

플라즈마 전해 산화 표면처리 된 Al6061 소재의 광학적 특성연구

유재인^{*✉}, 윤주식^{*}, 윤재곤^{*}, 최순돈^{**}, 유재용^{**}, 장호경[†], 김기홍[†]

^{*}㈜위스코하이텍 기술연구소, ^{**}영남대학교 신소재공학과

[†]대구의대학교 한방의공학과, [†]대구가톨릭대학교 안경광학과

A Study of Optical properties of Al6061 By plasma electrolytic oxidation surface treatment

Jae-In Yu^{*✉}, J-S Yun^{*}, Jae-Gon Yun^{*}, Soon-Don Choi^{**}, Jae-Yong Yu^{**},
Ho-Kyeong Jang[†], Ki-Hong Kim[†]

^{*}Department of Research and Development, Wisco Hitec Co. Ltd.

^{**}School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University

[†]Department of Oriental Biomedical Engineering, Daegu Haany University

[†]Department of Visual Optics, Daegu Catholic University

Abstract

With the PEO(Plasma electrolytic oxidation) surface treatment, the oxide film of aluminum alloy is growing in a short time. The reflectance measurement to find the oxygen atoms in the oxide could be investigated. In order to form a thicker oxide film, the PEO surface treatment should be uniformly controlled in processing time.

Keywords: Anodizing(양극산화), Plasma(플라즈마), Surface treatment(표면처리), Aluminum(알루미늄), 광학적 특성(optical property)

1. 서론

알루미늄은 가볍고(밀도 2.70g/cm^3) 무른 금속(모스 경도 2.75)으로 전성과 연성이 좋아 박(箔)이나 선으로 쉽게 가공될 수 있다. 비교적 산화성이 커서 천연에서 원소 상태로는 거의 존재하지 않으나, 공기 중에서 단단한 산화물 보호피막을 만들기 때문에 내부까지 부식되지는 않는다. 그러나 가열하면 흰 빛을 내면서 산화되어 산화알루미늄(Al_2O_3)이 된다. 알루미늄은 가볍고, 잘 부식되지 않는 특성이 있어, 금속 중에서는 철 다음으로 많이 생산되어 여러 용도로 사용된다. 예로, 알루미늄과 이의 합금들은 항공기, 건물, 자동차 등의 구조 재료, 주방 기구, 기계 부품, 특수 화학 설비와 화학물질 저장 탱크, 가구 및 지붕 재료, 여러 전기 및 전자 기기, 전선, 주화(鑄貨), 알루미늄 박을 비롯한 여러 포장 재료,

각종 음료수 용기 등으로 널리 사용된다^{1,3}. 알루미늄합금은 알루미늄에 구리·마그네슘 등의 금속을 첨가한 합금으로 알루미늄의 성질을 개량하여 우수한 특성을 발휘한다. 고력(高力) 알루미늄합금은 알루미늄에 구리를 첨가한 것으로 강도가 크며, 두랄루민이 그 대표적인 예이고 구조용 알루미늄합금은 마그네슘·아연을 가한 것인데 내식성이 우수하며 철도차량·교량 등에 사용된다. 고력 Al합금은 내식성이 좋지 않으며 일반적 구성은 Al-Mg-Cr계나 Al-Mg-Si계는 종래의 재료이며, Al-Mg-Cr-Si계의 6061 합금은 내식 알루미늄합금의 대표적인 것이다^{4,5}.

본 연구에서 하고자 하는 플라즈마 전해 산화 표면처리(Plasma electrolytic oxidation; PEO) 방법은 수중에서 플라즈마를 발생시켜 알루미늄합금의 표면에 강제 산화 막을 형성시키는 방법이며, 이를 통해 제작된 시료는 전자 현미경(SEM; Scanning Electronic Microscopy) 측정 및 반사율(reflectance) 측정을 통하여 산화 막의 광 특성을 분석하고자 한다.

