

3가 크롬 도금욕에서 펄스 도금의 전기화학적 변수 최적화를 통한 크롬 도금막의 내식성 향상 연구

임채원¹ · 임동욱¹ · 구본일² · 심상은¹ · 백성현^{1,*}

¹인하대학교 화학·화학공학융합과
²인하대학교 금속·재료공정공학전공

Optimization of Electrochemical Variables of Pulse-Reverse Electroplating in Trivalent Chromium Bath to Enhance the Corrosion Resistance of Chromium Film

Chaewon Lim¹, Dongwook Lim¹, Bonil Ku², Sang Eun Shim¹, and Sung-Hyeon Baeck^{1,*}

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Center for Design and Applications of Molecular Catalysts, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

²Program in Metals and Materials Process Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

Abstract: Electroplating chromium films in a trivalent chromium bath has been extensively investigated as a replacement for the conventional hexavalent chromium bath. However, commercialization of the trivalent chromium method has been hindered because the resulting chromium films exhibit inferior mechanical properties compared to hexavalent chromium coated film. In this study, we enhanced the properties of trivalent chromium electroplated film using a pulse-reverse (PR) method. Firstly, the cathodic current density needed to produce a shiny surface was optimized using direct current (DC) electroplating. After optimizing the cathodic current density, the appropriate anodic current density for PR electroplating needed to achieve optimum crack density and corrosion resistance was investigated. The chromium coating prepared using PR electroplating exhibited higher corrosion resistance than that prepared by DC electroplating, because it suppressed crack formation. Concerning the electrochemical corrosion behavior in 3.5 wt% NaCl solution, the optimized sample (PR2) electroplated at an anodic current density of 0.04 A cm⁻² showed a corrosion potential shift of 129.9 mV to the anodic direction, and an increase in electrochemical corrosion resistance which was bigger than the chromium film prepared using DC electroplating. This optimization of electrochemical variables opens a new way to obtain improved electrodeposited film with low crack density and high corrosion resistance.

(Received May 14, 2019; Accepted August 21, 2019)

Keywords: trivalent chromium, crack, pulse-reverse electroplating, anodic current, corrosion resistance

1. 서 론

크롬 도금은 푸른 은백색 광택을 갖고 높은 경도, 내마모성, 내식성, 내화학적 등 우수한 표면 특성과 높은 경계성으로 인해 장식용은 물론 기계부품, 공구, 의료기기 등 산업 전반에 걸쳐 사용되고 있는 표면처리 기법이다 [1,2]. 특히 크롬은 공기중 산소와 반응을 통해 균일한 부동태막

을 형성하여 금속 내부에 침투하는 산소를 완전히 차단하고 산성 분위기에서도 안정하여 높은 내식성을 특징으로 한다 [3-5]. 일반적으로 크롬 도금은 Cr⁶⁺ 도금욕에 환원전류를 인가하여 얻어내는데, Cr⁶⁺은 1급 발암물질로 분류되어 인체에 매우 유해하고 대기오염 및 폐수처리 같은 환경 문제를 야기한다. 때문에 미국의 OSHA(Occupational Safety and Health Administration), 유럽의 LOHAS(Lifestyles of Health and Sustainability) 등에서 강하게 규제하여 최근 전 세계적으로 사용이 제한되고 있다 [6]. 따라서 이를 대체하기 위해 우수한 물성을 가지며 폐수처리 등 후처리공정이 용이한 Cr³⁺ 도금 연구가 활발히 진행

- 임채원 · 구본일: 석사과정, 임동욱: 박사과정, 심상은 · 백성현: 교수

*Corresponding Author: Sung-Hyeon Baeck

[Tel: +82-32-860-7474, E-mail: shbaeck@inha.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

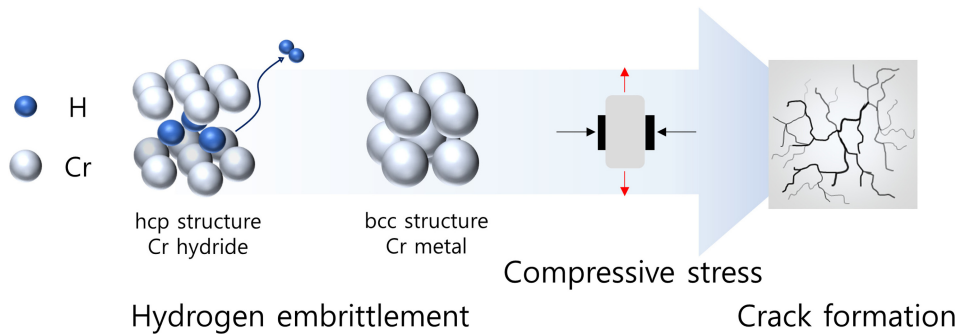


Fig. 1. Schematic diagram of crack formation process derived from decomposition of Cr hydride.

