



## 알루미늄 7075 합금의 PEO 처리 기술 및 첨가제 영향 분석

진연호, 양재교\*

고등기술연구원 신소재공정센터

### Study of PEO Process for Al 7075 and Effect of additives

Yun-Ho Jin and Jae-Kyo Yang\*

Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE), Yongin 17180, Korea

(Received 21 February, 2020 ; revised 11 March, 2020 ; accepted 7 April, 2020)

#### Abstract

In this study, we developed plasma electrolytic oxidation (PEO) process for aluminum 7075 alloy to improve the corrosion and mechanical properties. The electrolyte consists of potassium hydroxide and sodium silicate. Additionally, sodium stannate was added into the electrolyte to investigate its effect on PEO film formation. Titanium was used as the counter electrode. Plasma generation voltage reduced from 300V to 150 V by adding 4 g/L of sodium stannate. The thin oxide films were observed by SEM(Scanning Electron Microscopy)/EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) for quantitative and qualitative analyses. XRD (X-ray diffraction) and XRF (X-ray Fluorescences) analyses were also carried out to identify oxide layer on aluminum 7075 surface. Vicker's hardness test was performed on the PEO-treated aluminum 7075 surface.

*Keywords : Plasma Electrolytic Oxidation(PEO), Aluminium alloys, Oxide film, Tin oxide, Additives*

## 1. 서 론

최근 대부분의 전자제품을 포함한 자동차, 항공 등 전 산업 분야에서 경량화는 매우 중요한 기술로 대두되고 있다. 특히 알루미늄 합금은 마그네슘, 타이타늄과 함께 대표적인 경량 금속으로서, 높은 열전도성, 가공성, 비자기성을 특징으로 우주/항공용 소재, 자동차 샤시, 휠, 브레이크 등에서 매우 광범위하게 사용되고 있으며, 그 수요 또한 해마다 급격하게 증가하고 있다. 그러나 제품으로서 알루미늄은 내마모성 및 내식성이 현저히 떨어져, 부품의 성능이 저하되는 문제점이 있다. 외장 부품으로서 알루미늄을 사용할 때 열적/화학적 손상에 의한 부식은 소재의 치명적인 문제점을 일으켜 수명을 크

게 단축시킨다[1,2]. 산화피막을 형성하는 대표적인 방법으로 양극산화(anodizing)와 플라즈마 전해 산화(이하 PEO, Plasma Electrolytic Oxidation)가 있으며, 플라즈마 전해 산화 기술은 양극산화와 달리 중성 ~ 염기성 용액을 전해액으로 사용함으로써 황산 등 산성 용액 기반 양극산화와 비교해 친환경적이며, 비교적 단시간 내에 빠른 산화층을 형성시키는 장점이 있다[3,4]. PEO는 임계전압 이상의 전압을 인가하는데, 이때 국부적으로 형성된 강한 전류장에 의해 마이크로 아크(Plasma)가 발생하고, 발생된 에너지가 생성된 산화물을 형성시켜 치밀하고 단단한 산화물을 형성시킨다. 통상적인 항복 전압은 350 ~ 550 V인데, 이 전압 구간에서 샘플 표면에 균일한 미세 방전을 발생시키게 되고, 고전압이 유지됨에 따라 형성되는 미세 방전이 더욱 강렬해지나, 형성된 산화층이 저항으로 작용해 전류장 크기가 감소하게 된다[5,6]. PEO 처리된 알루미늄 합금은 내부식성, 내열성 및 높은 경도를 나타내며,

\*Corresponding Author: Jae-Kyo Yang  
Advanced Materials & Processing Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)  
Tel : +82-31-330-7484 ; Fax : +82-31-330-7116  
E-mail : jkyang@iae.re.kr

우수한 마찰성능을 보여주는 것으로 알려져 있다 [6-10]. 현재 PEO에 관한 많은 연구가 진행되고 있으나, 인가 전압을 낮추기 위한 전해액 첨가제 기술과 첨가제에 의해 형성된 산화층의 Phase를 제어 하는 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 알루미늄 7075 합금에 내식성 및 내산화성 향상을 위한 PEO 공정 조건을 제시하고, 첨가제를 투입하여 변화된 Plasma 발생 전압 범위에 따라 형성된 산화층의 종류 및 이의 경도 특성에 대한 변화를 관찰하고자 한다.

