

Correlation between crystalline phase and corrosion resistance of Mg alloy with different PEO conditions. I. Crystalline phase

Bae-Yeon Kim^{*,†}, Yong-Nam Kim^{**}, Min-Seok Jeon^{**} and Jae-Ho Ham^{*,***}

^{*}Dept. of Adv. Mat. Eng., University of Incheon, Incheon 22102, Korea

^{**}Material Testing Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

^{***}MST Technology, Incheon 21129, Korea

(Received February 23, 2018)

(Revised March 14, 2018)

(Accepted March 22, 2018)

Abstract To increase corrosion resistance of Mg alloy, AZ31 and AZ91 were PEO treated with different applied voltage and time conditions. We used Na-P and Na-Si system electrolyte. Crystalline phase and morphology were investigated. MgO was Most common crystal phase and vitreous phase could be found. Crystalline phase of $\text{Na}_{3.59}\text{Mg}_{2.71}(\text{PO}_4)_3$ and Mg_2SiO_4 also could be found. Porosity of oxidized surface tends to decrease with increasing PEO applied voltage, treat time and concentration of electrolyte, after then, size of pore increased and total number of pore decreased, distinctly.

Key words PEO, Mg, Coating, Crystal structure, Corrosion, Electrolyte, Na-P, Na-Si

Mg 합금의 PEO 공정 조건에 따른 산화피막 결정상과 내부식성에 대한 연구 I. 결정상

김배연^{*,†}, 김용남^{**}, 전민석^{**}, 함재호^{*,***}

^{*}인천대학교 신소재공학과, 인천, 22012

^{**}한국산업기술시험원, 서울, 08389

^{***}MST Technology, 인천, 21129

(2018년 2월 23일 접수)

(2018년 3월 14일 심사완료)

(2018년 3월 22일 게재확정)

요 약 내부식성이 약해서 응용이 제한되고 있는 Mg 합금 AZ31과 AZ91의 내부식성을 향상시키기 위하여 Na-P 및 Na-Si 전해액을 사용하여 공정조건에 따라 PEO 처리를 하여 표면 피막의 결정상과 morphology를 관찰하였다. PEO 처리한 표면 산화피막에서 가장 흔히 발견되는 결정상은 MgO이며 비정질상의 존재도 알 수 있었다. 전해액에서부터 비롯된 Na, P 및 Si 성분이 산화피막의 형성에 첨가되어 $\text{Na}_{3.59}\text{Mg}_{2.71}(\text{PO}_4)_3$ 상과 Mg_2SiO_4 결정상이 관찰되었다. 산화표면은 PEO 처리 전압, 전해질 농도, 처리 시간에 따라서 기공율이 감소하다가, 이후 기공율과 기공의 크기가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다.

1. 서 론

비중이 1.74인 Mg은 비중 2.71인 Al 에 비하여 내진 특성, 전자파 차폐능, 열전도도 등이 우수하여[1] 경량수송재료로서 기대되지만, 화학적 활성이 높기 때문에 내마모성과 내부식성이 열악하여 산업적으로 응용 범위가 제한되고 있는 형편이다[2]. Mg 표면을 내부식 처리하

는 방법으로는 양극산화(Anodizing), 화성처리(Chemical conversion treatment), 도금법(Plating) 등이 제시되고 있지만 내부식성 향상에 있어 한계가 있고, 습식 표면처리 기법인 Plasma Electrolytic Oxidation(PEO) 처리는 내부식성과 내마모성을 동시에 증가시킬 수 있는 방법으로 연구가 이루어지고 있다[3, 4].

플라즈마 전해 산화(이하 PEO, plasma electrolytic oxidation)에 의한 표면처리기술은 1970년대에 소련에서 연구, 발달된 코팅방법으로서 Mg, Al, Ti, Zn, Nb 등의 부동태 금속(passive metal) 표면을 산화시킬 수 있다[5].

