

## Effect of Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Electrolyte and Al Alloy Composition on Physical and Crystallographical Properties of PEO Coating Layer : II. Crystallographic Analysis of PEO Layer

Bae-Yeon Kim<sup>†</sup>, Jeong-Gon Kim, Deuk Yong Lee\*, Yong-Nam Kim\*\*, Minseok Jeon\*\*,  
Sung Youp Kim\*\*\*, and Kwang Youp Kim\*\*\*

Department of Advanced Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 406-772, Korea

\*Department of Materials Engineering, Daelim University College, Anyang 431-715, Korea

\*\*Material Testing Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 152-718, Korea

\*\*\*MST Technology, Incheon 407-821 Korea

(Received April 23, 2012; Revised April 26, 2012; Accepted April 27, 2012)

### 플라즈마 전해 산화 코팅에 있어서 인산염 전해액과 모재 성분 변화가 Al 산화피막 물성에 미치는 영향 II. PEO 층의 결정상 분석

김배연<sup>†</sup> · 김정곤 · 이득용\* · 김용남\*\* · 전민석\*\* · 김성엽\*\*\* · 김광엽\*\*\*

인천대학교 신소재공학과

\*대림대학교 재료정보학과

\*\*한국산업기술시험원

\*\*\*MST Technology

(2012년 4월 23일 접수 ; 2012년 4월 26일 수정 ; 2012년 4월 27일 채택)

#### ABSTRACT

Crystal structure and chemical compositions of Plasma electrolytic oxidized layer of A-1100, A-2024, A-5052, A-6061, A-6063, A-7075, ACD-7B and ACD-12 were investigated. The electrolyte for plasma electrolytic oxidation was mixture of distilled water, Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cu, Cr metal salts and KOH.  $\eta$ -Alumina, as well as  $\alpha$ -alumina, was main crystal phase. Another crystals such as (Al<sub>0.948</sub>Cr<sub>0.052</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Al<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were also formed in the oxide layer. It was thought that the effect of electrolyte compositions on the physical properties and crystal system of PEO layers was greater than the effect of Al alloy composition variation.

**Key words** : PEO, Coating, Crystal structure, Phosphate

#### 1. 서 론

플라즈마 전해 산화(이하 PEO, plasma electrolytic oxidation)에 의한 산화피막의 결정상은 주로  $\gamma$ -alumina와  $\alpha$ -alumina라고 알려져 있으며<sup>1-12</sup>, 유리상의 존재도 많은 경우에 보고<sup>5,13,14</sup>되고 있다. 그 외에 전해액으로 주로 사용하는 물유리(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 성분이 산화피막표면 형성에 참여하여 mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)<sup>15-17</sup>와 같은 Al-Si-O계의 복합상<sup>2,3,15-17</sup>이 존재한다고 알려져 있다. 이외에도 Al 합금에 Cu 성분이 증가하면  $\alpha$ -alumina상이 최대 60%까지 증가하고<sup>1</sup>, Mg 성분이 증가하면  $\gamma$ -alumina 상이 증가한다는 것이 알려져 있고<sup>1,7</sup>,  $\delta$ -alumina<sup>4</sup>나  $\theta$ -alumina<sup>18</sup>, 또는  $\eta$ -

alumina<sup>19,20</sup> 등이 보고되고 있다.

이런 PEO 산화 피막의 결정상은 산화피막의 경도, 내마모성에 있어서 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 고온에서 안정한 상인  $\alpha$ -alumina가 PEO 산화 피막에서 많이 생성될수록 경도나 내마모성이 증가한다<sup>1,9-11</sup>고 알려져 있고,  $\alpha$ -alumina가 다른 alumina 동질이상(polymorphism)에 비하여 월등히 물성이 뛰어나기 때문에 당연한 것으로 받아들여지고 있다.  $\gamma$ -alumina 상을 포함하는 준안정한 알루미늄 동질이상들은 물성이 취약하여 막의 특성에 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 이런 결정상의 종류에 대하여서는 PEO 공정 상의 변수가 워낙 복잡하여 체계적으로 이루어진 연구는 찾아보기 어렵다.

