

# Effect of Al Alloy Composition on Physical and Crystallographical Properties of Plasma Electrolytic Oxidized Coatings

## II. Crystallographic Analysis of PEO Layer

Bae-Yeon Kim<sup>†</sup>, Deuk Yong Lee\*, Min Chul Shin\*\*, Hyun-Gyoo Shin\*\*, Byeong-Kon Kim\*\*,  
Sung Youp Kim\*\*\*, and Kwang Youp Kim\*\*\*

Department of Materials Science and 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 19, 2010; Revised May 24, 2010; Accepted May 25, 2010)

## 플라즈마 전해 산화 코팅에 있어서 알루미늄 합금 모재 성분의 물리적, 결정학적 영향

### II. PEO 층의 결정상 분석

김배연<sup>†</sup> · 이득용\* · 신민철\*\* · 신현규\*\* · 김병곤\*\* · 김성엽\*\*\* · 김광엽\*\*\*

인천대학교 신소재공학과

\*대림대학교 재료정보학과

\*\*한국산업기술시험원 재료평가센터

\*\*\*MST Technology

(2010년 4월 19일 접수 ; 2010년 5월 24일 수정 ; 2010년 5월 25일 승인)

#### ABSTRACT

Physical properties of Plasma electrolytic oxidized 8 different kinds of Al alloys, A-1100, A-2024, A-5052, A-6061, A-6063, A-7075, ACD-7B and ACD-12 were investigated. The electrolyte for PEO was  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and NaOH and some alkali earthen metal salts system solution.  $\eta$ -alumina, as well as  $\gamma$ -alumina, was main crystal phase, which were ever reported. Also,  $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$  was found only in this research. So we can conclude that the process conditions of PEO apparatus and composition and concentration of its electrolyte affects crystal structure and physical properties of PEO layers much more than the compositions of Al alloy.

**Key words :** PEO, Coating, Crystal structure, Physical properties

### 1. 서 론

플라즈마 전해 산화(이하 PEO, plasma electrolytic oxidation) 코팅 처리를 하는 경우에 인가 전압의 크기, 전류량에 따른 변화, pulse 폭, bipolar 전압의 유무와 상대적 크기, duration time 등 전기적 부분에서의 공정 변수도 대단히 많다. 특히 이런 전기적 변수는 전체 시스템의 저항 값에 변화를 줄 수 있는 전해질의 농도와 전해질 용액의 조성 성분과도 결합되어 형성되는 산화피막에 다양한 영향을 준다.

PEO에 의한 산화 피막의 분석은 PEO 처리 공정이 금속 분야에서 주로 연구되어 표면 생성물이 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 mullite( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )<sup>15-17)</sup>로 대표되는 Al-Si-O계의 복합상이 존재한다고 알려져 있지만 이런 결정상의 존재에 대하여서는 PEO 공정 상의 변수가 워낙 다양하게 얽혀 있어 이와 관련된 깊이 있는 연구는 찾아보기 어렵다.

PEO 산화 피막의 결정상은 산화피막의 경도, 내마모성에 있어서 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 하지만, 어떤 조건에서 어떠한 결정이 생성되는지에 대한 연구는 주로 단편적인 부분에 국한되어 있고 종합적이고 체계적인 연구는 드물다. 고온에서 안정한 상인  $\alpha$ -alumina

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

E-mail : bykim@incheon.ac.kr

Tel : +82-32-835-8273 Fax : +82-32-763-4876

가 PEO 산화 피막에서 많이 생성될수록 PEO 산화 피막의 경도나 내마모성이 증가한다<sup>1,9-11</sup>)고 알려져 있고, 이는  $\alpha$ -alumina가 다른 alumina 동질이상(polymorphism)에 비하여 월등히 물성이 뛰어나기 때문에 당연한 것으로 받아들여지고 있다.

A.L. Yerokhin 등<sup>1)</sup>은 알루미늄 모재에 Cu 성분이 존재하는 경우  $\alpha$ -alumina 상이 최대 60%까지 생성한다고 보고하였으며, 시편에 가해지는 current density가 증가할수록 역시  $\alpha$ -alumina 상이 증가한다고 보고하였다. 반면 알루미늄 모재에 Mg 성분이 존재하는 경우에는  $\gamma$ -alumina 상의 생성이 촉진된다고 보고하였다. 이런  $\gamma$ -alumina 상을 포함하는 metastable한 alumina polymorphous들은 물성이 취약하여 막의 특성에 좋지 않은 영향을 미치게 된다.

