

적층가공된 티타늄 합금의 전기화학적 특성에 미치는 불산의 영향

김기태^{1,2} · 조현우^{1,3} · 장현영^{1,4} · 김영식^{1,2,*}

¹한국부식방지학회, 서울특별시 강남구 테헤란로 7길 22

²안동대학교 신소재공학부, 청정에너지소재기술 연구센터, 경상북도 안동시 경동로 1375

³YG-1, 인천광역시 연수구 갯벌로 120

⁴KEPCO E&C, 미래전력기술연구소, 경상북도 김천시 혁신로 269

(2018년 8월 14일 접수, 2018년 8월 21일 수정, 2018년 8월 21일 채택)

Effect of Hydrofluoric Acid on the Electrochemical Properties of Additive Manufactured Ti and Its Alloy

K. T. Kim^{1,2}, H. W. Cho^{1,3}, H. Y. Chang^{1,4}, and Y. S. Kim^{1,2,*}

¹The Corrosion Science Society of Korea, 22, Teheran-ro 7-gil, Gangnam-gu, Seoul, Korea

²Research Center for Energy and Clean Technology, School of Materials Science and Engineering, Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro, Andong, Gyeongbuk, 36729, Korea

³YG-1, 120, Gaetbeol-ro, Yeonsu-gu, Incheon, Korea

⁴Power Engineering Research Institute, KEPCO Engineering & Construction Company, 8 Gumiro, Bundang, Seongnam, Gyeonggi, 463-870, Korea

(Received August 14, 2018; Revised August 21, 2018; Accepted August 21, 2018)

In this study, the electrochemical properties of CP-Ti (commercially pure titanium) and Ti-64 (Ti-6Al-4V) were evaluated and the effect of hydrofluoric acid on corrosion resistance and electrochemical properties was elucidated. Additive manufactured materials were made by DMT (Directed Metal Tooling) method. Samples were heat-treated for 1 hour at 760 °C and then air cooled. Surface morphologies were studied by optical microscope and SEM. Electrochemical properties were evaluated by anodic polarization method and AC-impedance measurement. The oxide film formed on the surface was analyzed using an XPS. The addition of HF led to an increase in the passive current density and critical current density and decreased the polarization resistance regardless of the alloys employed. Based on the composition of the oxide film, the compositional difference observed by the addition of HF was little, regardless of the nature of alloys. The Warburg impedance obtained by AC-impedance measurement indicates the dissolution of the constituents of CP-Ti and Ti-64 through a porous oxide film.

Keywords: Additive manufacture (3D printing), CP-Ti, Ti-6Al-4V, Hydrofluoric acid, Electrochemical properties

1. 서론

적층가공 (Additive Manufacturing) 기술은 주조, 단조, 압연 등과 같은 기존의 제조 및 성형기술에 비해 복잡한 제품 제작이 가능하고, 사용자가 원하는 형상으로 제품을 제조할 수 있는 큰 장점이 있다. 이 기술은 우주항공, 자동차, 의료 등의 첨단 산업분야에 적용될 수 있으며 실제로 적용된 사례도 존재한다 [1-3]. 하지만 여러가지 단점도

존재하는데, 표면이 매끄럽지 못하고, 적층과정에서 층간 경화속도 차이에 따른 수축특성이 변화하여 치수 정밀도가 떨어지며, 적층공정에 의해 이방성이 발생하여 방향별 강도 및 강성 차이가 나타난다. 또한 적층가공 공정을 적용할 수 있는 재료가 한정적이고, 제품의 조형속도가 느린 단점이 있다.

특히 티타늄 합금의 경우 기존 절삭가공으로 제조할 경우 높은 항복강도로 인해 절삭가공이 어렵고, 가공 시 화재발생 위험으로 가공속도를 높이지 못해 원가가 상승하며 절삭가공 시 재료의 손실이 많아 많은 산업계에서 적층가공 기술

* Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

로 티타늄 합금을 제조하고 있다 [4,5].

일반적으로 티타늄 합금은 표면에 생성되는 치밀한 산화 피막으로 인해 내식성이 매우 뛰어난 합금으로 알려져 있다. 하지만 티타늄의 E-pH 도표를 보면 [6], pH와 전위가 낮아짐에 따라서 부식되는 영역이 존재하는 것을 알 수 있다. 티타늄 합금의 전기화학적 특성에 대해 많은 연구자들이 연구를 진행하였는데 Levy [7]는 H₂SO₄ 용액의 농도와 온도가 증가함에 따라 각각 개별적으로 i_c(임계 부동태 전류밀도)가 상승한다고 보고한바 있으며, Vaughan 과 Alfantazi [8]는 SO₄²⁻ 이온과 Cl⁻ 이온 모두, E-pH 도표 상에서 부동태 영역을 감소시킨다고 설명하였다. 또한 Wang [9] 등은 H₂SO₄로 pH를 1로 맞춘 용액에서 0.001 M의 불소 이온만 첨가되더라도 CP-Ti의 경우 양극용해 영역이 활성화된다고 보고하였다. 따라서 본 연구진은 20% H₂SO₄ 용액에 HF를 첨가하여 압연재, 단조재, 적층가공재에 대한 전기화학적 특성 평가를 선행하였으며, 그 결과 적층가공재의 전기화학적 특성이 가장 낮게 나타났다 [10]. 하지만 정확한 메커니즘에 대해서는 분석된 바 없어 본 연구에서는 적층가공 방식으로 제조된 CP-Ti 및 Ti-64에 대해 HF 농도에 따른 전기화학적 거동 차이 및 원인을 분석하였다.

2. 연구방법

2.1 연구 합금

본 연구에 사용한 적층가공재는, InssTek사에서 제조하였으며 AP&C (Canada)사의 분말을 이용하였다. DED (Directed Energy Deposition) 방식 중 DMT (Directed Metal Tooling)의 레이저 적층 시스템 (InssTek, MX-4, Korea)을 이용하여 레이저 파워 460 W, 이동속도 0.85 m/min, 분말 공급량 2.0 g/min, 분말분사용 가스량 2.5 L/min, 공기차단 가스량 10 L/min의 조건으로 제조되었다. 이 때 사용된 가스는 Ar gas를 이용하였다. 제작된 시편의 크기는 CP-Ti의 경우 101 mm x 132 mm x 27 mm이었고, Ti-64의 경우 101 mm x 130 mm x 27 mm으로 제작되었다. 760 °C에서 1시간 소둔 열처리하였으며 공랭하여 냉각하였다. 모든 평가는 적층가공방향에 평행한 면에 대하

여 수행하였다.