PEO 처리에 의해 형성되는 표면산화피막은 인가전압의 크기, 전류량에 따른 변화, pulse 폭, bipolar 전압의 유무와 상대적 크기, duration time 등 전기적 변수와 모재의 성분 및 전해액의 농도와 조성에 따라서 공정 변수가 대

<sup>†</sup>Corresponding author : Bae-Yeon Kim

E-mail : bykim@incheon.ac.kr

Tel : 82-32-835-8273 Fax : 82-32-835-0778

단히 많다. 특히 전체 시스템의 저항 값에 변화를 줄 수 있는 전해질의 농도와 전해질 용액의 조성 성분과도 결합되어 형성되는 산화피막에 다양한 영향을 준다.

PEO에 인가되는 전기의 주파수가 증가하면  $\alpha$ -alumina 상이 증가한다는 보고<sup>4)</sup>도 있으며, PEO 산화 피막의 두께가 증가할수록  $\alpha$ -alumina 상의 분율이 증가한다는 보고<sup>6)</sup>도 있고, 산화피막표면에서 알루미늄과 가까운 쪽으로 갈수록  $\alpha$ -alumina 상의 양이 증가하며, 이에 따라 물성이 좋아진다는 보고<sup>1,9,10,14)</sup>도 있다. 전해질로서 인산염을 사용하면 역시  $\alpha$ -alumina 상이 많이 생성된다는 보고<sup>8)</sup>도 있다.

그렇지만 이런 연구 결과들이 서로 상이한 전해질과 알루미늄 합금계를 사용하고 있고, 같은 전해질을 사용한다고 하더라도 전해질의 종류에 따라 농도 차가 있고, PEO 장치에서 발생시키는 전압, 전류 및 pulse 등의 전기적 조건 등도 전부 상이하여 상대적인 비교를 하기에는 다소 무리가 있다.

본 연구에서는 앞선 연구 결과<sup>19,20)</sup>를 토대로 시판 알루미늄 합금 8종을 인산염을 전해질로 하는 PEO로서 처리하여 생성된 산화 표면의 결정상과 화학 조성을 분석하여 모재 금속의 합금 성분과 전해액의 성분이 표면 코팅층의 물리적 성질과 결정학적인 측면에서 물유리를 주성분으로 하는 전해액을 사용한 경우와 비교하여 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 알루미늄은 판재 형태의 A-1100, A-2024, A-5052, A-6061, A-6063, A-7075 규격의 시판 알루미늄 합금을 구입하여 사용하였다. ACD-7B와 ACD-12는 사출용 재료로서 주물시 용탕의 흐름성을 좋게 하기 위하여 Si이 첨가된 것이며, 실제 사출로 제품을 만들 시에는 Si 성분이 표면 등으로 편석(segregation)되는 경향이 있으므로, 실제 상태에서의 PEO 코팅성을 관찰하기 위하여 사출 성형된 디스크 형태의 제품을 사용하였다. 알루미늄 판재는 두께 2 mm 것을 50 mm × 50 mm로 가공하여 사용했으며, 사출재인 ACD-7B와 ACD-12는  $\phi$ 50 mm × t10 mm인 것을 사용하였다.

본 연구에 사용된 장비는 국내 MST Technology사가 자체 개발한 n-PEC용 PEO 장치로서 작동 전압 ~600 V, 작동 전류 ~300 A의 장치로서 pulse를 조절할 수 있게 되어 있다. 전해조는 스테인레스 강을 전극판으로 사용하여 300 × 300 × 500 mm 크기로 제작하였으며, 전해질 용액의 농도 구배를 줄일 수 있도록 전해액 탱크 내부에 교반기를 장치하여 실험 중에 전해액이 충분히 교반될 수 있도록 하였다.