[†]Corresponding author
E-mail: bykim@inu.ac.kr

그러나 현재 상업적으로 응용되고 있는 PEO 기술은 Al 계 합금에 대부분 적용되고 있으며[6, 7], 생체재료인 Ti 이나 Mg계 합금도 일부 상업적으로 적용하고 있다. Mg 합금계에 대한 연구는 PEO 처리에 따른 내부식성을 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 등으로 관찰한 경우가 있지만 인가전압, pulse, 전해질의 농도와 종류, 전처리와 후처리 등에 따라서 PEO의 공정 조건이 너무나 다양하기 때문에 서로 직접적으로 비교하기가 어렵다.

PEO 처리된 Mg 합금의 산화피막의 결정상은 사용한 전해질의 성분에 따라서 변화가 있지만 전해질에 Na, K 와 같은 알칼리금속 만을 투입한 경우 대부분 MgO 결정상이 관찰되고 있으나[8], 전해질의 종류가 다양한 만큼 Al이 전해질에 첨가된 경우 $MgAl_2O_4$ 상이 관찰되기도 한다[9, 10]. 또 Si가 포함된 전해질을 사용한 경우에는 Mg_2SiO_4 결정상도 관찰된다[10-13]. 뿐만 아니라 P 를 함유한 전해질에서는 $Mg_2(PO_4)_2$ 결정상도 부분적으로 관찰되고[9], 그 외에도 Al을 첨가한 경우 Al_2O_3 도 관찰된 경우가 있다[9].

이렇게 전해질의 성분에 따라 다양한 결정상이 존재하고, PEO 공정조건 도 다양하여 그에 따라 표면의 결정상과 내부식성에 대한 상관관계가 집중적으로 연구되지는 못하고 있다고 하겠다.

본 연구에서는 현재 Mg 합금 계에서 가장 범용으로 사용되고 있는 AZ31 및 AZ91을 PEO 처리하되, 연구자들마다 다른 PEO 공정 조건을 가장 간단한 system으로 선택하여 결정상과 코팅 두께 및 경도를 관찰하였다. 이를 통해서 향후 염수분부시험을 통하여 내부식성에 미치는 표면물성의 상관관계에 대하여 연구하고, 유사한 연구에 기준이 되는 실험값을 제시하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 Mg 합금은 AZ31과 AZ91 두 가지 로서 각각 국내 주식회사 대륜 및 KH vatec사의 제품을

Table 1
Max. nominal composition of AZ31 and AZ91 alloy (wt%)

Composition	AZ31	AZ91
Al	2.9	8.9
Cu	0.002	0.004
Si	0.007	0.004
Fe	0.002	0.002
Ni	0.001	0.001
Zn	0.72	0.72
Mn	0.26	0.26
Mg	> 96	90.8

사용하였다. 합금의 조성은 다음의 Table 1과 같다. 이 두 조성의 합금은 기본적으로 성분은 같으나 Al 성분량이 다른 차이점이 있다. 두 합금은 두께 1 mm의 판재를 사용하였다.

전해질은 전부 시약급(순도 99.5 % 이상)을 사용하였으며 1차 증류수를 이용하여 제조하였으며, PEO에 있어서 가장 대표적이며 간단한 조성인 phosphate와 silicate 전해질 두 가지를 선택하여 비교 실험하였다. 사용된 phosphate 전해질은 1차 증류수에 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 6~18 g/l, NaOH 4~12 g/l의 농도로 혼합한 전해질을 조제하여 사용하였고 silicate 전해질은 Na_2SiO_3 12 g/l, NaOH 8 g/l의 농도로 사용하였다.

실험에 사용된 PEO 장치는 국내 MST사에서 자체 제작한 것을 사용했는데, analog/digital 혼용방식의 power supply는 플러스(plus) 전압과 마이너스(minus) 전압으로 조절 공급이 가능하고, 시편에 실시간으로 처리 시간 및 전압 값을 변화, 입력할 수 있으며, 최대 300 A까지의 전류를 사용할 수 있다. 본 장치에 관한 보다 자세한 규격과 작동조건은 앞선 연구[6, 7]에 자세히 설명되어 있다.