### 2. 실험장치 및 방법

알루미늄 7075의 PEO 처리 기술 개발을 위해 음극으로는 Ti mesh를 사용해 구성하였으며, Power supply는 AC type 의 50 ~ 60 Hz 주파수를 발생시키는 장비를 사용하였다. 본 연구에서 전압인가 제어 주파수는 60 Hz 로 고정하고, CV (Constant Voltage) 모드를 이용해 최대 150 ~ 300 V의 영역에서 PEO 실험을 수행하였다(그림 1). 전압 인가

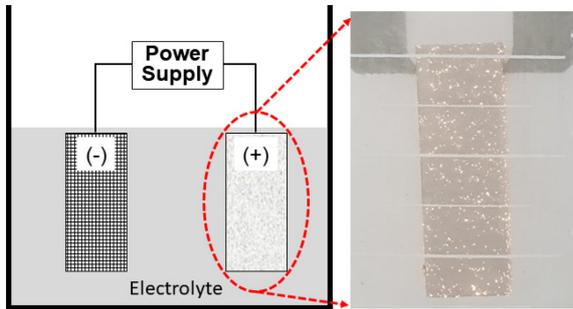


Fig 1. Scheme of PEO experiment and a picture of plasma arc on aluminum 7075

Table 1. List of experiment conditions of PEO process

Condition	Electrolyte Composition	Voltage (V)	Time (mins)
1	No additive	250	10
2		250	30
3		300	10
4		300	20
5		300	30
6	2 g/L additive	250	10
7		250	30
8		300	10
9		300	20
10		300	30
11	4 g/L additive	200	30

시간은 최대 10~30분으로 수행하였다. 전극 간 거리는 10 cm로 유지하였다.

전해액 구성을 위해 6 g/L KOH (Alfa aesar 99%), 3 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 98%) 를 D.I. water (Deionized Water) 에 각각 용해시켜 전해액을 준비하였다. 첨가제는 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 95%)를 사용하였으며, 최대 0 ~ 4 g/L 의 농도로 기 제조한 전해액에 추가하였다. 사용한 D.I. water 는 R/O, UP를 모두 통과한 3차 초순수를 사용하였으며, 이를 통해 전해액 구성 시 불순물 혼입을 최소화 하였다.

PEO 전해산화 공정의 경우 Plasma 및 아크가 모재 표면에서 발생하며 순간적으로 전해액의 온도를 상승시키고 전해액을 휘발 시키는 경향이 있다. 이 중관 수냉 자켓을 이용해 전해액의 온도를 3°C 로 일정하게 유지하고 휘발 역시 방지하였다. 또한 마그네틱 바를 이용한 전해액의 교반을 통해 시편이 일정한 농도의 전해액과 접촉하도록 하였다.

사용한 알루미늄 7075 합금은 OES 분석 결과 Si 0.08, Fe 0.1, Cu 1.65, Mn 0.05, Mg 2.6, Cr 0.21, Zn 5.6, Zr 0.02, Ti 0.02 wt.% 의 성분함량을 나타내었으며, 시편의 크기는 1.5 cm × 3.5 cm × 1.5 cm (가로 × 세로 × 두께) 로 절단하여 사용하였다.

전해액 조성, 인가전압 및 유지 시간에 대한 실험은 아래의 표와 같이 진행하였다 (Table 1).

### 3. 실험결과 및 고찰

본 실험은 Plasma를 이용해 표면을 국부적으로 산화시키는 공정으로 플라즈마의 발생 조건은 항복 전압 조건 도출이 매우 중요하다. 기본 전해액 구성 조건에서는 300 V에서부터 플라즈마가 발생하는 것을 확인하였으며, 첨가제인 Sodium stannate를 4 g/L 추가한 전해액에서는 약 150 V에서부터 플라즈마가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 전해액의 구성에 따라 플라즈마가 발생하는 항복전압이 약 150 V 이상 감소한 것을 확인할 수 있었다. 350 V 이상에서는 위의 전해액 조성으로 실험 시 항복전압 이상의 고전압으로 모재의 시편이 손상되는 것을 확인할 수 있었으며, 이에 대한 분석 및 연구는 추가로 진행할 예정이다. 항복전압 값이 낮아짐에 따라 Stage I ~ IV 까지 매우 빠른 속도로 진행되는 것을 확인할 수 있었다[5]. 첨가제가 없는 전해액 조성에서는 250 V 이하에서는 Plasma 가 발생하지 않는 일반 전해산화가 진행되어 전압조건을 250 ~ 300 V 범위에서 진행하였으며, 4 g/L 의 첨가제를 추가한 조건에서는 항복전압 값이 더욱 낮

