



## 인산 및 규산 이온이 포함된 수용액에서 AZ31 마그네슘 합금의 플라즈마 전해산화 피막의 구조에 미치는 수산화나트륨 농도의 영향

권두영<sup>a</sup>, 문성모<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소, <sup>b</sup>과학기술연합대학원대학교

## Effects of NaOH Concentration on the Structure of PEO Films Formed on AZ31 Mg Alloy in $\text{PO}_4^{3-}$ and $\text{SiO}_3^{2-}$ Containing Aqueous Solution

Duyoung Kwon<sup>a</sup>, Sungmo Moon<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

<sup>b</sup>Advanced Materials Engineering, Korea University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea

(Received February 16, 2016 ; revised February 26, 2016 ; accepted February 29, 2016)

### Abstract

The structure of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings was investigated as a function of NaOH concentration in 0.06 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  solution by using SEM and epoxy replica method. The PEO film was formed on AZ31 Mg alloy by the application of anodic pulse current with 0.2 ms width and its formation behavior was studied by voltage-time curves during the formation of PEO films. It was found that the addition of NaOH into  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{SiO}_3^{2-}$  containing aqueous solution causes a decrease in the PEO film formation voltage, suggesting that dielectric breakdown of the PEO becomes easier with increasing  $\text{OH}^-$  ion concentration in the solution. With increasing  $\text{OH}^-$  ion concentration, thickness of the PEO film increased and surface roughness decreased. The size of pores formed in the PEO layer became smaller and the number of cracks in the PEO layer increased with increasing  $\text{OH}^-$  ion concentration. Based on the experimental results obtained in the work, it is suggested that  $\text{OH}^-$  ions in the solution can contribute not only to the dielectric breakdown but also to the formation of PEO films in the presence of  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{SiO}_3^{2-}$  ions in the solution.

*Keywords* : Mg alloy, Plasma electrolytic oxidation, Pore, Coating

### 1. Introduction

마그네슘 및 마그네슘 합금의 비중은 약 1.7g/cm<sup>3</sup>으로 상업적으로 사용되고 있는 구조용 금속 중 가장 가볍고, 우수한 비강도, 진동흡수성, 치수 안정성, 전자파 차폐능 등의 특성을 가지고 있다. 따라서 최근 자동차와 항공, 우주산업 및 전자산업 분

야까지 다양한 산업분야에서 이용이 크게 증가하고 있다. 한편, 마그네슘 합금은 표준전극전위가 -2.37 V로 반응성이 매우 큰 금속이기 때문에 대기 중에 노출될 경우 쉽게 부식되는 단점이 있다. 따라서 최근 내식성을 향상을 위한 합금 개발 및 표면처리법 개발에 대한 요구가 증가하고 있으며, 표면처리는 금속소재를 부식으로부터 효과적으로 보호하기 위하여 행하는 방법이다. 최근 들어 경량의 마그네슘 및 마그네슘 합금을 자동차, 항공기 및 기계부품으로 이용하기 위하여 마그네슘의 부식을 차단하거나 억제할 수 있는 내식성 표면처리 기술에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-3].

\*Corresponding Author: Sungmo Moon

Advanced Materials Engineering, Korea University of Science and Technology

Tel: +82-55-280-3549 ; Fax: +82-55-280-3570

E-mail: sungmo@kims.re.kr

Table 1. Chemical composition of AZ31 alloy produced by POSCO

Element	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
wt%	2.94	0.8	0.3	< 0.1	< 0.05	< 0.005	< 0.005	Bal.

대표적인 마그네슘 표면처리법으로는 화학처리법 (Chemical Conversion Coating), 전기도금법(Electroplating), 양극 산화법(Anodizing)등이 있으며[4], 최근, 양극산화반응을 이용하여 고내식성, 고경도, 내마모성의 산화피막을 금속의 표면에 형성시키는 플라즈마 전해 산화법(Plasma electrolytic oxidation)이 크게 각광을 받고 있다. 플라즈마 전해 산화법의 산화피막 형성 메커니즘은 dielectric breakdown 이론에 기초 하고 있다[6]. 플라즈마 전해산화는 인가전압이 피막의 breakdown voltage 보다 높을 경우 시편 표면에 플라즈마 방전이 발생하고 이 때 표면에서 녹아나온 금속이온과 전해액 내의 물이나 이온들과 반응하여 산화피막이 금속 표면에 형성되는 원리를 이용한다[6]. 플라즈마 전해산화 피막의 형성 거동 및 산화피막의 특성은 전해질의 화학적 조성, 농도 및 온도, 인가전류의 크기 및 형태 등의 조건에 영향을 받는다. 그 중, 전해액의 조성 및 농도는 피막의 형성 및 특성에 결정적인 역할을 하며, 규산염[7-9], 인산염[10-12], 불소[13-16] 및 산화티타늄[17], 산화세륨[18], 이산화규소[19,20] 등 화합물과 산화물이 첨가된 전해액에서의 플라즈마 전해산화 피막에 대한 형성 거동 및 피막물성은 보고된 바 있다. 이에 열거한 것처럼 전해질의 조성이 PEO 피막 형성에 미치는 영향에 대한 많은 연구들이 이루어졌음에도 불구하고, 현재 인산과 규산이온이 포함된 수용액 내에서 수산화이온의 농도가 AZ31 마그네슘 합금의 플라즈마 전해산화 피막의 형성 및 PEO피막의 구조에 미치는 영향에 대한 정보는 여전히 부족한 실정이다.

