Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 4, pp. 218-224 April 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.4.218
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

PEO 처리조건에 따른 마그네슘 합금 AZ31과 AZ91의 산화표면피막특성에 대한 연구. I. 전압과 시간의 영향

함재호[1], 전민석[2], 김용남[2], 신민철[2], 김광엽[3], 김배연[1,a]
[1] 인천대학교 신소재공학과
[2] 한국산업기술시험원
[3] MST Technology

Effect of PEO Process Conditions on Oxidized Surface Properties of Mg alloy, AZ31 and AZ91. I. Applied Voltage and Time

Jae-Ho Ham[1], Min-Seok Jeon[2], Yong-Nam Kim[2], Min Chul Shin[2], Kwang Youp Kim[3], and Bae-Yeon Kim[1,a]
[1] Department of Materials Sci. and Eng., Incheon Natational University, Incheon 22012, Korea
[2] Material & Components Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea
[3] MST Technology, Incheon 21129, Korea

(Received March 10, 2016; Revised March 15, 2016 ; Accepted March 16, 2016)

Abstract: The surface of Mg alloy, AZ31 and AZ91, were treated by PEO (plasma electrolytic oxidation) in Na-P system electrolyte, with different applied voltage and time. Thickness, roughness and X-ray crystallographic analysis revealed several results. The more applied time and voltage of PEO treated, the thicker oxidized surface coating layer were covered. And surface roughness increased with the thickness of oxidized layer. It was thought that when oxide layer grew, resistivity and breakdown voltage increased with the thickness of layer, and then, the energy of micro plasma need to be higher then before. So, it made craters and pores of surface become greater, which were responsible for the coarse surface.

Keywords: PEO, Oxidization, Mg alloy, Crystal structure, Electric properties

1. 서 론

최근 무인비행체 drone과 같은 소형전자기기의 발달로 더 가벼운 metal PCB 소재의 필요성이 대두되고 있다. Metal PCB는 주로 Al에 polyimide를 주원료로 하는 T-Preg.층을 접착하여 절연과 열전도 기능을 갖게 만든다. Mg는 비중이 1.74인 경량 금속으로서 내진특성, 전자파 차폐능, 열전도도 등이 비중 2.71인 Al에 비하여 우수하여 [1] 바람직한 metal PCB 재료지만, 화학적으로 활성이 높아 이로 인한 낮은 내부식성 때문에 산업적으로 응용 범위가 제한되고 있는 형편이다 [2]. 일반적으로 Mg 의 표면을 처리하는 방법은 양극산화(anodizing), 화성처리(chemical conversion treatment), 도금(plating)등이 제시되고 있지만 내부식성 향상에 한계가 있어, 이를 해결하기 위한 방법으로 습식 표면처리 기법인 PEO (plasma electrolytic oxidation 처리 연구가 활발히 이루어지고 있다 [3,4].

a. Corresponding author; bykim@inu.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

PEO는 19세기말 러시아의 Sluginov에 의해 알려진 이후로, 1970년 중반 러시아 Markov가 알루미늄을 전기적 처리방법으로 산화물을 전착시키는 방법을 개발하였고 러시아 Snezhko, Gordienk, 독일 Kurze 등에 의하여 개량되어 산업화가 시도되었다. 이 후 플라즈마 전해산화 공정에 대한 전반적인 이론 및 응용 기술은 1999년 Yerokhin 등에 의해 보고되었다 [5]. 그 후 러시아, 유럽, 미국 등에서 점진적으로 기술이 개량되어 현재에 이르고 있다. 기술의 명칭은 미국에서는 ASD (anodic spark deposition), 일본에서는 아노맥기, 독일에서는 ANOF (anidishe oxidation an funkenanladung), 러시아에서는 MAO (micro-arc oxidation) 또는 플라즈마 전해산화 (plasma electrolytic oxidation, PEO)로, 중국에서는 EPO (electrolytic plasma oxidation)를 사용하나, 주로 PEO혹은 MAO 및 EPO로 통용된다 [6].

