

PEO 처리조건에 따른 마그네슘 합금 AZ91의 표면특성변화에 관한 연구

박경진 · 정명원 · 이재호[†]

홍익대학교 신소재공학과

Effects of PEO Conditions on Surface Properties of AZ91 Mg Alloy

Kyeong-Jin Park, Myung-Won Jung and Jae-Ho Lee[†]

Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

(2010년 9월 17일 접수 : 2010년 9월 28일 게재확정)

초 록: 마그네슘 합금은 낮은 밀도를 가지는 장점을 이용하여 자동차, 항공, 이동전화, 컴퓨터 등에 많이 쓰이고 있으나 기계적 강도가 낮고 내부식성이 좋지 않아 사용이 제한되었다. 마그네슘 합금 표면에 내식성 산화층을 형성하기 위하여 환경 친화적인 전해 플라즈마 산화법(PEO)을 연구에 사용하였다. PEO법은 수용액 중에서 플라즈마를 발생시켜 전기화학적 산화막을 형성시키는 방법이다. 인가전압과 전류가 산화피막에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 또한, 직류와 펄스전류를 사용하여 결과를 분석하였다. 펄스전류를 사용하고 정전류법을 사용한 경우에 치밀한 산화막을 얻을 수 있었다. 부식특성 분석을 위하여 양극산화분극방법을 이용하였다. 표면의 강도는 처리전의 AZ91D에 비하여 5배 이상 증가하였다.

Abstract: Mg alloys have been used in automobile industry, aerospace, mobile phone and computer parts owing to low density. However, they have a restricted application because of low mechanical and poor corrosion properties. Thus, improved surface treatments are required to produce protective films. Environmental friendly Plasma Electrolytic Oxidation(PEO) was used to produce protective films on magnesium alloys. PEO process is combined electrochemical oxidation with plasma treatment in the aqueous solution. In this study, the effects of applied voltage and applied current on the surface morphologies were investigated. Also, the effects of Direct Current(DC) and Pulse Current(PC) were compared. PC and constant current control gave the dense coating on the Mg alloy. The potentiodynamic polarization tests were carried out for the analysis of corrosion properties of specimens. The surface hardness was 5 times higher than that of untreated AZ91D.

Keywords: PEO, Magnesium Alloy, Pulse Current, Polarization, Surface Hardness

1. 서 론

최근 들어 휴대용 전자기기에 대한 수요가 비약적으로 증대하고 있다. 휴대하기 간편하고 무선통신이 용이하게 하기 위하여 케이스의 표면처리가 중요하며 기존에는 고경도 금속도금이 하였으나 최근 들어 마그네슘을 휴대용 전자기기에 사용함에 따라 마그네슘 표면처리에 대한 관심이 높아지고 있다. 마그네슘합금은 상용금속 중 가장 낮은 밀도를 지니므로 자동차산업, 항공산업, 휴대용 전자기기 케이스 등에 널리 이용되어져 왔다.¹⁻³⁾

마그네슘은 가볍고, 우수한 비강도를 지니고 있으며, 우수한 열전도도, 전기전도도, 전자파 차폐능을 지닌다. 반면 마그네슘은 낮은 탄성계수, 제한된 냉간가공과 인성, 높은 화학 반응성, 취약한 부식 저항성 등의 문제로 인해 사용에 제약을 받게 된다. 특히 마그네슘 및 마그네슘 합금은 부식에 취약하므로 부식특성을 향상시키기 위

하여 마그네슘 표면에 산화피막 형성이 요구된다. 이처럼 금속에 전해산화처리를 하는 것을 아노다이징(anodizing)이라고 한다. 기존의 여러 종류의 아노다이징은 마그네슘 표면에 다공성의 수산화피막을 형성시키므로 부식방지 및 마모저항성이 좋지 않다. 최근에 환경친화적인 PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) 처리가 마그네슘합금에 널리 연구되고 있다.⁴⁻⁹⁾ PEO 처리는 아노다이징의 한 종류로 높은 작동전압에 의해 기존의 아노다이징과 구별된다. PEO 처리는 수용액 내에서 전기화학적 산화와 플라즈마 처리의 결합으로 이루어진다. PEO 처리는 산화층 형성, dielectric breakdown, 기 형성된 산화층의 용해, 가스방출 등이 동시에 일어나는 복잡한 과정으로 진행된다.¹⁰⁾ PEO 처리 시 인가전압이 breakdown voltage보다 높게 되면 기 형성된 산화피막층을 뚫고 플라즈마가 발생하게 되며, 용해된 금속이온과 전해액의 전기분해에 의한 금속이온이 표면에서 공급되는 산소와 반응하여 산화피막층이 형성