본 연구에서는 규산과 인산이 함유된 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0.06 \text{ M Na}_2\text{SiO}_3$  수용액에 0.05 M~0.5 M의 수산화나트륨을 첨가한 후 0.2 ms의 폭을 가진 펄스전류를 10분간 인가하여 형성된 플라즈마전해산화 피막의 표면 및 단면 구조, 피막 내부의 열린 기공의 구조를 SEM 및 에폭시 레플리카법을 이용하여 관찰하였으며, 규산과 인산이 함유된 수용액에서 수산화나트륨의 농도가 플라즈마전해산화 피막의 형성전압, 피막 두께, 표면구조 및 내부구조에 미치는 영향에 대하여 체계적으로 고찰하였다.

## 2. Experimental

본 연구에서는 표 1의 화학조성을 가지는 AZ31 마그네슘 합금 판재를 사용하였다. 시편은 POSCO에서 생산된 두께 1 mm의 판재를 약  $9.5 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$  크기로 절단한 후 옆면 및 끝 단면을 #220 SiC 연마지로 연마하여 약  $9.0 \pm 0.1 \text{ mm}$  폭으로 가공하였다. 연마된 시편 표면에 자연적으로 형성된 산화피막 및 판재 제조과정 중 표면에 발생하는 오염물을 공업용 칼을 이용하여 abrading 하여 제거하였으며, 그 후 시편의 노출 면적이  $10 \pm 0.1 \text{ cm}^2$  이 되도록 마스크 테이프를 약 50 mm 길이 부분에 붙여서 시편을 준비하였다. 공업용 칼을 이용하여 마그네슘 합금 표면의 자연산화피막 및 오염물들을 제거하는 방법은 마스크 테이프와 마그네슘 합금과의 접착력을 증가시키면서 깨끗한 합금 표면을 쉽고 빠르게 얻는 방법으로 제안된 바 있다[21].

본 연구에서 사용된 플라즈마전해산화 용액은 0.06 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 0.06 \text{ M Na}_3\text{PO}_4$  조성의 용액에 수산화나트륨의 농도를 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 M로 달리하여 제조되었다. 플라즈마전해산화에 사용된 전해질의 양은 약 15L 이었으며, 전해질은 양극산화조에서  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  로 유지되도록 외부 조에서 냉각시킨 후 양극산화조로 순환 공급되었다. 플라즈마전해산화 처리는 0.2 ms의 폭을 가진 유니폴라 양극 펄스를 2500 Hz로 인가하여 10분간 실시되었으며, 처리시간에 따른 피막형성전압을 오실로스코프를 이용하여 관찰하였다. 음극으로는 마그네슘 판을 사용하였다. 플라즈마전해산화 피막이 형성된 시편은 증류수로 세척한 후 air blowing 하여 건조되었다. 플라즈마전해산화 피막의 표면 및 단면 구조는 SEM (Scanning Electron Microscopy, JSM-6610LV)을 이용하여 관찰하였다. 플라즈마전해산화 피막의 표면거칠기는 Surface roughness tester (MITUTOYO, SJ-400)를 이용하여 측정하였으며, 두께는 단면 SEM 사진으로부터 측정하였다. 플라즈마 전해산화피막 내부의 기공을 관찰하기 위해 에폭시 레플리카 방법을 이용하였으며, 에폭시 레진(Aka-Resin, liquid)과 경화제(Aka-Cure, slow)를 혼합하여 시편이 담긴 플라스틱 용기에 부어 진공챔버 내에서 에폭시와 산화피막 내부 기공에 존재하는 가스들을 제거하였다[22]. 그 후 상온에서 24시간 유지시켜주어 에폭시를 완전히 굳

했으며, 완전히 굳은 시편을 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M HNO<sub>3</sub> 용액에 플라즈마 전해산화 피막과 AZ31 마그네슘 합금이 완전히 용해될 때까지 침지시켰다. AZ31 마그네슘 합금과 플라즈마 전해산화피막의 완전히 용해된 후 남은 에폭시 레플리카 표면 및 단면 구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다.