또, PEO에 인가되는 전기의 주파수가 증가하면  $\alpha$ -alumina 상이 증가한다는 보고<sup>4)</sup>도 있으며, PEO 산화 피막의 두께가 증가할수록  $\alpha$ -alumina 상의 비율이 증가한다는 보고<sup>6)</sup>도 있고, 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 다른 전해질을 사용하고 있고, 같은 전해질을 사용한다고 하더라도 전해질의 종류에 따라 농도 차가 있고, 더군다나 PEO 장치에서 발생시키는 전압, 전류 및 pulse 등의 전기적 조건 등도 전부 상이하어 상대적인 비교를 하기에는 다소 무리가 있다.

본 연구에서는 앞선 연구 결과를 토대로 시판 알루미늄 합금 8종을 PEO 처리하여 생성된 산화 표면의 결정상과 화학 조성을 분석하여 모재 금속의 합금 성분이 표면 코팅 층의 물리적 성질과 결정학적인 측면에서 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. CD-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 2mm것을 50 mm×50 mm로 가공하여 사용했으며, 사출재인 ACD 7B와 ACD12는  $\phi$ 50 mm×t10 mm인 것을 사용하였다.

본 연구에 사용된 장치는 국내 MST Technology사가 자체 개발한 n-PEC용 PEO 장치로서 작동 전압 ~600 V, 작

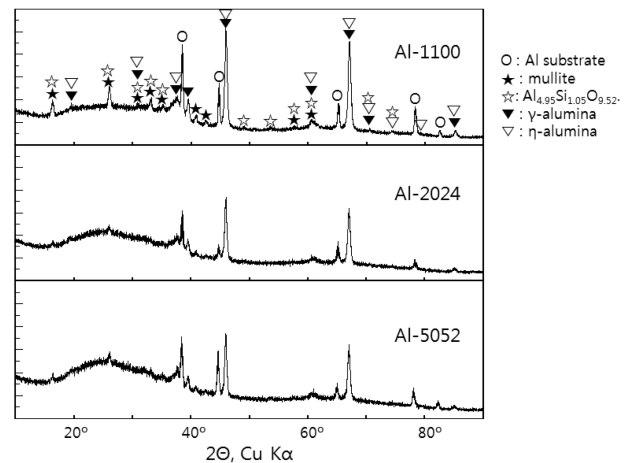


Fig. 1. XRD pattern of PEO-alumina coated Al alloy, (a) A 1100, (b) A 2024, (c) A 5052, Note that O is Aluminum, ▼ is  $\gamma$ -alumina, ▽ is  $\eta$ -alumina, ★ is mullite( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) and ☆ is  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ .

동 전류 ~300 A의 장치로서 pulse를 조절할 수 있게 되어 있다. 전해조는 스테인레스 강을 전극판으로 사용하여  $300 \times 300 \times 500$  mm 크기로 제작하였으며, 전해질 용액의 농도 구배를 없앨 수 있도록 전해액 탱크 내부에 교반기를 장치하여 실험 중에 전해액이 충분히 교반될 수 있도록 하였다.

본 실험에 사용한 전해액은  $Na_2SiO_3$ 계의 물유리를 주로 하여 알칼리 토류 금속을 포함하는 금속염과 pH 조절제로 NaOH를 첨가한 것으로 전체 농도는 2~3% 수준이었다. 사용한 전해액은 별도로 보관하여 추후 동일한 실험에 사용하였다. 다만, 전해질의 농도는 PEO 반응이 진행됨에 따라 전해액의 농도가 변화하기 때문에, 각 실험에 따라서 전해질을 첨가하거나 2차 증류수를 추가하여 초기 투입된 전해질의 농도와 유사하게 농도를 조절하여 사용하였다. 보다 자세한 실험방법은 본 논문의 1편<sup>23)</sup>에 나와 있다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 A 1100, A 2024, A5052 알루미늄 합금의 분말 X-선 회절 패턴이다. 이때, glancing technique을 이용하여 가급적 표면에 코팅된 산화 피막의 결정상을 조사하고자 하였다.

