

Corelation between crystalline phase and corrosion resistance of Mg alloy with different PEO conditions. II. Corrosion resistance

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 Mg alloys AZ31 and AZ91 were Plasma-Electrolytic-Oxidized in Na-P and Na-Si system electrolyte at various concentration, applied voltage and time. Thickness and surface roughness of PEO coating were examined. Salt spraying test were carried out to compare their corrosion resistances. Generally, corrosion resistances rate were increased as thickness and crystallinity increasing. Size of pore being larger, long term corrosion resistance decreased. It is turned out that Mg₂SiO₄ and other crystalline phase rather than MgO might be increase corrosion resistance dramatically.

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

Mg 합금의 PEO 공정 조건에 따른 산화피막 결정상과 내부식성에 대한 연구 II. 내부식성

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)

요약 AZ31과 AZ91 Mg 합금을 Na-P 및 Na-Si 전해질을 사용하여 전해질의 농도, 인가전압, 처리시간에 따라 여러 가지 조건에서 PEO 처리하여 5%의 농도를 갖는 염수분무법으로 내부식성 연구를 하였다. 일반적으로 산화피막 코팅 두께가 증가하면 내부식성이 증가하였다. 코팅두께보다 산화피막 표면의 기공크기가 커지면 장기 내부식성은 나빠지는 경향을 보인다. 산화피막의 전체적인 산화물 결정상이 증가할수록, 또 MgO 결정상 대신 Mg₂SiO₄ 상과 같은 다른 결정상이 증가할수록 내부식성이 월등히 증가하는 것을 알 수 있었다.

1. 서론

Mg는 가볍고 내진특성, 전자파 차폐능, 열전도도 등 각종 물성이 우수하지만[1] 3가인 Al에 비해 2가 알칼리 토류 금속인 관계로 결합에 참여하는 원자가전자의 절대적인 숫자가 작기 때문에 강도가 약하고, 화학적 활성도가 높아져서 내마모성과 내부식성이 열악하여 산업적으

로 응용 범위가 제한되고 있는 형편이다[2]. 그 중에서도 범용으로 가장 많이 사용되고 있는 AZ31과 AZ91은 이런 단점이 항상 제약조건이 되어 왔으며, 그 중에서도 그나마 사용 폭이 넓은 AZ91은 AZ31보다 내부식성이 더 낮다고 보고되고 있다[3]. Mg 표면을 내부식 처리하는 방법이 다방면으로 연구되고 있으며, 그 중에서 본 연구에서와 같은 플라즈마전해산화(PEO) 방법이 내부식성과 내마모성을 동시에 증가시킬 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다[4, 5]. 플라즈마 전해 산화에 대한 자세한 내용은 이미 앞선 논문에서 비교적 자세히 설명한 바

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

있다[6, 7].

PEO 처리된 Mg 합금의 산화피막의 특성을 관찰한 연구가 많지만[8-14] 공정조건이 전압, pulse, 전해질의 종류와 농도, 공정 시간 등에 따라서 수많은 조건이 있고 그렇기 때문에 산화피막의 특성과 내부식성에 대한 상관관계가 체계적으로 연구되지는 못하고 있다.

본 연구에서는 현재 Mg 합금 계에서 범용으로 사용되고 있는 AZ31 및 AZ91을 PEO 처리하되, 연구자들마다 다른 PEO 공정 조건을 가장 간단한 system으로 선택하여 두께 및 경도를 관찰하고, 염수분부시험을 통한 내부식성을 평가하여 표면물성의 상관관계에 대하여 연구하고자 하였다. 향후 비슷한 연구에 있어서 기준이 되는 결과 값을 제시하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에 PEO 장치는 앞선 연구논문[6, 7]에 자세히 서술되어 있으며 시편과 관련된 설명은 본 논문의 전편에 자세히 서술하였다. PEO 처리공정은 minus 인가전압은 50 V로 고정하면서 plus 전압을 200~600 V로 조절하였으며, 펄스(pulse) 폭은 400 μ s, 휴지시간은 2000 μ s 총 2400 μ s를 하나의 펄스 단위로 하였다. 사용된 phosphate 전해질은 1차 증류수에 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6~18 g/l, NaOH 4~12 g/l의 농도로 혼합한 전해질을 조제하여 사용하였다. Silicate 전해질은 Na_2SiO_3 12 g/l, NaOH 8 g/l의 silicate 전해질로 사용하였다.