### 3. Results and Discussion

플라즈마전해산화 피막의 형성에 사용된 0.06 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + 0.06 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액의 pH는 약 11.9를 나타내었으며, 수산화나트륨의 농도가 0.3 M 이상이 되면 그림 1에서 보는 것처럼 pH가 13 이상으로 증가함을 알 수 있다. 플라즈마전해산화 피막의 형성전압은 그림 2에서 보는 것처럼 처리시간에 따

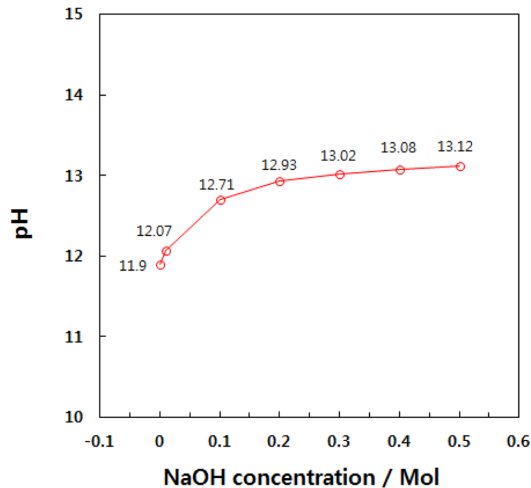


Fig. 1. Variation of pH with NaOH concentration in 0.06 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.06 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution.

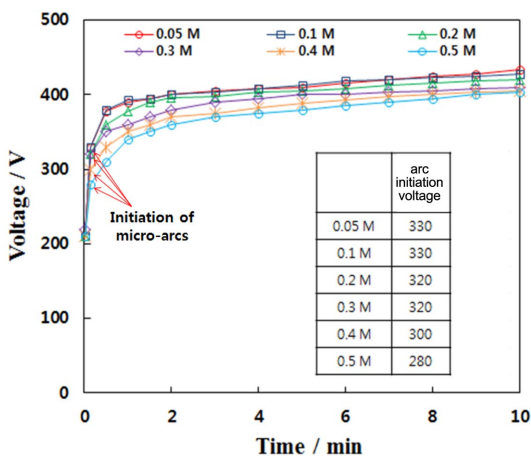


Fig. 2. Peak voltages during PEO film formation on AZ31 Mg alloy with time under application of anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+0.06 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution containing various concentrations of NaOH from 0.05 M to 0.5 M.

라 초기에 급격하게 증가하다가 점차 증가속도가 둔화되는 경향을 나타낸다. 플라즈마전해산화 피막의 형성전압은 수산화나트륨의 농도가 증가함에 따라 동일한 처리시간에서 더 낮은 값을 보였다. 일반적으로 피막 형성전압은 피막의 저항에 비례하는 것을 고려해 볼 때[7], 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 피막의 저항이 감소한다고 할 수 있다.

그림 2에 나타난 플라즈마전해산화 피막의 형성전압은 마이크로 아킹이 일어나는 과정에서 얻어진 것이므로 피막 형성전압은 아킹이 일어나기 쉬운 정도에 반비례한다고 할 수 있다. 따라서 수산화나트륨의 농도가 증가하면 피막의 유전체 파괴가 용이하게 됨으로써 아킹이 쉽게 일어나기 때문에 피막 형성전압이 낮아졌음을 알 수 있다. OH<sup>-</sup> 이온의 크기는 수용액 중에 존재하는 음이온들 중 가장 작아서 높은 양극 전위를 인가 시 금속 표면의 표면산화피막 내부로 용이하게 침투할 수 있다. 표면산화피막 내부로 침투한 OH<sup>-</sup> 이온들은 산화물 내부에서 이동하면서 큰 저항열을 발생시키고 높아진 열로 인하여 더 많은 OH<sup>-</sup> 이온들의 이동이 순간적으로 일어나 피막이 국부적으로 파손되는 마이크로 아킹 현상이 일어날 수 있다. 따라서 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 더 높은 농도의 OH<sup>-</sup> 이온들이 산화피막에 유입됨으로써 피막의 유전체 파괴를 용이하게 하는 것으로 사료된다.

그림 3은 전해액 중의 수산화나트륨의 농도에 따라 형성된 플라즈마전해산화 피막의 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 인산이온과 규산이온이 함유된 알칼리 용액에서 형성된 플라즈마전해산화 피막은 다량의 기공과 균열을 포함하고 있음을 볼 수 있다. 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 피막의 표면에 형성된 기공의 크기는 감소하였으며 표면에서 관찰된 균열의 수는 증가하였다. 소량의 0.05 M 수산화나트륨이 첨가된 전해액내에서 형성된 피막의 표면에서는 10~30 μm 크기의 기공들과 5 μm 이하의 작은 크기의 기공들이 관찰되었다. 수산화나트륨의 농도가 0.2 M 까지 증가하면 10 μm 이상의 큰 기공들의 수 및 크기는 현저하게 감소되었다. 수산화나트륨의 농도가 0.3 M 이상이 되면 균열의 수가 현저하게 증가되었으며, 5 μm 이하의 작은 크기의 기공들만이 표면에서 관찰되었다. 플라즈마전해산화 피막에서 관찰된 균열이 생성된 원인은 아킹 시 발생된 열로 인하여 피막 및 소지금속의 온도가 상승하고 이에 따른 소지금속의 열팽창률이 산화피막의 열팽창률에 보다 더 커서 산화피막에 인장응력이 가해지기 때문으로 알려져 있다[23].