되었다 [7-10].

Cr^{3+} 도금은 황산욕을 기반으로 환원전류를 인가하여 도금한다 [11]. 도금욕에 첨가된 황산에 의해 도금욕 내 고농도의 H^+ 가 존재하는데, 이로 인해 Cr^{3+} 도금 반응은 수소 발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)과 경쟁적으로 일어난다 [12]. HER에 의해 생성된 수소는 Cr 격자 내의 침입형 자리, 공공, 격자 결함 등에 트랩되어 준 안정상태인 조밀 육방 격자 구조(hexagonal close packed crystal structure, hcp)의 크롬 수소화물을 형성한다. 트랩된 수소는 도금 공정 후 수소 취성(hydrogen embrittlement)을 통해 격자에서 쉽게 이탈하고, 크롬 원자들은 안정한 체심 입방 구조(body centered cubic crystal structure, bcc)를 형성한다. 이 과정에서 압축 응력(compressive stress)이 발생하게 되고, 그 결과 도금 표면에 크랙이 형성된다 [13-15](그림 1). 도금 표면에 존재하는 크랙은 광택, 경도, 내마모성, 내식성, 내화학성 등 도금 물성에 영향을 미치고 이를 해결하기 위해 현재까지는 도금욕의 첨가제 조성 변화를 기반으로 연구가 진행되었다 [16-19].

전해 도금 방법에는 환원전류를 일정하게 인가하는 DC(direct current) 도금과 환원전류와 휴지 시간 교차로 인가하는 On-off 펄스 도금, 환원전류와 산화전류를 교차로 인가하는 PR(pulse-reverse) 도금 등 여러가지 방법이 존재한다. 이 중 PR 도금은 전기화학적 변수 조작을 통해 우수한 물성의 도금막을 얻을 수 있다고 알려져 있으며 [20-25], PR 도금의 전기화학적 변수에는 환원전류 밀도(i_c), 산화전류 밀도(i_a), 환원전류 시간(t_c), 산화전류 시간(t_a)가 있다(그림 2). 도금 과정에서 산화전류의 인가는 금속 수소화물을 금속과 수소로 분해할 수 있다고 알려져 있다 [26]. 하지만 Cr^{3+} PR 도금에서 산화전류 인가에 따른 표면의 크랙 거동을 관찰한 연구결과가 아직 존재하지 않는다.

따라서 본 연구에서는 PR 도금에 의해 인가된 산화전류

를 통해 크롬 수소화물을 분해하여 크랙 발생을 억제하는 메커니즘을 통해 내식성이 향상된 도금막을 얻고자 하였다. PR 도금의 네 가지 전기화학적 변수(i_c , i_a , t_c , t_a)중 산화전류에 초점을 맞추어 산화전류 밀도(i_a) 변화를 통해 도금의 크랙 밀도와 경도의 거동을 조사하였고 전기화학적 부식 실험을 통해 DC와 PR의 내식성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 크롬 도금 방법

일정한 온도에서 전해 도금을 실시하기 위해 2 L 용량의 이중 재킷을 사용해 온도를 35 °C로 일정하게 유지하였고, 첨가제와 Cr^{3+} 이온 및 부생성물의 이동을 원활하게 하기 위하여 공기 교반을 시행하였다. 황산염을 기반으로 한 Cr^{3+} 도금욕에 착화제로는 formic acid, pH 완충제로는 boric acid가 사용되었고 도금욕의 안정성 증대를 위해 NH_4Br 은 산화방지제, KCl과 NH_4Cl 은 전도 보조제로 사용되었으며, 자세한 조성과 실험 조건은 표 1에 나타내었다. 상대전극은 백금 망 (2.2 cm^2)을, 기준전극은 Ag/AgCl/KCl(3 M)을 사용했으며, 광택 니켈이 도금된 SUS plate (2.2 cm^2)를 작업전극으로 하여 전극 간 거리는 2 cm로 일

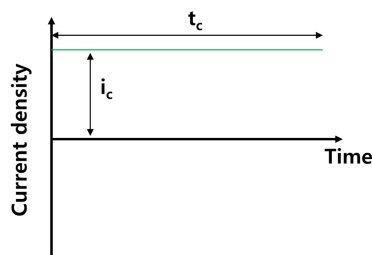
Table 1. Bath composition and electroplating condition

| Bath composition | | Electroplating condition | |
|------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| Component | Composition (g/L) | | |
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ | 250 | pH | 2.0 - 3.5 |
| Formic acid | 45 | Temperature (°C) | 35 |
| H_3BO_3 | 40 | Counter electrode | Pt mesh |
| NH_4Cl | 53 | Working electrode | Ni/SUS plate |
| KCl | 75 | Electrode area | 2x2 cm^2 |
| NH_4Br | 10 | Agitation | Air |

