 쪽으로 갈수록 경도는 선형적으로 낮아지는 경향을 나타내었으며, 특히 50분과 60분간 형성시킨 피막들은 약

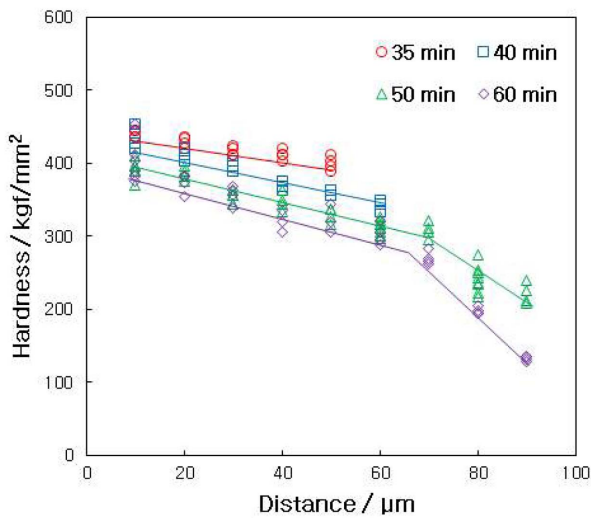


Fig. 8. Hardness profiles across the anodic oxide films from the oxide/alloy interface towards the outer oxide surface formed on Al7075 alloy at 40 mA/cm² for various durations in 20% H₂SO₄ solution.

70 μm 지점부터 경도가 위치에 따라 급격하게 낮아지는 경향을 볼 수 있다. 이는 50분과 60분간 형성시킨 피막이 고전압 하의 다량의 열이 발생하는 조건에서 장시간 산성용액에 노출되기 때문에 열화된 정도가 매우 높기 때문으로 해석된다. 따라서 피막형성 시간이 길어질수록 상대적으로 더 낮은 경도를 나타내는 것은 그림 7 뿐만 아니라 그림 8에서도 명확하게 볼 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 20 vol.% 황산용액 내에서 40 mA/cm²의 전류밀도 조건에서 Al7075 합금의 양극산화 거동을 체계적으로 연구하기 위하여, 시간에 따른 전압, 표면 색상, 피막 구조, 피막 두께 및 피막 경도의 변화 및 피막내부의 위치에 따른 경도변화를 연구하였다. 연구결과 양극산화처리 시간에 따라 초기 약 3초 동안 일어나는 장벽층 산화피막 성장 단계 (stage I), 3초 ~ 1분 사이에 일어나는 기공 형성 단계 (stage II), 1분 ~ 35분 사이의 다공성 산화피막 선형적으로 성장 단계 (stage III), 약 35분 ~ 44분 사이에 산화피막의 두께가 지수 함수적으로 성장하는 단계 (stage IV), 약 44분 ~ 73분 사이에 구조가 불균일한 산화피막이 선형적으로 성장하는 단계 (stage V) 및 약 73분 이후 산화피막의 성장이 멈추고 파손되는 단계 (stage VI)로 나타났다. 양극산화피막의 색상은 양극산화처리 시간에 따라 약 40분까지는 점차 어두워졌으나 그 이후에는 오히려

더 밝아지는 양상을 나타냈으며, 피막 구조는 약 40분까지는 두께가 균일하고 결함이 적은 피막이 형성된 반면 40분 이상 형성시킨 산화피막은 많은 결함을 포함하고 있는 것으로 나타났다. 양극산화 피막의 경도는 양극산화처리시간이 길어질수록 낮게 나타났으며, 피막/합금 계면에 가까울수록 높은 경도를 나타냈다. 표면에 가까운 부분의 피막경도는 40분 이상 양극산화 처리된 시편에서 급격하게 감소되는 경향을 나타낸 반면, 피막/합금 계면에 가까운 부분의 경도는 양극산화처리시간에 따라 약 40분까지는 빠르게 감소하였으나 그 이후에는 오히려 더 느리게 감소하는 특성을 나타내었다. 이러한 피막내부의 위치 및 양극산화처리 시간에 따른 피막경도의 변화는 산화피막이 형성된 후 전해질과 접촉했던 시간과 양극산화처리 중 발생한 열에 의해 크게 영향을 받을 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 재료연구소 주요사업 (PNK3632) 연구비로 수행된 연구결과입니다. 본 논문의 저자들은 본 연구에 사용된 시편의 준비 및 경도측정에 도움을 주신 재료연구소 표면기술연구본부 권두영 연구원에게 감사드립니다.

References

1. Soon Park, Tak Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 12 (1979) 167.
2. D.R. Gabe, I.H. Dowty, Surf. and Coat. Tech., 30 (1987) 309.
3. Y.-S. Kim, S.-I. Pyun, S.-M. Moon, J.-D. Kim, Corros. Sci., 38 (1996) 329.
4. Sung-Mo Moon, Su-Il Pyun, Electrochim. Acta, 43 (1998) 3117.
5. Sung-Mo Moon, Su-Il Pyun, Electrochim. Acta, 44 (1999) 2445.
6. A. Mozalev, A. Poznyak, I. Mozaleva, A.W. Hassel, Electrochemistry Communications, 3 (2001) 299.
7. Charles A. Grubbs, Metal Finishing, 99 (2001) 478.
8. Charles A. Grubbs, Metal Finishing, 100 (2002) 463.
9. S. Moon, Y. Nam, C. Yang, Y. Jeong, Corros. Sci., 53 (2011) 1547.
10. E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, G.E. Thompson, Applied Surface Science, 255 (2008) 2830.
11. S. Moon, Y. Jeong, Corros. Sci., 51 (2009) 1506.
12. Sungmo Moon, Yoonkyung Nam, Cheolnam Yang, Yongsoo Jeong, Kor. Inst. Surf. Eng., 42 (2009) 260.

13. E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6767.
14. J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović, N. Konjević, *Surf. and Coat. Tech.*, 206 (2011) 24.
15. Mehdi Javidi, Hossein Fadaee, *Applied Surface Science*, 286 (2013) 212.
16. J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwicz, T. Belmonte, *Surf. and Coat. Tech.*, 221 (2013) 70.
17. Alex Lugovskoy, Michael Zinigrad, Aleksey Kossenko, Barbara Kazanski, *Applied Surface Science*, 264 (2013) 743.
18. Tim Aerts, Iris De Graeve, Herman Terryn, *Electrochim. Acta*, 54 (2008) 270.
19. A.K. Mukhopadhyay a, A.K. Sharma, *Surf. and Coat. Tech.*, 92 (1997) 212.
20. M. Mokaddem, J. Tardelli, K. Ogle, E. Rocca, P. Volovitch, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 42.