



6061 알루미늄 합금의 플라즈마 전해산화 피막의 표면기공율 및 부식특성에 미치는 Na_3PO_4 농도 및 NaAlO_2 봉공처리의 영향

송의석, 김용태*, 최진섭*

인하대학교 화학공학과

Effects of Na_3PO_4 Concentration on the Porosity of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Surface on the 6061 Al Alloy, and Subsequent- NaAlO_2 Sealing

Euiseok Song, Yong-Tae Kim*, Jinsub Choi*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon, 22212, Korea

(Received 15 April, 2019 ; revised 7 May, 2019 ; accepted 20 May, 2019)

ABSTRACT

In this study, surface porosity and corrosion resistance of PEO coatings prepared on the 6061 Al alloy were investigated in terms of sodium phosphate (Na_3PO_4) concentrations in an alkaline solution and NaAlO_2 sealing. The surface morphologies of the PEO coatings clearly show that the coatings film formed in 9 g L^{-1} had the lowest porosity. The NaAlO_2 sealing was found to remove micropores and cracks existing on the surface of PEO coatings. As a result, the NaAlO_2 sealing resulted in the movement of corrosion potential toward more positive value and lower corrosion current density.

Keywords: 6061 Al alloy, Plasma electrolytic oxidation, Sodium phosphate, NaAlO_2 sealing

1. 서 론

알루미늄 합금은 중량 당 높은 강도 및 열 전도성과 같은 특성으로 인해 항공 및 자동차 산업 등에 많은 분야에서 사용된다 [1-4]. 일반적으로 얇은 산화막 (1-5nm)이 표면에 자연적으로 형성되지만, 열악한 환경에서 부식에 저항하는 데 효과적이지 않기 때문에 금속의 내부식성을 효과적으로 개선하기 위해 치밀한 코팅막의 형성을 필요로 한다 [5,6].

플라즈마 전해산화 (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)는 Al, Mg 및 Ti와 같은 금속에 안정한 산화물을 제조하는 방법 중에 하나로, 기존 양극산화법

과 다르게 높은 전압이나 전류를 인가하여 짧은 시간안에 높은 기계적 강도 및 기판과의 부착성이 좋은 산화물을 형성한다 [7-9]. 그러나, 플라즈마 전해산화 피막의 표면에 미세기공 및 균열을 포함하고 있어 높은 내부식성 향상에 한계를 나타낸다 [10,11]. PEO 피막 표면의 미세기공은 전해질의 조성, 농도 및 온도, 인가전류의 크기 및 방법 (교류, 직류, duty cycle) 등 다양한 조건에 영향을 받는데 그 중에 전해질의 조성, 농도가 가장 중요한 역할을 한다 [12-16]. 전해질의 조성은 규산염, 붕산염, 알루미늄산염, 인산염 등으로 구성되며 인산염에서 치밀하고 안정한 PEO 피막이 생성되는 것으로 알려져 있다. 그러나, 인산염은 다른 전해질보다 PEO 피막 표면에 더 높은 기공율 및 균열을 가진다는 단점이 있다 [17]. Arash는 2021 알루미늄 합금의 PEO 공정에서 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 농도의 변화에 따른 PEO 피막 표면의 기공율의 변화를 보고하였

*Corresponding Author: Yong-Tae Kim, Jinsub Choi
Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University
Tel: +82-32-860-7476 ; Fax: +82-32-872-4046
E-mail: 318387@inha.ac.kr, jinsub@inha.ac.kr