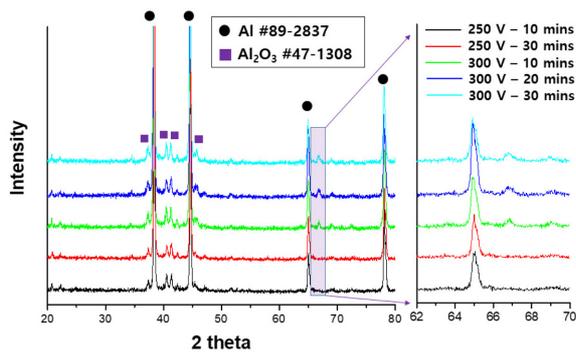


Fig 2. XRD patterns of conducted PEO process without additive (Enlarged 2 theta = 62~70°)

아짐에 따라 200 V의 단일 조건에서 30분 유지시켜 실험을 수행하였다.

그림 2는 전해액에 첨가제를 추가 하지 않은 조건(표 1~5 실험 조건)에서의 전압/시간에 따른 XRD 분석을 수행한 결과이다. 높은 Intensity 값을 갖는 38.47°, 44.73°, 65.13°, 78.22°의 peak는 알루미늄 상(#89-2837)으로 모든 조건의 시편에서 관찰되었다. 이외에 Minor peak 들이 다수 관찰되었는데, 명확히 관찰하기 위해 62~70°의 영역을 확대 도식하였다. 67.3° peak 은 250 V 전압 인가 조건에서는 시간에 관계없이 관찰되지 않았으나, 300 V 전압 인가 조건에서는 67.3° peak 이 검출되었으며, 이는 인가 시간이 증가함에 따라 상대적으로 Intensity 가 증가한 것으로 보인다. 이 67.3° peak 은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS #47-1308) 의 성분으로 확인되었다. 또한, 동시 검출된 다른 Minor peak 들은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 복합 Phase에 기인한 것으로 판단되며, 주요 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 혼합되어 있는 것으로 사료된다[11].

그림 3은 첨가제의 농도에 따른 PEO 시편에 대한 XRD 분석 결과이다. 첨가제가 추가된 PEO 시편들에서는 이차상 Peak에 차이가 있었다. 첨가제를 넣지 않은 시료와, 2 g/L 의 Sodium stannate 첨가제를 추가한 시편에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS #47-1308) 이 검출되었으며, 4 g/L 의 Sodium stannate 첨가제를 추가한 전해액의 경우 26.61°, 33.89° 등에서 SnO<sub>2</sub> (JCPDS #41-1445) 를 매우 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 4 g/L 의 첨가제 농도에서는 검출된 Peak intensity 가 확연히 구분될 수 있는 정도의 Intensity 이다. 뿐만 아니라, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 주요 Peak으로 검출된 45~50°, 67.3° 의 각 Peak의 위치가 상대적으로 감소하거나 없어진 것을 확인할 수 있었으며, 이는 형성된 산화막 층의 주요 구성성분이 첨가제의 농도가 2 g/L 까지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 주요 물질로 형성되나,

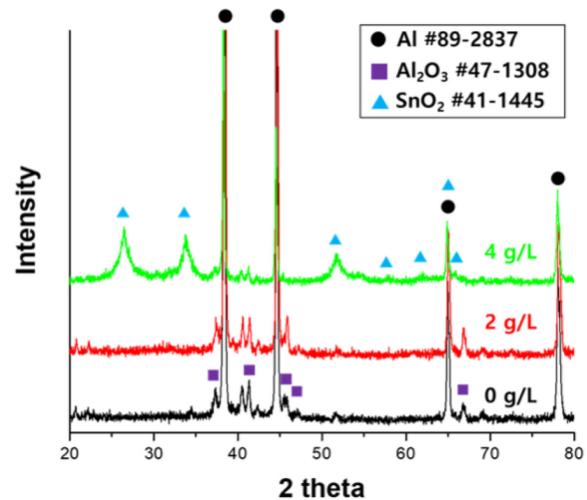


Fig 3. XRD patterns of conducted PEO process with additive concentration

4 g/L로 첨가제 농도가 증가하는 경우 SnO<sub>2</sub>가 산화층의 주요 물질로 형성되는 것으로 사료된다.

