



크롬 프리 세륨 용액에 의한 AZ31 마그네슘 합금의 화성 피막에 대한 특성 평가

김명환^a, 이동욱^b, 곽삼탁^b, 문명준^{b,*}

^a한국생산기술연구원, ^b부경대학교 공업화학과

Characteristics of Conversion Coating of AZ31 Magnesium Alloy Formed in Chromium-Free Cerium-Based Solution

Myung Hwan Kim^a, Dong Uk Lee^b, Sam-Tag Kwag^b, Myung-Jun Moon^{b,*}

^aKorea Institute of Industrial Technology(KITECH), Busan 46742, Korea

^bDepartment of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

(Received February 2, 2016 ; revised February 18, 2016 ; accepted February 25, 2016)

Abstract

A chromium-free Ce-based conversion coating formed by immersion in a solution containing cerium chloride and nitric acid on AZ31 magnesium alloy has been studied. The effects of acid pickling on the morphology and the corrosion resistance of the cerium conversion coating were investigated. The corrosion resistance of the conversion coating prepared on AZ31 Mg alloy after organic acid pickling was better than that of inorganic acid pickling. The morphology of the conversion-coated layer was observed using optical microscope and SEM. Results show that the conversion coatings are relatively uniform and continuous, with thickness 1.0 to 1.1 μm . The main elements of the conversion coating of AZ31 Mg alloy are Mg, O, Al, Ce and Zn by EDS analysis. The electrochemical polarization results showed that the Ce-based conversion coating could reduce the corrosion activity of the AZ31 Mg alloy substrates in the presence of chloride ions.

Keywords : AZ31, Magnesium alloy, Conversion coating, Chromium-free, Acid pickling.

1. 서 론

마그네슘은 지상에서 매우 풍부한 광물이며, 비중이 1.74로서 알루미늄의 약 2/3, 철강의 약 1/5 수준으로 현재 사용되고 있는 구조용 금속 중에서 가장 가벼운 재료이며, 여타 경량 재료와도 비교하여 손색이 없는 비강도 및 비탄성 계수를 가지고 있다. 이외에 진동, 충격, 전자파에 대한 흡수성이 우수하며 전기전도도, 열전도도, 고온에서의 피로, 충격 특성이 우수하여 자동차 부품, 항공기 부품,

전기 전자 부품, 그리고 레이저 용품 등 여러 분야에 다양하게 사용되고 있다. 특히 진동 감쇄성과 전자파 차폐 효과가 커 자동차 엔진의 실린더 헤드 커버, 노트북, 휴대폰 등의 케이스로도 널리 사용되고 있다[1,2]. 그러나 마그네슘은 화학적 활성이 큰 금속으로 표준 전극 전위가 -2.363 V NHE (Normal Hydrogen Electrode)로 매우 낮아 대기 중이나 용액 중에서 산화되기 쉬운 특성을 나타내므로, 내식성 향상을 위한 표면 처리가 불가피하며 이는 제조 공정상에 중요한 단계로 부각되고 있다. 산업 분야에서 마그네슘은 단일 금속으로는 거의 사용되지 않으며 합금 형태로 합성되어 사용된다. 마그네슘 합금의 경우에도 표면 처리 공정은 내식성 증대 외에도 제품의 외관과 내마모 특성 등의 표면의 기능성