PEO는 aluminate, silicate, tungstate, chromate, phosphate등의 알칼리 용액에서 금속 matrix를 양극으로 하여 고전압, 고전류의 펄스 또는 교류를 인가하여 금속 표면에 플라즈마를 발생시킴으로써 부동태 금속의 표면 산화층을 형성시킨다. 이 산화층이 절연기능과 더불어 내부식성을 향상시킬 수 있는데, 사용되는 전해질과 전압, 전류, 시간 등 처리조건의 변화에 따라 특성이 다른 세라믹의 피막을 얻을 수 있다. PEO처리시의 공정 원리 [7,8]와 합금의 종류 [9,10], 전해질에 대한 변화 [11-13], PEO인가전압 [14,15] 및 PEO 처리시간에 따른 연구 [14,16,17]들이 다양하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 Mg 합금 중에서 가장 많이 사용되는 AZ31 및 AZ91을 여러 가지 조건에서 PEO 표면처리하여 표면 산화층의 특성을 비교 관찰하여 metal PCB로서의 응용에 대한 기초적인 물성을 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발물질

본 연구에 사용된 마그네슘시료는 2 종류의 합금 AZ31 (Daeryun 사, Korea)과 AZ91 (KH vatec사, Korea)을 사용했으며 두 합금의 조성은 표 1과 같다. 본 연구에서 사용한 두 시료는 현재가장 널리 사용되는 Mg 합금이기 때문이며 두 시료의 차이점은 다른 원소의 함유량은 동이하고 Al원소만이 다른 함유량을 갖는 특징이 있다. AZ31은 압연, 압출이 용이하며 AZ91은 다이캐스팅(die casting)에 적합 장점이 있다. 시료의 크기는 AZ31의 경우 가로 50 mm, 세로 80 mm, 두께 1 mm의 판재로 제작하였으며 AZ91은 가로 55 mm, 세로 65 mm, 두께 1 mm의 판재로 각각 준비하였다.

Table 1. Nominal composition of AZ31 and AZ91 Mg 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

전해액은 1차 증류수를 사용하였다. 전해질은 전부 시약급(순도 99.5% 이상)을 사용하여 제조하였으며, PEO에 있어서 가장 대표적이며 간단한 조성인 phosphate와 silicate 전해질 두 가지를 선택하여 비교 실험하였다.

2.2 PEO

가장 적합한 metal PCB용 공정조건을 알아보기 위하여 PEO의 인가전압, 처리시간, 전해질의 조성 및 농도를 변화시키면서 표면처리를 하였다. PEO 처리를 위하여 사용한 장치는 국내 M사에서 자체 제작한 장치로서 power supply는 analog/digital 혼용방식으로 플러스(plus)전압과 마이너스(minus)전압의 인가 조정이 가능하고 실시간으로 처리 시간 및 전압 값을 변화, 입력할 수 있으며, 최대 300 A까지의 전류를 사용할 수 있다. 전해조 탱크는 20 ℓ 부피의 원형 탱크로 10 ℓ의 전해질 용액을 조제하여 표면처리 하였다. 표면처리가 진행됨에 따라 생길 수 있는 전해질 농도 구배를 줄일 수 있도록 탱크 내부에 교반기를 설치하여 전해질이 실험 중에 충분히 순환되도록 하였다. 또한 플라즈마 작동시 전해액의 온도가 상승하지 않도록 전해질 탱크에 Chiller를 연결하여 20~23℃의 온도에서 코팅 하였다.

Table 2. PEO Treatment Conditions of AZ31 and AZ91 Mg alloy, in Na-P electrolyte.

