

## Effect of process conditions on crystal structure of Al PEO coating. I. Unipolar pulse and coating time

Bae-Yeon Kim<sup>\*†</sup>, Jae-Ho Ham<sup>\*\*\*\*\*</sup>, Deuk Yong Lee<sup>\*\*</sup>, Min-Seok Jeon<sup>\*\*\*</sup>, Yong-Nam Kim<sup>\*\*\*</sup>, Kiyoon Kim<sup>\*\*\*\*\*</sup>, Ji-Won Choi<sup>\*\*\*\*</sup>, Sung Youp Kim<sup>\*\*\*\*</sup> and Kwang Youp Kim<sup>\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Adv. Mat. Eng., Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

<sup>\*\*</sup>Dept. of Biomedical Eng., Daelim University College, Anyang 431-715, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Material Testing Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 152-718, Korea

<sup>\*\*\*\*</sup>Electronic Mat. Res. Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

<sup>\*\*\*\*\*</sup>MST Technology, Incheon 407-821, Korea

(Received March 31, 2014)

(Revised April 8, 2014)

(Accepted April 11, 2014)

**Abstract** Crystallographic phases of Plasma electrolytic oxidized Al alloy, A1050, were investigated. The electrolyte of PEO was  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and KOH. Unipolar pulse, 2000  $\mu\text{sec}$  with 400  $\mu\text{sec}$  + 420 V impulse, were applied for 2 min, 5 min, 15 min, and 30 min.  $\gamma$ -Alumina, as well as  $\alpha$ -alumina, was main crystal phase.  $\gamma$ -Alumina was appeared in the beginning, then the amount of  $\alpha$ -alumina was increased with time, but the amount of  $\gamma$ -alumina remained constant without any increasing. So, it is concluded that plasma gas produce  $\gamma$ -alumina at the first, and then  $\gamma$ -alumina transform  $\alpha$ -alumina finally. During the transformation, high temperature of micro plasma gives transformation energy.

**Key words** PEO, Al, Coating, Crystal structure, Unipolar pulse

## 알루미늄 PEO 코팅의 결정상에 미치는 공정 조건에 대한 연구 I. Unipolar 펄스와 코팅시간

김배연<sup>\*†</sup>, 함재호<sup>\*\*\*\*\*</sup>, 이득용<sup>\*\*</sup>, 김용남<sup>\*\*\*</sup>, 전민석<sup>\*\*\*</sup>, 김기윤<sup>\*\*\*\*</sup>, 최지원<sup>\*\*\*\*</sup>, 김성엽<sup>\*\*\*\*</sup>, 김광엽<sup>\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>인천대학교 신소재공학과, 인천, 406-772

<sup>\*\*</sup>대림대학교 의공융합과, 안양, 431-715

<sup>\*\*\*</sup>한국산업기술시험원, 서울, 152-718

<sup>\*\*\*\*</sup>한국과학기술연구원, 서울, 136-791

<sup>\*\*\*\*\*</sup>MST Technology, 인천, 407-821

(2014년 3월 31일 접수)

(2014년 4월 8일 심사완료)

(2014년 4월 11일 게재확정)

**요약** 전해질로  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 을 사용하여 A1050 알루미늄 판재를 pulse 폭 2000  $\mu\text{sec}$ , impulse 420 V, 400  $\mu\text{sec}$ 의 unipolar pulse로 플라즈마 전해 산화 코팅(plasma electrolytic oxidation coating)을 하여 산화 피막을 2, 5, 15, 30분에 따라 형성시킨 다음 산화피막을 분석하였다. 표면에 형성된 산화물의 결정상은  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina로서 시간에 따른 변화는 없었다. 반응 초반에는  $\gamma$ -alumina가 많이 생성되었지만 시간이 갈수록  $\gamma$ -alumina의 양에는 변화 없이  $\alpha$ -alumina가 많이 생겨남을 알 수 있었다. 이런 결과는 micro plasma에 의해서  $\gamma$ -alumina가 우선 생성되고, 이후 계속되는 micro plasma의 열에 의해서  $\alpha$ -alumina로의 전이가 일어나기 때문으로 판단된다.