[†]Corresponding author

E-mail: jhlee@hongik.ac.kr

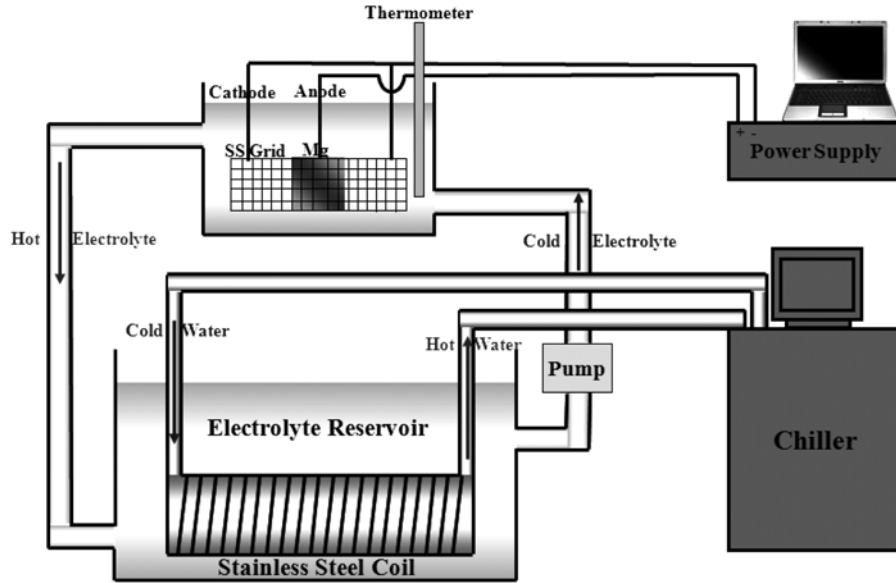


Fig. 1. The schematics of PEO experimental system.

되게 된다. PEO 처리 시 단위시료 표면을 통해 이동되는 총 전하와 직접적으로 관련된 전류밀도는 산화층 형성에 중요한 역할을 수행한다. 또한 시료의 전체표면에서의 양극전류의 분배는 산화층의 두께의 균일도 및 표면특성에 결정적인 역할을 지닌다.¹¹⁾

본 연구에서는 PEO 처리 시 안정적인 산화피막을 형성할 수 있는 시스템을 제작하였다. 인가전압은 직류전류와 펄스전류 두 가지를 이용하여 그 특성을 비교하였으며 산화층의 결정성 및 화학조성에 대해 고찰하였다. 최종적으로 기계적 특성이 우수하고 내식특성이 향상된 마그네슘 산화 피막 생성 조건을 확립하였다.

2. 실험방법

PEO 시스템은 전해조와 고전압 고전류 전원공급기(Xantrex, XDC600-10), 냉동기(Lab Companion, RW-1025G), 스테인리스강 열교환기, 펌프, 전해액 리저버로 구성되어 있으며 Fig. 1은 PEO 시스템의 모식도이다. PEO에 사용된 마그네슘 합금은 AZ91(9 wt% Al, 1 wt% Zn)을 20×20 mm의 크기로 판상으로 제작하여 양극으로 사용하였다. 음극으로는 스테인리스강 망을 사용하였다. 전류밀도는 양극과 음극사이의 거리와 양극의 전, 후면에 따라 차이가 나므로, 시료 전 표면에 고른 산화피막층을 형성하기 위하여 스테인리스강 망을 도금조 내면에 전체적으로 둘러 음극으로 사용하였다. 전해액의 구성은 기본적으로 sodium hydroxide 2 g/l와 sodium silicate 10 g/l의 조성에서 사용하였다. PEO 처리 시 발생하는 micro-arc의 중심부 온도는 2200°C 이상으로 추정된다. 이러한 micro-discharge에 의한 열 발생으로 인하여 전해액의 온도는 시간이 지날수록 상승한다. 전해액의 온도가 높아

지면 피막층의 밀착성이 저하되고 산화피막층의 적층이 좋지 않아 부식특성이 나빠지게 된다. 전해액의 온도를 20~30°C로 유지하기 위하여 스테인리스강 열교환기를 채택하여 전해액 온도의 유지하였다.

Fig. 1과 같은 순환구조는 전해액 온도의 안정화뿐만 아니라 산화피막의 밀착성을 향상시켜준다. PEO 처리 동안에 양극에서 다량의 산소가스가 발생하는데 산소 가스가 표면에 지속적으로 흡착하게 되면 그 부위에는 산화피막층이 형성되지 않기 때문에 불균일한 다기공성 피막 형성의 원인이 된다. 본 실험 시스템에서는 추가적인 교환 장치 없이 강력한 펌프의 흐름으로 산소 가스를 제거하였다. 전해액 리저버에서 펌프에 의해 공급되는 차가운 전해액의 공급부를 시료의 위치에 맞추어 설계하였다. 공급되는 유체의 방향과 평행하게 시료가 위치하면, 표면에 흡착한 산소 가스를 전해액의 전단력에 의하여 제거하였다. PEO 처리된 시편의 단면과 조성은 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)과 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 분석하였으며 EG&G 273A (Potentiostat/Galvanostat)를 이용하여 분극곡선을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