Table 2. Electrochemical conditions of chromium electroplating. The i_c , t_c , i_a and t_a are cathodic current density, cathodic current time, anodic current density, and anodic current time, respectively. The q_c is total passed cathodic charge and it is fixed to 300 C in all experiments

| | i_c [A cm ⁻²] | t_c [ms] | i_a [A cm ⁻²] | t_a [ms] | q_c [C] | Number of pulse | Plating time [s] |
|-----|-----------------------------|------------|-----------------------------|------------|-----------|-----------------|------------------|
| DC1 | -0.15 | - | - | - | 300 | - | 500 |
| DC2 | -0.2 | - | - | - | 300 | - | 375 |
| DC3 | -0.25 | - | - | - | 300 | - | 300 |
| PR1 | -0.2 | 10 | 0.02 | 0.6 | 300 | 37,500 | - |
| PR2 | -0.2 | 10 | 0.04 | 0.6 | 300 | 37,500 | - |
| PR3 | -0.2 | 10 | 0.06 | 0.6 | 300 | 37,500 | - |
| PR4 | -0.2 | 10 | 0.08 | 0.6 | 300 | 37,500 | - |

Direct current (DC) electroplating



Pulse-reverse (PR) electroplating

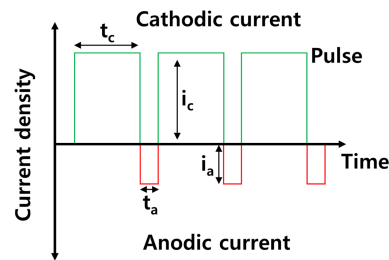


Fig. 2. Schematic diagram of DC and PR electroplating.

정하게 유지하였다. NaOH (5 g L⁻¹)와 Na₂CO₃ (40 g L⁻¹), Na₃PO₄ (20 g L⁻¹), sodium dodecyl sulfate (SDS) (2 g L⁻¹)로 구성된 염기성 탈지 용액과 10 wt%의 황산수용액을 이용해 전 처리하여 불순물과 니켈 산화피막을 제거한 후 도금하였다. 자세한 전기화학적 실험 조건을 설정하여 표 2에 나타내었다.

2.2. 분석 방법

도금된 크롬 박막에 존재하는 크랙을 정량화 하기 위해 도금 표면에 1 cm의 평행한 직선 3개를 긋고 평행 직선에 교차하는 크랙의 수를 광학현미경 (Olympus BX41M)을 사용해 통계내어 크랙 밀도로 정량화 하였다(그림 3). 광택은 거울상 실험을 통해 도금 표면에 반사되는 인하대학교 엠블럼의 해상도를 기준으로 하여 비교하였고, 도금 두께를 측정하기 위해 X-ray fluorescence 분석 (Fischer Co. FISCHERSCOPE X-RAY XDL 220)을 시행하였으며 모든 시료의 도금 두께는 1 ±0.1 μm로 균일하게 전착되었다. 도금막의 경도는 나노 인텐터 (Kla Tencor, G200, CSM mode)를 사용해 300 nm까지 압입하여 측정하였고, 다음식을 통해 비커스 경도로 변환하였다.

$$HV \left[\frac{kg_f}{mm^2} \right] = 0.9065 \times \frac{10^3}{9.80665} \times H[Gpa]$$

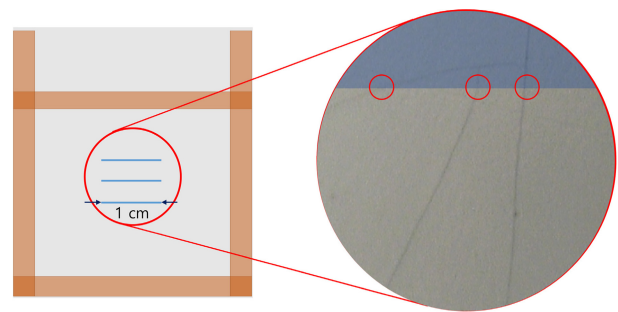


Fig. 3. Schematic illustration of method for quantification of crack density by optical microscope.