지만 [18], PEO 공정 시 발생하는 미세기공을 PEO 공정 자체만으로는 완벽히 제어할 수 없었다. 최근에는 SiO_2 , ZrO_2 와 같은 금속산화물의 나노 입자를 전해질에 첨가하여 PEO가 진행되는 동안에 나노 입자가 미세기공을 막으면서 내부식성을 향상시키는 연구가 보고되고 있으며 [19], Li는 PEO 이후에 후처리 공정으로 졸-겔법을 이용하여 PEO 코팅 위에 졸-겔막을 형성하여 PEO 피막의 내부식성을 크게 향상시켰다 [20]. 이처럼 PEO 이후에 후처리 공정으로 PEO 피막 위에 새로운 막을 형성하여 미세기공을 제어하고자 하는 연구가 보고되고 있으며, PEO 공정의 단점을 보완하는 방법으로 고려되고 있다. 이에 열거한 것처럼 PEO 공정 시, 전해질의 조성과 농도가 PEO 피막 표면에 미치는 영향에 대한 연구들이 많이 진행되었지만, 현재 6061 알루미늄 합금의 PEO 공정 시 인산염 농도의 변화가 PEO 피막 표면의 구조에 미치는 영향에 대한 정보가 부족할 뿐만 아니라, PEO 이후에 후처리 공정을 통한 PEO 피막 표면의 미세기공 제어에 대한 연구 또한 매우 부족한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 Na_3PO_4 농도의 변화가 6061 알루미늄 합금의 PEO 공정 시, 전압-시간 그래프의 거동 및 형성된 PEO 피막 표면에 미치는 영향에 대하여 분석하고 NaAlO_2 를 이용한 sealing을 PEO 이후에 후처리 공정으로 진행하여 PEO 피막 표면에 존재하는 미세기공 및 균열을 줄여 내부식성을 향상시키고자 한다.

2. 실험방법

실험에서 사용된 시편은 가로, 세로, 높이가 각각 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 크기의 6061 알루미늄 합금 (1% Mg, 0.85% Si, 0.3% Cu, 0.35% Cr, 0.15% Mn, 0.7% Fe, 0.15% Ti and Al balance)을 사용하였으며, 전해질은 4 g L^{-1} 의 NaOH 와 3, 6, 9, 12 g L^{-1} 의 Na_3PO_4 를 증류수에 녹여 사용하였다. 플라즈마 전해산화법은 알루미늄 합금을 양극으로, Pt mesh를 음극으로 하였고 직류전원공급장치(2260B, Keithley)를 사용하여 450초 동안 120 mA cm^{-2} 의 전류밀도를 인가하였다. PEO 이후, NaAlO_2 sealing을 위해 0.2 M NaAlO_2 를 황산을 이용하여 pH 7로 적정하였다. 이 용액의 $100\text{ }\mu\text{L cm}^{-2}$ 만큼 플라즈마 전해 산화 피막 위에 용액을 떨어뜨린 후, $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 속도로 1시간 동안 300°C 로 열처리를 진행하였다. 열처리 이후에 시편은 증류수로 세척한 후 60°C 오븐에 건조되었다. 플라즈마 전해 산화 피막 표면 및 단면 구조는 field-emission scanning electron

microscope (FE-SEM, S-4300SE, Hitachi)을 이용하여 관찰하였다. X-ray diffraction (XRD, Rigaku D/max-RB)를 이용하여 피막의 상 구조를 분석하였다. 기공율은 ImageJ 소프트웨어를 이용하여 측정하였고, 전해질의 전도도는 YSI3100을 이용하여 측정하였다. 내부식성을 측정하기 위해, 0.6 M NaCl에서 1 mV s^{-1} 의 주사 속도로 -2 V에서 0 V까지 선형주사 전위법 (Linear Sweep Voltammetry, LSV)를 진행하였으며, Autolab Nova 1.11 software (PGSTAT302N, Metrohm)를 이용하여 전위 전극 곡선을 분석하였다. 전기 화학적 측정을 위해 3 전극 구조의 셀을 사용하였으며, 시편을 작동 전극, Pt wire를 상대전극으로 사용하였고, 3 M KCl의 Ag/AgCl을 기준 전극으로 사용하였다.

3. 결 과

그림 1은 PEO 공정 동안 Na_3PO_4 농도에 따른 전압-시간 그래프를 보여준다. 전압-시간 그래프는 세 단계로 구분된다 [21]. 첫번째 단계에서는 전압이 짧은 시간 안에 선형적으로 증가하는데 이는 균일하게 성장된 장벽층 (barrier oxide layer)이 저항으로 작용하기 때문이다. 두번째 단계에서는 부동태화 (passivation)와 용해 (dissolution)가 반복되면서 곡선의 기울기를 감소시키고, 기울기가 점점 감소되면서 많은 수의 미세한 방전이 전체적으로 고르게 분포된다. 마지막 단계에서는 기울기가 일정하게 유지되며 전압은 천천히 증가하면서 방전의 세기는 점점 강해진다. Na_3PO_4 농도의 변화는 PEO가 진행되는 동안에 전압-시간 그래프의 거동에 영향을 주었는데 Na_3PO_4 농도가 3 g L^{-1} 에서 12 g L^{-1} 로 증가할수록 항복전압이 각각 230 V, 213 V, 199 V, 180 V로 감소하였다. 이는 항복 전압 (V_b)이 전해