대부분의 문헌에서는 PEO에 의하여 생성된 알루미늄 합금의 산화층에 존재하는 결정상을  $\alpha$ -alumina와  $\gamma$ -alumina가 주된 상이며,<sup>1-12)</sup> 유리상의 존재도 많은 경우에 보고<sup>5,13,14)</sup>되고 있다. 뿐만 아니라 mullite( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )<sup>15-17)</sup>로 대표되는 Al-Si-O계의 복합상이 존재한다고 알려져 있거나<sup>1-3,15-17)</sup> 간혹 열역학적으로 안정한  $\alpha$ -alumina와 저온 영역에서는 안

정한 metastable  $\gamma$ -alumina<sup>5,19)</sup>의 중간상이라고 할 수 있는  $\delta$ -alumina도 소량 존재한다<sup>4)</sup>고 알려져 있으며 역시 metastable phase인  $\theta$ -alumina의 존재도 보고된 바 있다.<sup>18)</sup>

그런데, 본 연구에서는 거의 순수한 Al 성분을 갖는 A 1100과 Mg, Cu, Mn 등 약간의 첨가물을 포함하고 있는 A 2024, A 5052의 산화 피막의 결정상으로  $\gamma$ -alumina가 주된 상으로 존재하고 있지만, Al-Si-O계의 복합 산화물인  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ 의 결정상도 존재함을 알 수 있었다. 이 산화물은 기존의 mullite와 비슷한 peak pattern을 보이고 있지만,  $16.4^\circ$  부근의 (110) plane의 intensity가  $26^\circ$  부근의 (210) plane의 반사 강도와 비교하거나 기타 다른 면의 반사 강도를 보았을 때  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ 의 결정상이라고 판단된다. 이는 기존에 보고된 mullite<sup>15-17)</sup>와  $Al_6Si_2O_{13}$ <sup>2)</sup>와 같은 복합 산화물의 일종이며,  $1,200^\circ\text{C}$  이상에서 이상적으로 형성되는 orthorhombic mullite가 아니라 비정질상에 서부터  $1,000^\circ\text{C}$  부근에서 직접 형성되는 pseudo-tetragonal mullite 또는 primary mullite이다.<sup>20)</sup> 이 물질은 유리상에서  $1,000^\circ\text{C}$  부근으로 가열되면 나타나는 상으로 보고하고 있다. 이는 PEO에 의하여 발생된 plasma의 온도로 인하여 금속 표면이 용융되고, 주변의 전해액(물)에 의하여 급속히 냉각되면서 유리상이 형성되고, 이후 표면에서 계속해서 발생하는 플라즈마의 온도에 의하여 결정질로 변화되는 것으로 보여진다.

이는 기존에 보고된 물질이 아니더라도 실험 조건에 따라서 다양한 결정상이 형성될 수 있음을 보여준다. 이러한 것은 PEO 산화피막의 결정상은 합금 모재의 성분보다는 PEO 조건 및 전해액의 구성성분에 따라서 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 이 복합 산화물의 조성 중에서 Si는 알루미늄 모재 성분에는 없던 것으로 전해질 용액의  $Na_2SiO_3$  성분이 산화 피막의 성분으로 포함되어 들어간 것이다. 본 그림에서는 mullite의 패턴을 참고하기 위하여 동시에 나타내었다.

그리고 많은 학자들이 PEO 산화피막에서 비정질상을 발견한 바<sup>5,13,14,17,18)</sup>와 같이 본 연구의 XRD 패턴에서 20가  $20^\circ\sim 30^\circ$  부근에서 back ground가 diffuse하게 성장하는 부분이 있는 것으로 보아 상당 부분의 비정질상이 존재하는 것을 알 수 있다.

그리고 본 연구에서 합성된 PEO 코팅층에서는 아직까지 보고된 바가 없는  $\eta$ -alumina가 검출되었다.  $\eta$ -alumina는 Al의 수산화물인 gelatinous Boehmite( $\gamma$ - $Al(OH)_3$ )나 Bayerite( $\alpha$ - $Al(OH)_3$ )가  $250^\circ\text{C}$  부근에서  $\eta$ -alumina상으로 상전이하거나 Gibbsite( $\gamma$ - $Al(OH)_3$ )와 Bayerite( $\alpha$ - $Al(OH)_3$ )가 빠르게 탈수 반응(dehydration)을 하면서  $\rho$ - $Al_2O_3$ 상으로  $250^\circ\text{C}$  부근에서 전이한 다음  $425^\circ\text{C}$  부근에서  $\eta$ -alumina상으로 전이되면서 형성되는 것으로 알려져 있고, 이렇게 형성된  $\eta$ -alumina상은  $800^\circ\text{C}$  부근에서  $\theta$ - $Al_2O_3$ 상으로 전이한 다음  $1050^\circ\text{C}$  부근에서 안정한  $\alpha$ -alumina로 전이되

는 것으로 알려져 있다.<sup>21)</sup> 또는 용융물의 급냉(rapid quenching)이나 기상증착(vapor deposition), 또는 비정질 알루미늄의 결정화에 의하여 생성될 수도 있다<sup>22)</sup>고 알려져 있다.