전해액은 0.8~1.0 wt%  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 과  $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 가 각각 0.5 wt% 포함된 수용액으로서 KOH를 pH

조절제로 사용하여 전체 농도는 2-3% 수준이었다. 사용한 전해액은 별도로 보관하여 추후 동일한 시험에 사용하였다.

X-선 회절분석은 X'pert PRO (PANalytical사, Netherlands)를 사용하였으며, 형광 X-선분석은 ZSX-100e (Rigaku사, Japan)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 A-1100, A-2024, A-5052 알루미늄 합금 표면 산화층의 X-선 회절 패턴이다. 이때, glancing technique을 이용하여 가급적 표면에 코팅된 산화 피막의 결정상을 조사하고자 하였으며 입사각은 3°로 하였다.

대부분의 문헌에서는 PEO에 의하여 생성된 알루미늄 합금의 산화층에 존재하는 결정상을  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina가 주된 상이며<sup>1-12)</sup>, 간혹 열역학적으로 안정한  $\alpha$ -alumina와 저온 영역에서만 안정한 metastable  $\gamma$ -alumina<sup>5,21)</sup>의 중간상이라고 할 수 있는  $\delta$ -alumina도 소량 존재한다<sup>4)</sup>고 알려져 있으며 역시 준안정상인  $\theta$ -alumina의 존재도 보고된 바 있다<sup>18)</sup>.

그런데, 본 연구에서는 거의 순수한 Al 성분을 갖는 A-1100은  $\alpha$ -alumina와  $\eta$ -alumina가 주된 상으로 존재하고 있고 Mg, Cu, Mn 등 약간의 첨가물을 포함하고 있는 A-2024, A-5052의 산화 피막의 결정상으로  $\eta$ -alumina가 주된 상이며, Al-Cr-O계의 복합 산화물인  $(\text{Al}_{0.948}\text{Cr}_{0.052})_2\text{O}_3$ 의 결정상도 존재함을 알 수 있었다. 이런 결과는 기존의 연구에서 Mg 성분이  $\alpha$ -alumina상의 생성을 갖고 온다는 결과<sup>1,7)</sup>와 유사한 것으로 보인다.  $\eta$ -alumina의 존재는 이미 지난 연구<sup>19,20)</sup>에서 알려진 바 있다. Cr 성분은 전해액에 첨가된 성분으로서 물유리  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 를 전해질로 사용하는 경우 Si 성분이 산화피막의 형성에 기여하는 것과 같이 산화피막에 포함된 것을 알 수 있다. 이는 기존에 보고된 PEO 산화피막의 결정상이 아니더라도 전해액의

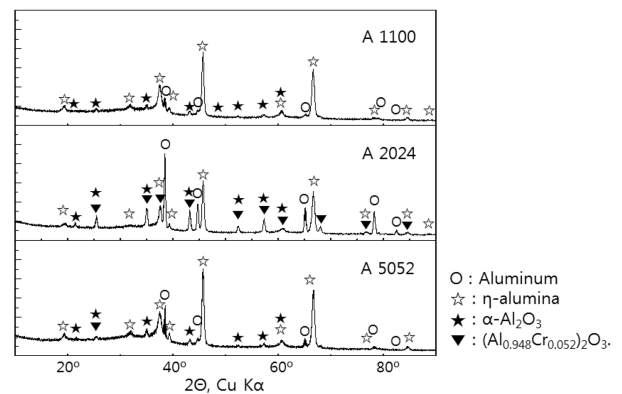


Fig. 1. XRD pattern of PEO-alumina in  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , (a) A-1100, (b) A-2024 and (c) A-5052. Note that O is Aluminum, ☆ is  $\eta$ -alumina, ★ is  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and ▼ is  $(\text{Al}_{0.948}\text{Cr}_{0.052})_2\text{O}_3$ .

조성에 따라서 다양한 결정상이 형성될 수 있음을 보여준다고 하겠다.