*Corresponding Author: Myung-Jun Moon

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University

Tel: +82-10-8554-4626 ; Fax: +82-51-629-6429

E-mail: mjmoon@pknu.ac.kr

을 향상시키기 위해 적용되며, 표면 전도도, 내식성, 내마모성 등의 고기능성을 마그네슘 합금에 부여하게 된다. 마그네슘 합금은 제품의 사용 조건과 합금의 종류, 그리고 다른 금속과 함께 조립될 때 그에 적합한 표면 처리 공정이 요구된다. 현재 양극 산화, 스파크 양극 산화, 무전해 도금과 화성 처리 등과 같은 4가지의 표면 처리 방법이 주로 사용된다. 여기서 양극 산화 처리법은 두꺼운 산화 피막을 형성하여 내식성은 증가시키고[3], 스파크 양극 산화 처리(Micro-arc oxidation) 방법은 초경질 양극 산화 피막을 얻기 위해 사용되고[4], 도금 방법은 무전해 니켈 도금법 등이 사용되고[5], 화성 처리 방법은 Cr⁶⁺ 사용에 대한 규제로 비크롬계 친환경적 화성 처리법으로 전환되고 있다[6-8]. 지금까지 소재 측면에서 표면 처리에 대한 연구는 다이캐스팅에 의해 만들어진 마그네슘 합금 제품인 AZ91 (Al 9 wt%, Zn 1 wt%의 합금) 합금에 대한 표면 처리 방법에 대해 Zhao 등[9]은 AZ91D 합금에 대한 phosphate - permanganate를 사용한 화성피막 처리에 대해, Zhang 등[5]은 AZ91D 합금에 대한 무전해 니켈 도금에 대해 보고하고 있다. 그러나 AZ91은 다공성(porosity)을 가지고 있어 강도가 떨어지며 성형 이후 이형제, 산화 scale 및 burr의 제거 등 복잡한 후처리 과정을 거쳐야 하는 이유로 대량 생산에 어려움이 많다. 여기에 비해 마그네슘 판재 가공에 주로 쓰이는 AZ31 (Al 3 wt%, Zn 1 wt%의 합금) 소재는 기계적 강도가 높고, 복잡한 모양의 성형이 비교적 쉽기 때문에 press 공법에 의한 대량 생산에 적합하지만 알루미늄의 함량이 낮아(~ 3 wt%) 높은 반응성을 가지므로 표면처리에 어려움이 많다. 이 AZ31 합금에 대한 연구는 Ishizaki 등[10]이 magnesium - phosphate 처리에 대해 보고 하고 있고, Su 등[11]이 cerium 처리에 대한 연구로 과산화물의 첨가에 대한 효과를 보고하고 있고, Castano 등[12]은 cerium 처리 단계에서 표면의 마이크로 구조를 평가하고, 메카니즘에 대해 보고하고 있으나, 전처리에 따른 화성 피막의 표면의 구조나 화학적 성질은 아직까지 이해되지 못하는 부분이 많고, 표면 처리에도 복잡한 과정을 거치는 어려움이 있어 이에 대한 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 AZ31 마그네슘 합금 판재에 대해 6가 크롬을 함유하지 않는 친환경적인 표면 처리 방법을 개발하기 위해 산 처리(acid pickling) 과정 중에서 산 처리에 사용된 유기산과 무기산의 종류에 따라 다르게 형성되는 Ce계 화성 피막의 형상 변화, 조성의 변화 및 부식 특성 변화를 조사하여 AZ31 마그네슘 합금에 대해 Cr⁶⁺를 사용하지 않는

친환경적인 Ce계 화성 처리 방법을 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 화성 처리 시편의 작성

사용된 시험편은 AZ31 마그네슘 합금으로 0.6 mm의 두께를 갖는 판재를 50 mm × 60 mm 크기로 하여 사용 하였으며, 표 1에 시험에 사용한 마그네슘 합금의 성분 분석 결과를 나타내었다. 모든 시험편은 그림 1에서 보는바와 같이 먼저 SiC 연마지 #2000으로 연마하여 소재 표면에 부착된 산화물, 오염물 등을 1차로 제거 하였으며, 이후 알칼리 세정, 산 처리, 화성 처리의 공정 순으로 처리 되었으며, 각 공정의 사이에는 공정 용액을 세척하기 위해 순수수 10초간 3회에 걸쳐 충분히 세척하여 이전 공정의 잔류 용액이 다음 공정에 영향을 주지 않도록 제거하였다. 시편의 화성 처리는 각각의 공정 용액에 시편을 침적하는 처리 방법을 통해 진행 되었으며 표 2에 각 공정에 사용한 약품의 농도 및 처리 조건을 나타내었다.