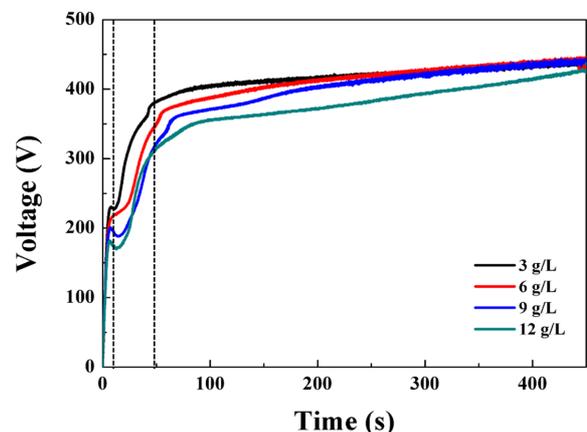


Fig. 1. Voltage-time curves as a function of the concentration of Na_3PO_4 .

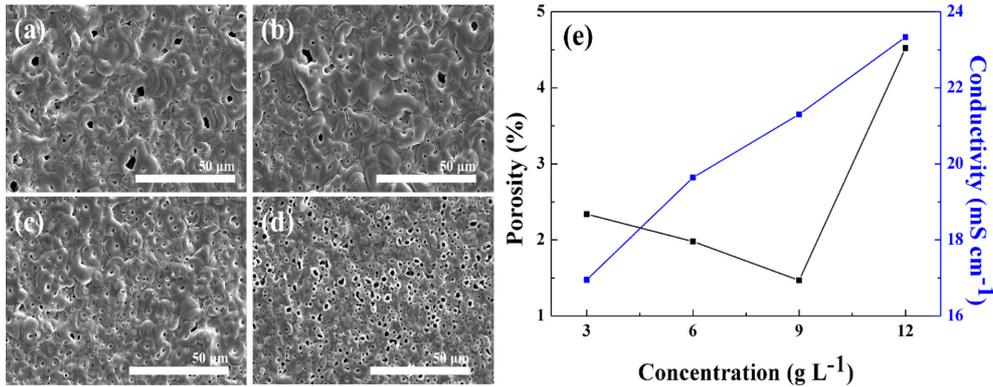


Fig. 2. Top view FE-SEM images of PEO coatings; (a) 3 g L⁻¹, (b) 6 g L⁻¹, (c) 9 g L⁻¹, and (d) 12 g L⁻¹. (e) Variation of the porosity and the conductivity in different electrolytes.

질의 전도도 (K)에 영향을 받게 되는데 다음과 같은 관계식으로 나타낸다.

$$V_b = a + b \log\left(\frac{1}{K}\right)$$

여기서 a 와 b 는 금속과 전해질의 구성요소와 관련된 상수이다. 위 식으로부터 알 수 있듯이 항복 전압은 전해질의 전도도와 반비례 관계이며, Na₃PO₄의 농도가 증가할수록 전해질의 전도도가 16.95, 19.64, 21.30, 23.33 mS cm⁻¹로 증가하므로 (그림 2e) 항복전압은 감소하게 된다 [21].