플라즈마전해산화 피막의 표면조도는 그림 4에서

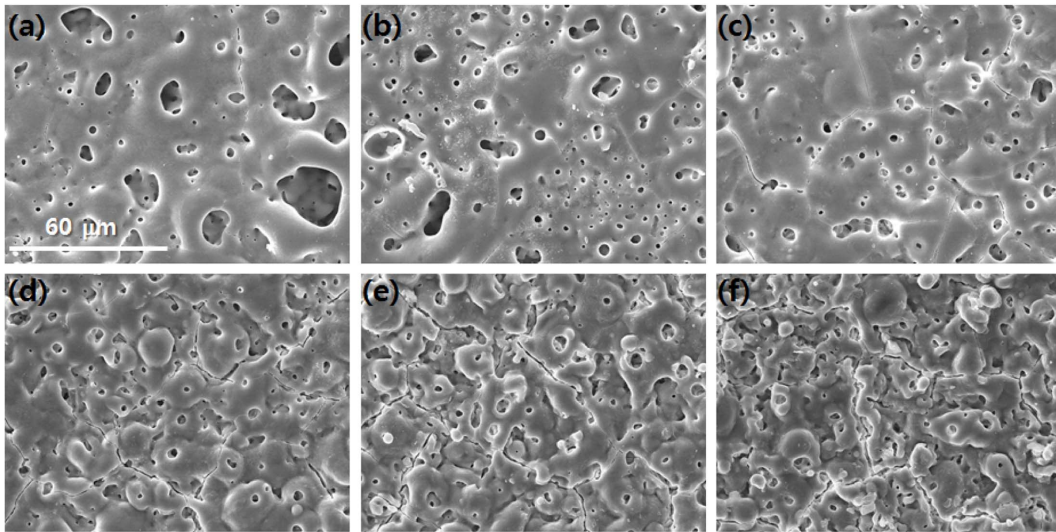


Fig. 3. Surface morphologies of PEO films formed on AZ31 Mg alloy for 10 min using anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +0.06M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing various NaOH concentrations of (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M, (e) 0.4 M, (f) 0.5 M.

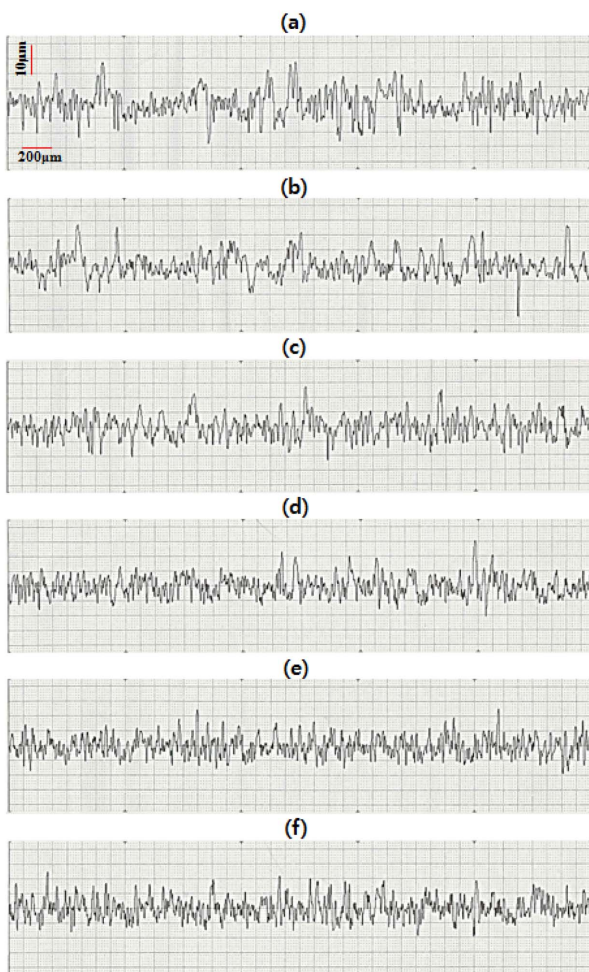


Fig. 4. Surface profiles of PEO films formed on AZ31 Mg alloy for 10 min using anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +0.06M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing various concentrations of NaOH of (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M, (e) 0.4 M, (f) 0.5 M.