Table 1. Composition of AZ31 magnesium alloy

| Al | Zn | O | Mg |
|------|------|------|---------|
| 2.75 | 0.92 | 2.60 | Balance |

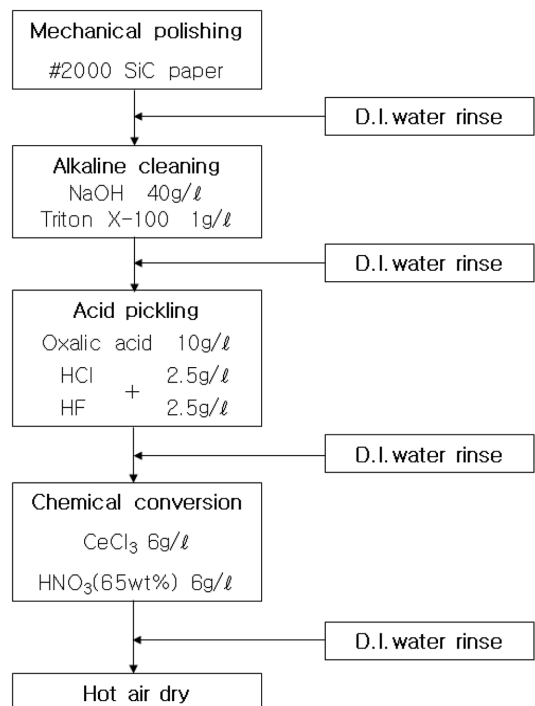


Fig. 1. Chemical conversion process for AZ31 magnesium alloys.

Table 2. Bath composition and operating conditions of chemical conversion AZ31 magnesium alloy sheets

| Process | Operation | Composition of bath | Conc. (g/l) | Temp.(°C) | Time of immersion(s) |
|---------|-----------------------------|----------------------------------|-------------|-----------|----------------------|
| 1 | Alkaline cleaning | Sodium hydroxide Triton X-100 | 40 1 | 50 | 60 |
| 2 | Acid cleaning (pickling) | Oxalic acid | 10 | 25 | 30 |
| | | Hydrochloric acid + | 2.5 | 25 | 30 |
| | | Hydrofluoric acid | 2.5 | | |
| 3 | Chemical conversion | Cerium chloride | 6 | 50 | 180 |
| | | Nitric acid (65wt%) | 6 | | |

2.2 표면 분석

화성 처리된 AZ31 마그네슘 합금 시편의 표면 분석은 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM ; HITACHI S-2400)과 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS ; Kevex Ltd. SIGMA)를 이용하여 AZ31 마그네슘 합금 판재 상에 형성된 화성 피막의 형상 및 구성 성분에 대한 조사를 하였으며, SEM 측정을 위해서 시료를 sample cell에 고정시킨 후 gold 코팅 과정을 거쳐 200배, 1,000배 배율로 화성 피막의 형상을 관찰하였다.

X-선 회절분석(XRD ; PHILIPS X'Pert-MPD System)은 40 kV, 30 mA에서 Cu-K α target (wave length : 1.54056 Å)을 사용하여 스캔 속도를 4°/min으로 하여 2 θ 값을 10 ~ 80° 범위에서 측정하여 화성 피막을 구성하는 물질의 결정 구조를 분석하였다.

화성 피막 표면의 구성 성분 분석을 위해 X-선 광전자 분광기(XPS, Thermo vg Scientific Co.의 MultiLab 2000)를 이용하였다. X-선 광전자 분광기는 Mg-K α target ($h\nu = 1253.6$ eV)으로 조사되었으며, 각각의 구성 원소에 대한 결합에너지(binding energy, eV)를 스캔 속도 0.1 eV로 하여 측정하였다.

화성 피막의 두께, 단면 형상 등에 대한 분석을 위해 시편을 polyester 수지에 수직 방향으로 몰딩하여 고정하고 경면 연마한 후 광학 현미경(OLYMPUS, BX60F)을 이용하여 화성 피막의 단면을 분석하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

AZ31 마그네슘 합금의 화성 처리 피막에 대한 전기화학적 평가에 의한 부식 특성을 조사하기 위하여 25°C의 3.5 wt% NaCl 수용액에서 화성 피막의 노출 면적을 1 cm²로 하여 동전위분극(potentiodynamic polarization) 시험을 수행하였다. 이 전기화학적 시스템의 구성을 위해 기준 전극은 은/염화은 전극(Ag/AgCl)을 대극으로는 백금(Pt)망 전극을 사용하였으며, PARSTAT 2273 (EG & G) poten-

tiostat 를 사용해 1 mV/sec의 주사 속도로 양극 분극 곡선을 측정하고 평가하였다[4,13].