PEO 처리를 통하여 피막을 형성시킨 Mg 합금시편은 상온의 증류수로 일차 세척 한 다음 초음파세척기에서 60°C의 증류수를 사용하여 10분간 다시 세척한 다음 건조하였다.

PEO 처리 후 산화피막의 두께는 두께측정기 Quanix 7500(Automation Dr. Nix사, Germany)로 측정을 하였으며, 조도는 SJ 301(Mitutoyo사, Japan) 조도측정기를 사용하였다. 염수분부에 대한 내부식성 평가는 KS D 9502(2009)에 따라 5 wt%의 NaCl 수용액을 분사하여 레이팅 넘버법으로 부식상태를 관찰하여 결정하였다.

3. 결과

다음의 Fig. 1은 AZ31과 AZ91 합금에 Na-P 전해질을 사용하여 PEO 코팅 시 인가전압에 따라 형성된 산화 피막의 두께를 나타낸 것이다.

이 때, 인가되는 전압이 높아질수록 피막의 두께와 조도가 증가하였다. 인가전압을 200 V에서 600 V까지 높일 시 AZ31의 피막두께는 0 μ m에서 35 μ m로 증가하는

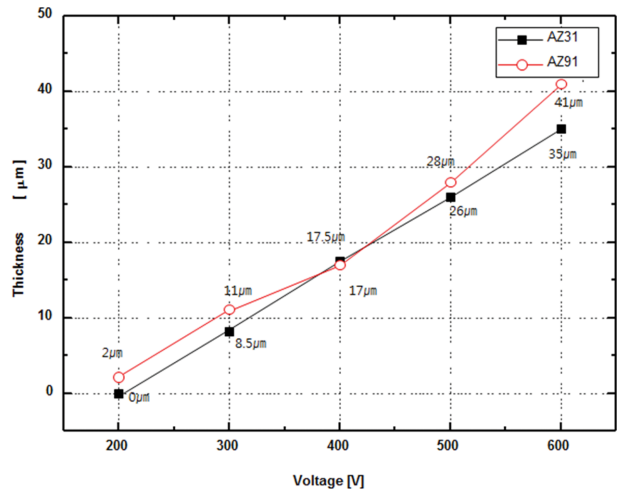


Fig. 1. Thickness of PEO coating layers with different applied voltage. Each sample treated in 2.0 % Na-P electrolyte for 5 min.

것을 알 수 있었다.

또 AZ31과 AZ91 사이에 뚜렷한 두께 차이는 관찰되지 않았지만 400 V 이상의 인가전압일 때, AZ91의 피막두께가 AZ31보다 전반적으로 더 두꺼운 것을 알 수 있었다. 이는 AZ91에 포함된 Al의 양이 AZ31에 비하여 더 많기 때문인 것으로 판단된다. 200 V 영역에서는 AZ31, AZ91 시료 모두 산화피막이 거의 형성되지 못한 것을 알 수 있는데, 이것은 양극으로 흘러오는 전류의 세기가 약해 breakdown voltage의 영역까지 도달하지 못하여 금속표면에 플라즈마를 발생시키지 못하는 원인으로 알려져 있다[15].