Table 1은 분광분석기를 통해 측정된 CP-Ti와 Ti-64 합금의 성분 분석 결과를 나타내었다.

2.2 미세조직관찰

미세조직 관찰은 양극분극시험 후 부식표면을 관찰하기 위해 광학현미경 (ZEISS AXIOTECH 100HD)과 주사전자현미경 (TESCA, VEGA II LUM)을 이용하여 관찰하였다.

2.3 부식특성 평가

모든 전기화학실험에서 각각의 시편의 표면상태를 균질화하기 위하여 Galvanostatic (Gamry DC105)를 이용하여 -1 mA/cm²의 전류밀도로 10분 동안 음분극을 진행하였다.

2.3.1 양극분극시험

양극분극실험을 위한 시편은 1.5 cm × 1.5 cm × 0.5 cm로 절단 후, 구리피복동전을 시편의 한 면에 점 용접하여 연결한 뒤, Epoxy resin으로 고정하였다. 시험편 표면을 SiC paper #600까지 연마 후 1 cm²의 면적만 노출되도록 나머지 부분을 에폭시 수지로 덮어 주었다. 실험용액은 50 °C, 20% H₂SO₄ 용액에 HF의 농도를 0.005%, 0.1%로 변화시켜 실험하였다. 시험 전 용액을 N₂ gas를 이용하여 200 ml/min으로 30분 동안 탈기하였으며 0.33 mV/sec의 주사 속도로 실험을 진행하였다.

2.3.2 AC 임피던스 측정

실험 용액은 50 °C, 20% H₂SO₄ 용액에 HF의 농도를 0.005%, 0.1%로 변화 시키며 사용하였다. N₂ gas로 30분간 탈기한 실험용액에 시편을 침지 한 다음, 포텐시오스타트 (Gamry EIS 300)를 이용하여 양극분극곡선상 +1 V(SCE)에서 부동태 피막을 30분간 생성한 후, 그 상태에서 부동태 전위를 가하면서 임피던스를 측정하였으며, AC Voltage amplitude는 10 mV, 측정은 0.01 Hz ~ 10 kHz 구간에서 이루어 졌다.

Table 1 Chemical composition of CP-Ti and Ti-64 (wt%)

Classification	C	O	N	H	Fe	Al	V	Ti
CP-Ti (Additive Manufactured)	0.01	0.176	0.008	0.002	0.098	0.012	0	bal.
Ti-64 (Additive Manufactured)	0.008	0.142	0.017	0.002	0.165	6.667	4.016	bal.

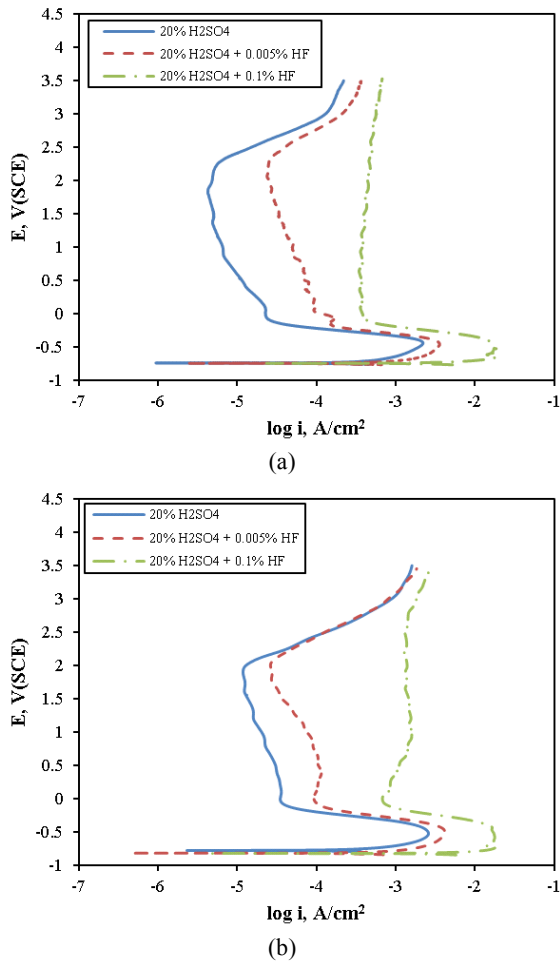


Fig. 1 Effect of HF concentration on the anodic polarization behavior of (a) CP-Ti and (b) Ti-64 in deaerated 20% H₂SO₄ containing HF at 50 °C.

2.4 XPS 분석

표면 분석에 사용된 시편은 SiC paper #2000 연마하고, 1 μm diamond를 이용하여 경면연마 후 알코올로 세척하였다. 실험용액은 N₂ gas를 이용하여 200 mL/min로 30분 동안 탈기한 후 시편을 침지하였다. 부동태 형성은 양극분극곡선에 근거하여 부동태전위 +1 V(SCE)에서 1시간 동안 부동태를 형성하였다. 부동태 처리된 시편은 분석에 들어가기 전까지 질소 분위기에서 보관하였다.

표면 분석에 이용한 방법은 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)분석으로서 사용한 기기는 K-alpha (Thermo VG, U.K.)이다. 각 원소에 대한 스펙트럼은 Al-Kα (1486.6 eV, 12 kV, 3 mA)의 X-선을 이용하여 구하였다. depth profile을 얻기 전 sputter cleaning (1 kV Ar ion)을 실시하였으며 depth profile Ar-Sputtering (1 kV, 2 μA)을 행하여 각 원소에 대하여 측정하였다. XPS 측정 후 분석프로그램 (SDP v4.3)을 이용하여 각 원소의 화학적