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 화성 피막의 형상

화성 처리 전에 소재 표면의 산화막 및 오염물 제거를 위해 산 처리에 사용된 산의 종류에 따라 AZ31 마그네슘 합금 판재의 외관 색상은 다소 다른 것으로 나타났다. 옥살산을 사용하여 산 처리한 시편은 밝은 금속 광택을 염산/불산의 혼합산으로 산 처리한 시편은 회색을 띠는 다소 어두운 색상을 나타내었고, 이는 산에 의해 에칭된 시편 표면의 조도와 상관관계가 있는 것으로 알려져 있다[14]. 그림 2(a)~(d)는 AZ31 마그네슘 합금의 산 처리 상태에서의 소재 표면에 대한 200배, 1,000배 배율의 전자 현미경 사진을 나타내었다. 그림2(c,d)에서는 염

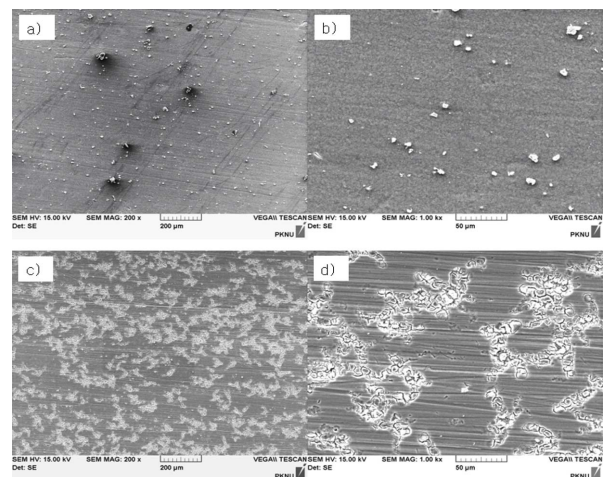


Fig. 2. Surface morphology of AZ31 magnesium alloys processed by acid pickling for 30s at the ambient temperature: a) 1 wt% oxalic acid \times 200, b) 1 wt% oxalic acid \times 1,000 c) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid \times 200, d) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid \times 1,000.

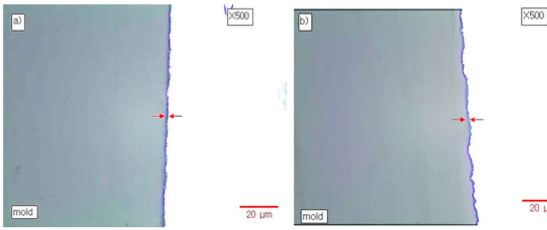


Fig. 3. The cross-sectional microstructure of AZ31 magnesium alloys Ce-based conversion coating: a) 1 wt% oxalic acid b) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid.

산/불산의 혼합산으로 산 처리한 시편의 전자현미경 사진으로 육안으로 회색을 띠는 다소 어두운 색상을 나타내는 표면에서 부분적인 공식의 형태가 관찰되는데, 이는 마그네슘 합금의 성분 중에서 마그네슘 rich 영역인 α 상이 양극을, 알루미늄 rich 영역인 β 상($Mg_{17}Al_{12}$)이 음극을 형성하는 갈바니 전지가 형성되어 양극 영역인 마그네슘이 상대적으로 많이 분포하는 영역에서의 부식이 촉진되어 공식의 형태로 나타난 것으로 사료된다[15]. 마그네슘 합금의 화성피막처리 이후에 희미한 노랑색 표면은 표면에 Ce(IV)의 존재를 나타내는 것으로 보고되고 있다[16]. 그림 3(a), (b)는 AZ31 마그네슘 합금의 화성 처리 피막의 단면 촬영 사진을 나타내었으며, 형성된 피막은 1.0~1.1 μm 의 두께로 매우 얇게 형성됨을 알 수 있었으며, 그림 3의 (b)에서 염산/불산의 혼합산으로 산 처리한 경우의 부분적인 공식의 형태를 단면 촬영 사진에서도 확인할 수 있었다. 그림 4는 화성 피막에 대한 200배, 1,000배 배율의 전자 현미경 사진을 나타내었으며, 이전의 연구 결과[17]인 phosphate- permanganate 화성 처리 피막과는 다르게 피막의 표면에서 망상 구조의 균열은 거의 관찰되지 않았다. 이는 형성되는 피막이 박막으로 형성되어 피막 반응중의 수소 이탈이나 피막중의 탈수가 용이함에 따른 것으로 사료된다[18]. 피막의 형상 또한 phosphate -permanganate 화성 처리 피막 보다는 전체적으로 균일한 피막이 형성됨을 알 수 있었다.