PEO 처리를 하였을 때 인가 전압에 따라 산화피막층이 어떠한 특성을 갖게 되는지 관찰하기 위하여 직류 조건하에서 전압을 변화시켜 PEO 처리를 하였다. 전해액을 15.2 L/min의 속도로 순환시켰다. PEO 처리 시간은 피막이 너무 두꺼워지는 것을 방지하기 위하여 30분으로 고정하였고 시편에 인가하는 전압을 400V, 450V, 500V로 변화시켰다. Fig. 2는 정전압 하에서 PEO 처리된 시편들

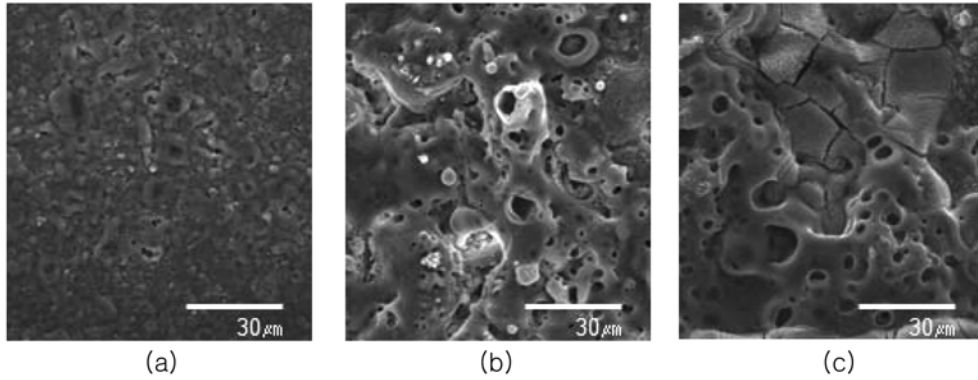


Fig. 2. Surface morphologies of AZ91 after PEO treatment using DC for 30 min (a) 400 V (b) 450 V, and (c) 500 V.

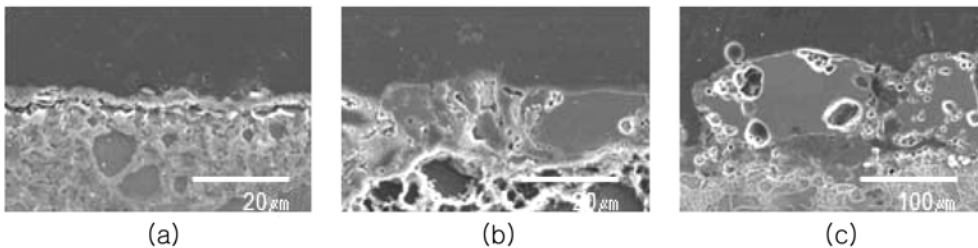


Fig. 3. Cross sectional view of AZ91 after PEO treatment using DC for 30 min (a) 400 V (b) 450 V, and (c) 500 V.

의 표면형상을 SEM으로 관찰한 이미지이다. 산화피막층 표면은 불균일한 다공성의 형상이다. 작동전압이 높을수록 불균일도와 기공의 크기는 커졌다. 표면에서 관찰되는 기공들은 PEO 처리 시 표면에서 마이크로 아크가 발생할 때 함께 발생하는 산소기포의 포획에 의한 것이다. 플라즈마의 크기는 전류의 크기에 비례하므로 작동전압이 높을수록 기공의 크기가 커지게 된다. 산화피막의 불균일한 성장패턴과 성장과정에서 산소기포의 포획은 세라믹층에 넓은 기공층이 형성되는 원인이 된다.¹²⁾ PEO 처리 시에 발생하는 마이크로 아크의 크기는 전압세기에 직접적으로 비례하기 때문에 기공 크기도 그에 따라 비례하게 된다. 플라즈마가 발생하며 성장한 산화층의 두께를 관찰하기 위해 FESEM으로 촬영한 시편의 단면사진을 Fig. 3에 나타내었다.

산화층의 두께는 각 5 μm, 20 μm, 90 μm로 PEO 처리 시 인가하는 전압의 세기가 증가할수록 형성되는 산화층의 두께가 두꺼워진다. 그리고 450 V에서 처리된 시료의 산화층의 두께는 400 V에서 처리된 산화층의 약 4배였고, 500 V에서 처리된 시료의 산화층의 두께는 450 V에서 처리된 시료의 산화층의 약 4.5배였다. 이는 PEO 처리 시에 표면에 흐르는 전류가 전압의 세기에 비례하여 증가하지 않음을 나타낸다. 또한 작동전압이 높을수록 플라즈마의 강도가 더 높아져 많은 양의 시료가 표면으로부터 용해되었고, breakdown voltage를 상회하는 전압세기로 인하여 장시간동안 큰 마이크로 아크가 지속되었다. Fig. 4는 PEO 처리된 시료들의 부식저항성을 평가하기 위한 분극곡선을 나타낸 그래프이다. 부식환경은 바닷물