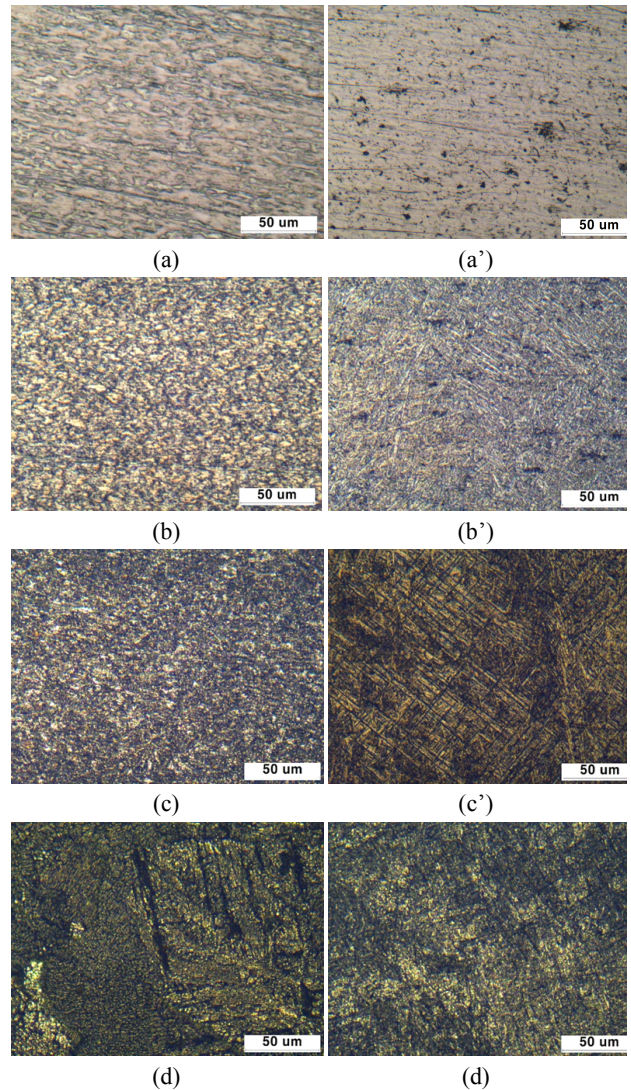


Fig. 2 Surface appearance using an optical microscope of (a~d) CP-Ti and (a'~d') Ti-64 after anodic polarization tests in deaerated 20% H₂SO₄ containing HF at 50 °C; (aa') before test, (bb') 20% H₂SO₄, (cc') 20% H₂SO₄ + 0.005% HF, (dd') 20% H₂SO₄ + 0.1% HF.

상태에 대하여 분석하였다. 먼저 모든 경우에 측정된 C1s 스펙트럼의 결합에너지와 표준 상태의 C1s 결합에너지 (284.6 eV)와의 차이를 다른 원소의 결합에너지에 보정한 뒤, 각 화학종에 대하여 Deconvolution 하였다.

3. 연구결과 및 고찰

DMT 방식으로 제조된 CP-Ti와 Ti-64의 HF 첨가에 따른 부식특성을 알아보기 위해 20% H₂SO₄ 용액에 HF를 첨가하여 양극분극시험 및 AC 임피던스 시험을 진행하였다.

Fig. 1은 20% 황산용액에 불산 첨가에 따른 CP-Ti와

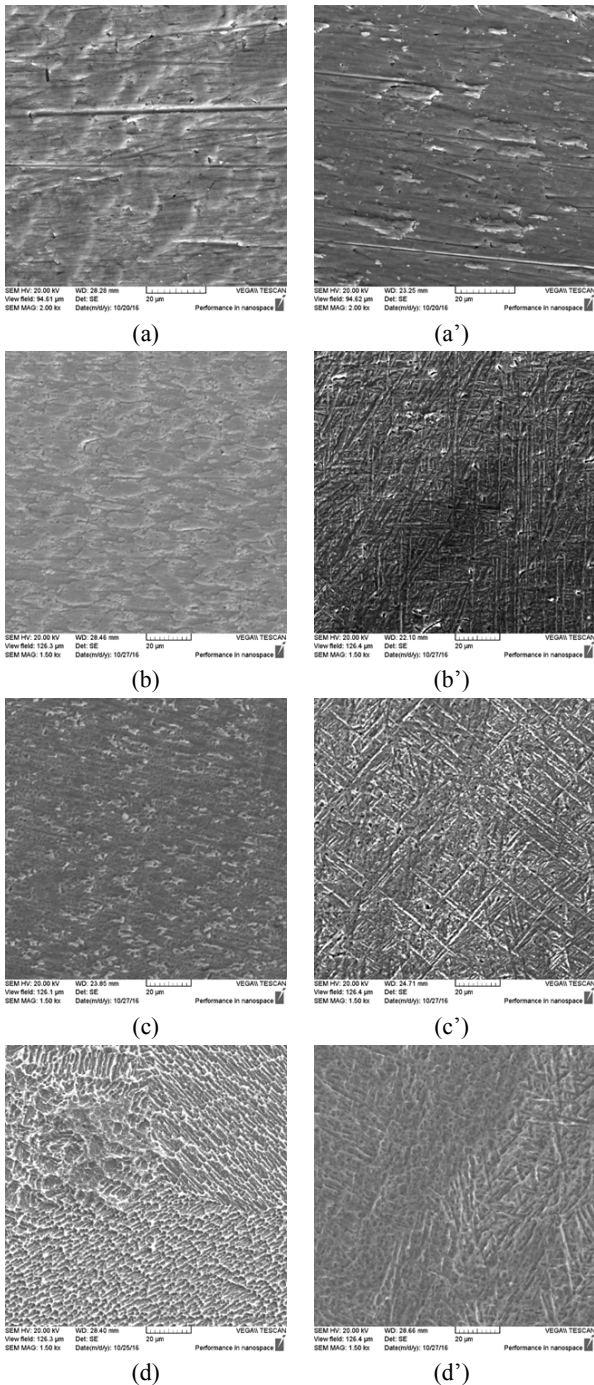


Fig. 3 SEM image of (a~d) CP-Ti and (a'~d') Ti-64 after polarization test in 20% H₂SO₄ containing HF (aa') before test (bb') 20% H₂SO₄ (cc') 20% H₂SO₄ + 0.005% HF (dd') 20% H₂SO₄ + 0.1% HF.