그리고 많은 학자들이 PEO 산화피막에서 비정질상을 발견한 바<sup>5,13,14,17,18</sup>) 가 있고, 몰유리 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>를 전해질로 사용한 앞선 연구<sup>19,20</sup>)에서 20가 20°~30° 부근에서 back ground가 diffuse하게 성장하는 부분이 있는 것으로 상당 부분의 비정질상이 존재하는 것으로 해석하였지만 인산염을 주로 사용하는 경우에는 이런 back ground의 들뜸 현상이 거의 나타나지 않아 비정질상의 발달이 그다지 많지 않음을 알 수 있다. 이는 유리질을 형성하기 쉬운 Si의 특징이라고 할 수 있다.

본 연구에서도 앞선 보고<sup>19,20</sup>)에서의 마찬가지로 검출된 η-alumina는 Al의 수산화물인 gelatinous boehmite(γ-Al(OH)<sub>3</sub>), bayerite (α-Al(OH)<sub>3</sub>)가 온도가 올라가면서 250°C 부근에서 η-alumina상으로 상전이하거나 비정질 상태의 Gibbsite(γ-Al(OH)<sub>3</sub>)와 Bayerite(α-Al(OH)<sub>3</sub>)가 dehydration되면서 250°C 부근에서 ρ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이한 다음 425°C 부근에서 η-alumina상으로 전이되어 형성되고, 800°C 부근에서 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 전이한 다음 1050°C 부근에서 안정한 α-alumina로 전이되는 것으로 알려져 있다.<sup>22</sup>) 또는 용융물의 급냉(rapid quenching)이나 기상증착(vapor deposition), 또는 비정질 알루미늄의 결정화에 의하여 생성될 수도 있다<sup>23,24</sup>)고 알려져 있다. 이런 준안정한 알루미늄은 주로 γ-alumina, δ-alumina 또는 θ-alumina가 생성되는 것으로 알려져 있고<sup>23</sup>), 이런 상들은 상온에서도 안정하다고 알려져 있다.

이런 사항을 종합하면 η-alumina상은 2,000°C~3,000°C의 이상의 온도를 갖는 PEO plasma<sup>1,25</sup>)에 의해 Al 합금이 용융되면서 전해액의 조성과 H<sub>2</sub>O에 반응하여 비정질상의 Al 수산화물을 표면에 형성하고, 형성된 수산화물이 피막의 표면에서 연속적으로 발생하는 고온의 plasma에 의하여 계속적으로 열처리되면서 η-alumina상으로 전이된다고 판단하는 것이 타당할 것으로 생각된다. 다만 이때 η-alumina상이 안정적으로 존재할 수 있는 온도 영역은 250°C에서 650°C까지이며, γ-alumina상이 안정적으로 존재할 수 있는 온도 영역은 400°C에서 800°C 사이로 알려져 있고<sup>22,23</sup>) 따라서 γ-alumina와 η-alumina상이 동시에 존재할 수 있는 온도 영역은 대략 450°C에서 650°C 사이로 알려져 있어 산화피막의 표면에서 발생하는 플라즈마의 열이 산화피막에 전해지는 정도에 따라서 산화피막의 결정상이 결정되는 것으로 보인다.

이런 낮은 공정온도는 물성이 좋다고 알려져 있는 α-alumina의 생성<sup>1,10,11</sup>)이 상대적으로 적은 이유가 되나, 본 연구에서 얻어진 산화피막의 표면이 기존 PEO의 표면 거칠기에 비하여 훨씬 좋은 표면을 갖고 있고, 기존 연구에서 일반적으로 알려져 있는 foam-like structure<sup>1,9,10</sup>)가 없는 치밀한 면으로 산화 피막 전체가 구성되어 있어 α-alumina의 생성이 적더라도 경도가 좋은 결과를 가져온