그림 4는 첨가제 농도에 따라 시편의 단면을 SEM/EDS 분석한 결과이다. (a)에서 보이는 바와 같이 2 g/L 의 농도에서는 두께 5 μm 이상의 산화막이 안정적으로 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 대부분의 산화막 층을 형성하는 인자는 알루미늄과 산소 성분으로 검출되었다. 첨가제 전해액 조성인 Sn 관련 화합물은 2 g/L 조건에서는 산화층 SEM/EDS 분석에서 검출되지 않았다. 첨가제 4 g/L 농도 조건에서는 두께 10 μm 이상의 표면 산화층이 형성되었으며, EDS 분석 결과 주요 성분이 주석과 산소 성분으로 분석되었다. 이외에 아연, 알루미늄, 실리콘 등 합금 소재 기반 산화물들이 검출된 것을 확인할 수 있었다. 첨가제인 Sodium Stannate 의 농도가 4 g/L 이상일 때 산화막의 성분에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 특히 4 g/L 의 조건의 경우 인가 전압이 200 V 임에 불구하고, 충분한 Plasma 가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 150 V 의 조건에서부터 Plasma가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 저전압에서의 Plasma 발생은 첨가제에 의한 영향으로 추정된다. 첨가제에 의해 제조된 전해액에서 이온 활성화도가 상승하고 이로 인해 Plasma가 상대적으로 낮은 전압에서 발생하는 것으로 사료된다. 또한, 4 g/L 의 조건에서 발생한 주석 화합물의 경우 봉공처리 없이도 조직이 상대적으로 치밀한 것을 확인할 수 있었다. 기존 PEO 공정의 문제점으로 야기되는 Porous 한 내부 조직에 비해 상대적으로 치밀한 조직을 얻을 수 있으며, 이는 내산화성 및 내식성을 향상 시킬 것으로 예상된다.

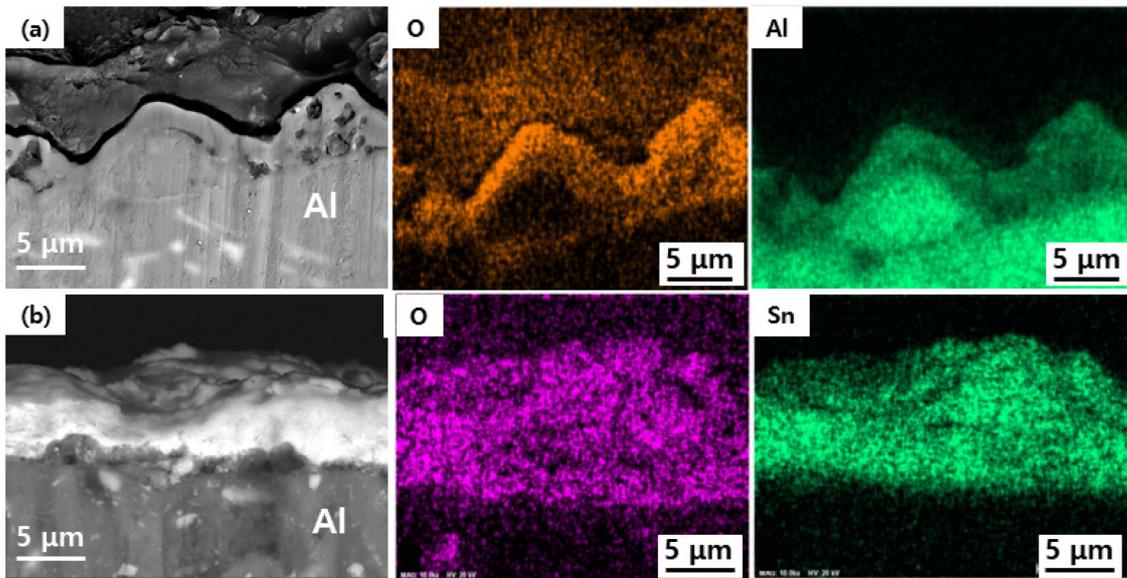


Fig 4. SEM/EDS images of (a) 2 g/L additive (b) 4 g/L additive

Table 2. XRF results of experiments

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.77	90.65	89.21	90.61	89.25	89.69	87.85	85.86	86.81	87.04	21.20
SiO <sub>2</sub>	2.79	3.39	3.07	2.24	3.01	3.27	4.14	4.81	4.97	4.72	9.39
ZnO	2.68	2.69	3.24	3.20	3.30	2.97	3.21	3.85	4.03	3.90	10.80
MgO	2.31	2.10	2.34	2.33	2.18	2.36	2.29	2.29	1.05	1.12	2.23
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.69	1.28	1.32	1.16	43.99
CuO	0.74	0.76	0.89	0.84	0.93	0.83	0.90	1.07	1.13	1.06	2.73
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.13	0.14	0.15	0.15	0.14	0.13	0.19	0.19	0.18	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.08	0.10	0.10	0.08	0.09	0.10	0.12	0.09	0.09	0.22
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	8.05
Etc	0.48	0.20	1.01	0.51	0.74	0.15	0.65	0.52	0.40	0.74	1.19