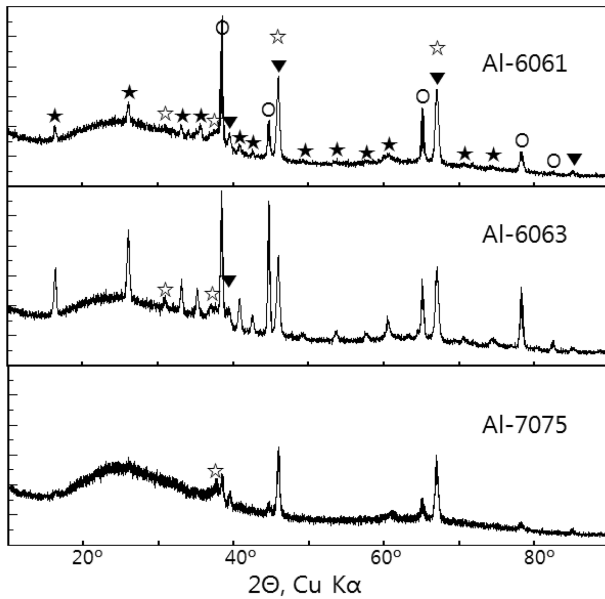
본 연구에서  $\gamma$ -alumina와  $\eta$ -alumina는  $67^\circ$  부근의 (440) plane의 intensity를 100으로 하였을 때  $20^\circ$  부근의 (111) plane의 intensity가 작아서 40% 정도의  $I/I_{100}$  intensity를 갖는  $\gamma$ -alumina라기 보다는 9.6% 내외의  $\eta$ -alumina라고 보는 것이 타당한 것으로 생각된다. 물론, 소량의  $\gamma$ -alumina도 동시에 존재하는 것으로 판단된다.

그런데 이런 불안정한 알루미늄은 주로  $\gamma$ -alumina,  $\delta$ -alumina 또는  $\theta$ -alumina가 생성되는 것으로 알려져 있고,<sup>22)</sup> 이런 상들은 상온에서도 안정하다고 알려져 있다. 이런 불안정한 알루미늄들은 완전히 탈수된 상태인지는 정확히 알려져 있지 않고, 대부분 약간의 비정질 상을 포함하고 있다고 알려져 있어 간혹 이들을 부분하소(partially-calcined) 또는 부분탈수(partially dehydrated) alumina라고도 부른다.

이런 사항을 종합하면 본 연구에서의  $\eta$ -alumina상이 출현한 것은 PEO 반응 도중에 전해액의  $H_2O$ 와 plasma에 의해 용융된 Al 합금이 반응하여 일시적으로 Al 수산화물이 생성되고, 생성된 수산화물이  $2,000^\circ\text{C}\sim 3,000^\circ\text{C}$ 에 이르는 plasma<sup>1)</sup>에 의하여 부분적으로 열처리되어  $\eta$ -alumina상으로 전이되었다고 판단하는 것이 타당한 것으로 생각된다.

$\eta$ -alumina상이 안정적으로 존재할 수 있는 온도 영역은  $250^\circ\text{C}$ 에서  $650^\circ\text{C}$ 까지이며,  $\gamma$ -alumina상이 안정적으로 존재할 수 있는 온도 영역은  $400^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$ 사이로 알려져 있으며<sup>21,22)</sup> 따라서  $\gamma$ -alumina와  $\eta$ -alumina상이 동시에 존재할 수 있는 온도 영역은 대략  $450^\circ\text{C}$ 에서  $650^\circ\text{C}$ 사이로 알려져 있다. 이는  $800^\circ\text{C}$  이상에 생성되는  $\delta$ -alumina 또는  $\theta$ -alumina나  $450^\circ\text{C}$   $\gamma$ -alumina, 혹은  $1,050^\circ\text{C}$  이상에서 생성되는  $\alpha$ -alumina를 관찰한 다른 연구자들의 실험 조건보다 본 실험에서의 조건이 더 낮은 온도에서 진행된 것을 의미한다고 하겠다. 이것은 전체 system의 냉각 효율에 관한 것이라기보다는 전해액에 사용된 전해질의 종류 및 농도가 다르고, 인가된 전압과 전류의 양이 다른 실험 조건에 비하여 상대적으로 적어서 산화피막의 표면에서 발생한 plasma의 양이 적어지고 이에 따라 산화피막에 적은 양의 열이 전달되었기 때문으로 판단된다.