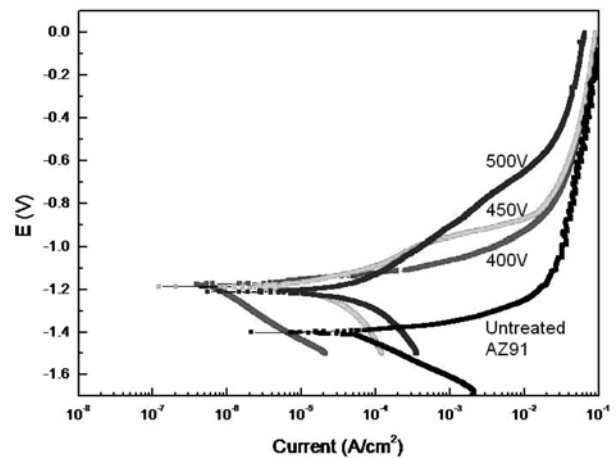


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of AZ91 after PEO treatment. (Solution: 5% NaCl solution, Scan rate: 2 mV/s, Temp: 25°C).

의 조성과 유사한 5% NaCl 용액 내에서 분극곡선을 측정하였다. 분극곡선 그래프를 살펴보면 작동전압의 세기와 부식전위의 상관관계를 명확히 찾을 수는 없지만 대체적으로 PEO 처리를 한 시편의 부식전위는 처리 전 시편에 비하여 0.3 V 이상 상승하였고 부식전류는 1/10 이하로 감소하였다.

PEO 처리로 형성된 산화피막층의 결정상을 분석하기 위하여 전압을 변화하여 PEO 처리한 두 시편에 대하여 XRD 패턴을 측정하였다. Fig. 5는 직류전류로 처리된 AZ91의 XRD 패턴을 나타낸다. 측정결과 peak의 intensity

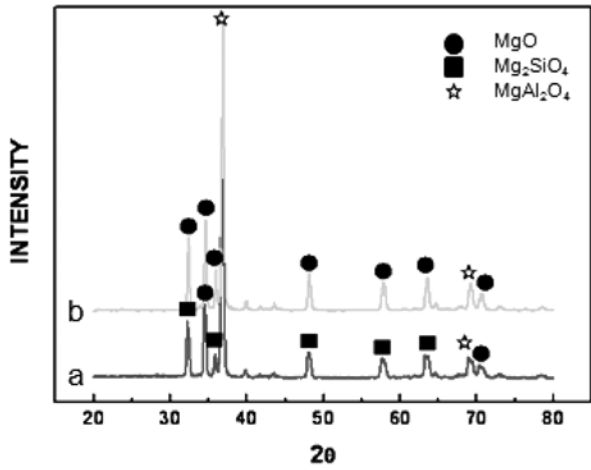


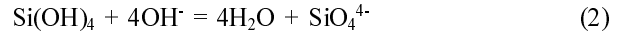
Fig. 5. XRD patterns of AZ91 after PEO treatment: (a) 500 V (b) 400 V.

의 차이는 있었으나 동일한 결정상이 나타나는 것을 알 수 있었다.

PEO 처리 동안에 다양한 메커니즘으로 산화피막층에 MgO, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄의 세가지 세라믹상이 형성된다. 이러한 결정상을 구성하는 원소들은 시료의 용해, 양극에서의 산소가스 발생, 전해액의 전기분해, 물의 가수분해 등의 현상으로 이온화되고, 여러 가지 반응을 통해 세라믹 상을 구성한다. 각 세라믹상의 형성 메커니즘은 다음과 같다. MgO의 형성 메커니즘은 기존의 아노다이징 기술과 유사하다. (1)과 같은 반응에 의해 Mg²⁺가 시료로부터 산화층/전해액 계면으로의 이동하고 전해액으로부터 시료/산화층 계면으로 O²⁻가 이동하여 산화층/전해액 계면과 시료/산화층 계면에서 동시에 MgO가 형성된다.¹³⁾



Mg₂SiO₄는 SiO₄⁴⁻ 음이온이 수산화기와 반응하여 이루어진다. 전해액내의 sodium silicate는 쉽게 가수 분해되어 Si(OH)₄를 생성하나 Si(OH)₄는 OH⁻와 반응하여 SiO₄⁴⁻를 형성 후 Mg²⁺와 반응하여 Mg₂SiO₄가 형성된다.:



또한 (4)와 같은 반응을 통하여 MgAl₂O₄가 형성된다:



PEO 처리로 형성된 MgAl₂O₄는 spinel 구조로서 세라믹층의 부식 저항성의 향상에 이로운 것으로 알려져 있다. AZ91 마그네슘 합금은 알루미늄을 포함하므로 안정한 MgAl₂O₄는 부동태현상을 강화시킨다.¹²⁾