**Table 1.** Comparison of Atomic Composition between A-1100, A-2024, A-5052 Alloy and Plasma Electrolytic Oxidized Coating Layer, Measured by XRF (wt%)

	A-1100		A-2024		A-5052	
	Alloy	Coating	Alloy	Coating	Alloy	Coating
Al	< 99.0	72.2	Balance	78.1	Balance	77.0
Na		0.07		0.45		0.11
Mg		0.73	1.2-1.8	0.18	2.2-2.8	0.55
Si		0.33		0.78		0.78
Cu		12.4	3.8-4.9	2.25		3.47
P		2.99	0.3-0.9	3.72		3.63
Cr		9.24		12.5	0.15-0.35	12.8

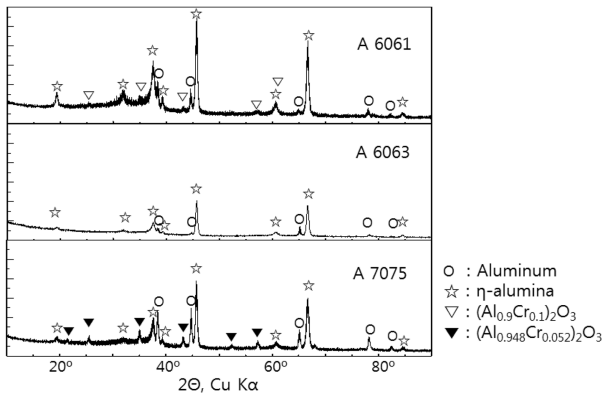
것으로 판단된다.

또한 기존의 문헌에서 보고되지 않은 Al-Cr-O계의 복합 산화물인 (Al<sub>0.948</sub>Cr<sub>0.052</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상이 생성된 것은 산화피막의 생성 속도를 높이기 위하여 전해액 내에 포함된 Cr 성분으로 인한 영향으로 판단되며, 이는 몰유리에 포함된 Si가 산화피막에 포함되는 현상과 동일한 현상으로 생각할 수 있다고 판단된다.

Table 1은 XRF로 관찰한 PEO 산화 피막의 화학성분 분석 결과이다. 이 결과로 보면 앞선 연구결과<sup>19,20</sup>)와는 달리 알루미늄 모재 성분에 포함된 양이온 금속 성분과 산화 피막성분은 서로 일치하지 않는 것을 알 수 있다. Cr의 경우 모재 성분에 포함되지 않은 것이지만 전해질의 Cr 성분이 산화 피막에 10% 이상의 많은 양이 존재하는 것을 알 수 있고, 이는 몰유리를 사용한 PEO 산화피막의 경우에 Si가 모재 성분에 존재하지 않았지만 산화피막에는 30% 이상 대량 존재하고 있음과 비교해 볼 때 불가능한 수치는 아닌 것으로 판단된다. 또한 전해액의 주성분 중의 하나인 P의 경우에 산화피막에 3% 내외로 존재하고 있음을 알 수 있었고 Cu의 경우에 상당량 산화피막에 존재하는 것을 알 수 있었다. 특히 A-2024의 경우에는 Cu가 합금 성분으로 3.8-4.9% 존재하지만 산화피막에는 이보다 적은 양만 검출된 반면 거의 순수한 알루미늄으로 구성된 A-1100의 경우에는 훨씬 많은 양인 12.4%가 존재하고 있는 것을 알 수 있다. Table 1에서 전체 양이온 금속 양의 합이 100%가 되지 않는 것은 미량 성분들이 존재하기 때문이다.

Fig 2는 A-6061과 6063 및 7075 산화 피막의 결정상을 분석한 결과이다. 이 결과에서도 앞서와 마찬가지로 준안정한 η-alumina상과 공존하고 있음을 알 수 있고, (Al<sub>0.948</sub>Cr<sub>0.052</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상과 (Al<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상도 관찰이 되었으며 back ground의 발달도 두드러지지 않아 비정질상이 소량 존재하는 것으로 파악할 수 있다.