이런 낮은 공정온도는  $\alpha$ -alumina의 생성량이 거의 없게 하는 이유가 되며,  $\alpha$ -alumina의 양이 많아지면 표면 경도와 기타 물성이 증가하는 기존의 보고들<sup>1,10,11)</sup>로부터 경도와 내마모저항이 떨어지는 결과를 가져올 것이 쉽게 예측된다. 하지만, 반대로 앞선 발표<sup>23)</sup> Table 2에서 보았듯이 기존의 PEO 공정이 갖는 표면거칠기에 비하여 월등히 좋은 표면을 보이고 있음을 알 수 있고, 기존의 연구에서 일



**Fig. 2.** XRD pattern of PEO-alumina coated Al alloy, (a) A 6061, (b) A 6063, (c) A 7075. Note that O is Aluminum, ▼ is  $\gamma$ -alumina, ☆ is  $\eta$ -alumina, and ★ is  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ .

반적으로 알려져 있는 PEO로 형성된 산화피막의 바깥 부분의 기공이 많은 층으로 이루어져 있다고 보고<sup>1,9,10)</sup>되고 있는데 반하여 본 연구에서의 결과는 역시 앞선 연구<sup>23)</sup>의 Figs. 1과 2에서 보듯이 표면의 foam-like structure가 없는 dense한 면으로 산화 피막 전체가 구성되게 하는 결과를 가져온 것으로 판단된다.

또한 기존의 문헌에서 보고되지 않은  $\eta$ -alumina상이나 Al-Si-O계의 복합 산화물인  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ 의 결정상이 생성된 것도 PEO의 복잡한 공정 변수들을 감안하면 당연한 것으로 생각되며, PEO의 전압, 전류, pulse 등의 전기적 조건과 전해질의 종류, 농도 등의 변수를 감안하면 앞으로도 보고되지 않은 산화물들이 산화피막에 생성될 수 있을 것으로 판단된다.

산화 피막의 결정상의 종류는 산화피막의 마찰(tribology)이나 표면 경도에 미치는 영향이 크다. 특히 준안정한  $\gamma$ -alumina층은 기공을 많이 포함하고 있으며, 보다 치밀하고 안정된 결정구조를 갖는  $\alpha$ -alumina는 코팅층의 표면보다는 모재합금과 가까운 계면 쪽 내부에 주로 형성된다고 보고<sup>7,9,10)</sup>하고 있으며,  $\alpha$ -alumina가 많아질수록 경도가 올라가고 내마모성 등이 좋아진다고 보고되고 있다.<sup>7,9-11)</sup> 따라서 이런 새로운 산화물의 생성은 공정 변수가 많은 PEO에서 적절한 공정 제어를 통하여 산화피막의 물성 제어가 가능하게 할 수 있는 가능성을 제시해 주는 것이라고 할 수 있다.

다음의 Table 1은 XRF로 관찰한 PEO 산화 피막의 화학성분 분석 결과이다. 이 결과로 보면 알루미늄 모재 성

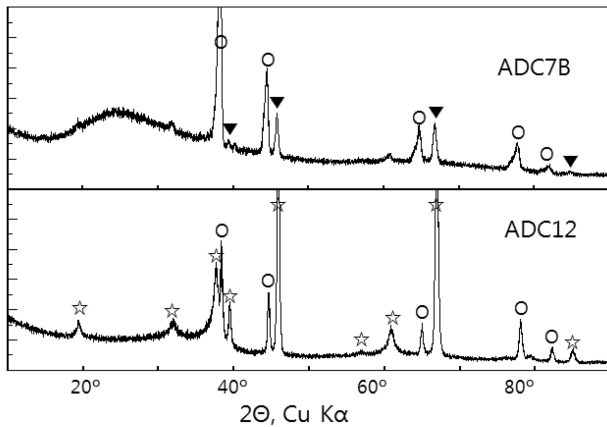
**Table 1.** Comparison of Atomic Composition Between Al1100, 2024, 5052 Alloy and Plasma Electrolytic Oxidized Coating Layer, Measured by XRF. (%)