표 2와 같이 XRF 분석을 통해 전해액/전압/시간 조건에 따른 표면 산화물들의 성분 분석을 수행하였다. 전해액에 첨가제가 투입되지 않은 1~5 실험 조건의 경우 전압/시간 조건에 관계없이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 약 90 wt.% 로 형성되어 있으며, 두께 및 Phase에 대한 분석은 그림 3과 그림 4를 통해 전압/시간에 비례하여 산화층의 형성됨을 확인할 수 있었다. SiO<sub>2</sub>, ZnO, MgO 등은 7075 합금 조성 물질로 검출되었다[12]. 2 g/L 의 첨가제를 투입한 6~10 실험 조건의 경우 최소 85 wt.%까지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분율이 줄어들고, 상대적으로 SiO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub> 의 함량이 증가한 것을 확인할 수 있으며, 4 g/L 의 실험조건에서는 SnO<sub>2</sub>는 약 44 wt.%의 함량을 나타내고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 21 wt.% 까지 감소한 것을 확인할 수 있었다. 위 결과를 통해 2 g/L 이상의 첨가제 농도에 의해 SnO<sub>2</sub> 가 표면에 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 첨

가제를 통해 Zn, Si 등의 화합물이 낮은 비율로 표면에 산화물 형태로 형성된 것을 예측할 수 있었다. 전해액에 따른 산화층의 굴곡 및 평탄도는 PEO 처리 시 인가되는 전압의 차이에 의해 발생하는 것으로 유추할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 2 g/L 의 첨가제를 투입한 실험조건에서는 300 V의 높은 전압에서 Plasma가 발생하였다. 그 결과 그림 3(a)에서 보이는 바와 같이 단면 층에 마이크로미터 크기의 기공이 다수 발생하였으며, 굴곡이 큰 형태가 관찰되었다. 반면 그림 3(b)의 4 g/L 실험조건에서는 Plasma가 200 V의 낮은 전압에서 발생하며 치밀하고 평탄한 산화층을 형성시킨 것으로 추정된다. 비커스 경도 분석 결과를 그림 5에 나타냈다. 모재의 경우 경도 측정 결과 72.6 Hv로 분석되었으며, PEO처리를 통해 산화물이 형성된 모든 시편에 대하여 경도 값은 최소 1.19배에서 최대 1.83배 향