No.	Applied Volt (V)	Treatment Time (min)	Electrolyte(g/ℓ)	
			$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	NaOH
Exp. 1	200	5	12	8
	300			
	400			
	500			
	600			
Exp. 2	400	5	12	8
		10		
		15		
		20		

PEO 처리공정은 plus인가전압을 200~600 V까지 전압으로 실험하였으며 minus인가전압은 50 V로 고정, 펄스(pulse)는 총 2,400 μs으로 실제로 인가된 펄스는 400 μs의 시간으로만 인가되었으며 휴지시간은 2,000 μs으로 교류로 인가되었다. 표면처리시간은 5분에서 20분까지 변화를 주며 비교하였다. 사용된 phosphate 전해질은 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 6~18 g/ℓ, NaOH 4~12 g/ℓ의 혼합한 수용액 전해질로 조제하여 사용하였다. 실험의 상세 처리조건은 표 2에 나타내었다. PEO처리를 통하여 피막을 형성시킨 Mg alloy시편은 상온의 증류수로 일차 세척 한 다음 60℃의 증류수에서 초음파세척기를 사용하여 10분간 다시 세척한 다음 건조하였다.

2.3 분석

PEO처리 후 산화피막 표면의 두께는 두께측정기 Quanix 7500(Automation Dr. Nix사, Germany)로 측정을 하였으며, 조도는 SJ 301(Mitutoyo사, Japan) 조도측정기를 사용하였다. 표면 morphology는 SNE-3200N(Sec사, Korea)의 SEM을 이용하여 관찰하였다. 산화피막의 결정상은 X-Ray Diffractometer Empyrean Panalytical사, Netherlands)을 사용하였으며, 화학조성은 X-act(Oxford사, UK) EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 분석하였다. 또한 피막의 절연파괴전압 측정은 TOS5051A (Kikusui, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인가전압에 따른 피막 특성

PEO 처리 시 인가전압에 따른 산화피막의 특성을 관찰하기 위해 전압을 200 V, 300 V, 400 V, 500 V, 600 V로 바꾸어서 마그네슘 합금 AZ31과 AZ91을 Na-P 계 전해액 속에서 5분간 PEO처리를 하였다. 전해질은 증류수 1 ℓ 당 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 12 g과 NaOH 8 g을 첨가한 총 농도 2%의 전해질을 사용하였다.

그림 1은 가해준 전압에 따라서 생성된 산화피막의 두께를 나타낸 그래프이다. 인가전압이 커질수록 시간에 관계없이 산화피막의 두께가 직선적으로 변화하는 것을 알 수 있다. 인가전압이 200 V인 경우에는 산화피막이 거의 형성되지 못하였고, 600 V의 전압으로 PEO 처리한 경우에는 7~8 μm/min의 속도로 산화피막의 형성이 일어나는 것을 알 수 있었다. 인가전압이 200 V에서는 AZ31, AZ91 시료 모두 산화피막이 형성되지 못하는 것은 양극으로 흘러오는 전압이 break-down voltage의 영역까지 도달할 수 없을 정도로 약해서 Mg금속표면에 플라즈마를 발생시키지 못하기 때문으로 판단되며, 이는 기존의 연구결과 [23]와도 잘 부합되는 결과로 보인다. 인가전압 600 V에서는 산화피막 형성속도는 빨랐지만 AZ31과 AZ91 두 합금 시료 표면에 국부적으로 백색의 푸석층이 발생하여 실제 metal PCB제작에는 사용할 수가 없다고 판단되었다.

또, 시편의 Edge에서 백색의 푸석층과 함께 matrix의 crack이 관찰되었는데, 과도한 전류가 흐를 때 시편의 절연성이 가장 취약한 edge구역에서 지속적으로 전류가 누설되면서 matrix와 피막의 crack현상이 일어난

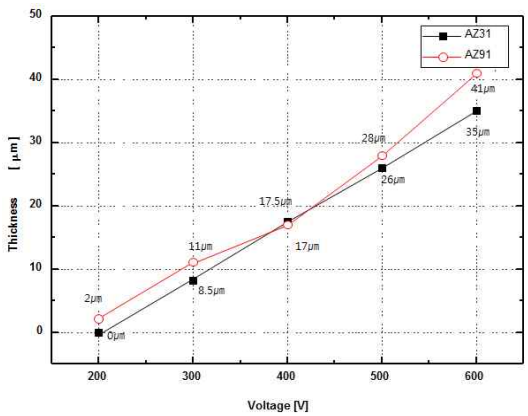

Fig. 1. Thickness of PEO coating layers with different applied voltage. Each sample treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min.