PEO 처리를 통하여 피막을 형성시킨 Mg alloy 시편은 상온의 증류수로 일차 세척 한 다음 60°C의 증류수에서 초음파세척기를 사용하여 10분간 다시 세척한 다음 건조하였다.

건조 보관한 시편을 사용하여 산화피막의 결정상을 X-Ray Diffractometer Empyrean(Panalytical, Netherlands)으로 표면 결정상을 관찰하였고, SNE-3200N(Secsa, Korea)의 SEM을 이용하여 morphology를 관찰하였다.

3. 결 과

다음의 Fig. 1은 PEO 코팅으로 형성된 AZ31 합금의 산화피막의 결정상을 분석하기 위해 X-선 회절분석기(X'pert PRO, PANalytical, Netherlands)로 분석한 결과이다. 이때, 표면에 코팅된 산화 피막 두께가 얇기 때문에 산화피막만의 결정상을 조사하고자 glancing technique을 이용하여 측정하였으며 입사각은 3°로 하였다. 산화 피막의 결정상은 모두 MgO 상이 주된 상으로 관찰되었고 다른 결정상은 관찰되지 않았다.

인가되는 전압이 높아질수록 MgO 결정상의 intensity도 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 인가전압이 커짐에 따라 플라즈마 내에서 더 많은 금속성분이 플라즈마로 변환되고 물의 분해로 생긴 산소 이온과 반응하여 산화가 되는 것으로 판단된다. 이 반응물이 주변에 대량 존재하는 수분의 영향으로 급냉되면서 비정질상의 화합물로 존재했다가 계속되는 플라즈마의 열로 인해서 MgO 결정상으로 전이가 일어나는 현상으로 판단된다. 또 전

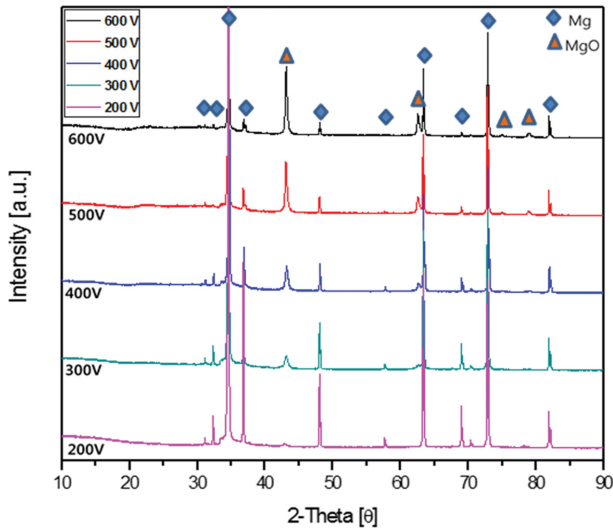


Fig. 1. XRD patterns of the PEO coated AZ31 surface treated in 2.0 % Na-P electrolyte for 5 min, with different applied voltage.

압이 높을수록 MgO 결정상이 증가하는 현상은 기존의 연구[14]에서도 보고된 바가 있다. 하지만 기존의 연구[14]에서는 NaOH 7 g/l, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5 g/l과 Ca acetate 0.4 g/l을 사용하여 얻은 결과로서 본 연구에서의 전해질과 다소 다른 점은 있다고 하겠다.

이런 MgO 결정상의 존재는 대부분의 다른 연구에서도 전해질의 유무에 상관없이 관찰된다[8-13].