인가전압에 따라 산화피막층 형성 과정을 살펴보면, 직류전류 조건에서는 금속이온이 연속적으로 녹아나오며 산화층이 동시에 형성되지만, 펄스전류 조건에서는 on-time에 금속이온이 녹아나오면서 산화층이 형성되고 off-time동안 금속이온의 공급은 중단되고 기형성된 산화층이 소결된다. Fig. 6은 펄스전류 하에서 인가전압의 세기를 달리하여 PEO 처리된 AZ91D 시편들의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 펄스 주기는 전압의 on time을 500 ms, off time을 500 ms로 하여 전압이 인가되는 시간이 30분이 되도록 총 1시간동안 PEO 처리를 하였다. 관찰 결과, 산화피막층 표면은 직류전류를 인가했을 때와 마찬가지로 다기공성의 불균일한 모습을 나타냈다. 그러나 펄스전류에서 처리된 시료의 표면은 직류전류에서 처리된 시료보다 상대적으로 균일한 표면을 나타냈으며 기공의 수가 직류전류일 때보다 적었고, 500 V를 인가했을 때 나타나던 크랙이 펄스전류에서는 보이지 않았다. 직류전류에서는 지속적인 산소가스의 포획으로 인하여 산화피막층 내 기공의 밀도가 높은 반면, 펄스전류에서는 펄스주기 중 off 시간동안에 표면에 흡착한 산소가스가 높은 유속에 의해 제거되기 때문에 기공의 밀도가 상대적으로 낮아지기 때문으로 사료된다. 따라서 기공의 밀도가 낮아서 균일도가 좋은 산화피막층을 얻기 위해서는 직류전류보다 펄스전류를 인가하는 것이 더 유리하다.

전류밀도가 너무 높으면 강력한 플라즈마가 발생되어 전해액에 의한 시료의 냉각효과를 떨어뜨려 세라믹층의

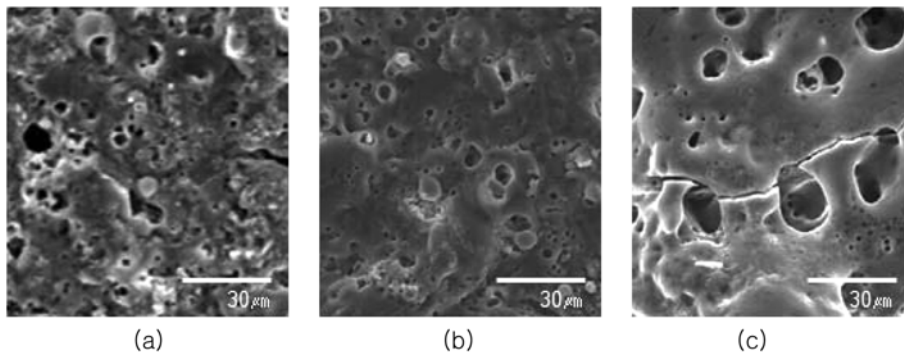


Fig. 6. Surface morphologies of AZ91 after PEO treatment using PC for 60 min (a) 400 V (b) 450 V, and (c) 500 V.

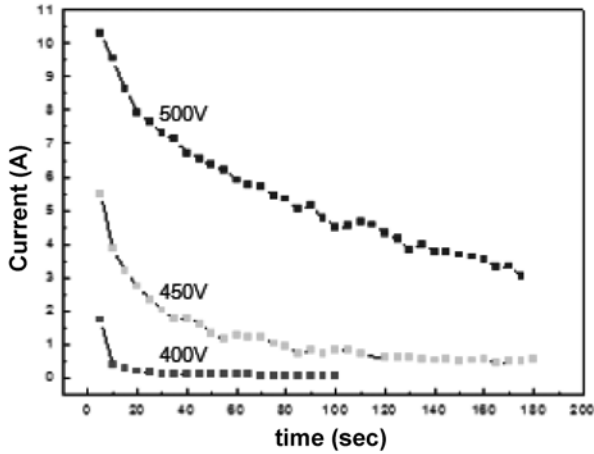


Fig. 7. Change of current with time at different applied voltage.

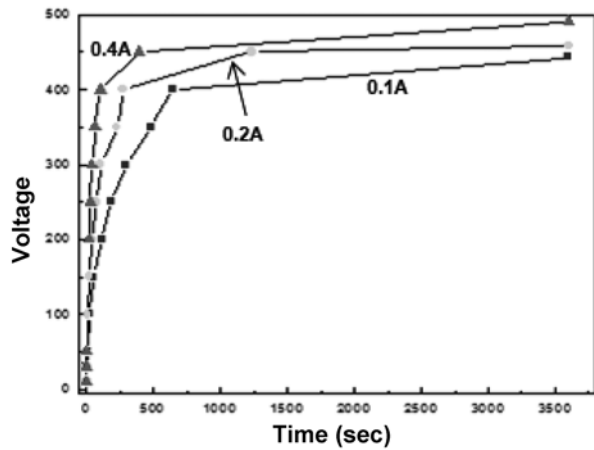


Fig. 8. Change of voltage with time at different applied current.