앞서의 Fig. 1과 2에서 관찰된 결정구조의 종류에 관한 결과는 앞선 연구자들의 연구결과인 γ-alumina상과 δ-



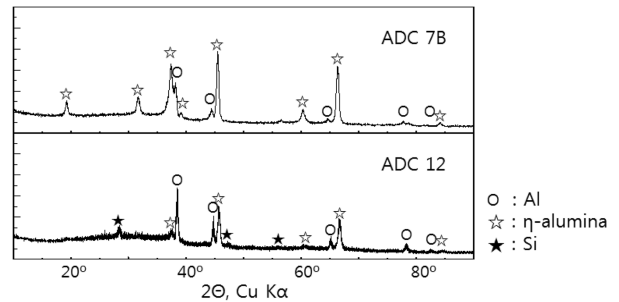
**Fig. 2.** XRD pattern of PEO-alumina coated Al alloy, (a) A-6061, (b) A-6063 and (c) A-7075. Note that ○ is Aluminum, ☆ is η-alumina, ★ is (Al<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ▼ is (Al<sub>0.948</sub>Cr<sub>0.052</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Table 2.** Comparison of Atomic Composition between Al Alloy, A-6061, A-6063, A-7075 and Plasma Electrolytic Oxidized Coating Layer, Measured by XRF (wt%)

	A-6061		A-6063		A-7075	
	Alloy	Coating	Alloy	Coating	Alloy	Coating
Al	Balance	76.1	Balance	67.9	Balance	76.8
Na		0.20		0.00		0.18
Mg	1.2-1.8	1.10	0.45-0.9	1.17	2.1-2.9	0.29
Si	0.4-0.8	0.48	0.2-0.6	0.22		0.61
Cu	0.15-0.4	2.80		5.51	1.2-2.0	2.91
Cr	0.04-0.35	13.7		9.33	0.18-0.35	13.4
P		3.74		2.97	5.1-6.1	3.63

alumina상이며 약간의 비정질상과 mullite로 대표되는 Al-Si-O계의 복합 산화물이라는 연구 결과들<sup>1-18)</sup>과는 다소 다른 경향을 갖는 것이지만, 적용한 실험 조건에 따라서 생성되는 PEO 표면 산화물 층이 대부분 동일한 결정구조 패턴을 갖는다는 점에서 PEO에 의하여 생성되는 표면 결정상의 종류가 알루미늄 합금 모재의 성분에 의하여 영향을 받기 보다는 전해질의 종류와 농도 및 장치의 공정 조건에 영향을 더 받는 것으로 판단된다.

Table 2는 A-6061, A-6063 및 A-7075 알루미늄 합금 모재의 성분과 PEO로 형성된 산화피막의 화학 조성을 나타낸 것이다. 앞서의 경우와 마찬가지로 전해질에 속해 있던 Cr 성분이 10% 내외로 산화 피막 성분으로 들어가는 것을 알 수 있다. 또한 Cu와 P 성분도 수 % 수준에서 산화피막 성분으로 포함되어 있음을 알 수 있다. 그런데 Cu 성분의 경우 모재에 Cu 성분이 포함되어 있는 경우에는 오히려 산화피막에 존재하는 양이 적고, 모재성분에 Cu가 포함되지 않은 경우가 산화피막에 더 많은 Cu 성분이 존재하고 있음을 알 수 있다.



**Fig. 3.** XRD pattern of PEO-alumina coated Al alloy, (a) ACD-7B, (b) ACD-12. Note that ○ is Aluminum, ☆ is η-alumina, and ★ is Si.

Fig. 3은 시축용 알루미늄 합금인 ACD-7B와 ACD-12의 산화 피막을 관찰한 결과이다. 두 종류의 알루미늄 합금계에서도 앞서의 연구 결과와 동일하게 η-alumina상이 주로 관찰되고 있으며 다른 결정상은 관찰되지 않았지만, 주물의 흐름성을 좋게 하기 위하여 첨가된 Si가 결정상으로 편석된 것으로 판단되는 Si의 회절 패턴이 관찰되었다.