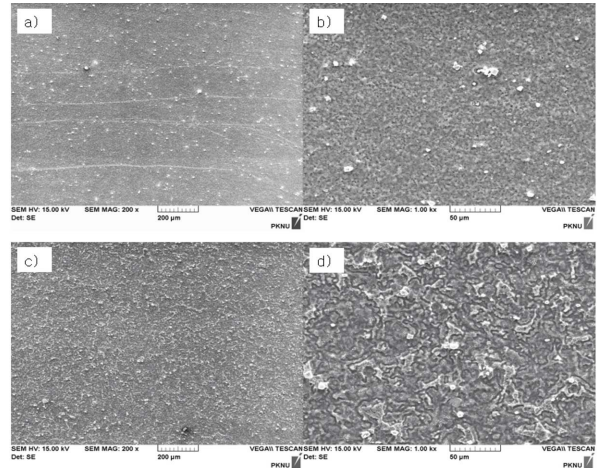


Fig. 4. SEM images of AZ31 magnesium alloys Ce-based conversion coating : a) 1 wt% oxalic acid, $\times 200$ b) 1 wt% oxalic acid, $\times 1,000$ c) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid, $\times 200$ d) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid, $\times 1,000$.

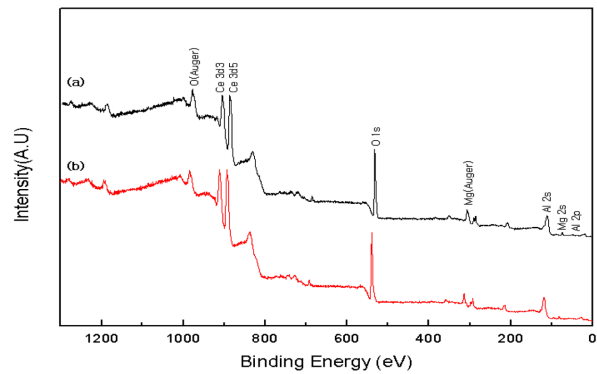


Fig. 5. XPS analyses of Ce-based conversion coated AZ31 magnesium alloy: (a) 1 wt% oxalic acid and (b) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid.

3.2 화성 피막의 조성

표 3은 AZ31 마그네슘 합금의 화성 처리 피막에 대한 EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석 결과로 피막의 주요 구성 성분은 Mg, Al, Ce, O, 그리고 Zn으로 나타났다. 그림 5에는 화성 피막의 구성 원소에 대한 large-scale의 XPS 분석 결과로 Mg, O, Ce, 그리고 Al이 검출되어 EDS 분석 결

Table 3. Composition of conversion coating of AZ31 magnesium alloy by EDS analysis (wt.%)

| Elements | Mg | O | Al | Zn | Ce | F | S | Total |
|---------------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| Acid cleaning | | | | | | | | |
| Oxalic acid | 78.83 | 11.92 | 4.19 | 1.26 | 3.80 | - | - | 100 |
| Hydrochloric acid + Hydrofluoric acid | 65.41 | 25.20 | 4.46 | 1.21 | 3.18 | 0.15 | 0.40 | 100 |