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-32-835-8273

Fax: +82-32-835-0778

E-mail: bykim@incheon.ac.kr

## 1. 서 론

플라즈마 전해 산화(이하 PEO, plasma electrolytic oxidation)에 의한 산화피막 기술은 1970년대에 (구)소련에서 연구, 발달된 코팅방법이다. 이 방법은 Mg, Al, Ti, Zn, Nb 등의 부동태 금속(passive metal) 표면을 산화시킬 수 있고, Fe의 경우 플라즈마 전해 탄화나 질화(PEC/PEN)도 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 상업적으로 응용되고 있는 것은 Al과 그 합금이 대부분이며 최근 용도가 확대되고 있는 Mg계 합금도 일부 상업적으로 적용하고 있다.

PEO는 Al 또는 Mg 합금을 수용성 전해액에서 300 V~600 V의 고전압 pulse를 인가하여 산화피막코팅을 하게 된다. 고전압으로 인하여 금속 표면에서 발생하는 micro arc plasma에 의해 용융된 금속이 산화되면서 표면코팅이 된다. 표면에 코팅되는 산화층은 산화피막의 경도, 내마모성, 염수저항성 등의 물성을 증가시킨다. 장치의 열개는 다음의 Fig. 1과 같다.

Al 합금표면에 생성되는 산화피막 결정상은  $\gamma$ -alumina와  $\alpha$ -alumina가 주로 생성된다고 알려져 있으며[1-12], 고온에서 안정한 상인  $\alpha$ -alumina가 많이 생성될수록 경도나 내마모성이 증가한다고 알려져 있고[1, 9-11], 이는 다른 alumina 동질이상(polymorphism)에 비하여  $\alpha$ -alumina가 월등히 물성이 뛰어나기 때문에 당연한 것으로 받아들여지고 있다.

그 외에도 산화피막에 형성되는 결정상은 연구진에 따라 다양하게 보고되고 있다. 유리상의 존재도 많은 경우에 보고되어 있다[5, 13, 14]. 전해액 성분인  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 의 Si가 산화피막표면 형성에 참여하여 mullite( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )와[15-17] 같은 Al-Si-O계의 복합상[2, 3, 15-17]을 형성시킨다고 알려져 있다. 이외에도 Al 합금에 Cu

성분이 증가하면  $\alpha$ -alumina상이 최대 60%까지 증가하고[1], Mg 성분이 증가하면  $\gamma$ -alumina 상이 증가한다는 것이 알려져 있으며[1, 7],  $\delta$ -alumina[4]나  $\theta$ -alumina[19], 또는  $\eta$ -alumina[19, 20] 등이 보고되고 있다.

PEO 장치에서 전기의 주파수를 증가시키면  $\alpha$ -alumina 상이 증가한다는 보고[4]도 있으며, PEO 산화 피막의 두께가 증가할수록  $\alpha$ -alumina 상의 비율이 증가한다는 보고[6]도 있다. 산화피막표면에서 알루미늄 금속과 가까운 쪽으로 갈수록  $\alpha$ -alumina 상의 양이 증가하며, 이에 따라 물성이 좋아진다는 보고[1, 9, 10, 14]도 있다. 전해질로서 인산염을 사용하면 역시  $\alpha$ -alumina 상이 많이 생성된다는 보고[9]도 있다.