다음의 Fig. 2는 AZ91을 P가 포함된 전해질 용액에서 전압에 따라 PEO 처리한 표면의 결정상을 관찰한 X-ray diffraction patterns이다. 이 결과에서도 앞의 AZ31의 산화피막표면에서와 비슷하게 PEO 전압이 높아질수록 산화피막의 결정상이 증가하는 거동이 관찰되었다. 그런데, AZ31에서는 산화피막에서의 결정상이 MgO만

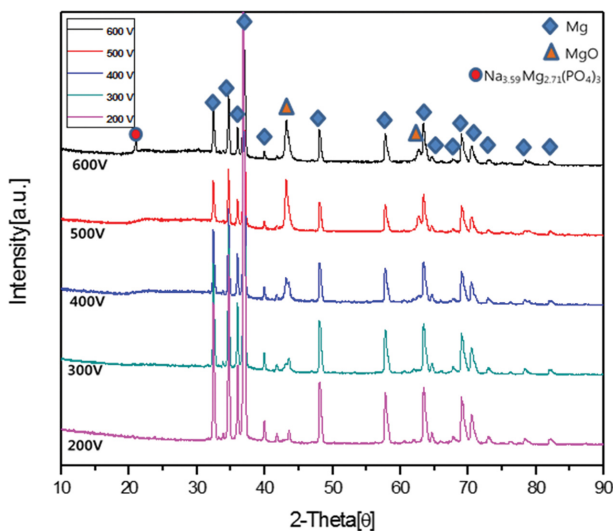


Fig. 2. XRD patterns of the PEO coated AZ91 surface treated in 2.0 % Na-P electrolyte for 5 min, with different applied voltage.

관찰되었지만, AZ91은 인가전압이 가장 높은 600 V에서 처리한 시편에서는 $\text{Na}_{3.59}\text{Mg}_{2.71}(\text{PO}_4)_3$ 상이 관찰되었다. 이 결정상에 포함되어 있는 Na와 P 및 O는 전해질로 첨가한 Na와 P, 그리고 물의 열분해에 의해서 생성된 산소이다. 이 결정상은 주 피크 하나만 관찰되었지만 이 부근에서 첨가된 물질 이외의 다른 결정상이 없어서 이 물질로 추측할 수 있었다.

전해질 원소가 PEO 산화피막에 포함되어 형성되는 것은 PEO 처리공정에서 일반적으로 일어나는 현상이다. 이런 600 V의 고압에서만 특이 현상이 관찰된 것은 앞서의 Fig. 1에서의 경우와 마찬가지로 더 많은 에너지가 산화피막 형성에 관여할 때 이런 현상이 발생하는 것으로 판단된다.

또한 앞서 P가 포함되지 않은 경우에서와 마찬가지로 인가전압이 증가하면서 2θ $20^\circ \sim 30^\circ$ 부근의 diffuse한 back ground의 들뜸 현상은 비정질상이 존재하는 것을 말하고 있다. 즉, PEO 처리된 Mg 합금의 산화피막은 두 시편 모두 결정상과 더불어 일정량의 비정질상을 같이 포함하고 있다고 판단할 수 있다.

다음의 Fig. 3은 Na_2SiO_3 12 g/l, NaOH 8 g/l의 농도를 갖는 silicate 전해질을 사용하여 200 V 및 300 V에서 PEO 처리를 한 표면의 XRD pattern의 결과이다. 400 V, 500 V에서도 PEO 처리를 하였으나 400 V 이상의 조건에서는 산화표면이 정상적으로 성장되지 못해서 표면산화피막을 얻을 수 없었다. 이 전해질의 농도 조건에서는 Mg 합금의 표면에 plasma 발생 에너지가 너무 커서 표면에 일부 생성된 산화피막이 다음 발생하는 플라즈마에 의해서 제거되는 현상이 되풀이 되면서 산화피막층이 형성되지 못하는 것으로 판단된다.