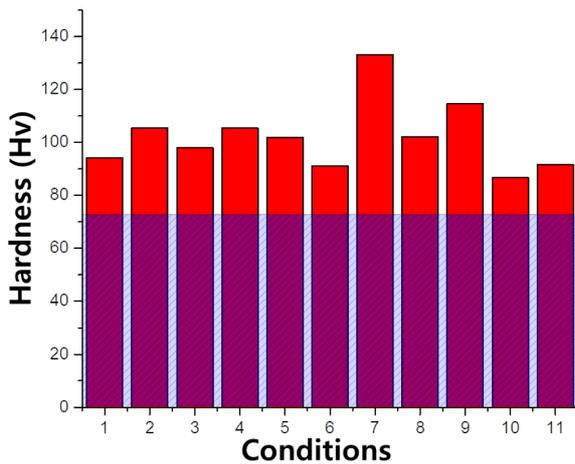


Fig 5. Vicker's hardness test of various PEO experiments

상되는 것을 확인할 수 있었다[13]. 7번 실험 조건에서는 최대 133 Hv 값이 나타났다. PEO 실험에서 첨가제를 넣지 않은 실험과 표준편차는 4.86 Hv이고, 전해액이 2 g/L 투입됐을 때 표준편차는 18.84 Hv로 첨가제를 넣지 않을 때 보다 균일한 비커스 경도 값을 나타냈고, 첨가제를 일부 투입한 경우, SnO<sub>2</sub> 및 기타 Phase 들의 영향으로 인해 비교적 불균일한 경도 경향을 나타내는 것으로 판단된다. PEO 처리 후 표면 산화층물의 경도가 낮은 이유는 내부 기공의 존재 또는 산화물층 피막이 얇아서 모재의 영향이 포함되었기 때문으로 사료된다. 보다 정확한 산화물의 경도를 측정하기 위해서 나노인덴터를 이용하여 측정하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Al 7075 합금에 대하여 PEO 공정에서 인가 전압, 시간을 제어하고 추가적으로 첨가제인 Sodium Stannate를 적정량 추가해 표면 산화층 형성 시키는 연구를 수행하였다. 전해액 첨가제인 Sodium Stannate에 따라 항복전압이 최대 150 V 까지 내려가는 것을 확인할 수 있었으며, 통상적으로 인가전압 및 시간이 증가할수록 표면에 형성되는 산화피막의 두께가 증가하였다. 전해액을 첨가한 결과 발생하는 마이크로 아크(Plasma)가 매우 균일하고 작은 크기로 시편에 골고루 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 2 g/L 이상의 첨가제를 투입시, 형성되는 산화층이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 SnO<sub>2</sub>로 바뀌는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 거동은 첨가제에 의해 항복전압을 낮추고, 표면 산화층 조성 제어가 가능해 추후 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

경도 측정 결과 모재에 비해 최소 1.2배 이상 경도가 향상된 것을 확인할 수 있었고, 조건에 따라 최대 1.83배의 큰 경도값 상승을 얻을 수 있었다. 이러한 산화층을 형성시키는 방법을 통해 자동차 휠, 캘리퍼 등 수송기기 경량화 소재에 다양하게 적용이 가능할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제 협력권 산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다(과제번호 : R0006549, P0009848).

#### References

- [1] S. Forero Sotomonte, C Blanco Pinzon and S García Vergara, Growth of PEO ceramic coatings on AA 2024-T3 aluminium alloy, *Journal of Physics : Conference Series*, 687 (2016)
- [2] L. Wen, Y. Wang, Y. Zhou and J-H Ouyang, L. Guo D. Jia, Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 aluminium alloy, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2687-2696
- [3] Vahid Dehnavi, David W. Shoosmith, Ben Li Luan, Mehdi Yari, Xing Yang Liu, Sohrab Rohani, Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage, *Materials Chemistry and Physics*, 161 (2015) 49-58
- [4] In-Hye Choi, Hoon-Seung Lee, and Myeong-Hoon Lee, Characteristics of Coating Films on Hot-Dipped Aluminized Steel Formed by Plasma Electrolytic Oxidation Process at Different Current Densities, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 50(5) (2017) 366-372
- [5] W. C. Jung, Y. H. Jin, J. J. Choi and J. K. Yang, A Study on the Wear Resistance Characteristics of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum alloy using a Plasma Electrolytic Oxidation, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 51 (2018) 381-386
- [6] B.L. Jiang, Y.M. Light Alloy. Aluminum, Magnes. Titan. Alloy, H. Dong (Ed.), *Surf. Eng*, Woodhead Publishing, (2010) 116-117
- [7] Y. Zhang, W. Fan, H.Q. Du, Y.W. Zhao, Corrosion behavior and structure of plasma electrolytic oxidation coated aluminium alloy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 6788-6800
- [8] P. Wang, J.P. Li, Y.C. Guo, Z. Yang and J.L. Wang, Ceramic coating formation on high Si containing Al alloy by PEO process, *Surface Engineering*, 32 (2016) 428-434

- [9] V.S. Egorin, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, I.E. Vyaliy, A.S. Gnedenkov, and R.G. Chizhikov, Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy, *Surface and coatings Technology*, 334 (2018) 29-42
- [10] J. Joo, D. Kim, C. Jeong and J. Lee, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 52 (2019) 96-102
- [11] A. Algahtani and E. Mahmoud, Erosion and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidized 6082 Aluminum Alloy Surface at Low and High Temperatures, *J. Mater. Res. Technol.*, 8 (2019) 2699-2709
- [12] M. Mohedano, E. Matykina, R. Arrabal, B. Mingo and A. Pardo, PEO of pre-anodized Al-Si alloys: Corrosion properties and influence of sealings, *Applied Surface Science*, 346 (2015) 57-67
- [13] B-Y. Kim, J-G Kim. D. Y. Lee, M. Jeon, Y-N. Kim, S. Y. Kim and K. Y. Kim 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 : I. Physical Properties of PEO Layer. *J. Kor. Ceram. Soc.*, 49 (2012) 241-246