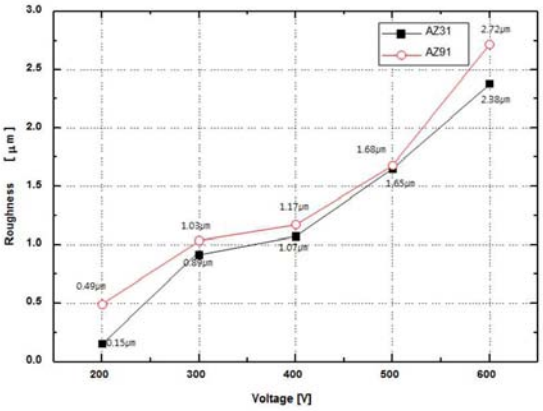

Fig. 2. Surface roughness of the coating layers with different applied voltage. Each sample treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min.

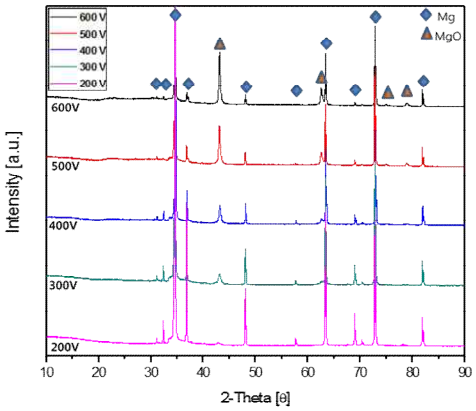

Fig. 3. XRD patterns of the PEO coated AZ31surface with applied voltage, treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min.

것으로 판단되며, 실제 실험 시 플라즈마가 edge구역에서만 머무르는 것이 관찰되었다.

이는 기존의 연구 [26]에서도 간혹 관찰되는 현상이다. 종합적으로 볼 때 이러한 푸석층의 발생은 일정 이상의 전류가 가해지는 경우 과도한 plasma energy로 인하여 금속 표면 중의 특정부분이 폭발적으로 증발하게 되면서 주위의 산화피막도 떨어져 나가고, 이 부분의 전기절연성이 산화피막이 형성된 부분보다 훨씬 낮기 때문에 전기에너지가 지속적으로 집중되면서 푸석층이 발생하는 것으로 판단된다.

Mg 합금의 조성 별로 볼 때 AZ91이 AZ31보다 약간 더 빠른 산화피막 성장 속도를 갖고 있었다. 이는 AZ91이 AZ31보다 Al의 함유량이 조금 더 많기 때문으로 판단된다. Al은 PEO 처리가 잘 되는 부동태 금속(passive metal)의 하나이며[5], 조성 성분이 많아질수록 용융온도가 낮아져서 산화피막의 형성에 유리하기 때문으로 판단된다.

그림 2는 전압에 따른 AZ31, AZ91합금의 산화피막의 조도를 나타낸 그래프이다. 앞에서의 경우와 비슷하게 인가전압이 커질수록 표면조도도 거의 비례적으로 증가하면서 거칠어지는 것으로 알 수 있었다. 인가전압이 높아질수록 표면 조도는 AZ31은 Ra 0.15 μm에서 Ra 2.38 μm로 증가하였고, AZ91은 Ra 0.49 μm부터 Ra 2.72 μm까지 변화하였다. 이러한 현상은 인가전압의 상승으로 인하여 각각의 micro plasma 에너지도 커지고, 이에 따라 발생되는 plasma도 더 크게 형성되면서 표면에 형성되는 산화피막의 거칠기가 덩달아서 커지기 때문일 것으로 판단된다.

이로 인하여 표면에는 불규칙적이고 불규칙한 크기를 갖는 표면기공이 증가하는 것을 SEM을 통해 확인이 가능하였다. 전체적인 표면 조도는 AZ31보다 AZ91이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 AZ31보다 AZ91의 피막 성장 속도가 더 빠르기 때문에 표면에서 형성되는 plasma의 energy 자체도 더 클 것으로 예상되며, 이에 따라 표면의 거칠기도 증가하는 것으로 판단된다.