Fig. 2는 Mg 합금 AZ31과 AZ91을 5분에서 20분까지 공정시간을 달리하여 PEO 처리하였을 때 피막의 두께변화를 관찰한 결과이다. 두 합금 모두 비슷한 경향으로 두께가 증가되었는데, AZ31은 17.5 μ m에서 25 μ m

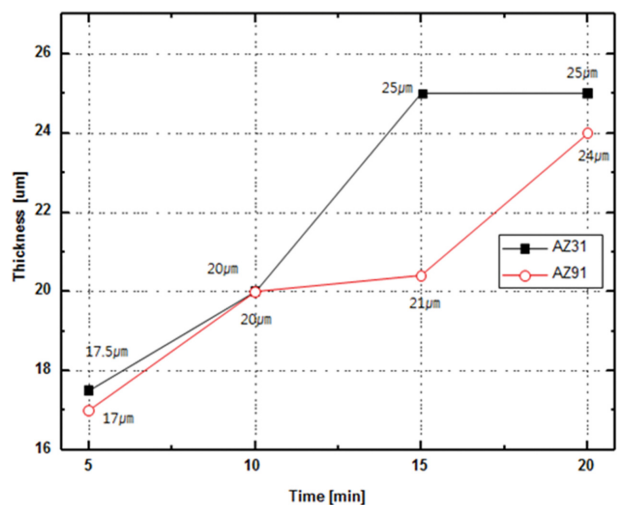


Fig. 2. Thickness of coating layers with different applied times. Each sample treated in 2.0 % Na-P electrolyte at 400 V.

로, AZ91은 17 μm 에서 24 μm 까지 증가하였다. 여기서 15분 처리한 경우는 두께가 크게 차이나는 것을 알 수 있었다. AZ31은 25 μm 까지 두께가 성장하였지만 이후 더 이상의 두께 증가가 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 반면 AZ91은 전체적인 두께가 AZ31보다 약간 작기는 하지만 계속 성장하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

AZ31과 AZ91 모두 시간에 따라 산화피막의 두께가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 그런데 앞의 Fig. 1에서와는 달리 AZ31의 산화피막이 AZ91보다 다소 두껍게 형성되는 것을 알 수 있다. 이는 금속표면에 플라즈마가 발생하여 산화피막 층이 형성되는 최대 두께는 처리시간보다 전해질 조성 및 농도나 인가되는 전류밀도에 의해서 더 많이 영향을 받는다는 보고[16]와 유사한 것으로 판단된다.

AZ31의 경우에 PEO 처리시간 15분과 20분에서의 산화피막두께가 더 이상 성장하지 않는 것은 PEO 처리과정에서 산화피막이 성장하여 임계 두께에 도달하면 피막의 절연성이 커지게 되며, 이 때문에 plasma 발생이 어려워지게 되어 금속 이온과 전해질과의 반응도 줄어들면서 산화피막도 더 이상 성장하지 않기 때문으로 알려져 있다[15]. 또한 실험 시 15분 이후에는 시료 표면에서의 플라즈마의 생성이 줄어드는 것을 육안으로 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 표면조도측정기 SJ 301(Mitutoyo사, Japan)를 사용하여 측정된 산화피막의 거칠기이다. PEO 처리시간이 길어짐에 따라 전체적으로 표면 조도가 거칠어지는 것을 관찰할 수 있었고, 5~20분의 처리시간에 따라 AZ31은 1.07 μm 에서 1.82 μm 로 증가하였고, AZ91은 1.17 μm 부터 1.72 μm 까지 증가하였다. 이 경향은 앞 Fig. 2의 시간에 따른 표면피막 층의 두께 증가 경향과 비슷한 것을 알 수 있었다.

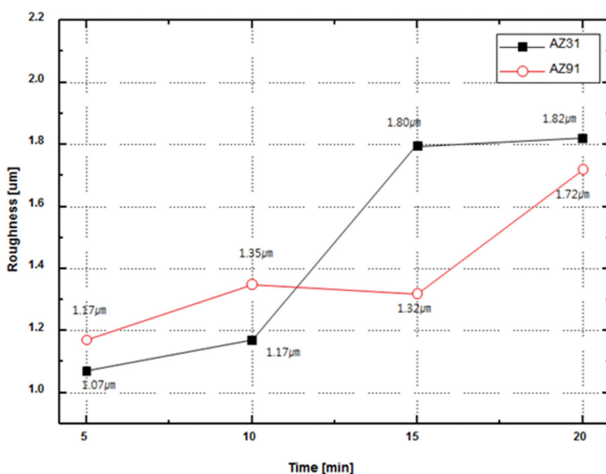


Fig. 3. Surface roughness of the coating layers with different applied times. Each sample treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min at 400 V.