보는 것처럼 0.2 M 수산화나트륨의 농도 이하에서는 국부적으로 매우 불균일하게 나타난 반면, 0.3 M 이상에서는 전체적으로 균일한 표면조도를 나타내었다. 플라즈마전해산화 피막의 표면거칠기는 Fig. 5에서 보는 것처럼 수산화나트륨 농도가 증가할수록 감소하였으며 불균일성을 나타내는 오차범위도 감소되는 경향을 보였다. 이러한 표면거칠기의 감소는 첨가된 수산화나트륨의 농도가 높을수록 피막의 유전체 파손이 쉽게 일어남으로써 아킹의 크기가 작아지고 그 결과 Fig. 3에서 보는 것처럼 피막 내부에 형성된 기공의 크기가 작아졌기 때문으로 사료된다.

플라즈마전해산화 피막은 본질적으로 아킹의 발생으로 형성되기 때문에 열에 의한 가스 버블의 발생으로 인하여 형성된 수많은 기공과 및 열팽창/수축에 기인한 균열들을 포함한다. 일반적으로 산화 피막에 형성된 균열은 산화 피막 표면까지 연결되어 있는 형태를 띠는 반면, 산화피막에 형성된 기공들은 표면에 연결된 열린 기공 (open pore)의 형태뿐만 아니라 표면에 연결되지 않은 고립된 닫힌 기공 (closed pore)의 형태로 나타날 수 있다[22].

플라즈마전해산화 피막 내부에 존재하는 기공의 크기 및 개수에 대한 정보는 피막의 단면구조를 관찰함으로써 보다 구체적으로 얻을 수 있다. 그림 6은 수산화나트륨의 농도를 달리하여 형성시킨 플라즈마전해산화 피막의 단면구조를 보여주는 SEM 사진들이다. 피막의 표면에서 관찰된 것처럼 피막의 내부에도 크고 작은 기공들이 수 없이 존재함을 볼 수 있다. 특징적인 것은 0.3 M 이상의 고농도 수산화나트륨이 첨가되었을 때 피막 표면에서는 관찰되

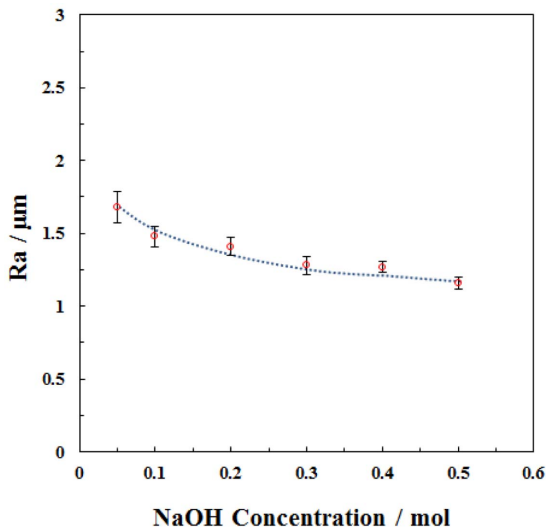


Fig. 5. Surface roughness of PEO films formed on AZ31 Mg alloy for 10 min using anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +0.06M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing various concentrations of NaOH from 0.05 M to 0.5 M.

지 않았던  $10\ \mu\text{m}$  이상의 큰 기공들이 단면에서는 관찰된다는 점이다. 플라즈마전해산화 피막 내부에 기공들은 아킹이 일어날 때 발생된 고열로 인하여 수증기나 양극반응에 의해 생성된 산소 기체들이 피막 표면에서 형성시킨 기포가 피막 내부에 갇혀서 형성되는 것으로 이해할 수 있다. 0.3 M 이상의 수산화나트륨이 첨가된 용액에서 형성된 피막에서  $10\ \mu\text{m}$  이상의 큰 기공들이 내부에서 관찰된 것은 아킹 시 기포가 피막의 내부에서도 형성되기 때문으로 판단된다. 또한 0.05 M의 낮은 수산화나트륨의 농도에서 형성된 피막은 부분적으로 매우 얇은 두께의 피막이 형성됨을 볼 수 있는데(그림 6(a)),

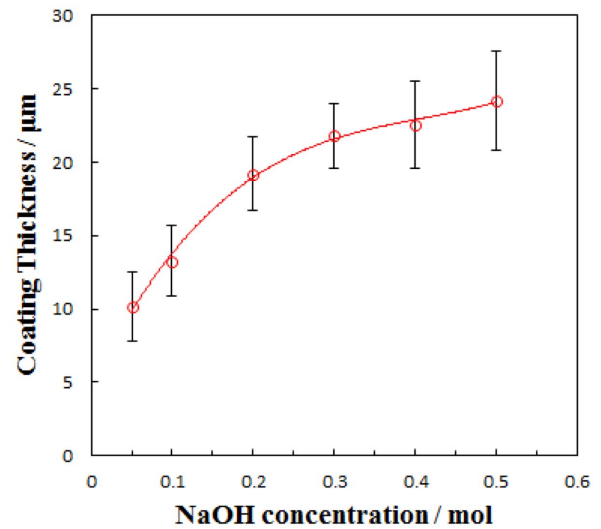


Fig. 7. Thickness of PEO films formed on AZ31 Mg alloy for 10 min using anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +0.06M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing various NaOH concentrations from 0.05 M to 0.5 M.