그림 2a-d는 Na₃PO₄ 농도에 따른 플라즈마 전해 산화 피막의 표면 형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 모두 미세기공을 가진 다공성 구조를 가지며, Na₃PO₄의 농도가 피막 표면의 기공율에 영향을 주었음을 확인하였다. PEO 동안에 발생하는 아크의 크기가 클수록 표면에 형성되는 미세기공의 크기가 커지고 반대로 아크의 크기가 작을수록 미세기공의 크기는 작아지게 된다. 또한 항복 전압이 높을수록 더 많은 방전 에너지를 가지게 되며 이로 인해 미세기공의 사이즈가 더 크게 된다 [22]. 그림 2e는 농도에 따른 표면의 기공율과 전해질의 전도도를 나타낸다. Na₃PO₄의 농도가 3 g L⁻¹에서 9 g L⁻¹로 증가할 때에는 향상된 전도도로 인한 항복 전압의 감소로 인해 미세기공의 크기가 3-5 μm에서 1-1.5 μm로 작아지면서 기공율이 2.34, 1.98, 1.47%로 점점 낮아지게 된다. 그러나 12 g L⁻¹에는 미세기공의 크기가 2-4 μm로 커지면서 기공율이 4.52%로 다시 증가한다. 이는 향상된 전도도로 인하여 아크의 세기가 증가하기 때문이며, 본 연구 이외의 논문에서도 밝혀진 바 있다 [7]. 따라서, 9 g L⁻¹의 Na₃PO₄에서 가장 낮은 기공율을 나타낸다. 이후, PEO 피막 표면에 존재하는 미세기공 및 균열을 줄이기 위해 NaAlO₂ sealing을 진행하였다.

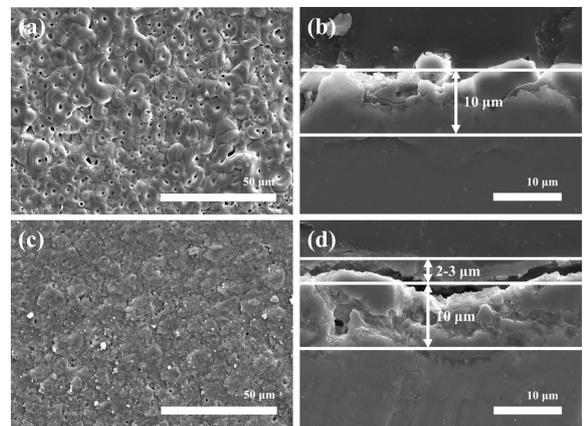


Fig. 3. Top and cross-sectional view FE-SEM images of PEO coatings; (a), (b) before and (c), (d) after NaAlO₂ sealing

그림 3은 9 g L⁻¹의 Na₃PO₄에서의 PEO 피막과 PEO 이후, NaAlO₂ sealing을 진행하였을 때에 top view와 cross-sectional view를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 3a를 보게 되면 앞서 진행한 9 g L⁻¹의 Na₃PO₄에서 PEO 피막의 표면으로 미세기공과 균열이 표면 전체에 고르게 분포되어 있음을 확인하였는데, 이는 PEO 공정 시 방전 채널로부터 가스 배출로 인해 생성된 미세기공과 용융 산화물이 차가운 전해질로 빠르게 굳으면서 생긴 열 응력으로 인해 균열이 피막 표면에 발생하게 된다 [23]. 반면에 그림 3c를 보면 NaAlO₂ sealing 이후에 PEO 피막 표면의 미세기공 및 균열이 대부분 없어졌음을 확인하였다. PEO 피막의 두께 (그림 3b)와 NaAlO₂ sealing 이후에 PEO 피막의 두께 (그림 3d)는 각각 10 μm와 12-13 μm로, 대략 2-3 μm의 NaAlO₂ sealing layer가 PEO 피막 위에 생성되어 미세기공과 균열들을 봉공 처리하였다. 결과적으로, NaAlO₂ sealing은 PEO 공정 시 피막 표면에 발생한 미세기공 및 균열을 효과적으로 감소시킬 뿐만 아니라 피