Ti-64의 양극분극거동을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 불산이 첨가됨에 따라서 부동태 전류밀도와 임계 부동태전류밀도가 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 불산이 첨가됨에 따라 양극반응에서 Ti의 활성용해가 촉진된다는

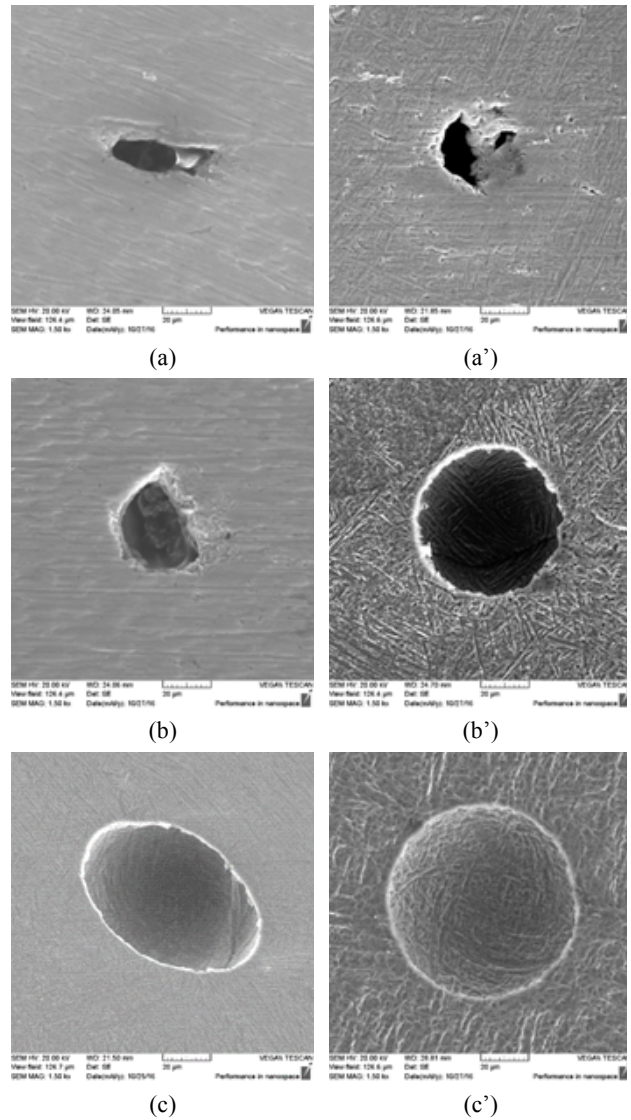


Fig. 4 Surface appearance various pores before (a~c) and after (a'~c') anodic polarization tests of Ti-64; (a) 20% H₂SO₄, (b) 20% H₂SO₄ + 0.005% HF, (c) 20% H₂SO₄ + 0.1% HF.

것을 의미하며, 생성된 산화피막 또한 보호성이 떨어지는 피막이 생성되는 것으로 판단할 수 있다.

불산이 첨가됨에 따라서 티타늄 합금이 어떠한 부식형태가 나타나는지 양극분극 시험 후 시편 표면의 변화를 광학현미경 및 SEM을 통해서 관찰하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 양극분극 시험 후 표면을 광학현미경 및 SEM으로 관찰한 그림으로, 불산의 농도가 증가함에 따라서 부식의 정도에는 차이가 있으나, 국부부식은 나타나지 않았으며 표면 전체가 균일하게 부식되는 경향을 보이고 있다. Ti-64도 마찬가지로 동일한 거동을 나타내며 균일 부식으로 나타났다.

적층가공으로 제조된 합금에서 중요하게 다루어 지는 것 중에 하나는 재료 내부의 기공이다. 이러한 기공은 적층가

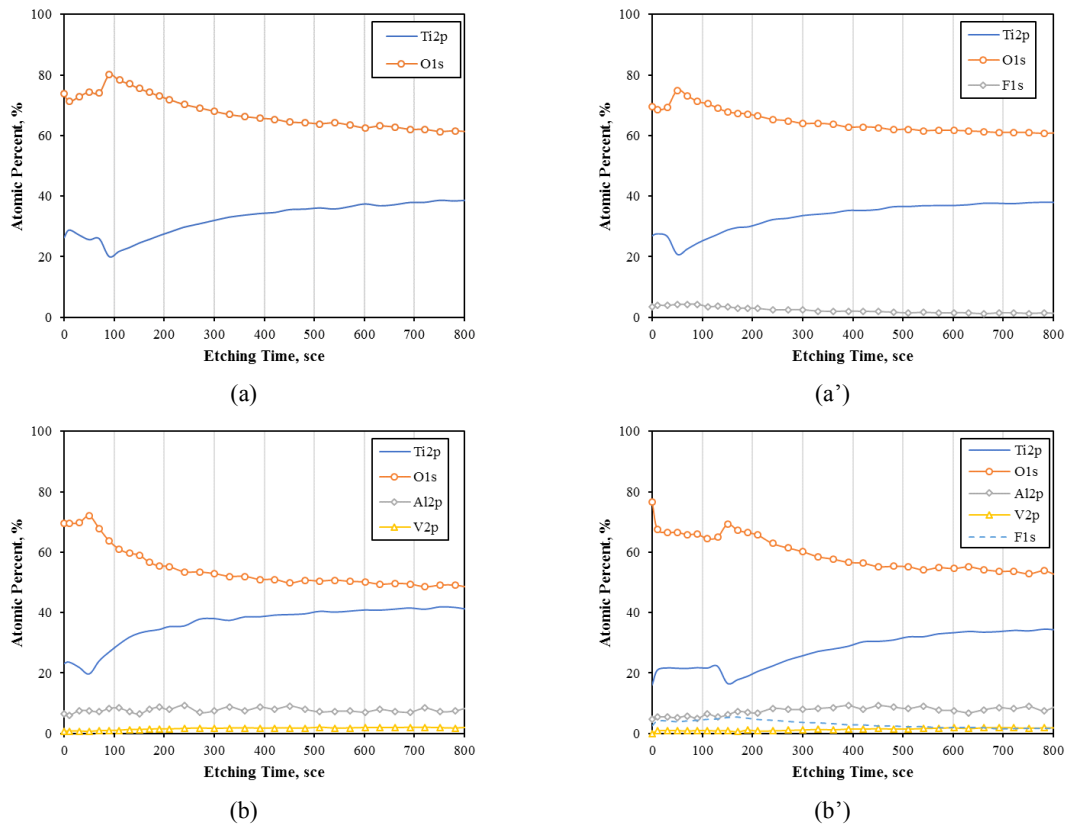


Fig. 5 Depth profile by XPS after anodic polarization test in deaerated (a, b) 20% H₂SO₄ and (a', b') 20% H₂SO₄ + 0.1% HF at 50 °C; (a, a') CP-Ti and (b, b') Ti-64.

공 시에 레이저의 이동 속도와 용융으로 인해 생성된 용융물 간의 Hatch spacing에 의한 기공으로 보고되고 있고 [11], 세 번째와 같이 구형의 기공의 경우 적층 가공 시에 완전히 용융되지 못하고 표면에 용접되듯 용융되어 붙은 금속 분말이 Recoating blade에 의해 떨어지면서 생성되는 것으로 보고되고 있다 [11]. 이러한 기공이 합금의 내식성에 영향을 미치는지 확인하기 위해 양극분극 시험 전 후의 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 양극분극 시험 후 기공 형태와 관계없이 국부적인 부식손상은 나타나지 않았으며 균일부식이 나타났다. 따라서 기공의 존재 유무는 불산 농도의 증가에 따라 감소하는 분극 특성에 직접적인 영향을 없는 것으로 판단된다.