소결을 방해한다. 시편에 인가하는 전압이 일정하도록 전압을 제어하였을 때 산화층이 성장할수록 시편의 표면에 흐르는 전류는 Fig. 7에서 보듯이 점점 감소하게 되어 어느 정도 두께로 산화층이 성장하였을 때 표면에 흐르는 전류의 양은 미미하게 된다. 전압이 감소하는 그래프는 크게 두 구간으로 나눌 수 있는데 초기에 큰 전류가 흐르는 구간과 전류가 급격히 감소하여 전류의 감소가 미미한 구간으로 나눌 수 있다. 전압을 제어하였을 때 산화층의 성장은 시간에 따라서 비례하는 것이 아니라 전류가 크게 흐르는 초반에 산화피막층의 형성이 급격하게 이루어지는 것으로 판단하고 일정한 전류가 흐르도록 전류를 제어하여 실험을 하였다.

Fig. 8은 전류를 제어하였을 때 시간에 흐름에 따른 전압의 변화를 기록한 그래프이다. 표면에는 일정한 전류가 흘렀으며 시간이 흐를수록 전압은 증가하는 것을 볼 수 있다. 전압과 표면의 변화는 크게 세 가지 구역으로 관찰될 수 있다. 초반 300 V까지 전압이 급격하게 증가하는 구간에서는 표면에 플라즈마가 형성되지 않고 산소가스만 발생하며 산화층이 형성된다. 이 현상은 초기 짧은 시

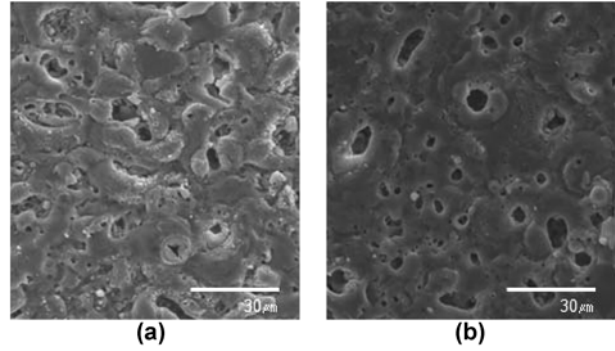


Fig. 9. Surface morphologies of AZ91 using PC for 20 min: (a) 450 V (b) 0.2A.

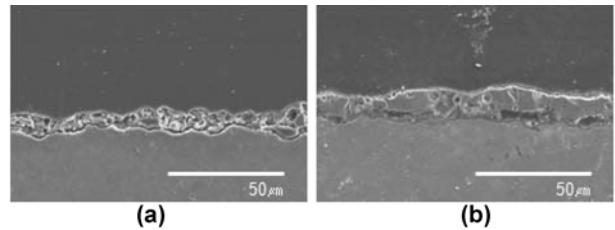


Fig. 10. Cross sectional view of AZ91 using PC for 20 min: (a) 450 V (b) 0.2A.

간 내에서만 이루어지며 전압이 증가하여 breakdown voltage보다 높게 되면 두 번째 구간에서 기 형성된 산화피막층을 뚫고 플라즈마가 발생하게 된다. 이것은 일정 시간 양극 산화 후 피막이 형성되는 결과에 기인되는 것으로 사료된다. 마지막으로 전압이 안정되는 구간에서는 플라즈마가 지속적으로 활발히 일어나며 산화피막층이 계속 성장한다.

Fig. 9는 전압을 제어하여 450 V에서 20분 동안 인가하여 PEO 처리를 한 시편과 전류를 제어하여 0.2A에서 20분 동안 PEO 처리를 한 시편의 표면을 SEM으로 관찰하여 비교한 사진이며, Fig. 10은 단면을 비교한 사진이다. 전류를 제어하였을 경우에 산화막 표면의 기공이 상대적으로 일정한 크기를 보였으며 단면 또한 전류를 제어하였을 경우 상대적으로 두께가 일정하고 산화막 내 산소가 포획되어 나타나는 기공이 적은 것으로 관찰되었다. 전압을 제어했을 때 산화피막층의 두께는 더 얇았고 표면에는 크기가 불균일한 기공이 많았다. 반면 전류를 제어했을 때 산화피막층의 두께는 전압을 제어하였을 경우보다 두께가 균일하고 산화피막층 내의 기공이 많이 발견되지 않았다. 또한 표면의 기공의 크기가 상대적으로 균일하였고 크랙이 보이지 않았다. 균일한 산화막의 형성에는 전압을 제어하는 것 보다 전류를 제어하는 것이 좋은 것으로 사료된다.