	A-1100		A-2024		A-5052	
	Alloy	Coating	Alloy	Coating	Alloy	Coating
Al	<99.0	66.7	Balance	57.4	Balance	59.0
Na		1.31		1.25		1.38
Mg			1.2-1.8	1.02	2.2-2.8	1.12
Si		30.1		28.1		35.8
Cu			3.8-4.9	10.3		
Mn			0.3-0.9	1.10		
Cr					0.15-0.35	0.60

분에 포함된 양이온 금속 성분이 산화 피막에 그대로 존재하고 있는 것을 알 수 있다. Na의 경우 모재 성분에 포함되지 않은 것이지만 전해질의 성분이 산화 피막에 존재하는 것을 알 수 있고, 특히 Si는 모재 성분에 존재하지 않았지만 산화피막에는 상당량 존재하고 있음을 알 수 있다. PEO 공정에서 일반적으로 합금의 성분이 산화피막에 존재하지만, 전해질로 공급된 원소가 전해액에서 산화 피막의 성분으로 상당량 이동하여 존재하는 것을 알 수 있다.

여기에 덧붙여서 Al의 함량은 알루미늄 모재에서 존재하던 양에 비하여 상대적으로 줄어든 것을 알 수 있다. 이는 micro-arc에 의하여 용융된 Al이 물과 반응하여 일부가 용해되고, 용해된  $Al^{3+}$ 의 용해도가 높지 못하기 때문에 수산화 알루미늄 침전물을 형성하면서 일부가 수용액 상으로 용해되어져 나갔기 때문에 생기는 현상으로 파악된다. 실제로 PEO 반응이 계속될수록 전해액이 하얗게 불투명해지는 것을 관찰할 수 있었다. Al 이외의 양이온 금속 성분들은 대부분 합금 모재의 성분비 또는 그 이상으로 존재하는 것에 비하여 알루미늄의 함량만 유독 낮은 것으로 보이는 것은 micro-arc의 발생으로 모재 합금이 용융된 다음 바로 급냉 되면서 비정질상이 형성되고 이후 plasma 열로 인한 상전이를 겪는 과정에서 용해되어 나간 것으로 파악할 수 있다. 이 과정에서 용해도가 높은 전해질의  $Na^+$  성분이 용해도가 낮은  $Si^{4+}$  성분보다 산화피막에 더 많이 존재하는 것은 쉽게 추정이 가능하나,  $Al^{3+}$ 의 용해도보다 높은  $Mg^{2+}$ 가 모재 합금에서 더 높은 것은 Mg 역시 전해질로서 전해액에 소량 공급된 결과이다. Table 1에서 전체 양이온 금속 양의 합이 100%가 되지 않는 것은 미량 성분들이 존재 때문이다.

Fig. 2는 A 6061과 6063 및 7075 산화 피막의 결정상을 분석한 결과이다. 이 결과에서도 앞서와 마찬가지로 준안정한  $\gamma$ -alumina상과  $\eta$ -alumina상이 공존하고 있음을 알 수 있고, Al-Si-O계의 복합 산화물인  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ 의



**Fig. 3.** XRD pattern of PEO-alumina coated Al alloy, (a) ACD 7B, (b) ACD 12. Note that O is Aluminum, ▼ is  $\gamma$ -alumina, and ☆ is  $\eta$ -alumina.

결정상도 존재함을 알 수 있다. 뿐만 아니라 back ground가 발달되고 있음을 볼 수 있어 역시 비정질상이 존재하는 것도 알 수 있다. 특히 비정질상은 앞선 Fig. 3과 비슷하게 전체 결정성이 좋은 경우보다 전체 결정상의 반사패턴의 강도가 감소하는 경우에 더 발달하고 있음을 알 수 있다. 즉, 산화피막의 전체 결정상의 양과 비정질상의 양은 서로 반비례관계가 어느 정도 성립함을 알 수 있다.