이는 표면 산화피막의 두께가 두꺼워질수록 plasma를 발생시킬 수 있는 breakdown voltage가 커지게 되고, 이를 위해 더 많은 전기 에너지가 필요하게 되면서 여러 개의 micro plasma보다는 몇 개의 큰 plasma들이 표면에서 저항이 약한 부위에서 선택적으로 발생하는 경향을 나타내며, 이로 인하여 plasma 폭발에 의한 큰 crater와 상대적으로 큰 기공들이 형성되게 되고, 이 때문에 표면 거칠기가 커지는 것으로 해석할 수 있다. 이런 산화피막의 표면을 앞선 연구에서 SEM으로 관찰한 결과 시간이 지남에 따라 표면기공의 크기가 증가현상이 있었음을 확인할 수 있었다.

이외에도 Na-P 전해질의 농도에 따른 두께 변화도 실험을 하였는데, 인가전압 400 V, 처리시간 5분으로 고정된 뒤 전해질 농도만 변화를 주며 PEO 처리를 하였다. 전해질 용액은 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH를 혼합하여 사용하였으며 농도는 동일한 비율로 시약의 양을 조정하였다. 농도는 총 농도 1.0% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6 g/l, NaOH 4 g/l), 1.5% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 9 g/l, NaOH 6 g/l), 2.0% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12 g/l, NaOH 8 g/l), 2.5% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15 g/l, NaOH 10 g/l), 3.0% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 18 g/l, NaOH 12 g/l)까지 순차적으로 농도를 높여가며 PEO 처리과정 진행하였다.

Phosphate 전해질 농도가 높아지면 피막의 두께가 AZ31은 5 μm 에서 27 μm 로 증가를, AZ91은 6 μm 에서 27 μm 까지 증가하였다. 표면조도는 AZ31에서 0.43 μm 에서 1.53 μm 로, AZ91은 0.94 μm 부터 1.69 μm 까지 증가하는 것을 알 수 있었다. 전해질의 농도가 높으면 전해액 내에서 전자의 전달이 훨씬 잘 일어나게 되고 이로 인해 저항의 감소와 더불어 시스템에 흐르는 단위 시간당 energy flux가 커지기 때문에 피막의 두께 증가는 당연한 현상이라고 하겠다.

그리고 전해질 농도변화에 따른 시료 표면을 SEM으로 관찰했을 때, 전해질의 농도가 낮으면 기공 크기가 작았으며 면적당 기공의 수는 많았다. 전해질 농도가 높아질수록 기공의 크기가 커지며 면적당 기공의 숫자는 줄어드는 것이 확인되었고 AZ31과 AZ91이 거의 동일한 유사한 성향을 보였다.

전해질의 종류가 산화피막에 미치는 영향을 비교하기 위하여 총 농도 2.0% (Na_2SiO_3 12 g/l, NaOH 8 g/l)의 silicate 전해질을 사용하여 인가전압 200 V~600 V까지 변화를 주며 PEO 처리하여 Na-P 전해질과 비교하였다. 실험결과 phosphate의 전해질에서는 AZ31, AZ91 시료 모두 산화피막이 온전하게 생성되었지만 같은 비율로 조제한 silicate 전해질은 대부분의 전압에서 산화피막이 형성되지 않는다는데, AZ91이 AZ31보다 조금 더 나은 PEO 피막이 형성되었다.

AZ31은 silicate 전해질로 인가전압이 200 V, 300 V에

서 PEO 코팅하면 0.5 μm , 3 μm 두께로 얇은 피막이 생성되었으나, 인가전압이 400 V 이상 올라가면 피막자체가 아예 생성되지 못하였다. 이는 PEO 처리 시 플라즈마가 제대로 발생되지 않는 것으로 미뤄볼 때 전해질과 금속표면과의 계면에서 breakdown voltage 영역을 벗어나기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 전해질의 농도나 조성비가 AZ31의 PEO 조건에 맞지 않는 것이라 판단된다.