0.1A로 고정시켜 같은 전류를 주었을 때 PEO 처리 시간에 따른 표면 형상을 SEM으로 관찰하여 Fig. 11에 나타내었다. PEO 처리 시간이 증가할수록 시편에 가해지는 전압이 증가하면서 산화피막표면의 기공이 커지는 것

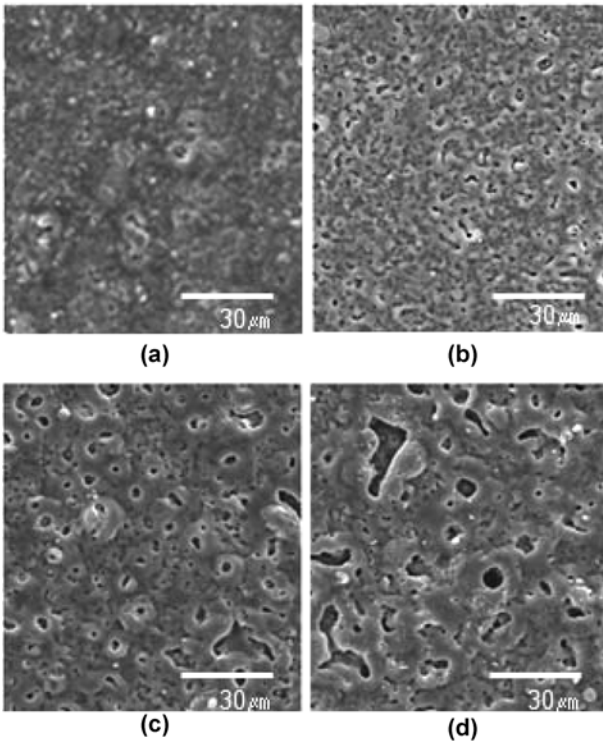


Fig. 11. Surface morphologies of AZ91 at 0.1A: (a) 10 min (b) 20 min (c) 40 min (d) 50 min.

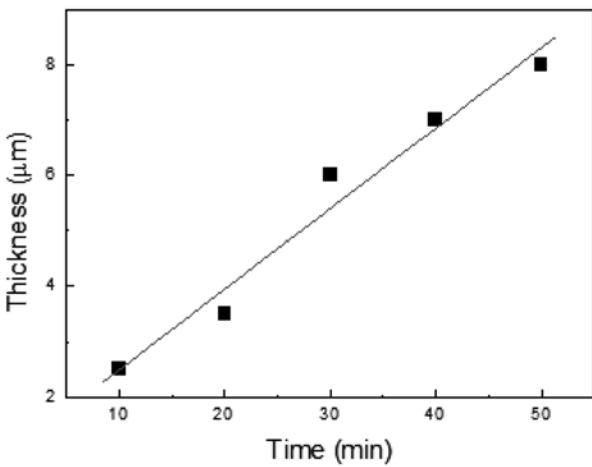


Fig. 12. Change of magnesium oxide thickness with respect to time.

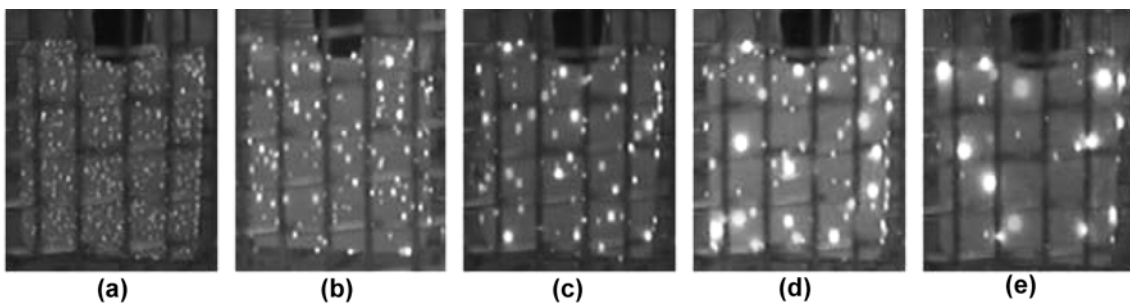


Fig. 13. Evolution of micro arc on the surface with time (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min (d) 40 min (e) 50 min.

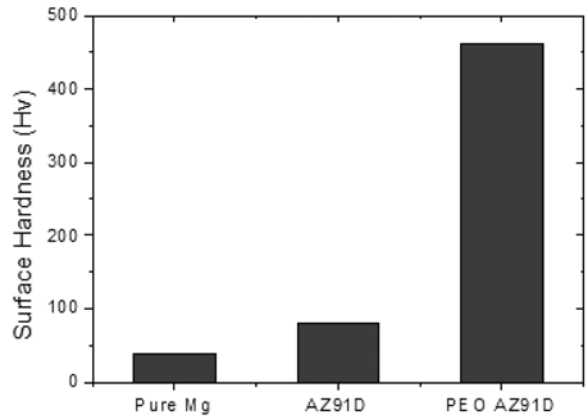


Fig. 14. Surface micro hardness of pure Mg, AZ91D and AZ91D after PEO treatment.