이상의 XRD 결과를 종합하면 PEO에 의한 산화 피막에 생성되는 결정상은 앞선 8종의 성분이 각기 다른 알루미늄 합금의 산화 피막이 기존에 다른 연구자들에 의하여 활발히 보고되던 γ-alumina상이 아니라 η-alumina상이 거의 대부분의 시료에서 동일하게 관찰되고 있으며 역시 기존에 보고된 적이 없는 Al-Cr-O계의 복합 산화물 결정상도 앞선 여러 개의 시편에서 알루미늄 모재 성분에 관계없이 공통적으로 관찰되었다. PEO 과정에서 모재합금 조성에 의한 영향보다도 전해액의 종류가 산화피막의 조성 및 결정상을 좌우한다고 할 수 있겠다.

이런 현상은 PEO에서 발생하는 micro-arc의 열에 의해서 모재 및 전해액 성분의 용융과 기화가 일어나고, 곧 다시 표면에 비정질상으로 응고 및 고화되기 때문에 이후 계속되는 micro-arc 발생으로 인하여 고화된 비정질상이 순차적으로 결정질로 바뀌는 현상에서 비롯된 것으로 판단된다. 그래서 열처리 시간이 길면 고온 안정상인 α-alumina의 생성이 많아지고, 피막형성속도가 느린 인산염을 전해액으로 사용하는 경우에는 micro-arc의 열이 얇은 피막에 효과적으로 전달되기 때문이 아닌가 생각된다.

또 상대적으로 낮은 온도에서 생성되는 η-alumina는 PEO 처리시간이 타 연구에 비하여 짧기 때문에 비정질상의 PEO layer가 결정상으로의 전이가 원활하지 못한 것이 원인으로 생각된다.

Table 3은 ACD-7B와 ACD-12의 산화 피막의 화학 성분을 관찰한 것이다. 이 경우에도 전해질에 존재하는 많은 양의 Cr이 PEO 산화 피막으로 옮겨간 것을 알 수 있다. 앞서 XRD 결과에서 Si peak가 검출된 ACD-12의 경우에 Si 성분의 함유량이 Al 모재 성분량과 비슷한 수준

**Table 3.** Comparison of Atomic Composition between ACD-7B and ACD-12 and Plasma Electrolytic Oxidized Coating Layer, Measured by XRF (%)

	ACD-7B		ACD-12	
	Alloy	Coating	Alloy	Coating I
Al	Balance	76.8	Balance	64.8
Na		0.177		0.00
Mg		0.287		0.46
Si	4.5-6.0	0.61	9.6-12.0	8.32
Cu		2.91	1.5-3.5	5.56
Cr		13.4		11.3
P		3.63		4.00

에서 관찰된 것을 알 수 있었다. 그리고 pH 조절제 등으로 전해액에 첨가한 K 성분은 전체 산화피막에서 0.4% 내외 수준으로 검출되었다.

#### 4. 결 론

Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계 전해질을 주로 하여 Cu 및 Cr 등을 포함하는 금속염과 pH 조절제로 KOH를 첨가한 전해액을 사용하여 A-1100, A-2024, A-5052, A-6061, A-6063, A-7075, ACD-7B 및 ACD-12 알루미늄 합금에 대하여 플라즈마 전해 산화 코팅(plasma electrolytic oxidation coating)을 하여 산화 피막을 형성시킨 다음 산화피막을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 8종의 알루미늄 합금들은 조성에 크게 상관없이 η-alumina상이 동일하게 관찰되었다.
2. 역시 기존에 보고된 적이 없는 Al-Cr-O계의 복합 산화물인 (Al<sub>0.948</sub>Cr<sub>0.052</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상과 (Al<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정상도 알루미늄 모재 성분에 관계없이 공통적으로 관찰되는 경향을 나타내었다.
3. 알루미늄 합금 모재의 화학 성분보다는 전해질의 종류와 PEO 장치의 전기적 변수가 PEO 산화 피막의 결정상에 더 많은 영향을 준다