다음의 Fig. 4는 역시 Na_2SiO_3 12 g/l, NaOH 8 g/l의 농도를 갖는 전해질을 이용하여 PEO 처리한 AZ91 합

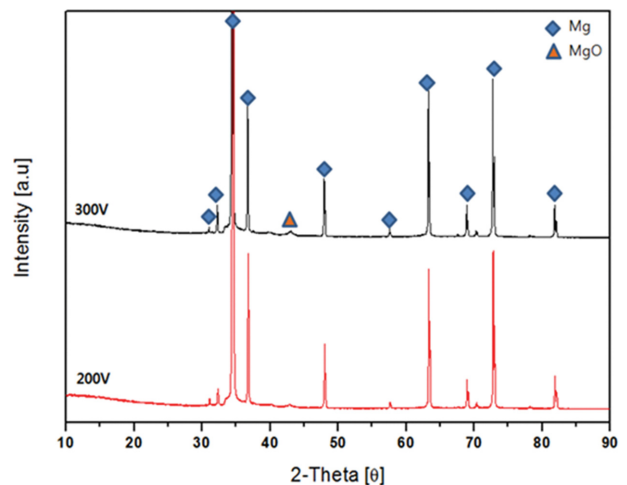


Fig. 3. XRD patterns of the PEO coated AZ31 surface treated in Na-Si electrolyte for 5 min, with different applied voltage.

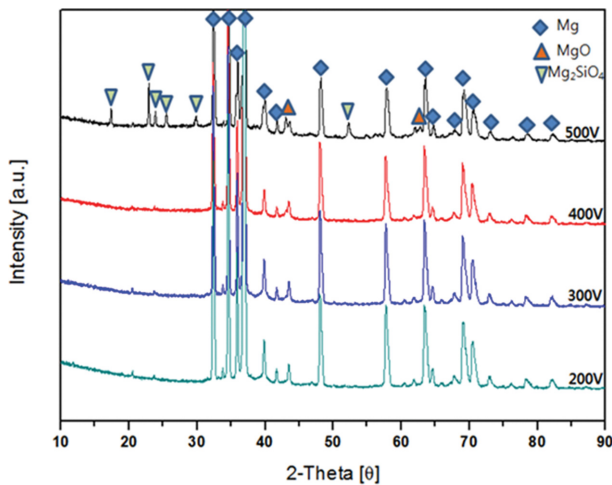


Fig. 4. XRD patterns of the PEO coated AZ91 surface treated in Na-Si electrolyte for 5 min with different applied voltage.

금의 전압에 따른 산화표면의 결정상을 관찰한 결과이다. AZ91 시료에서는 Na-phosphate 전해질에서나 Na-Si계 전해질에서 처리한 AZ31 합금에서와는 다르게 MgO 상 뿐만 아니라 다른 결정상도 관찰되었다. 인가전압이 500 V에서 관찰된 결정상은 Mg_2SiO_4 상이다. Mg_2SiO_4 는 plasma에 의해 생성된 합금의 Mg^{2+} 와 전해질의 $[SiO_3]^{2-}$ 음이온 및 OH^- 와의 반응을 통해 이루어진다[10]. 또, 전해질내의 Sodium Silicate는 쉽게 가수분해되어 염기성 전해액 내에서 쉽게 $[SiO_3]^{2-}$ 로 존재하게 될 것으로 판단되나 전해액 내에서 Si 성분이 용해되어 OH^- 와 반응하여 $Si(OH)_4$ 를 형성하고 형성된 $Si(OH)_4$ 는 OH^- 와 반응하여 $[SiO_4]^{4-}$ 이 형성되면서 역시 Mg와 반응할 가능성도 있다. 양극에 인가된 Mg 합금 AZ91로부터 Mg^{2+} 이온이 합금 표면으로 이동해 반응하여 Mg_2SiO_4 가 형성될 수도 있다[6, 7].