이렇게 산화 피막의 결정상은 다양하게 보고되고 있지만 이런 연구 결과들이 서로 상이한 전해질과 알루미늄 합금 계를 사용하고 있고, 같은 전해질을 사용한다고 하더라도 전해질의 종류도 다양할 뿐만 아니라 농도 차가 있으며, PEO 장치에서 발생시키는 전압, 전류 및 pulse 등의 전기적 조건 등도 전부 상이하여 상대적인 비교를 하기는 어렵다. 어떤 조건에서 어떤 결정상이 형성되는지, 또 결정상의 존재가 물성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않고 있다. 비슷한 연구로는 플라즈마를 이용하여 고순도 질화 알루미늄 나노 분말을 합성한다든지[21] 알루미늄 에칭액으로부터 boehmite를 합성하는 연구도 있다[22].

본 연구에서는 PEO로서 처리하여 생성된 산화 표면의 결정상을 분석하여 기본적인 여러 공정 변수가 표면 코팅 층의 물리적 성질과 결정학적인 측면에서 미치는 영향에 대하여 관찰 하고자 하였다.

## 2. 실 험

본 연구에 사용된 알루미늄은 시판 A1050 알루미늄 합금 판재를 구입하여 사용하였다. 판재는 두께 2 mm 것을 50 mm × 50 mm로 가공하여 사용했다. A1050은 Al 함량이 99.5% 이상을 갖는 거의 순수한 Al로서 조성성분은 다음의 Table 1과 같다.

PEO 장치는 국내 MST Technology사가 자체 제작한 n-PEC용 PEO 장치로서 작동 전압 ~600 V, 작동 전류 ~100 A로 pulse를 조절할 수 있게 되어 있다. 전해조는 스테인레스 강을 전극판으로 사용하였으며, 전해질 용액

Table 1  
Chemical composition (wt%) of A1050

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	V	Zn	Ti	Al
0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	More than 99.50

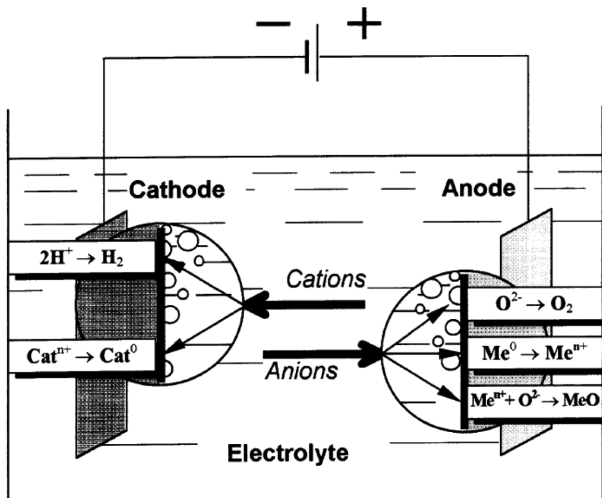


Fig. 1. Electrode processes in electrolysis of aqueous solutions [1].

의 농도 구배를 줄일 수 있도록 전해액 탱크 내부에 교반기를 장치하여 실험 중에 전해액이 충분히 교반될 수 있도록 하였다.

실험에 사용한 전해액은  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 를 증류수 1 liter에 20 g씩 첨가한 것을 사용하였으며 pH 조절제로 KOH를 첨가하여 전해액의 pH를 12 부근이 유지될 수 있도록 하였다. 전해액에 사용된 시약은 시약급을 사용했으며, 물은 증류수를 사용하였다.

실험에 사용된 X-ray Diffractometer는 Panalytic사의 X'pert PRO를 사용하였으며 장비에 함께 제공된 S/W를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결 과

전기 pulse로 인해서 시편의 표면에서 micro-arc가 발생하면 표면의 물질이 순간적인 고온에 녹았다가 주변의 물에 의해서 다시 급랭되면서 크레이터가 발생하고 이후 냉각이 진행되면서 균열이 생성되는 것으로 알려져 있다 [14]. 이런 과정을 도식화 하면 다음 그림[23]과 같다.