불산이 첨가됨에 따라서 CP-Ti 및 Ti-64의 내식성이 감소하는 이유를 표면 화학적 조성 변화 관점으로 분석하기 위하여 XPS를 진행하였다. 분석된 화학종은 Ti_{2p}, O_{1s}, Al_{2p}, V_{2p}, S_{2p}, F_{1s} 등이며 각 화학종의 Binding energy는 Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy 자료를 이용하였다 [12].

Fig. 5는 CP-Ti 와 Ti-64의 불산 첨가에 따른 XPS depth profile을 나타낸 그림이다. CP-Ti 의 경우 O_{1s}의

농도가 피막 외층에 농축되었다가 내부로 갈수록 감소하였으며, HF이 첨가됨에 따라 피막의 외층에 F_{1s}가 검출되고 있다. Ti-64의 경우 CP-Ti 와 마찬가지로 O_{1s}의 농도가 피막 외층에 농축되었다가 내부로 갈수록 감소하였고 Al_{2p}와 V_{2p}의 농도는 비교적 균일하게 나타났으며 피막의 외층에 F_{1s}가 검출되었다.

이를 각 시편 별로 깊이에 따른 화학적 상태 변화를 보기 위하여 각 화학종에 대하여 deconvolution 하였다. Fig. 6은 CP-Ti의 Ti_{2p}에 대하여 deconvolution 하여 각 화학종의 분율을 나타내었다. 산화피막 내부에는 Ti(M), TiO, TiO₂, Ti₂O₃의 화학종들이 나타났으며 불산 첨가 따른 화학종의 양 차이가 나타났다. 이를 전체 산화물의 양 즉, [Ti-O]/[(Ti(M)+(Ti-O))]비로 판단했을 때, 불산 첨가 시 산화피막의 양은 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 Fig. 7의 F_{1s} depth profile과 연관지어 보면 F⁻ 이온이 티타늄의 산화피막에 영향을 미친 것으로 볼 수 있다. 불산이 첨가됨에 따라서 티타늄 산화피막이 TiF₆²⁻ [13], TiF₂²⁺ [14]의 이온으로 용해되거나, TiF₄ [13]와 같은 화학종으로 변화하여 산화피막 및 보호성이 감소하는 것으로 판단된다 [15-17].

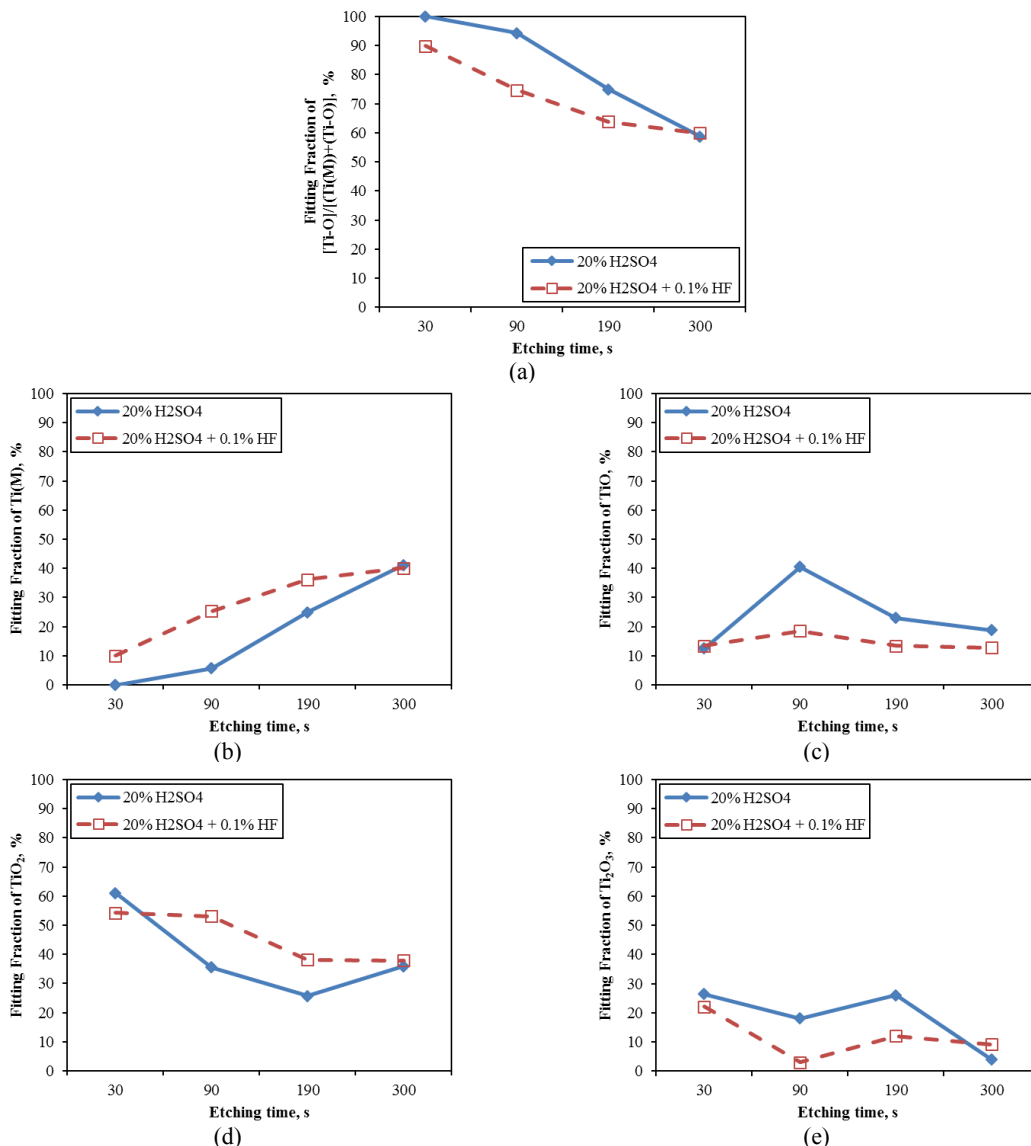


Fig. 6 Effect of HF on the depth profile of Ti_{2p} of (a-d) CP-Ti after the passivation at + 1 V(SCE) for 60 min in deaerated 20% H_2SO_4 (+ 0.1% HF) 50 °C; (a) $[Ti-O]/[(Ti(M))+c(Ti-O)]$, (b) Ti(M), (c) TiO, (d) TiO_2 , (e) Ti_2O_3 .