이는 부분적으로 큰 기포가 표면을 차지하여 피막의 형성이 방해되었기 때문으로 사료된다.

플라즈마전해산화 피막의 두께는 그림 6에서 보는 것처럼 수산화나트륨의 농도가 증가함에 따라 전체적으로 균일하게 형성되는 경향을 보였다. 그림 6의 산화피막 단면이미지로부터 피막두께를 측정하여 수산화나트륨의 농도에 따라 그림 7에 나타내었다. 산화피막의 두께는 수산화나트륨의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 그 증가 속도는 0.3 M 이상에서는 크게 둔화되는 경향을 나타내었다.

플라즈마 전해산화피막 공정에서 발생하는 기포

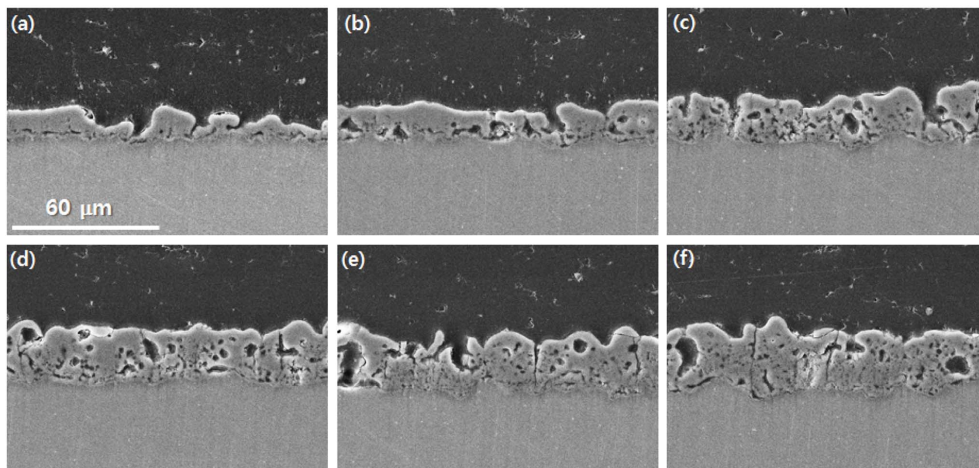


Fig. 6. Cross-sectional morphologies of PEO films formed on AZ31 Mg alloy for 10 min using anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +0.06M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing various NaOH concentrations of (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M, (e) 0.4 M, (f) 0.5 M.

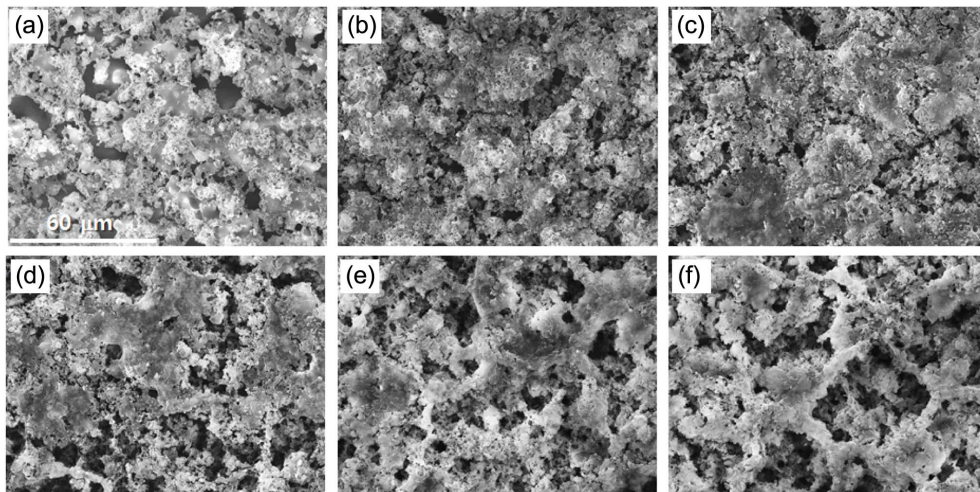


Fig. 8. Plan view of the epoxy replicas of PEO films formed on AZ31 Mg alloy for 10 min using anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +0.06M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing various NaOH concentrations of (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M, (e) 0.4 M, (f) 0.5 M.