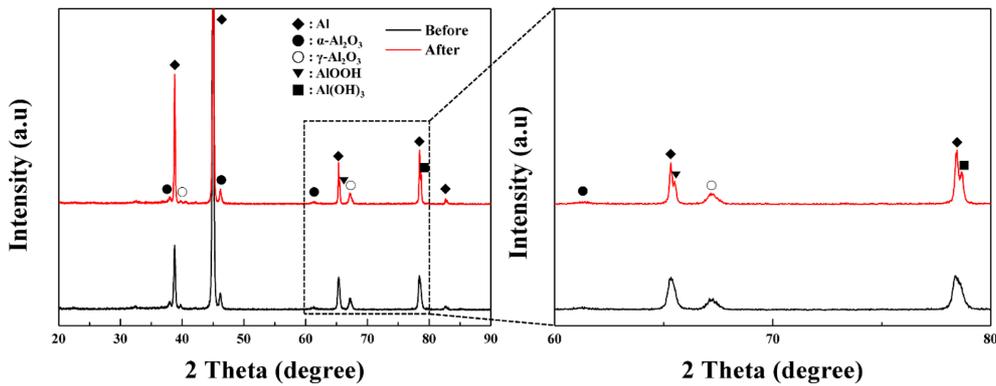
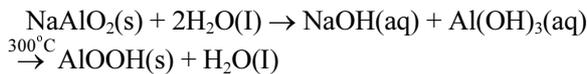


Fig. 4. XRD patterns before and after NaAlO₂ sealing.

막의 두께 또한 증가시켰다.

NaAlO₂ sealing 이후에 표면의 결정 변화를 분석하기 위하여 XRD 결과를 그림 4에 나타냈다. NaAlO₂ sealing 전에는 Al (JCPDS No. 04-0787), γ-Al₂O₃ (JCPDS No. 49-0134) 및 α-Al₂O₃ (JCPDS No. 10-0173)를 각각 확인하였다. 반면에 NaAlO₂ sealing 후에는 Al, γ-Al₂O₃ 및 α-Al₂O₃ 외에 다른 피크가 존재하게 되는데 60°부터 80° 구간에서 AIOOH (JCPDS No. 05-0355)와 Al(OH)₃ (JCPDS No. 33-0018)의 존재를 각각 65°와 78°에서 확인할 수 있었다. AIOOH의 형성 메커니즘은 다음과 같다.



다공성 알루미늄의 내부식성을 향상시키기 위해서 후처리 공정으로 수화 봉공을 진행하게 되면, 다공성 알루미늄 표면에 AIOOH를 형성하면서 다공성 알루미늄의 내부식성이 향상된다 [23]. 마찬가지로, 본 연구에서 진행한 NaAlO₂ sealing으로 생성된 AIOOH 역시 PEO 피막의 내부식성 향상에 도움을 줄 수 있다. 그림 5는 9 g L⁻¹의 Na₃PO₄에서의 PEO 피막과 NaAlO₂ sealing 이후의 PEO 피막의 전위 분극 곡선을 나타낸 것이다. 부식전위 (E_{corr}), 부식전류밀도 (I_{corr}), Tafel의 기울기 (β_a, β_c) 및 부식저항 (R_p)을 표 1에서 확인할 수 있으며, 부식저항 (R_p)은 Stern-Geary 방정식으로부터 계산하였다 [24].

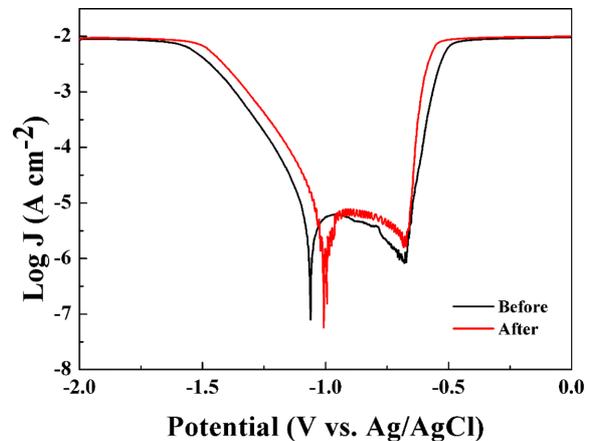


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves before and after NaAlO₂ sealing in 0.6 M NaCl solution.