본 연구에 사용된 PEO 산화코팅 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과가 다음의 Fig. 3에 나타나 있다. 이 사진은 BSE Image로서 여러 개의 크레이터가 나타나 있고, 중앙 부위가 수축되어 있는 현상과 많은 crack을 관찰할 수 있다. 이 결과는 앞에서 설명한 결과와 동일한 것으로 판단되며, 제시된 과정과 동일하게 산화코팅이 진행된 것으로 추정할 수 있다.

PEO를 위해서 시편에 가하는 전기 pulse는 unipolar와 bipolar 두 형태가 있으며, unipolar type이라도 pulse와 pulse 사이에 휴지기가 있고, bipolar type의 경우에도 +/- pulse의 duration을 서로 다르게 하는 방식이 있다. PEO 장치의 경우에 대부분 전압을 일정 수준으로 유지하면서 전기 pulse를 주게 되고 이 때문에 전압과 pulse의 duration time이 micro plasma의 크기를 좌우하는 중

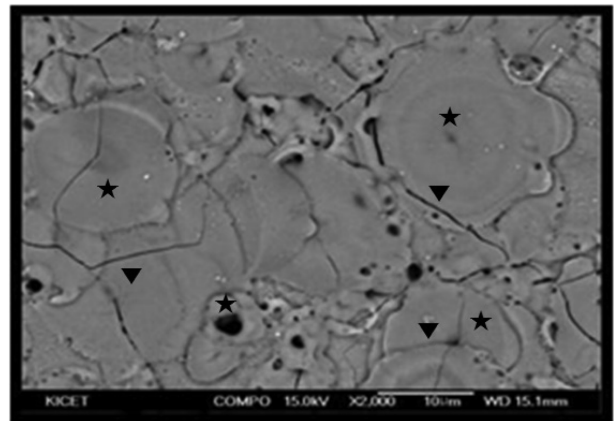


Fig. 3. SEM micrograph of PEO-alumina surface. Note that there are many re-solidified craters with its sink-hole at the center, ★, and micro-cracks, ▼.

요한 요소가 된다. PEO 장치의 구동 방식도 analogue type인 SCR방식과 digital 방식인 IGBT type으로 나뉜다. SCR type은 장치를 대형화할 수 있고 실제 공정에 많이 응용되며, IGBT type은 pulse 제어를 쉽게 할 수 있으나 power가 약한 단점이 있다.

본 연구에 사용된 PEO 장치는 IGBT type으로서 pulse 폭과 impulse 폭 및 bipolar pulse를 조절할 수 있게 제작되었으며, 예비 실험을 통하여 unipolar의 경우에는 pulse 폭 2000  $\mu\text{sec}$ , + impulse 400  $\mu\text{sec}$ 를, bipolar의 경우에는 pulse 폭 2000  $\mu\text{sec}$ , + impulse 400  $\mu\text{sec}$ , - impulse 300  $\mu\text{sec}$ 를 최적조건으로 적용하였다. 이보다 + impulse 폭이 짧아지면 표면산화코팅이 잘 일어나지 않았는데, 이는 한번의 pulse에 가해지는 energy가 micro plasma를 발생하는데 필요한 에너지를 충분히 제공하지 못하기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 pulse 폭 2000  $\mu\text{sec}$ , + impulse 400  $\mu\text{sec}$ , 420 V 인 unipolar pulse를 사용하여 A1050 알루미늄 합금 표면을 산화코팅한 표면의 X선 회절 패턴이다. 이때, 전해질은  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 를 사용하였다. X선 회절은 glancing