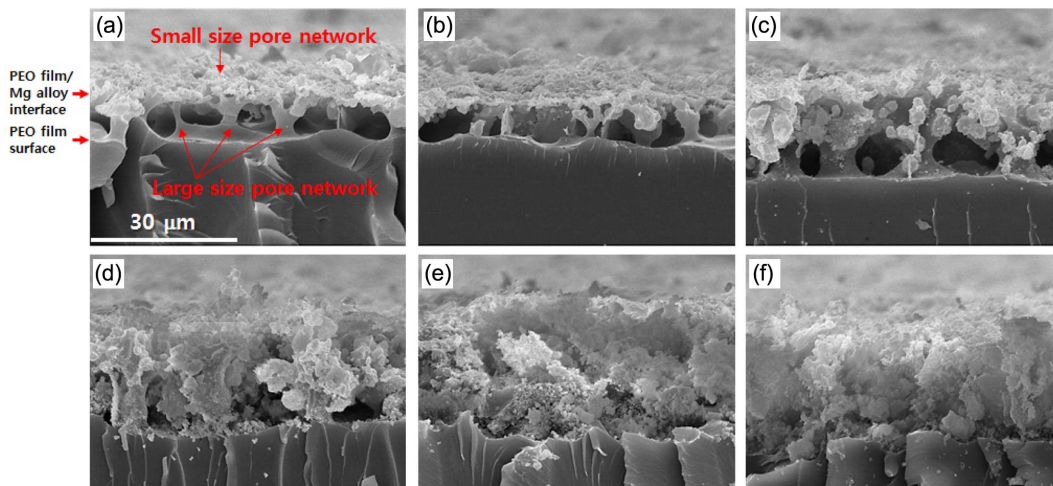


Fig. 9. Cross-sectional view of the epoxy replicas of PEO films formed on AZ31 Mg alloy for 10 min using anodic pulse current with 0.2 ms width in 0.06 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ +0.06M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution containing various NaOH concentrations of (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M, (e) 0.4 M, (f) 0.5 M.

들은 피막 내부에 기공을 형성시키는 원인이 되며, 이러한 기공들은 산화피막의 내식성 및 내마모성에 크게 영향을 준다. 따라서 피막 내부에 존재하는 기공의 크기, 구조 및 밀도에 대한 정보는 플라즈마 전해산화 피막의 물성을 이해하는데 매우 중요하다. 특히 피막의 표면과 연결되어 있는 기공들의 경우 외부로부터 부식성 물질들의 유입이 가능한 통로가 되기 때문에 피막의 내부식 특성을 향상시키기 위해서는 열린 기공들의 존재에 대한 확인이 필요하다.

그림 8과 9는 에폭시 레플리카법으로 얻어진 플라즈마 전해산화피막의 내부기공의 모습을 보여주는 그림들이다. 레플리카는 외부로부터 피막 내부의 기공으로 주입된 액상의 에폭시를 경화시켜 얻어지기 때문에 열린 기공들과 균열 등에 유입된 에폭시만 레플리카에 남게 된다. 즉 레플리카 표면의

모든 구조물들은 피막 내부의 열린 기공이나 균열 등의 빈 공간을 채워서 얻어진 것들이라 할 수 있다. 플라즈마전해산화 피막 내부에 존재하는 열린 기공이나 균열 등은 그림 8과 9의 레플리카에서 보는 것처럼 피막의 표면(그림 3) 이나 단면(그림 6) 으로부터 유추할 수 있는 것보다 더 많이 존재하는 것으로 나타났다. 특히 작은 크기의 많은 수의 기공들이 서로 연결되어 네트워크를 형성하고 있음을 알 수 있었다.

그림 9(a)~9(c)의 에폭시 레플리카에서 보는 것처럼 0.2 M 수산화나트륨 농도까지는 피막의 표면까지 연결된 큰 기공들이 약 10~15  $\mu\text{m}$  간격으로 늘어서 있으며, 큰 기공들은 피막/소지 금속 계면의 수많은 작은 기공들의 네트워크에 연결되어 있는 형태로 존재함을 알 수 있다. 반면에 0.3 M 수산화

나트륨 농도 이상에서 형성된 플라즈마 전해산화피막의 레플리카에서는 피막의 표면까지 연결된 큰 기공들이 관찰되지 않았으며 매우 작은 기공이나 균열들이 서로 연결되어 피막의 표면까지 이어져 있음을 볼 수 있다. 플라즈마 전해산화피막의 내부 식성을 향상시키기 위해서는 이러한 열린 기공이나 균열 등의 내부를 메워 줌으로써 외부로부터 부식성 물질들이 유입되는 것을 차단시켜주어야 한다. 따라서 플라즈마 전해산화피막 내부의 기공이나 균열의 크기 및 밀도를 제어할 수 있는 기술, 또는 열린 기공이나 균열 내부를 메워줄 수 있는 봉공처리 기술 등에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

#### 4. Conclusions

본 연구에서는 인산과 규산이온이 포함된 수용액 내에서 AZ31 마그네슘 합금의 플라즈마 전해산화 피막의 형성전압, 피막 두께 및 구조에 미치는 수산화나트륨 농도의 영향을 체계적으로 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 플라즈마 전해산화 피막의 형성전압이 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 결과는 OH<sup>-</sup> 이온의 농도가 증가할수록 절연과피에 의한 마이크로 아킹이 더 쉽게 일어나기 때문으로 사료된다.