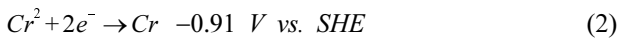
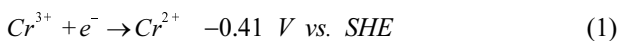
크롬 도금의 내식성을 평가하기 위해 3.5 wt% NaCl 수용액에서 DC2와 PR2시료를 작업전극으로 사용하고, 상대전극은 Pt mesh를 사용하여 -0.7~0.6 V vs. Ag/AgCl 범위의 전위를 0.32 mV/s의 주사속도로 동전위 분극시험을 진행하였고, 전기화학적 임피던스 분광학(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 분석을 corrosion potential (E_{corr})에서 주파수 100 mHz~100 kHz의 범위로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PR도금을 위한 최적화된 i_c 선정

PR에 적용하기 위한 적절한 환원전류 밀도(i_c)를 선정하기 위해 -0.15 , -0.2 , -0.25 A cm^{-2} 에서 DC 도금을 시행하여 인하대학교 엠블럼을 반 사시킨 표면 사진을 그림 4에 나타내었고, 각 시료를 DC1, DC2, DC3으로 명명하였다.

도금에 있어 환원전류 밀도(i_c)는 도금반응 속도와 전압을 결정하며 이는 도금막의 거칠기(roughness) 등 표면 특성을 결정하는 중요한 변수이다. 따라서 환원전류 밀도(i_c)의 변화는 도금막의 광택의 변화로 나타난다. 크롬 3가로부터 크롬이 도금되는 과정은 다음의 두단계를 거치는 것으로 알려져 있다.



반응식 (1)은 Cr^{3+} 이 Cr^{2+} 로 환원되는 반응, 반응식 (2)는 Cr^{2+} 이 크롬 금속으로 환원되는 반응이다. Cr^{3+} 도금 반응은 상기 두 반응의 연속 반응으로 이루어져 있으며, 따라서 높은 광택을 갖는 크롬 도금을 얻기 위해서는 (1)반응과 (2)반응 모두 원활하게 일어나야 한다 [27,28]. -0.15 A cm^{-2} 의 환원전류 밀도(i_c)로 도금된 DC1의 표면사진은 그림 4 (a)에 나타냈으며 크롬 금속 특유의 푸른 은백색 광택을 확인할 수 없었고 어두운 표면과 낮은 반사 특성을 확인할 수 있다. DC1의 경우 낮은 전류밀도 인가에 따른 낮은 환원전위가 인가되어 실제 도금반응인 (2) 반응이 원활하게 일어나지 않아 낮은 광택도를 보인다. 반면 -0.2 A cm^{-2} 의 환원전류 밀도(i_c)로 도금된 DC2의 경우 환원전류(i_c) 증가에 따른 환원전위의 증가로 (1), (2) 반응이 원활히 일어나 그림 4 (b)에서 확인할 수 있듯이 크롬 특유의 푸른 은백색 광택과 선명한 표면을 가지는 것을 확인할 수 있다. 그림 4 (c)는 -0.25 A cm^{-2} 의 환원전류(i_c)로 도금된 DC3의 표면사진이다. 그림 4 (c)의 에지(edge)부근에서 하얀색 부생성물의 전착을 확인할 수 있다. 그림 5 (a), (c)는 DC3 중심부의 SEM 사진이며 그림 5 (b), (d)는 DC3 에지 부근의 SEM사진이다. DC3의 중심부에서는 매끄러운 표면 형상이 관찰되는 반면, DC3의 에지 부근 SEM 사진에서는 도금 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성된 것을 확인할 수 있다. 이는 도금시편 가장자리 부근에 중심부 보다 더 큰 전압이 인가되는 에지 효과(edge effect) [29,30]에 의한 도금속도의 급격한 증가에 기인한다. 따라서 환원전류 밀도(i_c)는 높은 광택을 가지며 에지 효과에 의해 덴드라이트가 형성되지 않아 균일한 도금이 가능한 -0.2 A cm^{-2} 를 최적화된 전류 밀도로 선정하여 PR 도금에 적용하였다.

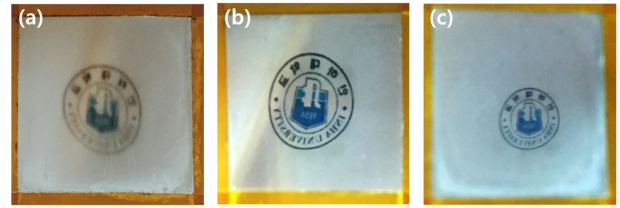


Fig. 4. The surface images of DC-electroplated chromium. Samples were prepared by applying cathodic current density of (a) -0.15 (DC1), (b) -0.2 (DC2), (c) -0.25 (DC3) A cm^{-2} .