PEO코팅으로 형성된 AZ31합금의 산화피막의 결정상을 분석하기 위해 XRD분석으로 확인 하였으며 결과가 그림 3과 같다. 산화피막의 결정상은 모두 MgO상이 주된 상으로 관찰되었다. 인가되는 전압이 높아질수록 MgO상의 intensity값도 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 인가전압이 커짐에 따라 플라즈마 내에서 증발되어 이온상의 기체로 존재하던 양이온 및 물의 분해로 생긴 산소 이온이 급냉에 의해서 비정질상의 화합물로 존재했다가 MgO가 결정상으로 전이가 일어나면서 발생하는 현상으로 판단된다. 뿐만 아니라 인가전압이 증가함에 따라서 앞서의 결과에서 보듯이 피막두께가 증가하게 되고, 산화피막에 존재하는 MgO 결정상의 절대량이 증가하였기 때문으로도 설명이 가능하다. 제시된 5개의 시료에서 공통적으로 관찰되는 Mg matrix의 반사강도는 인가전압이 높아지면서 낮아지는 것을 알 수 있는데, 이는 산화피막 층이 두꺼워지기 때문이다.

다음의 그림 4는 AZ91을 PEO처리한 표면의 결정상을 관찰한 X-ray diffraction patterns이다. 이 결과에서도 앞의 AZ31의 산화피막표면에서와 비슷하게 인가전압이 높아질수록 산화피막의 결정상이 증가하는 거동이 관찰되었다. 그런데, AZ31에서는 산화피막에서의

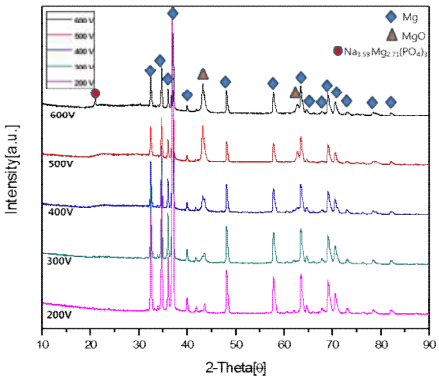

Fig. 4. XRD patterns of the PEO coated AZ91surface with applied voltage, treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min.

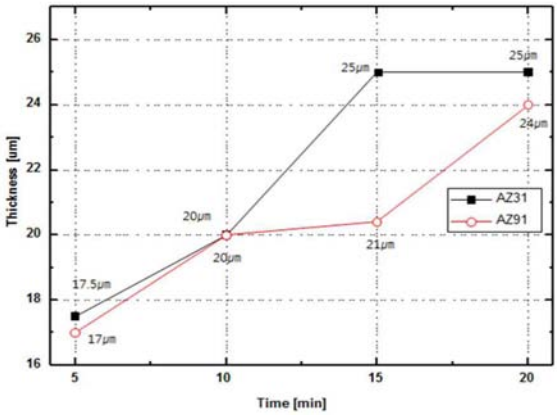

Fig. 5. Thickness of coating layers with different applied times. Each sample treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min. at 400 V.

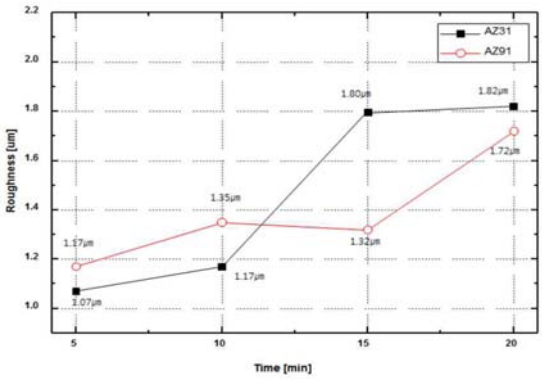

Fig. 6. Thickness of coating layers with different applied times. Each sample treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min. at 400 V.