AZ91은 인가되는 전압이 200 V에서 500 V까지 PEO 코팅이 1.5 μm , 4 μm , 7.5 μm , 19 μm 의 두께의 성장을 보이며 산화피막이 생성되었지만 인가전압이 600 V일 때 시편의 모서리 부분부터 심한 백색의 푸석층이 생성되었다. 이는 모서리 부분에 많은 전류가 한꺼번에 흘러들면서 Mg 합금 matrix와 산화피막이 동시에 손상되기 때문으로 판단된다. 산화피막의 두께는 phosphate 전해질보다 낮은 두께로 피막이 성장되었는데 이를 시간당 두께로 비교하면 phosphate 전해질을 500 V 전압에서 5분 처리 시 28 μm 의 두께로 분당 성장속도는 5.6 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이며 silicate 전해질의 경우에는 각각 19 μm , 3.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 보다 느린 성장속도를 보였다. 또한 silicate 전해질의 시료는 인가전압이 200 V, 300 V, 400 V에서는 1.5 μm , 4.0 μm , 7.5 μm 두께로 더딘 피막성장을 하였지만 500 V에서는 19 μm 두께로 피막이 급속도로 성장하였다.

전해질의 농도가 높은 경우에는 산화피막 층의 형성두께가 두꺼워지는 일반적인 경향을 확인할 수 있었다. 또, phosphate의 전해질에서는 AZ31, AZ91 시료 모두 산화피막이 균일하게 생성되었지만 같은 농도로 조제한 silicate 전해질은 산화피막이 균일하게 형성되지 않았다.

합금 표면 산화피막의 염수분무시험으로 내부식성 시험을 실시하였다. 부식환경은 35°C로 일정하게 유지된 챔버내에서 5 wt% NaCl 수용액을 분사하였다. 노출시간은 24시간부터 144시간까지 24시간 간격으로 부식진행 상태를 관찰하여 KS 규격인 KS D 9502(2009)에 명시된 레이팅 넘버법으로 부식상태를 체크하였다. 레이팅 넘버 표준도는 각각의 레이팅 넘버의 최대부식 면적률로 나타낸 것을 말하며 레이팅 넘버값은 1부터 10까지로 차등을 뒤 10은 육안으로 식별할 수 없는 부식을 나타내고 레이팅 넘버 0은 부식결함의 최대값을 나타낸다. Table 1은 이렇게 측정된 AZ31에 PEO 처리 산화피막의 내부식성 측정결과이다. 전압은 400 V일 때가 가장 좋은 내부식성을 나타내었으며, 처리시간이 20분일 경우 초반에는 좋은 내부식성을 갖고 있었지만 5일 이상의 경우에는 오히려 짧은 시간 처리한 것이 더 좋은 내부식성을 갖고 있었다. 이는 앞선 연구의 결과에서 처리시간이 길어지면 막의 두께는 두꺼워져서 초반 내부식성이 좋지만 기공의 크기가 커지면서 오히려 후반의 내부식성은 떨어지는 것이 아닌가 생각된다. 전해액의 농도는 진할수록 내부식성이 향상되는 것을 알 수 있는데, 이는

Table 1
5 % NaCl salt-spray rating number result of PEO treated AZ31 with various conditions

Condition	Exposure time (hour)					
	24	48	72	96	120	144
200 V	8	8	8	8	7	7
300 V	9.5	9.5	9.5	9.3	9	9
400 V	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5	9.5
500 V	9.8	9.5	9.5	9.5	9.5	9.3
5 min	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5	9.5
10 min	9.8	9.8	9.5	9.5	9.3	9.3
15 min	9.8	9.8	9.5	9.5	9.3	9.3
20 min	9.8	9.8	9.8	9.8	9	9
1.0 %	9.3	9.3	9	9	9	9
1.5 %	9.5	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3
2.0 %	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5	9.5
2.5 %	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5	9.5
3.0 %	10	10	10	10	9.8	9.8