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)}$$

일반적으로 PEO 공정 시, PEO 피막의 내부식성은 순수한 금속 합금의 내부식성보다 향상되며 [23], NaAlO₂ sealing을 진행한 PEO 피막이 진행 전보다 높은 -0.997 V의 부식전위를 나타냈으며, 부식전류밀도 또한 전보다 낮은 3.23 μA cm⁻²의 부식전류밀도를 나타낸다. 부식저항은 부식전류밀도와 반비례하기 때문에 NaAlO₂ sealing 이후의 PEO 피막이 보다 높은 부식저항을 나타낸다 [25]. PEO 피막의 내부식성은 기공율, 피막의 두께 및 상의 조성 등 다양한 변수에 의해 결정되는데, 이러한 변수들은 NaCl 수용액 내에서 Cl⁻의 확산속도에 영향을 준다. NaAlO₂ sealing 전에 PEO 피막 표면에 존재하는 미세기공

Table 1. The parameters derived from the potentiodynamic polarization curves.

	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	β _a (mV θ ⁻¹)	β _c (mV θ ⁻¹)	R _p (kΩ cm ²)
Before	-1.061	3.88	415.34	89.28	8.22
After	-0.997	3.23	92.76	186.68	8.33

및 균열은 Cl⁻이 기판에 쉽게 침투할 수 있는 경로를 제공하기 때문에 내부식성을 저하시키는 요인으로 작용한다 [26]. 반면에 NaAlO₂ sealing 이후의 PEO 피막 표면에는 대부분 미세기공 및 균열이 없어질 뿐만 아니라 피막의 두께가 증가하여 Cl⁻의 침투 경로를 차단하는 효과를 나타낼 수 있다. 이로 인하여 NaAlO₂ sealing된 PEO 피막의 내부식성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 공식전위(Pitting potential)을 비교하였을 때, 두 조건 모두 약 -0.7 V 정도로 크게 향상되지 않았음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Al 6061 합금의 PEO 공정 시 Na₃PO₄의 농도에 따라 형성되는 PEO 피막 표면에 대한 영향을 확인하였다. Na₃PO₄의 농도가 3 g L⁻¹에서 12 g L⁻¹로 증가할수록 항복전압이 감소하였는데, 이는 Na₃PO₄의 농도가 증가할수록 전해질의 전도도가 증가했기 때문이다. 이러한 항복전압의 감소는 PEO 피막 표면의 기공율에 영향을 주었는데 3 g L⁻¹에서 9 g L⁻¹로 Na₃PO₄의 농도가 증가할수록 PEO 피막 표면의 기공율은 감소하였다. 그러나 12 g L⁻¹의 Na₃PO₄의 농도에서는 오히려 기공율이 증가하였는데 이는 높은 전해질의 전도도가 아크의 세기를 증가시켰기 때문이다. 따라서 9 g L⁻¹의 Na₃PO₄에서 가장 낮은 기공율을 나타냈다. 또한, PEO 특성상 표면에 미세기공과 균열이 존재하는데 이를 줄이기 위해 후처리 공정으로 NaAlO₂ sealing을 진행하였으며, 표면에 AlOOH를 형성하면서 PEO 피막 표면에 존재하는 미세기공과 균열을 효과적으로 줄일 뿐만 아니라 피막의 두께를 증가시켰고 이로 인해 내부식성이 향상되었다.