앞서의 Figs. 1과 2에서 관찰된 결정구조의 종류에 관한 결과는 PEO에 의한 산화피막으로 생성되는 결정상이 주로 여러 앞선 연구자들의 연구결과는  $\gamma$ -alumina상과  $\delta$ -alumina상이며 약간의 비정질상과 mullite로 대표되는 Al-Si-O계의 복합 산화물이라는 연구 결과들<sup>1-18)</sup>과는 다소 다른 경향을 갖는 것이다. 그렇지만, 본 연구에서 적용한 실험 조건에 따라서 생성되는 PEO 표면 산화물 층이 대부분 동일한 결정구조를 갖는다는 점은 PEO에 의하여 생성되는 표면 결정상의 종류가 알루미늄 합금 모재의 성분에 의하여 영향을 받기 보다는 전해질의 종류와 농도 및 전압, 전류 및 pulse의 형태 등의 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 Si 성분이 30% 이상 산화 피막의 성분으로 들어가는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 용해도가 상대적으로 높은 Na는 적은 양만이 존재하거나 A-7075의 경우에는 존재하지 않음을 알 수 있다. A-7075는 Zn의 함량이 상대적으로 높으며, Cu 또한 다소 높은 경향을 나타내고 있다. A.L. Yerokhin 등<sup>1)</sup>은 알루미늄 모재 합금의 Cu 함량이 높으면 산화 피막에서  $\alpha$ -alumina의 성분 분율이 증가한다고 보고하였지만, 본 연구에서는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이  $\alpha$ -alumina의 성분이 관찰되지 않았다. 오히려 A-7075

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

	A-6061		A-6063		A-7075	
	Alloy	Coating	Alloy	Coating	Alloy	Coating
Al	Balance	59.8	Balance	57.8	Balance	54.3
Na		1.17		1.27		
Mg	1.2-1.8	0.68	0.45-0.9	0.31	2.1-2.9	1.55
Si	0.4-0.8	35.6	0.2-0.6	38.0		30.1
Cu	0.15-0.4	0.88			1.2-2.0	3.36
Cr	0.04-0.35	0.31			0.18-0.35	0.35
Zn					5.1-6.1	9.67

의 산화 피막에서 비정질상의 양이 많음을 알 수 있다. 이러한 것은 Si, Al, Zn, Cu, Mg 및 Cr 등 다양한 양이온 원소들이 함께 존재하면서 용융된 합금 모재 성분이 급냉 시에 복잡한 조성으로 인하여 결정화 되지 못하고 유리화가 진행되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 사출용 알루미늄 합금인 ACD7B와 ACD12의 산화 피막을 관찰한 결과이다. 두 종류의 알루미늄 합금 계에서도 앞서의 연구 결과와 동일하게  $\gamma$ -alumina상과  $\eta$ -alumina상이 주로 관찰되고 있으며 역시 비정질상도 일정 부분 존재함을 알 수 있다. 그러나 A-1100, A-2024 및 A-5052에서 관찰되던 Al-Si-O계의 복합 산화물인  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ 의 결정상은 더 이상 관찰되지 않았다.

이상의 XRD 결과를 종합하면 PEO에 의한 산화 피막에 생성되는 결정상은 합금 조성에 의한 영향도 받지만 대부분 공정상의 변수에 의하여 좌우된다고 할 수 있겠다. 왜냐하면 앞선 8종의 성분이 각기 다른 알루미늄 합금의 산화 피막이 기존에 다른 연구자들에 의하여 활발히 보고되던  $\gamma$ -alumina상이나  $\alpha$ -알루미나 상이 아니라 본 연구에서만 관찰되는  $\eta$ -alumina상이 거의 대부분의 시료에서 동일하게 관찰되고 있으며 역시 기존에 보고된 적이 없는 Al-Si-O계의 복합 산화물인  $Al_{4.95}Si_{1.05}O_{9.52}$ 의 결정상도 앞선 여러 개의 시편에서 알루미늄 모재 성분에 관계없이 공통적으로 관찰되었다.

알루미늄 합금 모재의 화학 성분도 물론 PEO 산화 피막의 결정상에 일정 부분 영향을 미치지만 그것보다는 PEO 장치의 전기적 변수, 전해질의 종류 및 농도 변화 등의 변수에 더 많은 영향을 받는다고 할 수 있겠다.