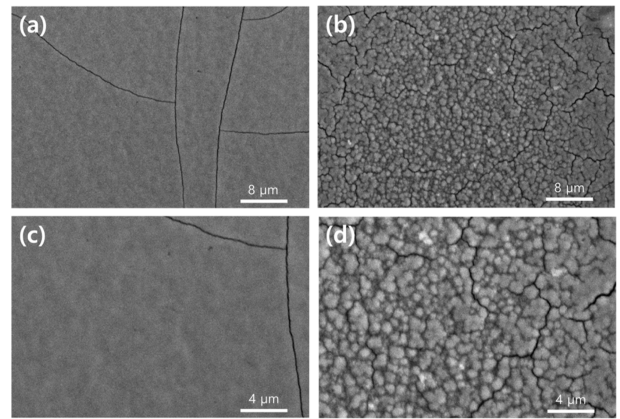


Fig. 5. SEM images of DC3; (a), (c) images for center and (b), (d) images for edge.

3.2 크랙에 대한 i_a 의 영향

크랙 밀도 대한 산화전류 밀도(i_a)의 영향을 확인하기 위해 환원전류 밀도(i_c)를 -0.2 A cm^{-2} , 환원전류 시간(t_c)을 10 ms, 산화전류 시간(t_a)을 0.06 ms 로 고정하고 산화전류 밀도(i_a)를 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 A cm^{-2} 로 변화시켜가며 PR 도금을 실시하였고, 각각 PR1, PR2, PR3, PR4로 명명하였다.

그림 6 (a)~(e)는 DC2와 PR1, PR2, PR3, PR4의 표면 사진과 SEM 사진이다. DC2와 PR1~4의 표면 사진에서 모두 푸른 은백색 광택을 띄는 표면을 확인할 수 있었고, SEM 사진을 통해 표면 형상을 관찰한 결과, 산화전류 밀도(i_a)의 증가에 따라 크랙이 감소하고 PR2 표면에서 crack-free가 관찰되었다. PR3과 PR4의 SEM 사진에서 선명한 다량의 크랙이 관찰되었으며, 이는 산화전류 밀도(i_a) 증가에 따른 전착된 Cr의 부식반응속도 증가에 기인한다. 그림 7은 산화전류 밀도(i_a) 변화에 따라 DC2, PR1~4의 크랙 밀도와 경도를 도시한 그래프이다. 크랙 밀도는 DC2에서 PR1, PR2로 산화전류 밀도(i_a)가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 PR2에서 PR3, PR4로 산화전류 밀도(i_a)가 증가함에 따라 급격히 증가하는 경향을 보였다.

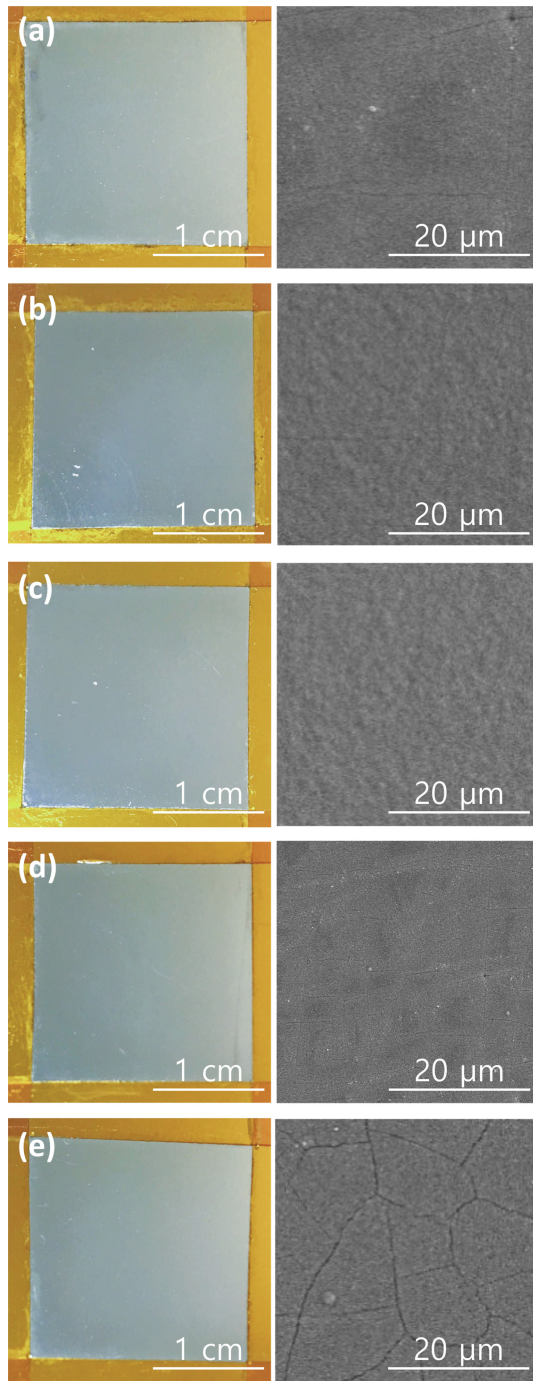


Fig. 6. The mirror images and SEM images of (a) DC2, (b) PR1, (c) PR2, (d) PR3 and (e) PR4