그러나 PEO 처리 때 발생하는 플라즈마의 온도를 OES (optical emission spectroscopy)로 near uv에서 visible 영역을 관찰 한 결과에 따르면 PEO plasma 온도는

unipolar pulse인 경우 4,000~7,000 K, bipolar pulse인 경우 4,000~5,500 K에 도달한다고 하였다[15]. 하지만 전압 및 impulse의 duration time에 따라서 micro plasma의 에너지는 달라지며, 이에 따라 plasma의 온도도 변할 수 있다. 즉, PEO 공정에서 발생하는 플라즈마의 온도는 충분히 높아서 모재 합금의 성분과 전해질 내의 금속 성분들이 비정질 산화물의 형태로 반응 표면에 deposition 되어 있다가 계속되는 플라즈마 발생열에 의하여 서서히 결정상으로 변하는 과정도 MgO 및 Mg_2SiO_4 결정상이 생기는 점진적인 과정도 생각할 수 있다.

본 연구에서는 이렇게 PEO 시 전압에 따른 표면의 결정상을 조사했으며, 이 외에도 전압을 고정하고 시간에 따른 표면 결정상도 관찰하였으며, 전해액의 농도도 변화시키면서 관찰한 결과, PEO 처리 시간이 증가할수록 결정상의 양과 종류가 많아지는 현상이 생기는 것을 알 수 있었다.

다음의 Fig. 5는 PEO 전압에 따른 산화피막의 표면을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 시편의 PEO 공정 조건은 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 와 NaOH의 혼합용액으로 전체 2%의 농도를 갖는 5분의 처리시간으로 만든 시편이다. AZ31과 AZ91 두 합금 모두 300 V에서 처리한 것은 표면 상태가 치밀하지 못하고 푸석푸석한 느낌이 나는 다공질 상이었다. 400 V와 500 V에서는 별다른 기공의 차이는 보이지 않았으나 AZ31인 경우 기공율이 약간 감소하는 경향을 보였으며, AZ91은 500 V에서 전체적으로 기공의 크기가 작아지고 기공의 숫자도 감소하는 경향이 있었다.

다음의 Fig. 6은 전해액의 농도를 달리 하면서 PEO 처리한 산화피막 표면을 관찰한 것이다. 이때 인가전압은 400 V였으며 처리시간은 5 min이었다. 전해질의 농도가 전체 1%인 경우에는 표면이 거칠고 기공이 많은 상태임을 알 수 있었고, 2%, 3%의 전해질 농도에서는 기공이 줄어들고 조직이 치밀해 지는 것을 관찰할 수 있었다. 3%인 경우에는 2% 경우보다 기공의 전체적인

Applied V.	300V	400V	500V
AZ31			
AZ91			

Fig. 5. SEM photograph of PEO treated in 2% Na-P electrolyte with different applied voltage for 5 min.

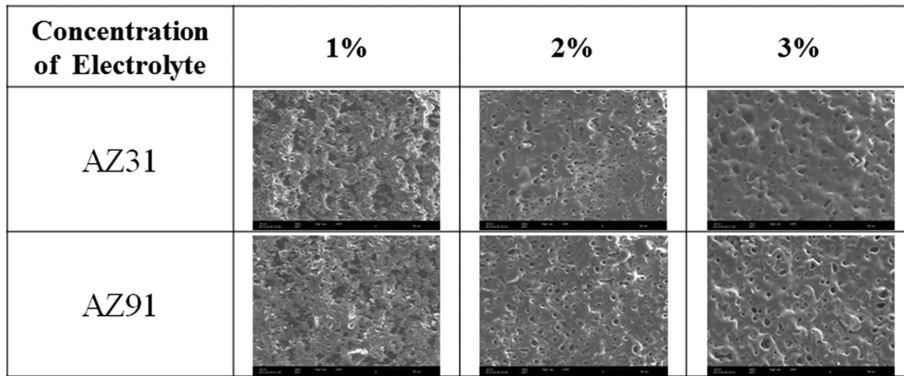


Fig. 6. SEM photograph of PEO treated in Na-P electrolyte with different electrolyte concentration, at 400 V applied voltage for 5 min.