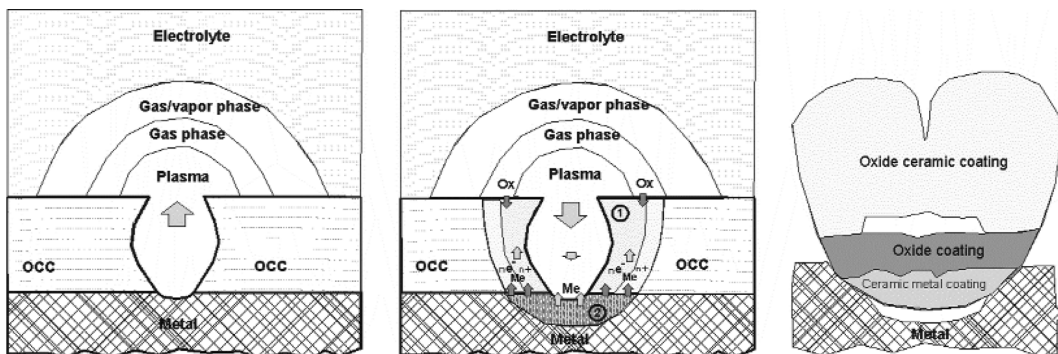


Fig. 2. Stages of the processes taking places after microplasma breakdown of the dielectric coating: a) micro-plasma breakdown; b) high temperature oxidation zone; c) fragment of OCC's local area formed after the micro plasma breakdown; 1) heat affected zone; 2) molten metal base [23].

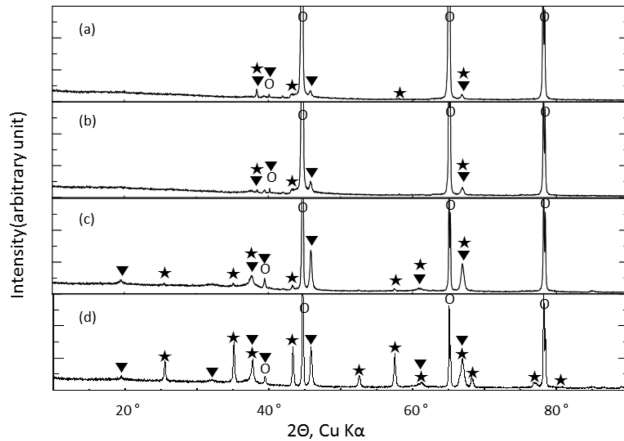


Fig. 4. XRD pattern of PEO-alumina coated Al1050 substrate, (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 15 min, and (d) 30 min. Note that O is Aluminum,  $\alpha$  is  $\alpha$ -alumina, and  $\gamma$  is  $\gamma$ -alumina.

technique을 이용하여 표면에 코팅된 산화 피막의 결정상을 조사하고자 하였으며 입사각은  $3^\circ$ 로 하였다.

알루미늄 합금의 PEO 산화층에 존재하는 결정상은  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina가 주된 상이며[1-12], 열역학적으로 안정한  $\alpha$ -alumina와 저온 영역에서는 안정한 metastable  $\gamma$ -alumina[5, 21]의 중간상이라고 할 수 있는  $\delta$ -alumina도 소량 존재한다[4]고 알려져 있으며 역시 metastable phase인  $\theta$ -alumina의 존재도 보고된 바 있다[19]. PEO에 의해 생성된 산화피막의 결정상이 대부분  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina이다. 이는 앞선 연구 결과들[1-12]과 비슷한 결과이다.

Alumina의 동질이상은 C. Ruberto[25]에 의해서 다음의 Fig. 5와 같이 정리되어 있다. 이 그림에 따르면 Al-hydroxide가 열처리에 의해서 alumina로 전이하는 과정에서 존재하는 metastable 상이  $\kappa$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\rho$ - 또는  $\eta$ -alumina 등으로 많으며, 전이 과정 또한 대단히 다양한 것으로 나타나 있다. CVD/PVD에 의해서 생성되는 경우도  $\kappa$ -,  $\gamma$ -, 또는  $\eta$ -alumina로부터 alumina가 생성된다고 알려져 있다. 또, 이런 metastable 상의 결정상이 가장 많이 알려진  $\gamma$ -alumina의 경우에도 정확한 결정구조가 불분명하다고 보고[25]하고 있다. PEO의 micro plasma의 고열에 의해서 표면이 용융되면서 전해액의 수분과 반응하여 hydroxide가 형성되고 최종적으로 열역학적으로 가장 안정한  $\alpha$ -alumina가 형성되는 것을 알 수 있다. 또, 이런 복잡한 과정을 거치지 않고 micro plasma의 고열에 의해서 생성된 Al gas가 역시  $H_2O$ 의 분해에 의해서 생성된  $O^{2-}$  ion과 직접 반응하여  $\alpha$ -alumina가 생성될 수도 있다.