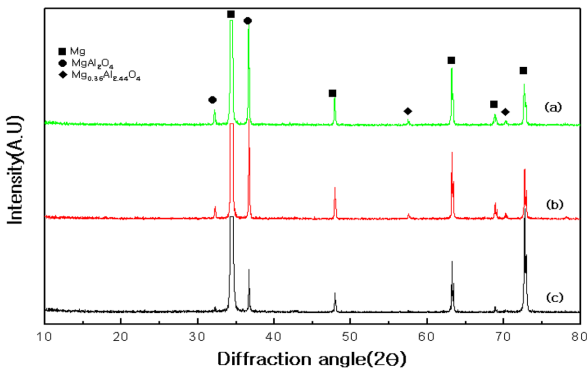
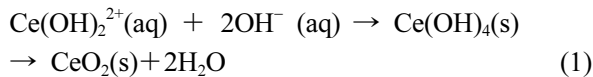


Fig. 6. XRD Patterns of Ce-based conversion coated AZ31 magnesium alloy : a) 1 wt% oxalic acid b) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid c) untreated.

과와 유사함을 나타내었다. 그리고 AZ31 마그네슘 합금은 화성 처리가 진행되는 과정 중 용액 내에서 소재 합금 표면의 알루미늄 rich 영역인 β 영역이 음극으로 작용하여 수소의 발생과 함께 산소의 환원에 의한 OH의 생성에 의해 음극 영역에서 국부적으로 pH가 상승하면서, hydrate cerium oxide가 형성되는 것으로 사료된다[19]. Cerium oxide의 형성 메커니즘에 대해서는 명확하게 알려져 있지 않지만 Scholes 등[20]의 연구에 의하면 Ce계 화성 처리 용액 내에서 마그네슘 합금 표면의 국부적인 음극 영역에서 다음의 식 (1)에서와 같은 반응이 일어난다는 것으로 알려져 있다.



$\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ 는 국부적인 음극에서의 pH 상승으로 CeO_2 형태로 침전되는 것으로 사료된다.

그림 6에 Ce계 화성 피막 처리된 AZ31 마그네슘 합금의 화성 피막층에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. 형성된 피막 성분 중에 MgO , MgAl_2O_4 , $\text{Mg}_{0.36}\text{Al}_{2.44}\text{O}_4$, 등이 부분적으로 포함되어 있음을 알 수 있었다[21]. 특히 생성된 MgO , MgAl_2O_4 와 같은 산화물은 피막의 내식성을 향상시키는 화성 피

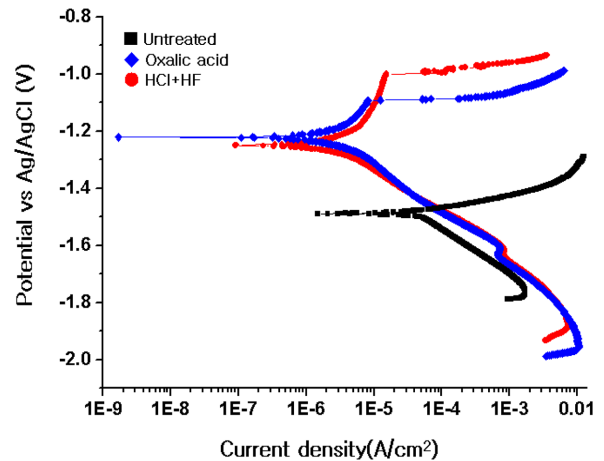


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of Ce-based conversion coated AZ31 magnesium alloy. Pretreatment by 1 wt% oxalic acid, 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid and untreated.

막의 주요 구성 성분으로 알려져 있으며, CeO_2 등의 다른 특정한 피크는 뚜렷하게 나타나지 않는 것으로부터 형성된 피막은 대부분 무정형의 형태로 존재하는 것으로 생각된다[18].

3.3 전기화학적 특성 분석

Ce계 화성 처리를 실시한 AZ31 마그네슘 합금의 동전위분극 곡선으로부터 Tafel 외삽법으로 부식전류밀도를 구하였으며, 이를 통하여 화성 처리 전의 산 처리가 화성피막의 내식성에 미치는 영향을 분석하였다. 일반적으로 동전위분극 곡선으로부터 외삽법으로 구해진 부식전위(E_{corr})와 부식전류밀도(I_{corr})의 값을 통하여 형성된 화성 피막의 내식성을 예측할 수 있다. 다시 말해 부식전위 값이 높거나 부식전류밀도 값이 낮을수록 금속의 부식에 대한 저항성은 높아진다고 알려져 있다[22]. 그림 4에 화성 처리 전의 산 처리 종류에 따른 Ce계 화성 처리를 통하여 형성된 피막의 동전위분극 곡선을 나타내었으며, 분극시험 결과를 바탕으로 부식전위, 부식전류밀도, 부식속도를 구하여 이를 표 4에 나타내었다. 부식속도는 페러데이 법칙에 의거한 부식전류밀도로부터 다음의 식 (2)를 이용하여 구하였다[23].