환원전류에 의해 도금된 크롬은 경쟁반응인 HER에 의해 격자내에 다량의 수소가 트랩되어 크롬 수소화물 형태로 존재한다. 준안정상태(metastable)의 크롬 수소화물은 hcp 구조를 갖고, 수소 취성에 의해 안정적인 bcc 구조의 크롬 금속과 수소기체로 분해된다. 크롬수소화물 분해반응에서 크

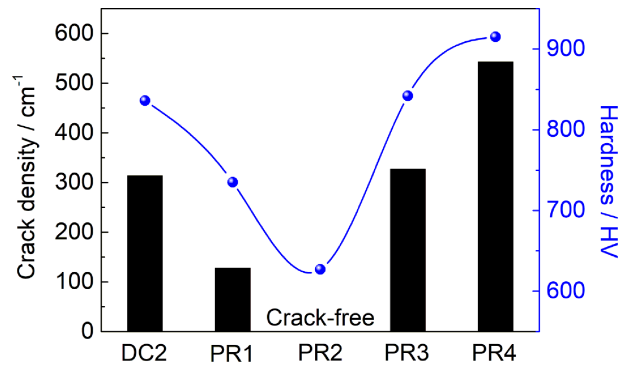


Fig. 7. Crack density and hardness of chromium surface obtained by DC and PR electroplating with respect to i_a .

롬격자의 안정화를 위해 압축 응력이 발생하고 도금 표면에 크랙이 형성된다. 산화전류는 준안정상태의 크롬 수소화물 분해를 통해 안정한 bcc 크롬 금속의 전착을 유도하므로 산화전류 밀도(i_a) 증가에 따라 크롬 수소화물 분해반응속도 증가를 통해 수소 취성에 의한 크랙 발생이 억제되어 도금막 표면의 크랙 밀도가 감소하는 경향을 보인다 [14]. PR3과 PR4의 경우 산화전류 밀도(i_a)의 증가에 따라 크롬 수소화물 분해를 통해 크랙 발생을 억제하는 효과보다 전착된 크롬 금속의 부식 반응에 의한 크랙 생성이 우세해짐에 따라 급격한 크랙 밀도의 증가가 관찰된다 [31]. 산화전류 밀도(i_a)에 대한 경도의 거동은 그림 7에서 볼 수 있듯이 크랙 밀도의 거동과 비슷한 경향을 보인다. 도금은 외력을 받았을 때 탄성 변형(plastic deformation)이 발생한다. 크랙이 있는 도금의 경우 외력을 받았을 때 크랙 방향으로의 탄성 변형이 발생하여 외력 분산에 의한 높은 경도를 갖는다. 하지만 크랙이 없는 도금의 경우 탄성 변형을 통한 외력 분산이 발생하지 않아 소성변형(plastic deformation)과 도금의 파괴가 일어난다. 따라서 크랙이 존재하지 않는 도금에서 가장 낮은 경도(627 HV)를 보인다 [32].

3.3 크랙 밀도와 내식성의 관계

크랙과 내부식성의 상관관계를 입증하기 위해 PR2와 DC2에 동전위분극시험과 EIS 분석을 수행하여 그림 8에 나타내었다. 그림 8 (a)는 PR2와 DC2의 E-log*i* 분극 곡선이다. 상온 3.5 wt% NaCl 수용액에서 동전위 분극시험을 진행한 결과 PR2의 E_{corr} 이 DC2의 E_{corr} 보다 129.9 mV 더 높은 산화전위에 위치한 것을 확인 할 수 있다.