결정상의 양적인 측면에서 관찰해 본다면 초기 2분 및 5분간 PEO 처리한 시편에서는 결정상의 발달이 그렇게 많지 않지만 15분 처리한 시편에서는  $\gamma$ -alumina가 크게 증가한 것을 알 수 있다. 30분 처리한 시편의 경우에는  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina가 비슷하게 존재하지만 15분의 경우와 비교하여 보면  $\alpha$ -alumina가 많이 성장하였음을 알 수 있고,  $\gamma$ -alumina의 양은 별로 변하지 않았음을 보여준다.

이것은  $\alpha$ -alumina의 생성이 micro plasma 내에서 바

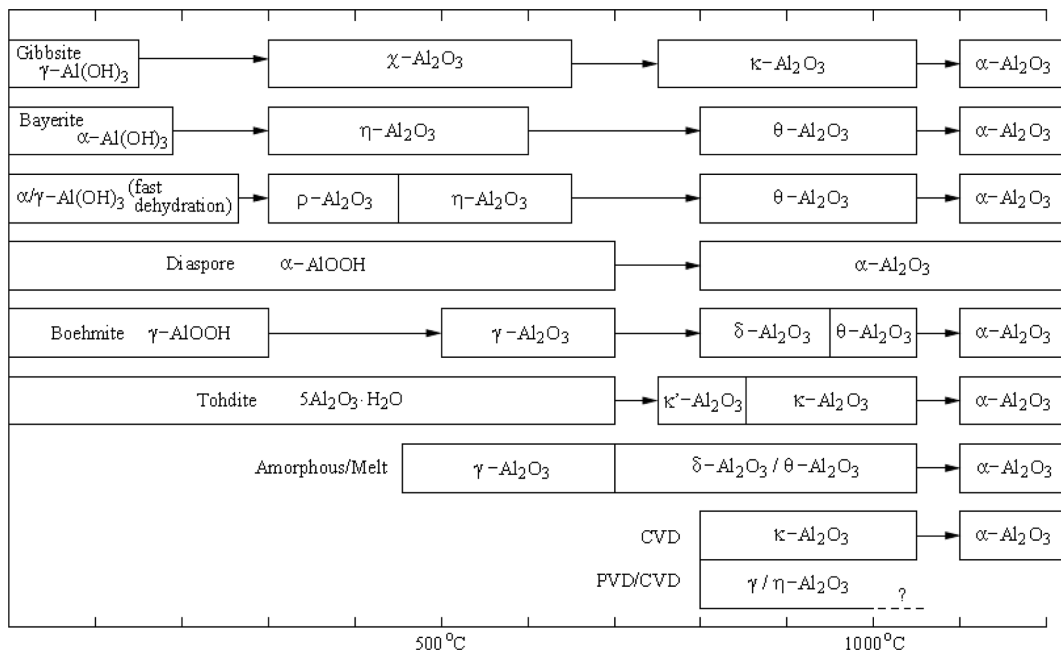


Fig. 5. Commonly accepted transition sequences of the aluminas from the hydroxides to corundum ( $-Al_2O_3$ ) during thermal treatment. Enclosed areas indicate temperature range of stability. Temperatures are approximate and depend, as well as the sequences, on degree of crystallinity, heating rates, impurities, moisture, alkalinity, thermal history of the material, etc. [25].