Table 4. Results of potentiodynamic polarization test

| Acid cleaning | E_{corr} (V, Ag/AgCl) | I_{corr} (A/cm ²) | Corrosion rate (mm/yr) |
|---|--------------------------------|--|------------------------|
| Untreated | -1.485 | 4.423×10^{-5} | 1.009 |
| Oxalic acid | -1.221 | 2.676×10^{-6} | 0.061 |
| Hydrochloric acid + Hydrofluoric acid | -1.250 | 3.409×10^{-6} | 0.078 |

$$\begin{aligned} & \text{부식속도(Corrosion penetration rate, mm/yr)} \\ & = 0.00327 \frac{ai}{nD} \end{aligned} \quad (2)$$

a : atomic weight

i : current density($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

n : number of electrons lost

D : density(g/cm^3)

Ce계 화성 처리한 AZ31 마그네슘합금은 화성처리하지 않은 마그네슘합금 소재에 비해 부식속도가 12~16배 이상 감소된 것으로 나타나 Ce계 화성 처리 용액에서 처리한 화성 피막은 AZ31 마그네슘합금 소재를 부식 환경으로부터 보호하는데 우수한 성능을 나타내는 것을 보여준다. 또한 화성처리 전에 실시한 산처리 종류에 따라 부식속도가 달라지는 것으로 나타났으며, 옥살산으로 산처리한 경우가 염산/불산의 혼합산으로 산처리한 보다 내식성이 더 우수한 것으로 나타났다. 이는 강산의 영향에 의한 모재 표면의 부식량 증가와 에칭에 의한 표면 거칠기의 증가에 기인한 것으로 사료된다.

4. 결 론

AZ31 마그네슘 합금 소재에 대한 Ce계 화성 처리 피막에 의해 형성된 피막은 표면에 균열이 뚜렷하게 관찰되지 않고, 전체적으로 균일한 피막이 형성됨을 알 수 있었다. Ce계 화성 처리 피막의 주된 구성 성분은 Mg, O, Al, Ce, Zn 등으로 나타났으며, 용액중의 Ce 이온이 화성 피막 중에서는 CeO_2 형태로 존재하는 것을 확인하였다. Ce계 화성 피막을 실시한 AZ31 마그네슘 합금의 동전위 분극 시험의 결과 피막 처리를 하지 않은 마그네슘의 합금에 비해 부식속도가 12~16배 이상 감소된 것으로 나타나는 것으로 부터 Ce계 화성 처리 용액에서 형성된 화성 피막은 AZ31 마그네슘 합금 소재를 부식 환경으로부터 보호하는데 우수한 성능을 나타냄을 보여준다. 본 연구에서 처리한 화성 처리 방법을 이용하면 AZ31 마그네슘 합금 소재에 대해 간단한 침적 처리 공정만으로도 내식성을 향상시킬 수 있는 화성피막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

후 기

본 연구는 부경대학교 자율창의 학술연구비(2014년)에 의하여 수행된 연구결과입니다.