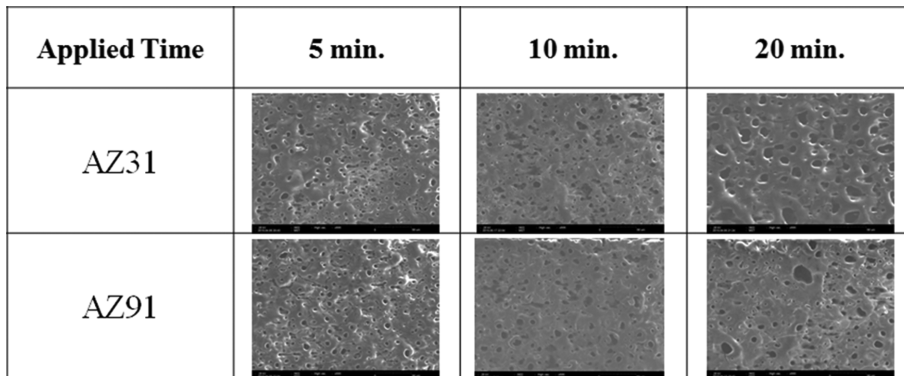


Fig. 7. SEM photograph of PEO treated in 2 % Na-P electrolyte with different time, at 400 V applied voltage.

숫자는 줄어들었지만 기공의 크기는 커지는 현상을 보이고 있다. 이는 AZ31이나 AZ91 둘 다 동일한 현상이었다. 즉, 일정 수준 이상으로 전해액의 농도가 높아져야 산화피막이 제대로 형성되지만 농도가 지나치게 높아지는 경우에 오히려 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

다음의 Fig. 7은 총 2% 농도의 Na-P 전해액에서 PEO 처리 시간에 따라 형성된 산화피막의 표면을 관찰한 결과이다. PEO 처리 시간이 5분에서 10분으로 증가하면 전체적인 기공의 수와 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 그렇지만 처리시간이 20분이 되면 전체적으로 기공의 크기가 커지는 현상이 생기고, 기공의 숫자는 적어지는 것이 확연히 나타난다. 이것은 마치 열처리에 있어서 입자들이 grain growth에 의해서 커지는 것처럼 작은 기공들이 하나의 큰 기공으로 뭉치면서 전체 표면적을 줄임으로써 전체 표면적과 에너지를 낮추는 방향으로 진행되기 때문이다. 실제로 오랜 시간 PEO 처리를 계속하면 플라즈마에 의해 물이 분해되면서 합금의 표면에서 많은 기포가 발생하는데, 초반에는 작고 많은 기포가 발생하지만 일정 시간 이후에는 굵은 기포가 적게 발생하는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 장시간 처리한 산화표면

의 굵은 기공은 이런 부분과 같이 해석할 수 있다. 표면에 관찰되는 기공들은 PEO 처리 시 표면에 발생하는 플라즈마에 의한 방전 channel의 생성으로 불규칙한 성장패턴과 성장과정에서 산소가스를 배출시키며 세라믹층이 형성되기 때문이다. 본 연구의 결과와 동일하게 인가되는 전압 및 전류밀도가 높아질수록 기공의 크기와 불균일도가 커지는 보고[16, 17]가 있다.

또, PEO 초반에는 산화피막 표면에서 밝은 푸른빛의 빛이 발생하지만 일정 시간 이후에는 붉은색에 가까운 빛이 나는 것을 알 수 있다. 이것은 산화피막이 PEO 처리시간이 길어짐에 따라 점점 두꺼워지고, 따라서 표면에서 플라즈마를 발생시키는 전위차가 이에 따라 점점 낮아지기 때문에 높은 에너지를 갖는 짧은 파장의 푸른 빛이 낮은 에너지의 붉은색 계열 빛을 내는 것으로 이해된다.