PR2에서는 도금막 표면에 크랙이 존재하지 않아 공기 중의 산소와 반응하여 균일한 산화막을 형성하고, 크랙에 의한 내부 금속의 노출이 발생하지 않는다. 따라서 크랙에

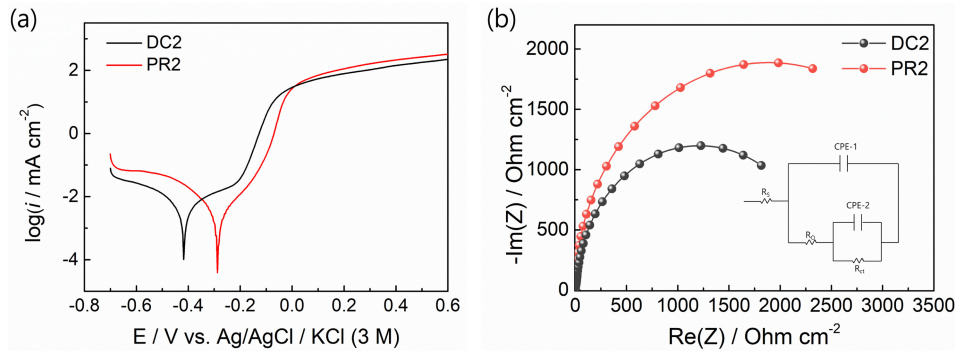


Fig. 8. (a) Potentiodynamic polarization curves and (b) the Nyquist impedance diagram of DC2 and PR2 samples in 3.5 wt% NaCl electrolyte at room temperature.

의한 에지 효과가 발생하지 않기 때문에 DC2보다 더 높은 산화전위에서 부식이 발생하였다.

도금막의 전기화학적 부식반응의 저항을 분석하기 위해 각 시료의 E_{corr} 에서 EIS 분석을 수행하여 Nyquist plot을 그림 8 (b)에 나타내었다. 이를 해석하기 위해 equivalent circuit model을 구성하였고, capacitance 대신 보정인자로 constant phase element(CPE)를 사용하였다 [33]. R_s 는 전해질에 의한 저항, R_o 은 공기중의 산소와 크롬 도금막이 반응하여 생성된 산화막에 의한 저항을 나타내며, R_{ct} 는 전하전달저항, 부식반응의 저항을 나타낸다. Fitting결과, PR2의 R_{ct} 는 $3865.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$, DC2의 R_{ct} 는 $2192.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 로 부식 저항이 증가한 것을 확인하였다. 이는 도금 표면의 크랙 제거를 통한 균일한 크롬 산화 피막을 형성에 기인하며, 동전위 분극시험의 결과와 함께 크랙 감소를 통한 내식성 향상을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cr^{3+} 도금욕을 사용하여 전기화학적 변수 조작을 통해 내식성이 향상된 크롬 도금막을 얻어냈다. Cr^{3+} 도금 반응에 있어 광택을 갖는 도금을 얻기 위해서는 일정수준 이상의 환원전류 밀도(i_c)가 인가되어야 한다. 환원전류 밀도(i_c) 최적화 실험 결과 -0.2 A cm^{-2} 에서 도금막의 광택이 최대에 도달했으며 -0.2 A cm^{-2} 이상의 환원전류 밀도(i_c)에서는 에지 효과에 의해 덴드라이트가 형성되어 균일한 도금을 얻을 수 없었다.

PR 실험을 통해 환원전류 밀도(i_c)를 -0.2 A cm^{-2} 로 고정하고 산화전류 밀도(i_a)에 따른 크랙과 경도의 경향성을 확인하였고 크랙과 경도 모두 산화전류 밀도(i_a)의 증가에 따라 감소하다 증가하는 거동을 보였다. 0.04 A cm^{-2} 이하의 범위에서 산화전류 밀도(i_a)의 증가는 크롬 수소화물 분해

반응속도 증가를 통해 수소 취성에 의해 발생하는 크랙을 억제하므로 산화전류 밀도(i_a)의 증가에 따라 크랙이 감소하는 경향을 보인다. 반면 0.04 A cm^{-2} 이상의 산화전류 밀도(i_a)가 인가되었을 경우 크롬 금속의 부식 반응속도 증가로 크롬 수소화물 분해를 통한 크랙 억제보다 부식에 의한 크랙 생성반응이 우세하여 크랙 밀도의 급격한 증가로 나타났다. 경도는 산화전류 밀도(i_a)에 대한 크랙 밀도의 경향성과 같은 거동을 보였고 PR4에서는 915 HV, PR2에서는 627 HV로 크랙이 없는 도금막에서 가장 낮은 경도를 보였다.

동전위 분극시험을 실시한 결과 PR2의 E_{corr} 이 DC2보다 129.9 mV 높았고, 각 시료의 E_{corr} 에서 EIS 분석을 통해 Nyquist plot을 도시한 결과 PR2에서 DC2보다 더 큰 반원이 나타났다. Equivalent circuit model을 구성하여 Nyquist plot의 fitting을 통해 R_{ct} 를 계산한 결과 PR2에서 $3865.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$, DC2에서 $2192.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 로 PR2의 부식 반응에 대한 저항이 DC2 증가한 것을 확인해 크랙 감소를 통한 내식성 향상을 입증하였다.