References

- [1] M. Avedesian, H. Baker, Magnesium and Magnesium Alloy, ASM Specialty Handbook 12 (1999).
- [2] G. L. Song, A. Atrens, Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys, Adv. Eng. Mater., 1 (1999) 11-33.
- [3] D. Peixoto Barbosa, G. Knörnschild, Anodization of Mg-Alloy AZ91 in NaOH Solutions, Surf. Coat. Tech., 203 (2009) 1629-1636.
- [4] Z. Liu, W. Gao, A Novel Process of Electroless Ni-P Plating with Plasma Electrolytic Oxidation Pretreatment, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2988-2991.
- [5] W. X. Zhang, Z. G. He, Z. H. Jiang, J. S. Lian, Electroless Ni-P Layer with a Chromium-Free Pretreatment on AZ91D Magnesium Alloy, Surf. Coat. Tech., 201 (2007) 4594-4600.
- [6] M. Zhao, S. Wu, P. An, J. Luo, Y. Fukuda, H. Nakae, Microstructure and Corrosion Resistance of a Chromium-Free Multi-Elements Complex Coating on AZ91D Magnesium Alloy, Mater. Chem. Phys., 99 (2006) 54-60.
- [7] H. Zhang, G. Yao, S. Wang, Y. Liu, H. Luo, A Chrome-Free Conversion Coating for Magnesium-Lithium Alloy by a Phosphate-Permanganate Solution, Surf. Coat. Tech., 202 (2008) 1825-1830.
- [8] M. Zhao, S. Wu, P. An, J. Luo, Influence of Surface Pretreatment on the Chromium-free Conversion Coating of Magnesium Alloy, Mater. Chem. Phys., 103(2007) 475-483.
- [9] M. Zhao, S. Wu, J. Luo, Y. Fukuda, H. Nakae, A Chromium-Free Conversion Coating of Magnesium Alloy by a Phosphate-Permanganate Solution, Surf. Coat. Tech., 200 (2006) 5407-5412.
- [10] T. Ishizaki, I. Shigematsu, N. Saito, A Chromium-free Conversion Coating of Magnesium Alloy by a Phosphate-Permanganate Solution, Surf. Coat. Tech., 203 (2009) 2288.
- [11] H. Y. Su, W. J. Li, C. S. Lin, Effect of Acid Pickling Pretreatment on the Properties of Cerium Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy, J. Electrochem. Soc., 159(5) (2012) C219-C225.
- [12] C. E. Castano, M. J. O'Keefe, W. G. Fahrenholtz, Microstructural Evolution of Cerium-based Coatings on AZ31 Magnesium Alloys, Surf. Coat. Tech., 246 (2014) 77-84.
- [13] A. S. Hamdy, M. Farahat, Chrome-Free Zirconia-Based Protective Coatings for Magnesium Alloys, Surf. Coat. Tech., 204 (2010) 2834-2840.
- [14] U. C. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K. U. Kainer, Chrome-Free Zirconia-Based

- Protective Coatings for Magnesium Alloys, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2544-2556.
- [15] H. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno, Effect of Surface Pretreatment by Acid Pickling on the Density of Stannate Conversion Coatings Formed on AZ91D Magnesium Alloy, *Surf. Coat. Tech.*, 202 (2007) 532-537.
- [16] M. Dabalà, L. Armelao, A. Buchberger, I. Calliari, Cerium-Based Conversion Layers on Aluminum Alloys, *Appl. Surf. Sci.*, 172 (2001) 312-322.
- [17] M. H. Kim, S. T. Kwag, M. J. Moon, Characteristics Evaluation of Conversion Coating of Acid Pickling AZ31 Magnesium Alloy by a Chromium-Free Phosphate-Permanganate Solution, *J. Kor. Surf. Eng.* 43(2) (2010) 73-79.
- [18] K. Z. Chong, T. S. Shih, Characteristics Evaluation of Conversion Coating of Acid Pickling AZ31 Magnesium Alloy by a Chromium-Free Phosphate-Permanganate Solution, *Mater. Chem. Phys.*, 80 (2003) 191-200.
- [19] K. Brunelli, M. Dabalà, I. Calliari, M. Magrini, Characteristics Evaluation of Conversion Coating of Acid Pickling AZ31 Magnesium Alloy by a Chromium-Free Phosphate-Permanganate Solution, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 989-1000.
- [20] F. H. Scholes, C. Soste, A. E. Hughes, S. G. Hardin, P. R. Curtis, The Role of Hydrogen Peroxide in the Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1770-1780.
- [21] A. A. Aal, Protective Coating for Magnesium Alloy, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 2947-2954.
- [22] Y. G. Ko, K. M. Lee, K. R. Shin, D. H. Shin, Effect of Potassium Permanganate on Corrosion Behavior of Magnesium Alloy Prepared by Micro-Arc Oxidation, *Kor. J. Met. Mater.*, 48 (2010) 724-729.
- [23] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw Hill (1987) 173.