결정상이 MgO만 관찰되었지만, AZ91은 인가전압이 600 V에서 $Na_{3.59}Mg_{2.71}(PO_4)_3$상이 관찰되었다. 이 결정상에 포함되어 있는 Na와 P 및 O는 전해질로 첨가한 Na와 P, 그리고 물의 열분해에 의해서 생성된 산소이다. 전해질 원소가 PEO 산화피막에 포함되어 형성되는 것은 PEO 처리공정에서 자주 일어나는 현상이다 [23]. 또한 앞서 그림 3에서와 마찬가지로 인가전압이 증가하면서 2θ 20°~30° 부근의 diffuse한 back ground의 들뜸 현상은 비정질상의 존재를 나타내는 것이다. 즉, PEO 처리된 Mg합금의 산화피막은 두 시편 모두 결정상과 더불어 일정량의 비정질상을 같이 포함하고 있다고 판단할 수 있다.

3.2 인가시간에 따른 피막 특성

PEO 처리시간 따른 산화피막의 특징을 알아보기 위해 5분, 10분, 15분, 20분으로 PEO 처리시간을 변화시키면서 표면산화피막을 관찰하였다. 전해질은 앞선 실험과 마찬가지로 증류수 1 ℓ 당 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 12 g과 NaOH 8 g을 첨가한 총 농도 2%의 전해질을 사용하였다.

그림 5는 Mg 합금 AZ31과 AZ91을 5분에서 20분까지 PEO 처리하였을 때 피막의 두께변화를 나타낸 것이다. 두 합금 모두 비슷한 경향으로 두께가 증가되었는데, AZ31은 17.5 μm에서 25 μm로 증가를 하였으며, AZ91은 17 μm에서 24 μm까지 증가하였다. 다만 15분 처리한 경우 두께가 다른 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. 이는 PEO처리과정에서 산화피막이 성장하여 임계두께에 도달하면 피막의 절연성이 커지게 되며, 이 때문에 plasma 발생이 어려워지기 때문에 금속 이온과 전해질과의 반응도 줄어들면서 산화피막도 더 이상 성장하지 않는 것으로 판단된다. 또한 실험 시 15분 이후에는 시료 표면에서의 플라즈마의 생성이 줄어드는 장면을 육안으로 확인할 수 있었다. 이는 H. Guo의 연구 [8]에서와 같이 금속표면에 플라즈마가 발생하여 산화피막층이 형성되는 최대 두께는 처리시간보다 전해질 조성 및 농도나 인가되는 전류밀도에 의해서 더 많이 영향을 받는다는 보고와 유사한 것으로 판단된다.

그림 6은 시간에 따른 표면 조도의 변화를 관찰한 그래프이다. 시간이 길어짐에 따라 전체적으로 표면 조도가

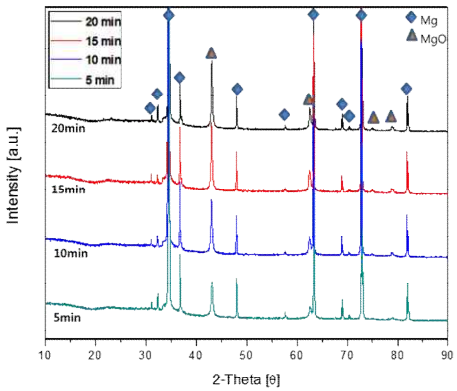

Fig. 7. XRD patterns of the PEO coated AZ31surface with time, treated in 2.0% Na-P electrolyte.

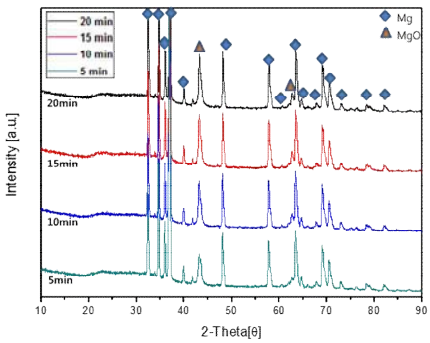

Fig. 8. XRD patterns of the PEO coated AZ91surface with time, treated in 2.0% Na-P electrolyte.