4. 결 론

내부식성이 약해서 응용이 제한되고 있는 Mg 합금 AZ31과 AZ91의 내부식성을 향상시키기 위하여 Na-P

및 Na-Si 전해액을 사용하여 공정조건에 따라 PEO 처리를 하여 표면 피막의 결정상과 morphology를 관찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) PEO 처리한 표면 산화피막에서 가장 흔히 발견되는 결정상은 MgO이며 비정질상의 존재도 알 수 있었다.
- 2) 전해액에서부터 비롯된 Na, P 및 Si 성분이 산화피막의 형성에 첨가되어 $\text{Na}_{3.59}\text{Mg}_{2.71}(\text{PO}_4)_3$ 상과 Mg_2SiO_4 결정상이 관찰되었다.
- 3) PEO 처리 전압, 전해질 농도, 처리 시간에 따라서 산화표면의 기공율이 감소하다가, 이후 기공율과 기공의 크기가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 인천대학교 2016년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

- [1] B.L. Mordike and T. Ebert, "Magnesium: Properties-applications-potential", *Mat. Sci. and Eng.* A302 (2001) 37.
- [2] G.L. Song and A. Atrens, "Corrosion mechanisms of magnesium alloys", *Adv. Eng. Mat.* 1 (1999) 11.
- [3] H.F. Guo and M.Z. An, "Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation", *Thin Solid Films* 500 (2006) 186.
- [4] Y. Ma, X. Nie, D.O. Northwood and H. Hu, "Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection", *Thin Solid Films* 494 (2006) 296.
- [5] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S.J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coating Technol.* 122 (1999) 73.
- [6] B.Y. Kim, J.H. Ham, D.Y. Lee, M.-S. Jeon, Y.-N. Kim, K.-Y. Kim, J.-W. Choi, S.Y. Kim and K.Y. Kim, "Effect of process conditions on crystal structure of Al PEO coating. I. Unipolar and coating time", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 59.
- [7] B.Y. Kim, J.H. Ham, D.Y. Lee, M.-S. Jeon, Y.-N. Kim, K.-Y. Kim, J.-W. Choi, S.Y. Kim and K.Y. Kim, "Effect of process conditions on crystal structure of Al PEO coating. II. Bipolar and electrolyte", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 65.
- [8] Y. Gao, A. Yerokhin and A. Matthews, "DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: *In-vitro* corrosion studies", *Surface & Coatings Technol.* 234 (2013) 132.
- [9] G. Lv, H. Chen, X. Wang, H. Pang, G. Zhang, B. Zou, H. Lee and S. Yang, "Effect of additives on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ91D magnesium alloy in phosphate based electrolyte", *Surface & Coatings Technol.* 205 (2010) S36.
- [10] S. Wang, Y. Xia, L. Liu and N. Si, "Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte", *Ceramics International* 40 (2014) 93.
- [11] H.M. Wang, Z.H. Chen and L.L. Li, "Corrosion resistance and microstructure characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ31 magnesium alloy", *Surface Eng.* 26 (2010) 85.
- [12] R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon and G.E. Thompson, "Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings", *Corrosion Sci.* 50 (2008) 1744.
- [13] Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh and S. Ono, "Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate - silicate mixture electrolytes", *Corrosion Sci.* 88 (2014) 254.
- [14] Z.P. Yao, D.L. Wang, Q.X. Xia, Y.J. Zhang, Z.H. Jiang and F.P. Wang, "Effect of PEO power modes on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on AZ91D Mg alloy", *Surface Eng.* 28 (2012) 6.
- [15] R.O. Hussein, X. Nie and D.O. Northwood, "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behavior and aluminum oxide coating microstructure", *Surface and Coatings Technol.* 205 (2010) 1659.
- [16] H.F. Guo and M.Z. An, "Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance", *Appl. Surface Sci.* 246 (2005) 229.
- [17] P.B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer and W. Dietzel, "Effect of current density on microstructure and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy", *Appl. Surface Sci.* 255 (2009) 4212.