References

- [1] J.H. Wang, M.H. Du, F.Zh. Han, J. Yang, Effects of the Ratio of Anodic and Cathodic Currents on the Characteristics of Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings on Al Alloys, *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 658-664.
- [2] V. Dehnavi, B.L. Luan, D.W. Shoesmith, X.Y. Liu, S. Rohani, Effect of Duty Cycle and Applied Current Frequency on Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating Growth Behavior, *Surf. Coat. Technol.* 226 (2013) 100-107.
- [3] V. Shoaie-Rad, M.R. Bayati, H.R. Zargar, J. Javadpour, F. Golestani-Fard, In Situ Growth of ZrO₂-Al₂O₃ Nano-crystalline Ceramic Coatings Via Micro Arc Oxidation of Aluminum Substrates, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1494-1499.
- [4] M. Vakili-Azghandi, A.Fattah-alhosseini, Effects of Duty Cycle, Current Frequency, and Current Density on Corrosion Behavior of the Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 6061 Al Alloy in Artificial Seawater, *Metall. Mater. Tran. A* 48 (2017) 4681-4692.
- [5] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Figueroa, G. Pena, Wear and corrosion performance of two different tempers (T6 and T73) of AA7075 aluminium alloy after nitrogen implantation, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 51-61.
- [6] I. Recloux, M. Mouganga, M. Druart, Y. Paint, M.G. Olivier, Silica mesoporous thin films as containers for benzotriazole for corrosion protection of 2024 aluminium alloys, *Appl. Surf. Sci.* 346 (2015) 124-133.
- [7] M. Sabaghi Joni, A. Fattah-alhosseini, Effect of KOH Concentration on the Electrochemical Behavior of Coatings Formed by Pulsed DC Micro-arc Oxidation (MAO) on AZ31B Mg Alloy, *J. Alloys Compd.* 661 (2016) 237-244.
- [8] X. Wu, W. Qin, Y. Guo, Zh. Xie, Self-Lubricative Coating Grown by Micro-plasma Oxidation on Aluminum Alloys in the Solution of Aluminate-Graphite, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6395-6399.
- [9] S. Moon, Anodic Oxidation Treatment Methods of Metals, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 51 (2018)
- [10] J. Liang, P.B. Srinivasan, C. Blawert, W. Dietzel, Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO₂ coatings on AA50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation *Corros. Sci.* 51 (2009) 2483-2492.
- [11] F. Liu, D.Y. Shan, Y.W. Song, E.H. Han, W. Ke, Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3845-3852.
- [12] N. Kim, S. Park, K. Park, J. Choi, Surface Morphological Properties of Micro-arc Oxidation Coating on Al6061 Alloys using Unipolar Pulse, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 50 (2017) 421-426
- [13] J. Lee, S. Kim, Characterization of Ceramic Oxide Layer Produced on Commercial Al alloy by Plasma Electrolytic Oxidation in Various KOH Concentrations, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 49 (2016) 119-124
- [14] J. Lee, S. Kim, Influences of Potassium Fluoride (KF) Addition on the Surface Characteristics in Plasma Electrolytic Oxidation of Marine Grade Al Alloy, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 49 (2016) 280-285

- [15] S. Moon, Y. Kim, Lateral growth of PEO films on Al1050 alloy in an alkaline electrolyte, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 50 (2017) 10-16
- [16] S. Moon, Y. Kim, PEO film formation behavior of Al1050 alloy under direct current in an alkaline electrolyte, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 50 (2017) 17-23
- [17] Z.U. Rehman, S.H. Shin, M. Kaseem, M. Uzair, B.H. Koo, Towards a compact coating formed on Al6061 alloy in phosphate based electrolyte via two-step PEO process and K_2ZrF_6 additives, *Surf. Coat.*, 328 (2017) 355-360
- [18] A. Fattah-alhosseini, S.O. Gashti, M. Molaie, Effects of Disodium Phosphate Concentration ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) on Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on 2024 Al Alloy, *J. Mater. Eng. Perform.*, 27 (2018) 825-834
- [19] S. Fatimah, M.P. Kamil, J.H. Kwon, M. Kaseem, Y.G. Ko, Dual incorporation of SiO_2 and ZrO_2 nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties, *J. Alloys Compd.* xxx (2016) 1-7.
- [20] Z. Li, X. Jing, Y. Yuan, M. Zhang, Composite coatings on a Mg-Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol-gel techniques, *Corros. Sci.* 63 (2012) 358-366.
- [21] N. Barati, A. Yerokhin, F. Golestanifard, S. Rastegari, E.I. Meletis, Alumina-zirconia coatings produced by Plasma Electrolytic Oxidation on Al alloy for corrosion resistance improvement, *J. Alloys Compd.* 724 (2017) 435-442.
- [22] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of Its Corrosion Resistance: Part II, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2416-2423.
- [23] M. Kim, H. Yoo, J. Choi, Non-nickel-based sealing of anodic porous aluminum oxide in $NaAlO_2$, *Surf. Coat.* 310 (2017) 106-112.
- [24] M. Kaseem, M.P. Kamil, J.H. Kwon, Y.G. Ko, Effect of sodium benzoate on corrosion behavior of 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat.* 283 (2015) 268-273.
- [25] M. Stern, A.L. Geary, A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [26] D. Galuskova, Corrosion of structural ceramics under sub-critical conditions in aqueous sodium chloride solution and in deionized water. Part II: dissolution of Al_2O_3 -Based ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3044-3052.