거칠어지는 것을 관찰할 수 있었는데, AZ31은 1.07 μm에서 1.82 μm로 증가하였고, AZ91은 1.17 μm부터 1.72 μm까지 증가하였다. 이 경향은 앞의 시간에 따른 표면피막 층의 두께 변화 그래프와 일치하는 경향을 갖고 있음을 알 수 있다. 이를 미루어 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 표면 관찰을 SEM으로 표면을 관찰한 결과 시간이 지남에 따라 표면기공의 크기가 증가함을 관찰할 수 있었다.

PEO 처리시간에 따른 산화피막의 결정상을 분석하기 위한 AZ31과 AZ91의 XRD를 그림 7과 8에 나타내었다. 두 합금 모두 표면산화층의 주된 결정상은 MgO 상이 대부분이었으며 시간이 지남에 따라 결정성이 소폭으로 증가함이 관찰되었는데 이는 앞선 언급과 같이 피막두께에 밀접한 영향을 받기 때문으로 해석할 수 있다.

4. 결론

Mg계의 경량합금인 AZ31과 AZ91의 표면을 Na-P계 전해질을 주성분으로 하는 전해액 내에서 PEO 처리하여 표면 결정상과 피막 두께 및 조도를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PEO 처리 전압과 처리 시간이 길어질수록 피막 두께가 성장하였으며, 피막의 두께가 두꺼워 질수록 표면조도가 거칠어지는 것을 관찰할 수 있었다.
2. 이는 산화피막 두께가 두꺼워질수록 전기저항성이 커지면서 plasma가 발생하기 위해서는 더 높은 energy가 필요하기 때문에 표면에 발생하는 micro plasma의 크기가 커지게 되고, 이로 인하여 표면에 큰 crater 와 큰 기공이 형성되기 때문으로 판단된다.
3. 600 V의 전압으로 PEO 처리한 경우 MgO 결정상 이외에 전해질로 첨가한 Na 및 P성분이 포함된 $Na_{3.59}Mg_{2.71}(PO_4)_3$상이 산화피막의 표면에서 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 인천대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

[1] B. L. Mordike and T. Ebert, *Materials Science and Engineering*, **A302**, 37 (2001). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4]

[2] G. L. Song and A. Atrens, *Advanced Engineering Materials*, **1002**, 1 (1999).

[3] H. F. Guo, and M. Z. An, *Thin Solid Films*, **500**, 186 (2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.045]

[4] Y. Ma, X. Nie, D. O. Northwood, and H. Hu, *Thin Solid Films*, **494**, 296 (2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.156]

[5] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, *Surface and Coating Technology*, 122, 73 (1999). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7]

[6] H. F. Guo, and M. Z. An, *Applied Surface Science.*, **246**, 229 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.031]

[7] H. F. Guo, M. Z. An, S. Xu, H. Huo, *Thin Solid Films*, **485**, 53 (2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.050]

[8] H. F. Guo and M. Z. An, *Applied Surface Science*, **246**, 229 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.031]

[9] R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, and G. E Thompson, *Corrosion Science*, **50**, 1744 (2008). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.002]

[10] A. V. Timoshenko and Y. V. Magurova, *Surface and Coatings Technology*, **199**, 135 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.036]

[11] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou and T. Xu, *Applied Surface Science*, **252**, 345 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.007]

[12] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, and Q. Liu,, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 3727 (2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.039]

[13] H. Y. Hsiao, H. C. Tsung, and W. T. Tsai, *Surface and Coatings Technology*, **199**, 127 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.010]

[14] S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, and F. Dalard, *Corrosion. Science.*, **47**, 1427 (2005). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.038]

[15] Y. G. Ko, E. S. Lee, and D. H. Shin, *Journal of Alloys and Compounds*, **586**, S357 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.015]

[16] Y. Ma, H. Hu, D. Northwood, and X. Nie, *Journal of Materials Processing Technology*, **182**, 58 (2007). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.07.007]

[17] H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu, and L. J. Wu, *Applied Surface Science*, **252**, 7911 (2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.067]