로 일어나지 않고 plasma gas 내에서 일단 metastable한  $\gamma$ -alumina가 먼저 생성되어 표면에 부착되어 있다가 인근의 micro plasma의 열기에 의해서 천천히  $\alpha$ -alumina로 전이가 일어나는 것 때문으로 판단된다.

많은 연구[2, 3, 15-17]에서 전해질로  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 을 사용하는 경우에 전해질의 Si가 코팅 층에 포함되어 Al-Si-O 계의 복합상을 형성하고 존재하는 결과를 얻는데 반해서 본 연구에서는  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina만 존재하는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 bipolar를 사용하는 경우 시편의 표면에 강한 -charge가 걸릴 때 전해액 속의  $\text{Si}^{4+}$  ion이 시편 표면으로 강하게 끌리면서 포함되기 때문으로 판단된다. 본 연구에서는 unipolar pulse를 사용하였기 때문에 전해액 내의 Si 성분이 PEO 산화코팅 표면으로 이동이 일어나지 않았다.

OES(optical emission spectroscopy)로 near uv에서 visible 영역을 관찰한 결과에 따르면 PEO plasma 온도는 unipolar pulse인 경우 4,000~7,000 K, bipolar pulse인 경우 4,000~5,500 K에 도달한다고 하였다[24]. 하지만 전압 및 impulse의 duration time에 따라서 micro plasma의 에너지는 달라지며, 이에 따라 plasma의 온도도 변할 수 있다. 일반적으로 플라즈마 상태에 이르기 위해서는 3,000 K 이상의 온도가 필요하다고 알려져 있다.

따라서 unipolar pulse를 사용한 이 실험에서 상대적으로 높은 micro plasma의 온도도  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina만 존재하는 결과를 가져왔다고 판단된다.

이런 결과 이외에도 unipolar pulse의 + impulse 폭을 변경시키거나 전압을 변화시켜 PEO 코팅을 한 다음 결정상을 관찰하였지만 결정상과 결정상의 양은 별 변화 없는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

전해질로  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 을 사용하여 A1050 알루미늄 판재를 pulse 폭 2000  $\mu\text{sec}$ , impulse 420 V, 400  $\mu\text{sec}$ 의 unipolar pulse로 플라즈마 전해 산화 코팅(plasma electrolytic oxidation coating)을 하여 산화 피막을 2, 5, 15, 30분에 따라 형성시킨 다음 산화피막을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 표면에 형성된 산화물의 결정상은  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina로서 시간에 따른 변화는 없었다.

2) 시간에 따라 초반에는  $\gamma$ -alumina가 많이 생성되었지만 시간이 갈수록  $\gamma$ -alumina의 양에는 변화 없이  $\alpha$ -alumina가 많이 생겨남을 알 수 있었다.