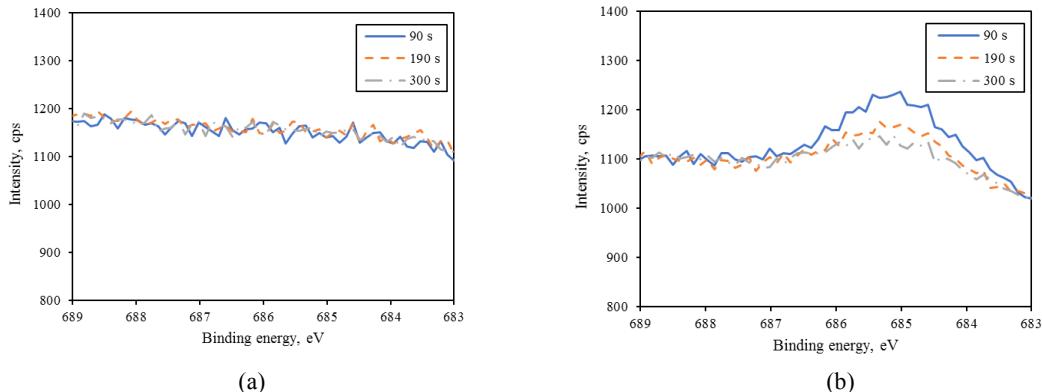


Fig. 7 XPS depth profile of F_{1s} in the passive film of CP-Ti formed at + 1 V(SCE); (a) 20% H_2SO_4 at 50 °C, (b) 20% H_2SO_4 + 0.1% HF at 50 °C.

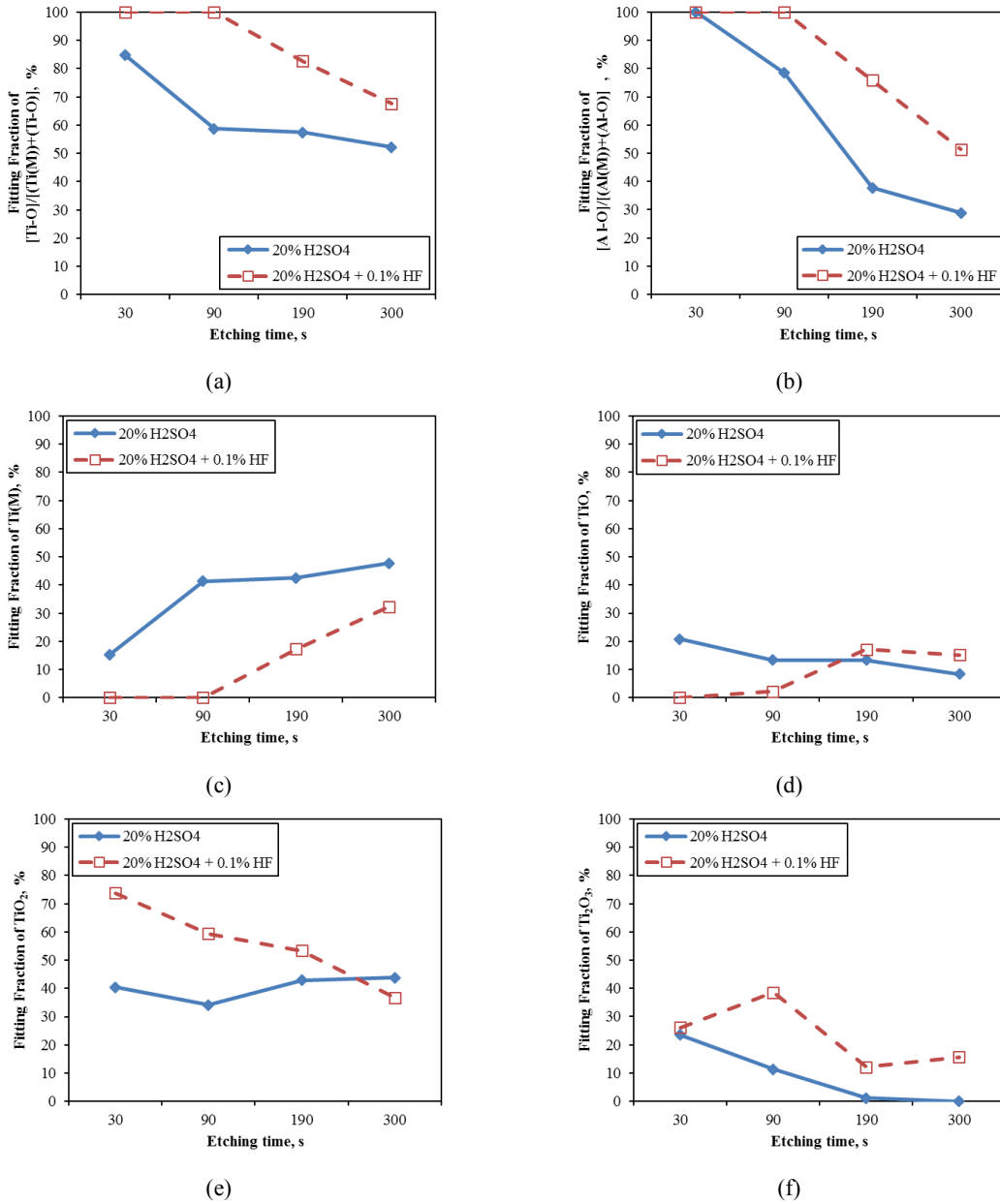


Fig. 8 Effect of HF on the depth profile of Ti_{2p} and Al_{2p} in the passive film of Ti-64A formed at + 1 V(SCE) for 60 min in deaerated 20% H₂SO₄ (+ 0.1% HF) at 50 °C; (a) [Ti-O]/[(Ti(M))+Ti-O], (b) [Al-O]/[(Al(M))+Al-O] (c) Ti(M), (d) TiO, (e) TiO₂, (f) Ti₂O₃.