2. 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 플라즈마 전해산화 피막 표면에서 관찰된 기공의 크기는 작아지고 균열의 수는 증가하였으며, 표면 거칠기는 감소하는 경향을 보였다.

3. 플라즈마전해산화 피막의 단면으로부터 측정된 피막의 두께는 수산화나트륨의 농도가 높을수록 두꺼워지는 것으로 나타났다. 따라서 OH<sup>-</sup> 이온의 농도의 증가는 마이크로 아킹을 조장할 뿐만 아니라 피막의 성장을 촉진하는 역할도 함을 알 수 있다.

4. 산화나트륨의 농도가 증가함에 따라 에폭시 레플리카법을 이용하여 관찰된 플라즈마 전해산화 피막 내부의 열린 기공의 크기는 작아졌으며 기공의 밀도는 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 피막의 구조 변화는 크기가 작은 수산화이온이 피막내부로 침투가 용이하여 국부적인 절연과피가 쉽게 일어났기 때문으로 해석된다.

#### Acknowledgement

본 논문은 재료연구소 주요사업(PNK4652) 연구비로 수행된 연구결과입니다.

#### References

- [1] G. Song, and A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials.*, 1(1999) 11-33.
- [2] G. Makar, and J. Kruger, Corrosion of magnesium, *International Materials Reviews.*, 38(1993), 138-153.
- [3] H. Hu, X. Nie and Y. Ma, Corrosion and surface treatment of magnesium alloys, *Magnesium Alloys-Properties in Solid and Liquid States*, In-Tech, Croatia., (2014)67.
- [4] J. D. Shim, J. Y. Byun, R&D Trend on Surface Treatment of Magnesium Alloys, *Korean Journal of Materials Research.*, 23(2013) 72.
- [5] C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G Song, Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments, *Advanced Engineering Materials.*, 8(2006) 511.
- [6] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology.*, 122(1999) 73.
- [7] S. Moon, C. N. Yang, and S. J. Na, Formation Behavior of Anodic Oxide Films on Al7075 Alloy in Sulfuric Acid Solution, *Journal of The Korea Institute of Surface Engineering.*, 47(2014) 147.
- [8] S. L. Aktuđ, S. Durdu, I Kutbay, and M Usta, Effect of Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O concentration on microstructure and mechanical properties of plasma electrolytic oxide coatings on AZ31 Mg alloy produced by twin roll casting, *Ceramics International.*, 42(2016), 1246.
- [9] H. Duan, C. Yan, and F. Wang, Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D, *Electrochimica Acta.*, 52(2007), 3785-3793.
- [10] 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 Science.*, 50(2008), 1744-1752.
- [11] J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes, *Electrochimica Acta.*, 54(2009), 3842-3850.
- [12] S. Yagi, A. Sengoku, K. Kubota, and E. Matsubara, Surface modification of ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte, *Corrosion Science.*, 57(2012), 74-80.
- [13] Stojadinović, Stevan, et al., Characterization of

- plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy AZ31 in alkaline solution containing fluoride, *Surface and Coatings Technology*, 273(2015) 1-11.
- [14] S. Moon, Corrosion behavior of PEO-treated AZ31 Mg alloy in chloride solution, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(2014) 341-346.
- [15] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, and T. Xu, Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 252(2005) 345-351.
- [16] B. Kazanski, A. Kossenko, M. Zinigrad, and A. Lugovskoy, Fluoride ions as modifiers of the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AZ91D magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 287(2013) 461-466.
- [17] J Liang, L Hu, and J Hao, Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO<sub>2</sub> on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Electrochimica acta*, 52 (2007) 4836-4840.
- [18] M. Mohedano, C. Blawert, and M. L. Zheludkevich, Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO<sub>2</sub> particles on AM50 magnesium alloy, *Materials & Design*, 86(2015) 735-744.
- [19] X. Lu, C Blawert, Y. Huang, H Ovri, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO<sub>2</sub> particles, *Electrochimica Acta*, 187(2016), 20-33.
- [20] X. Lu, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition, *Corrosion Science*, 101(2015) 201-207.
- [21] S. Moon, A Blade-Abrading Method for Surface Pretreatment of Mg Alloys, *Journal of The Korea Institute of Surface Engineering*, 48(2015), 194-198.
- [22] S. Moon, R. Arrabal, and E. Matykina, 3-Dimensional structures of open-pores in PEO films on AZ31 Mg alloy, *Materials Letters*, 161(2016) 439-441.
- [23] S. Moon, Y. Nam, Anodic oxidation of Mg-Sn alloys in alkaline solutions, *Corrosion Science*, 65(2012) 494-501.