본 연구에서 얻은 PR 도금의 전기화학적 변수 조작을 통한 도금된 박막의 물성제어는 크롬도금뿐만 아니라 다른 금속의 도금에도 적용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. V. I. Bakanov, N. V. Nesterova, and A. A. Yakupov, *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces* **53**, 426 (2017).
2. F. I. Danilov, V. S. Protsenko, V. O. Gordienko, S. C. Kwon, J. Y. Lee, and M. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 8048

- (2011).
3. M. Naka, K. Hashimoto, and T. Masumoto, *J. Non. Cryst. Solids* **34**, 257 (1979).
 4. K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, and E. Akiyama, *Corros. Sci.* **49**, 42 (2007).
 5. Y. M. Polukarov, V. A. Safonov, A. A. Edigaryan, and L. N. Vykhodtseva, *Prot. Met.* **37**, 447 (2001).
 6. Z. Zeng, A. Liang, and J. Zhang, *Recent Patents Mater. Sci.* **2**, 50 (2010).
 7. V. S. Protsenko, V. O. Gordiienko, F. I. Danilov, S. C. Kwon, M. Kim, and J. Y. Lee, *Surf. Eng.* **27**, 690 (2011).
 8. A. Edigaryan, V. Safonov, E. Lubnin, L. Vykhodtseva, G. Chusova, and Y. Polukarov, *Electrochim. Acta* **47**, 2775 (2002).
 9. N. Van Phuong, S.-C. Kwon, J.-Y. Lee, J. Shin, B. T. Huy, and Y.-I. Lee, *Microchem. J.* **99**, 7 (2011).
 10. N. Van Phuong, S. C. Kwon, J. Y. Lee, J. H. Lee, and K. H. Lee, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 4349 (2012).
 11. V. S. Protsenko, F. I. Danilov, V. O. Gordiienko, S. C. Kwon, M. Kim, and J. Y. Lee, *Thin Solid Films* **520**, 380 (2011).
 12. J. P. Popić and D. M. Dražić, *Electrochim. Acta* **49**, 4877 (2004).
 13. S.-J. Kim, M.-S. Han, and S.-K. Jang, *Korean J. Chem. Eng.* **26**, 250 (2009).
 14. D. R. Gabe, *J. Appl. Electrochem.* **27**, 908 (1997).
 15. K.-L. Lin, C.-J. Hsu, I.-M. Hsu, and J.-T. Chang, *J. Mater. Eng. Perform.* **1**, 359 (1992).
 16. V. S. Protsenko and F. I. Danilov, *Clean Technol. Environ. Policy* **16**, 1201 (2014).
 17. S. Survilienė, V. Jasulaitienė, O. Nivinskienė, and A. Češūnienė, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6738 (2007).
 18. L. N. Vykhodtseva, A. A. Edigaryan, E. N. Lubnin, Y. M. Polukarov, and V. A. Safonov, *Russ. J. Electrochem.* **40**, 387 (2004).
 19. J.-S. Kim and J.-H. Choi, *Korean J. Chem. Eng.* **27**, 1213 (2010).
 20. A. C. West, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3070 (1998).
 21. F. Wang, S. Arai, and M. Endo, *Electrochem. Commun.* **7**, 674 (2005).
 22. A. Lozano-Morales, R. P. Renz, J. J. Fortman, and E. J. Taylor, *ECS Trans.* **6**, 51 (2007).
 23. L. Sun and J. F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 4879 (2015).
 24. S. Mohan, J. Vijayakumar, and G. Saravanan, *Surf. Eng.* **25**, 570 (2009).
 25. N. Imaz, E. García-Lecina, J. A. Díez, M. Ostra, and M. Sarret, *Trans. IMF* **90**, 259 (2012).
 26. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1825 (1983).
 27. S. Zhang, H. Yang, and L. Singh, *Prot. Met.* **37**, 223 (2011).
 28. V. Protsenko and F. Danilov, *Electrochim. Acta* **54**, 5666 (2009).
 29. C.-W. Park and K.-Y. Park, *Results Phys.* **4**, 107 (2014).
 30. J. Lee, J. Christoph, T. Noh, M. Eiswirth, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **126**, 144702 (2007).
 31. J. Liu, Y. Song, J. Chen, P. Chen, D. Shan, and E. H. Han, *Electrochim. Acta* **189**, 190 (2016).
 32. M. H. Sohi, A. A. Kashi, and S. M. M. Hadavi, *J. Mater. Process. Technol.* **138**, 219 (2003).
 33. S.-H. Kim, M.-S. Kwon, and J.-G. Kim, *Met. Mater. Int.* **23**, 82 (2017).