Table 2
5 % NaCl salt-spray rating number result of PEO treated AZ91 with various conditions

Condition	Exposure time (hour)					
	24	48	72	96	120	144
200 V	7	7	7	6	6	6
300 V	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5	9.3
400 V	10	10	10	10	10	9.8
500 V	10	10	10	10	9.8	9.5
5 min	10	10	10	10	10	9.8
10 min	10	10	10	10	9.8	9.5
15 min	10	10	10	10	9.8	9.5
20 min	10	10	10	10	9.8	9.5
1.0 %	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5	9.5
1.5 %	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5
2.0 %	10	10	10	10	9.8	9.5
2.5 %	10	10	10	10	9.5	9.5
3.0 %	10	10	10	10	10	10

두께의 증가와 관련하여 농도가 높을수록 두께가 높아지는 결과에 의한 것으로 판단된다.

Table 2는 AZ91에 PEO 처리한 산화피막의 내부식성 실험 결과이다. 일반적으로 원소재 AZ31 합금이 AZ91 합금에 비해서 내부식성이 조금 더 높다고 알려져 있지만 [4] PEO 처리한 합금의 경우에는 AZ91이 전체적인 내부식성이 훨씬 더 높은 것을 알 수 있다. AZ91의 내부식성은 처리 전압이 높고, 전해액의 농도가 높을 경우 더 좋게 나타났으며, 처리시간은 그다지 차이가 없을 수 있다. 앞선 연구에서 관찰한 결과는 AZ91을 Na-Si 전해액으로 PEO 처리한 경우 특징적으로 Mg₂SiO₄ 상이 증가하였으며 이런 결정상이 내부식성을 향상시키는데 기여했다고도 생각된다.

이상의 결과들을 종합해보면 본 연구에서는 전체적으

로 결정상이 발달될수록, 또는 두께가 두꺼울수록 내부식성이 대체로 높아지는 경향을 알 수 있다. 이는 앞선 연구 중에서 인가전압이 높을수록 내부식성이 크다는 보고[8]라든지, 코팅두께가 올라갈수록 내부식성이 커지는 연구[10]와 유사한 결과이기도 하다. 하지만 일부 연구에서 지적인 것처럼 미세구조의 치밀함이 더 중요하다는 결과[10, 12]가 오히려 더 타당한 것으로 판단된다. 결정성이 내부식성에 영향을 미치는 연구에 대해서는 대부분의 연구자들이 직접적으로 결정성과 내부식성과의 상관관계를 연결하고 있지만, 산화피막이 $MgAl_2O_4$ 를 포함한 경우[9]나 MgO 결정상 대신 Mg_2SiO_4 상이 증가하면 내부식성이 커진다는 보고[13]도 있다. 본 연구에서도 Mg_2SiO_4 상의 발달이 현저했던 Na-Si 전해액에서 PEO 처리한 AZ91 합금의 내부식성이 다른 시편들에 비해서 월등한 내부식성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

AZ31과 AZ91 Mg 합금을 여러 가지 조건에서 PEO 처리하여 염수분무법으로 내부식성 연구를 한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 일반적으로 산화피막 코팅 두께가 증가하면 내부식성이 증가하였다.
- 2) 코팅두께보다 산화피막 표면의 기공크기가 커지면 장기 내부식성은 나빠지는 경향을 보인다.
- 3) 산화피막의 전체적인 산화물 결정상이 증가할수록, 또 MgO 결정상 대신 Mg_2SiO_4 상과 같은 다른 결정상이 증가할수록 내부식성이 월등히 증가하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 인천대학교 2017년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

- [1] B.L. Mordike and T. Ebert, "Magnesium: Properties-applications-potential", *Materials Science and Engineering A302* (2001) 37.
- [2] G.L. Song and A. Atrens, "Corrosion mechanisms of magnesium alloys", *Advanced Engineering Materials* 1 (1999) 11.
- [3] Y.-L. Cheng, T.-W. Qin, H.-M. Wang and Z. Zhang, "Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 517.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [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. 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) 385.
- [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) 96.
- [15] 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.
- [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.