을 알 수 있다. 이것은 시간이 흐름에 따라 전압이 지속적으로 증가하게 되고, 시편의 표면에 발생하는 초기의 미세한 플라즈마들이 큰 플라즈마로 바뀌게 되면서 그 수는 상대적으로 적어지기 때문으로 판단된다. 작동시간을 달리하여 PEO 처리를 한 시편들의 두께를 Fig. 12에 나타내었다. 산화피막의 두께는 시간의 흐름에 따라 직선적인 형태로 증가하는 것을 알 수 있다. 전압을 제어하였을 경우, 일정한 시간 이후로는 피막의 두께의 증가가 미미한 것과는 대조되는 현상이다. Fig. 13는 PEO 처리 중 표면에 발생하는 플라즈마를 찍은 매크로사진이다. 0.1A의 전류밀도를 주어 10분 단위로 관찰 한 결과, 시간이 지날수록 표면에 발생하는 플라즈마의 크기는 커지고 그 수는 감소하였다. Fig. 11의 표면사진에서 PEO 처리 시간이 늘어날수록 산화피막에 존재하는 기공의 크기가 커지고 기공의 수는 줄어드는 것과 일치한다. PEO 처리된 AZ91 마그네슘 합금의 표면경도를 측정하여 Fig. 14에 나타내었다. 표면 경도는 순수 마그네슘이 40 Hv, AZ91D가 80 Hv인 반면 PEO 처리된 AZ91D의 표면경도는 460 Hv로 순수 마그네슘의 10배, AZ91 마그네슘 합금의 5배 이상 증가하였다.

4. 결 론

PEO 시스템을 제작한 후 AZ91D 마그네슘 합금을 크게 전압제어, 전류제어로 나누어 PEO 처리를 하였다. PEO 처리 결과로 마그네슘 합금의 표면에 균일한 산화막층이 형성되었다. 작동전압이 높을수록 산화피막 표면의 기공의 크기는 커졌고 두께 또한 증가하였다. 같은 전압에서 처리시간에 따른 차이는 크게 없었다. 직류전류와 펄스전류에 따른 큰 차이는 없었으나 직류전류보다 펄스전류에서 처리 시 산화피막의 균일성은 향상되었다. 전류를 제어하여 PEO 처리를 하였을 때, 작동시간에 따라 직선적으로 두께는 증가하였다. 펄스전류를 이용하여 0.1A의 조건에서 처리한 경우 최적의 산화피막을 얻을 수 있었으며, PEO 처리 후 표면 경도는 5배 이상 증가하였으며 내식성은 10배 이상 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업 (과제번호 10555)와 학술진흥재단 (2007-D00953)에 의하여 지원받았으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. K. Ko, T. H. Yim, J. H. Lee "The effects of electroplating parameters on the morphologies and compositions of nickel-iron alloy electrodeposits", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 14(3), 51 (2007).
2. Y. K. Ko, T. H. Yim, J. H. Lee "The effects of electroplating parameters on the mechanical properties of nickel-iron alloy electrodeposits", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 15(4), 71 (2008).
3. B. L. Mordike, T. Ebert, "Magnesium: Properties-applications-potential", *Materials Science and Engineering*, A302, 37 (2001).
4. H. F. Guo, M. Z. An, "Effect of surfactants on surface morphology of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation", *Thin Solid Films* 500, 186 (2006).
5. Y. Ma, X. Nie, D. O. Northwood, H. Hu, "Systematic study of the electrolytic plasma oxidation process on a Mg alloy for corrosion protection", *Thin Solid Films*, 296 (2006).
6. H. F. Guo, M. Z. An, S. Xu, H. Huo, "Formation of oxygen bubbles and its influence on current efficiency in micro-arc oxidation process of AZ91D magnesium alloy", *Thin Solid Films* 485, 53 (2005).
7. H. F. Guo, M. Z. An, "Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance", *Applied Surface Science* 246, 229 (2005).
8. C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzil, H. M. Nykyforchyn, M. D. Klapkiv, "Influence of process parameters on the corrosion properties of electrolytic conversion plasma coated magnesium alloys", *Surface and Coating Technology* 202, 68 (2005).
9. Y. Mizutani, S.J. Kim, R. Ichino, M. Okido, "Anodizing of Mg alloys in alkaline solutions", *Surface and Coating Technology* 169, 143 (2003).
10. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coating Technology* 122, 73 (1999).
11. C. B. Wei, X. B. Tian, S. Q. Yang, X. B. Wang, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, "Anode current effects in plasma electrolytic oxidation", *Surface and Coating Technology* 201, 5021 (2007).
12. O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, "Anodizing of pure magnesium in KOH-aluminate solutions under sparking", *J. of The Electrochem. Soc.*, 146(5), 1757 (1999).
13. H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu, L. J. Wu, "Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions", *Applied Surface Science* 252, 7911 (2006).