#### Acknowledgment

본 연구는 인천대학교 2011년도 자체연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S.J. Dowey, "Plasma Electrolysis for Surface Engineering," *Surf. Coat. Technol.*, **122** 73-93 (1999).
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 Aluminium Alloys," *Surf. Coat. Technol.*, **116-119** 1055-60 (1999).
3. X. Nie, E.I. Meltis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, and A. Matthews, "Abrasive Waer/corrosion Properties and TEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Fabricated using Plasma Electrolysis," *Surf. Coat. Technol.*, **149** 245-51 (2002).
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** 150-57 (2005).
5. H. Kalkanci and S.C. Kurnaz, "The Effect of Process Parameters on Mullite-based Plasma Electrolytic Oxide Coatings," *Surf. Coat. Technol.*, **203** 15-22 (2008).
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** 398-401 (2009).
7. Y.-J. Oh, J.-I. Mun, and J.-H. Kim, "Effect of Alloying Elements on Microstructure and Protective Proties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Formed on Aluminum Alloy Substrates by Plasma Electrolysis," *Surf. Coat. Technol.*, **204** 141-48 (2009).
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** 2947-52 (2006).
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** 2615-19 (2001).
10. J. Tian, Z. Luo, S. Qi, and X. Sun, "Structure and Antiwear Behavior of Micro-arc Oxidized Coatings on Alluminum Alloy," *Surf. Coat. Technol.*, **154** 1-7 (2002).
11. E. Arslan, Y. Totik, E.E. Demirci, Y. Vangolu, A. Alsaran, and I. Efeoglu, "High Temperature wear Behavior of Aluminum Oxide Layers by AC Micro Arc Oxidation," *Surf. Coat. Technol.*, **204** 829-33 (2009).
12. G. Sundararajan and L. Rama Krishna, "Mechanisms Underlying the Formation of Thick Alumina Coatings Through the MAO Coating Technology," *Surf. Coat. Technol.*, **167** 269-77 (2003).
13. J.A. Curran and T.W. Clyne, "The Thermal Conductivity of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aluminum and Magnesium," *Surf. Coat. Technol.*, **197** 177-83 (2005).
14. J.A. Curran and T.W. Clyne, "Thermo-physical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aluminum," *Surf. Coat. Technol.*, **199** 168-76 (2005).
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," *Chin. J. Aeronautics*, **22** 564-68 (2009).
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 Oxi-

- ation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19** 866-70 (2009).
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** 8683-87 (2007).
  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** 158-62 (2007).
  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** [4] 256-61 (2010).
  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** [4] 283-89 (2010).
  21. R.J. Damani and P. Makroczy, "Heat Treatment Induced Phase and Microstructural Development in Bulk Plasma Sprayed Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 867-88 (2000).
  22. I. Levin and D.G. Brandon, "Metastable Alumina Polymorph : Crystal Structures and Transition Sequences," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 1995-2012 (1998).
  23. I. Levin, L.A. Bendersky, D.G. Brandon, and M. Rhle, "Cubic to Monoclinic Phase Transformations in Alumina," *Acta. Mater.*, **45** [9] 3659-69 (1997).
  24. C. Ruberto, "Metastable Alumina from Theory: Bulk, Surface, and Growth of  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," Thesis of Ph. D., Gteborg Univ., Sweden, 2001.
  25. H.M. Nykyforchyn, M.D. Klapkiv, and V.M. Posuvailo, "Properties of Synthesised Oxide-ceramic Coatings in Electrolyte Plasma on Aluminum Alloys," *Surf. Coat. Technol.*, **100-101** 219-221 (1998).