Ti-64의 Ti_{2p}에 대해서 deconvolution 한 화학종의 분율을 Fig. 8에 나타내었다. Ti-64의 경우 CP-Ti와 마찬가지로 Ti(M), TiO, TiO₂, Ti₂O₃의 화학종들이 존재하며 전체 산화물의 양으로 판단했을 때 피막의 두께는 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 앞의 Fig. 1의 양극분극시험 결과와 비교하면, 불산의 양이 증가하면 부동태 전류밀도가 증가하고 있어 형성된 산화피막이 보호적인 기능보다는 산화물의 형성 및 산화물을 통한 용해가 이루어지고 있음을 보여주는 것이라 판단된다. 이는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 불산

첨가에 따라 산화피막이 Ti-F화합물 및 이온들로 변화 및 용해되며 보호성이 낮은 Al₂O₃의 존재로 인해 내식성이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 HF 농도 별 CP-Ti 및 Ti-64의 부동태 피막 저항성을 나타낸 Nyquist plot을 나타내었다. CP-Ti와 Ti-64 모두 HF 농도가 증가함에 따라 부동태피막의 분극 저항 (R_p)이 크게 감소하였고, CP-Ti의 경우 20% H₂SO₄ + 0.1% HF 환경에서 그리고 Ti-64의 경우 0.005% HF가 첨가된 환경에서부터 Warburg Impedance가 나타났다.

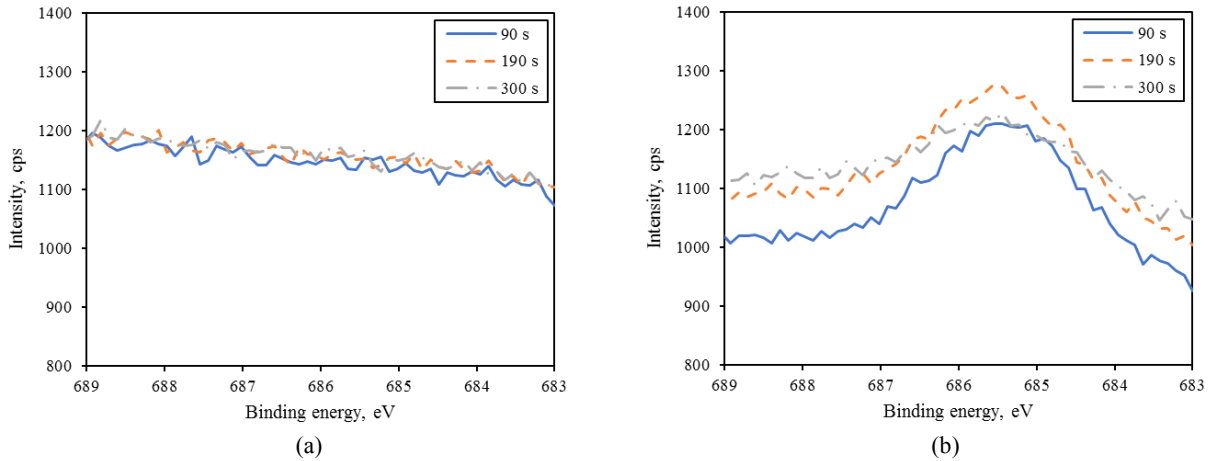


Fig. 9 XPS depth profile of F_{1s} in the passive film of Ti-64 formed at +1 V(SCE); (a) 20% H₂SO₄ at 50 °C, (b) 20% H₂SO₄ + 0.1% HF at 50 °C.

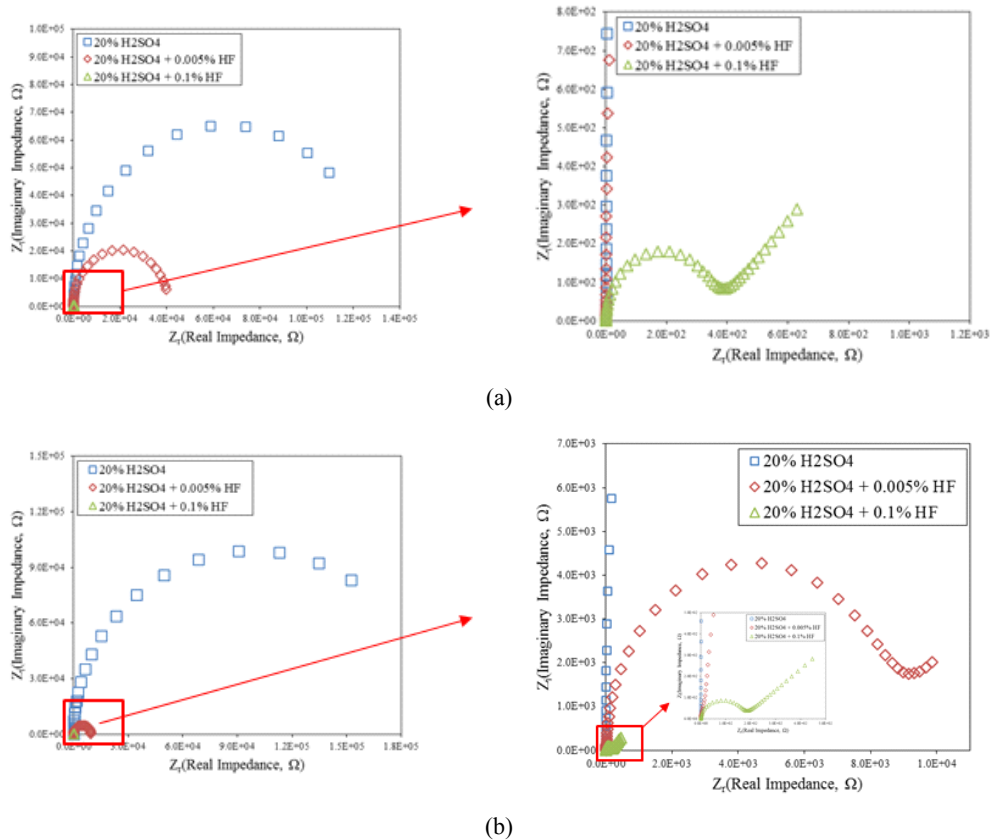


Fig. 10 Nyquist plot of (a) CP-TiA and (b) Ti-64A on the passive film formed for 30 minutes at +1 V(SCE) in 20% H₂SO₄ containing HF.