Table 3은 ACD 7B와 ACD 12의 산화 피막의 화학 성분을 관찰한 것이다. 이 경우에도 전해질에 존재하는 Si가 많은 양이 PEO 산화 피막으로 옮겨간 것을 알 수 있다. ACD 12의 경우에는 화학분석 결과가 2개 있는데, 이것은 ACD 12의 경우에 사출 후 표면에 Si 성분을 주로 하는 편석이 생성된 것을 관찰할 수 있고, 편석이 일어난

**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	Coating II
Al	Balance	50.3	Balance	84.8	44.4
Na		1.64		1.0	1.27
Si	4.5-6.0	39.5	9.6-12.0	10.2	45.2
Cu			1.5-3.5	0.04	3.42

부분과 그렇지 않은 부분을 각각 XRF로 관찰한 결과를 나타내었다. 두 부분에서 동일하게 Si가 검출되지만, 편석이 일어난 부분(coating II)에서의 Si content가 월등히 높음을 알 수 있고, 그렇지 않은 부분(coating I)은 Si의 농도가 오히려 다른 부분에 비하여 낮은 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 계 전해질을 주로 하여 NaOH 및 알칼리 토류 금속염을 소량함유하는 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 상관없이 PEO 산화 피막의 결정상이  $\gamma$ -alumina상과 본 연구에서만 관찰되는  $\eta$ -alumina상이 동일하게 관찰되었다.

2. 역시 기존에 보고된 적이 없는 Al-Si-O계의 복합 산화물인  $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$ 의 결정상도 여러 시편에서 알루미늄 모재 성분에 관계없이 공통적으로 관찰되었다.

3. 알루미늄 합금 모재의 화학 성분보다는 PEO 장치의 전기적 변수, 전해질의 종류 및 농도 변화 등의 변수가 PEO 산화 피막에 더 많은 영향을 준다

#### Acknowledgment

본 연구는 2009년도 인천대학교 자체연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S.J. Dowey, "Plasma Electrolysis for Surface Engineering," *Surface and Coatings Technology*, **122** 73-93 (1999).
- 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," *Surface and Coatings Technology*, **116-19** 1055-60 (1999).
- X. Nie, E.I. Meltis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, and A. Matthews, "Abrasive Waer/corrosion Properties and TEM Analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coatings Fabricated Using Plasma Electrolysis," *Surface and Coatings Technology*, **149** 245-51 (2002).
- 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," *Surface and Coatings Technology*, **199** 150-57 (2005).
- H. Kalkanci and S.C. Kurnaz, "The Effect of Process Parameters on Mullite-based Plasma Electrolytic Oxide Coatings," *Surface and Coatings Technology*, **203** 15-22 (2008).
- 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," *Materials Chem. and Phys.*, **114** 398-401 (2009).
- 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," *Surface and Coatings Technology*, **204** 141-48 (2009).
- 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," *Applied Surface Science*, **253** 2947-52 (2006).
- 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. Materials Science*, **36** 2615-19 (2001).
- J. Tian, Z. Luo, S. Qi, and X. Sun, "Structure and Antiwear Behavior of Micro-arc Oxidized Coatings on Alluminum Alloy," *Surface and Coatings Technology*, **154** 1-7 (2002).
- 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," *Surface and Coatings Technology*, **204** 829-33 (2009).
- G. Sundararajan and L. Rama Krishna, "Mechanisms Underlying the Formation of Thick Alumina Coatings Through the MAO Coating Technology," *Surface and Coatings Technology*, **167** 269-77 (2003).
- J.A. Curran and T.W. Clyne, "The Thermal Conductivity of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aluminum and Magnesium," *Surface and Coatings Technology*, **197** 177-83 (2005).
- J.A. Curran and T.W. Clyne, "Thermo-physical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aluminum," *Surface and Coatings Technology*, **199** 168-76 (2005).
- 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** 564-68 (2009).
- 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** 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," *Surface and Coatings Technology*, **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," *Materials Science and Engineering A*, **447** 158-62 (2007).
  19. R.J. Damani and P. Makroczy, "Heat Treatment Induced Phase and Microstructural Development in Bulk Plasma Sprayed Alumina," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** 867-88 (2000).
  20. T. Ban and K. Okada, "Structure Refinement of Mullite by the Rietveld Method and a New Method for Estimation of Chemical Composition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [1] 227-30 (1992).
  21. I. Levin and D.G. Brandon, "Metastable Alumina Polymorph : Crystal Structures and Transition Sequences," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 1995-2012 (1998).
  22. 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).
  23. B.-Y. Kim, D.Y. Lee, Y.-N. Kim, M.-S. Jeon, J.K. Song, S.Y. Kim, 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(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [3] 256-261 (2010).