3) 이런 결과는 micro plasma에 의해서  $\gamma$ -alumina가 우선 생성되고, 이후 계속되는 micro plasma의 열에 의해서  $\alpha$ -alumina로의 전이가 일어나기 때문으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 인천대학교 2012년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S.J. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering", Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 73.
- [2] X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey and A. Matthews, "Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminum alloys", Surf. Coat. Technol. 116 (1999) 1055.
- [3] X. Nie, E.I. Meltis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin and A. Matthews, "Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings fabricated using plasma electrolysis", Surf. Coat. Technol. 149 (2002) 245.
- [4] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shahkov, A. Pilkington, A. Leyland and A. Matthews, "Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process", Surf. Coat. Technol. 199 (2005) 150.
- [5] H. Kalkanci and S.C. Kurnaz, "The effect of process parameters on mullite-based plasma electrolytic oxide coatings", Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 15.
- [6] F.-Y. Jin, K. Wang, M. Zhu, L.-R. Shen, J. Li, H.-H. Hong and P.K. Chu, "Infrared reflection by alumina films produced on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation", Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 398.
- [7] Y.-J. Oh, J.-I. Mun and J.-H. Kim, "Effect of alloying elements on microstructure and protective properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis", Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 141.
- [8] G. Lv, W. Gu, H. Chen, W. Feng, M.L. Khosa, L. Li, E. Niu, G. Zhang and S.-Z. Yang, "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2947.
- [9] W. Xue, Z. Deng, R. Chen, T. Zhang and H. Ma, "Microstructure and properties of ceramic coatings produced on 2024 aluminum alloy by microarc oxidation", J. Mater. Sci. 36 (2001) 2615.
- [10] J. Tian, Z. Luo, S. Qi and X. Sun, "Structure and anti-wear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy", Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 1.
- [11] E. Arslan, Y. Totik, E.E. Demirci, Y. Vangolu, A. Alsan and I. Efeoglu, "High temperature wear behavior of aluminum oxide layers by AC micro arc oxidation", Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 829.
- [12] G. Sundararajan and L. Rama Krishna, "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", Surf. Coat. Technol. 167 (2003) 269.
- [13] J.A. Curran and T.W. Clyne, "The thermal conductivity

- of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and magnesium”, *Surf. Coat. Technol.* 197 (2005) 177.
- [14] J.A. Curran and T.W. Clyne, “Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum”, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 168.
- [15] K. Wang, B.H. Koo, C.G. Lee, Y.J. Kim, S. Lee and E. Byon, “Effects of hybrid voltages on oxide formation on 6061 Al-alloys during plasma electrolytic oxidation”, *Chinese Journal of Aeronautics* 22 (2009) 564.
- [16] K. Wang, B.H. Koo, C.G. Lee, Y.J. Kim, S. Lee and E. Byon, “Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 866.
- [17] J.A. Curran, H. Kalkanci, Yu. Magurova and T.W. Clyne, “Mullite-rich plasma electrolytic oxide coatings for thermal barrier applications”, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8683.
- [18] W. Gu, G. Lv, H. Chen, G.-L. Chen, W.-R. Feng and S.-Z. Yang, “Characterization of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy”, *Mater. Sci. Eng. A* 447 (2007) 158.
- [19] B.-Y. Kim, D.Y. Lee, Y.-N. Kim, M.-S. Jeon, W.-S. You and K.-Y. Kim, “Effect of Al alloy composition on physical and crystallographical properties of plasma electrolytic oxidized coatings. I. Physical Properties of PEO layer”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 47 (2010) 256.
- [20] B.-Y. Kim, D.Y. Lee, M.C. Shin, H.-G. Shin, B.-K. Kim, S.Y. Kim and K.Y. Kim, “Effect of Al alloy composition on physical and crystallographical properties of plasma electrolytic oxidized coatings II. Crystallographic analysis of PEO layer”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 47 (2010) 283.
- [21] K.I. Kim, S.C. Choi, K.S. Han, K.T. Hwang and J.H. Kim, “Synthesis of high purity aluminum nitride nanopowder by RF induction thermal plasma”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 1.
- [22] Y.S. Park, I.H. Wui, W.S. Cho, J.H. Kim and K.T. Hwang, “Synthesis of bohemite powder from aluminum etching solution”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 286.
- [23] A.G. Rakoch, V.A. Bautin, N.A. Lebedeva and A.V. Kutuzov, “Model conceptions of metallic material microarc oxidation (MAO) process”, *New Achievements in Materials Science II France-Russia Seminar, Moscow, Russia, I. Coatings, Films and Surface Engineering* (2005) 17.
- [24] R.O. Hussein, X. Nie and D.O. Northwood, “Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behavior and aluminum oxide coating microstructure”, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1659.
- [25] C. Ruberto, “Metastable alumina from theory : Bulk, surface, and growth of  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, Ph.D. Thesis, Dept. App. Phy., Chalmers Univ. Tech. and Gteborg Univ., Gteborg, Sweden (2001).