Fig. 11은 Fig. 10에서 구한 데이터를 Warburg combination 모델을 이용하여 구한 분극저항을 불산 농도별로 나타내었다. 불산의 농도가 증가할수록 분극저항이 급격히 감소하고 있는데 CP-Ti의 경우는 0.1%HF가 첨가되면 분극저항이 거의 없어지나, Ti-64의 경우는 0.005% HF의 첨가

시에도 분극저항이 극히 작아짐을 확인할 수 있다. 즉, 불산이 첨가되면 CP-Ti 및 Ti-64의 표면에 형성되는 피막은 보호성이 있는 부동태 피막이 아니라는 것을 의미한다.

적층가공재의 전기화학적 특성에 미치는 HF의 영향을 요약해 보면, CP-Ti와 Ti-64 모두 HF의 농도가 증가함에

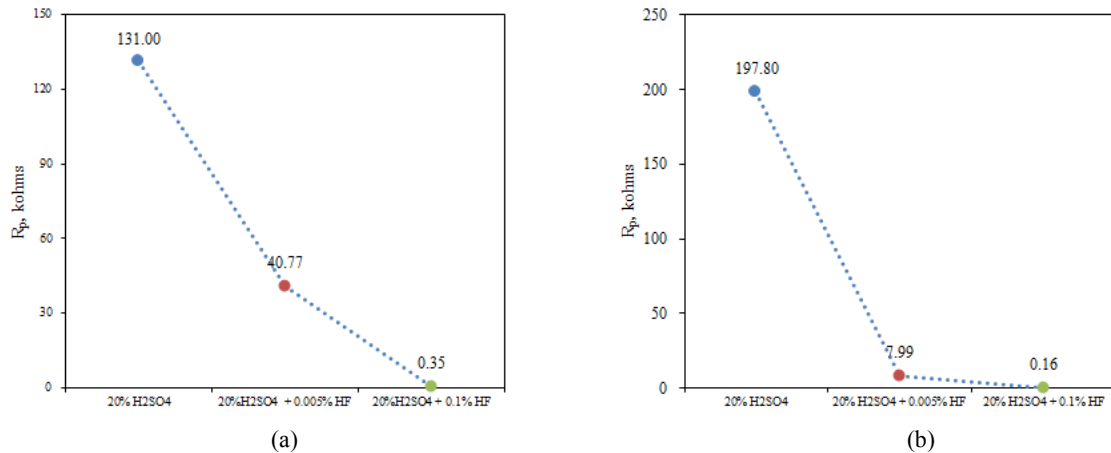


Fig. 11 Effect of HF concentration on the R_p of (a) CP-TiA and (b) Ti-64A alloy from Nyquist plot obtained at +1 V(SCE) in 20% H₂SO₄ containing HF in Fig. 9.

따라 부동태전류밀도와 임계부동태 전류밀도가 증가하여 부동태 특성이 감소하였다. CP-Ti는 XPS 분석 결과 표면에 산화물이 존재는 하지만 불산이 첨가되지 않은 20% H₂SO₄ 환경에서 생성되는 피막과는 달리 치밀하지 않은 부동태 피막과 Ti-F 화합물의 혼재로 인한 것으로 판단되며 Ti-64의 경우 산화피막의 양은 증가하나, CP-Ti와 마찬가지로 치밀하지 않은 부동태 피막과 내식성이 낮은 Al₂O₃ 피막이 증가하여 내식성이 감소한 것으로 판단된다. 따라서 분극 거동 상에서 불산이 첨가됨에 따라 전류밀도가 높게 나타난 것으로 보인다. 특히, 금속 표면 부근의 확산층의 존재를 의미하는 Warburg Impedance가 나타난 점은 표면에 이온 확산층이 존재함을 의미하므로 Ti Oxide 피막을 통하여 Ti 관련 이온이 용출되어 부식되는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 DMT방식으로 적층가공된 CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금 (760 °C, 1시간 소둔 열처리 후 공랭)에 대하여 분극 특성, 부동태 특성에 미치는 HF의 영향에 대해 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불산 첨가에 따른 전기화학적 거동을 평가한 결과, 불산이 첨가됨에 따라서 부동태전류밀도와 임계부동태전류밀도는 큰 값으로 증가했으며, Warburg impedance가 나타났다. 또한 산화피막의 조성분석결과 불산이 첨가되지 않은 환경에서의 피막 조성과 큰 차이를 보이지 않았다.
2. 불산 첨가에 따라서 산화피막의 조성차이가 크지 않음에도 불구하고 내식성이 감소한 원인은 다공성으로 생성된

산화피막을 통해 Ti 이온 화합물로의 용출과 관련이 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 2015년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관 리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임 (10053656).

References

1. E. Lee, B. Yoon, H. Yoon, and J. Y. Cho, *KSAS 2017 Fall Conf.*, p. 77, The Korean Society for Aeronautical and Space Science, Korea (2017).
2. M. C. Kang, D. H. Ye, and G. H. Go, *J. Welding and Joining*, **34**, 9 (2016).
3. W. Kim, M. Hong, Y. Kim, C. H. Suh, J. Lee, S. Lee, and J. H. Sung, *J. Welding and Joining*, **32**, 10 (2014).
4. J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, and T. H. C. Childs, *Annals of the CIRP*, **56**, 730 (2007).
5. J. G. Byun, H. J. Yi, S. M. Cho, *J. Welding and Joining*, **35**, 6 (2017).
6. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press Ltd, London (1966).
7. M. Levy, *Corrosion*, **23**, 236 (1967).
8. J. Vaughan and A. Alfantazi, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B6 (2006).
9. Z. B. Wang, H. X. Hu, Y. G. Zheng, W. Ke, and Y. X. Qiao, *Corros. Sci.*, **103**, 50 (2016).
10. K. T. Kim, H. Y. Cho, H. Y. Chang, and Y. S. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **17**, 22, (2018).
11. H. Gong, K. Rafi, T. Starr, and B. Stucker, *24th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium-An Additive Manufacturing Conf.*, p. 12, Austin, TX (2013).
12. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, p. 68, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA (1979).
13. M. Stancheva and M. Bojinov, *Electrochim. Acta*, **78**, 65

- (2012).
14. M. J. Mandry and G. Rosenblatt, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 29 (1972).
 15. D. Regonini, A. Jaroenworoluck, R. Stevensa, and C. R. Bowena, *Surf. Interface Anal.*, **42**, 139 (2010).
 16. R. P. Antony, T. Mathews, S. Dash, A. K. Tyagi, and B. Raj, *Mater. Chem. Phys.*, **132**, 957 (2012).
 17. B. Yang, C. K. Ng, M. K. Fung, C. C. Ling, A. B. Djuricic, and S. Fung, *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 1227 (2011).