투고일 : 2014년 5월 7일 심사완료일 : 2014년 6월 16일

계재승인일 : 2014년 6월 19일

교신저자 : 유재인 ✉ yji5945@yumail.ac.kr

2. 이론

새로운(novel) 고체의 에너지 밴드 구조를 연구하기 위해 흡수 또는 반사 분광법과 같은 광학적 방법이 유용하게 사용되어 왔다. 그 중 반사 변조(modulation)에서 PR(광반사; Photo reflectance)와 ER(전기적 반사; Electro reflectance)은 가장 대표적인 3차 미분형의 선양을 갖는 변조 분광학이다. 특히, 유전함수의 허수부 ϵ_2 스펙트럼은 결합상태 밀도함수(joint density of state function)에 비례하고 운동량 행렬요소 PCV과 입사파의 분극벡터 e 의 곱으로부터 방향성에 대한 선택론의 조건이 결정되고 결합상태 밀도로부터 $\epsilon_2(\omega)$ 은 아래 식 (1)

$$\nabla_k [E_c(k) - E_v(k)] = 0 \quad (1)$$

을 만족할 때 특이성(singularity)을 가짐을 알 수 있다. 즉, 밴드간의 에너지 기울기의 차가 zero이 될 때를 의미하는 것으로 이때의 k 값이 임계점이 된다. 이러한 k 값이 변조 분광실험에서 중요한 이유는 전장에 의한 유전함수의 섭동유도 변화가 가장 우세하게 나타나기 때문이다. 반사 변조 분광학법은 고체의 광학적 스펙트럼을 직접 측정하는 대신 어떤 매개변수 즉, 주기적 전장과 복사에 대한 미분 형을 측정한다. 이는 외부에서 어떤 인자를 교류 형태로 시료에 인가하여 작은 섭동을 일으키고 이때에 일어나는 광학적 상수의 변화량을 규격화 된 증폭기(lock-in amplifier)와 같은 위상에 민감한 계측기로 측정한다. 변조 분광신호는 이처럼 미분형을 얻으므로 직접적으로 얻어진 신호보다 식별이 가능한 신호를 얻을 수 있으며 시료의 약한 물리적 또는 화학적 처리에도 민감하게 변화하는 특성을 보이지만 신호가 복잡하여 분석함에 있어 어려움이 있다. 이러한 방법에 비해 유사한 반사 방법은 비접촉, 비파괴적 방법으로 소재의 광학적 특성에 많이 이용되는 방법이며 분석의 용이하다는 장점을 가진다^{6,8}. 반사의 기본적 이론은 아래와 같은 수식 (2)으로 쓸 수 있다.

$$R = \frac{R_1 + R_2 + 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(2\beta + \varphi_1 - \varphi_2)}{1 + R_1 R_2 + 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(2\beta - \varphi_1 - \varphi_2)} \quad (2)$$

여기서 R_1, R_2 는 각각 표면 및 계면 반사율을 의미하며, φ_1, φ_2 는 각각 표면 및 계면의 반사 계수를 의미한다. 또한 β 는 위상(phase)를 의미한다.

3. 실험 및 결과

본 연구에 사용된 시료는 Al6061 알루미늄 합금 소재이며, 구성율은 1% Mg, 0.85% Si, 0.3% Cu, 0.35% Cr, 0.15% Mn, 0.7% Fe, 0.15% Ti and Al balance 이다. PEO 처리는 DC 전압 110-130V에서 인가하였고, 수용액의 조성은 $\text{NaOH}(10.0\text{gL}^{-1})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(0.20\text{gL}^{-1})$, $\text{Na}_3\text{PO}_4(7.0\text{gL}^{-1})$ 등을 사용하여 PH 농도를 8-10로 하였다. 이때 걸리는 시간은 60sec 이었다.

또한 반사 측정은 Fig. 1 개략도와 같다.

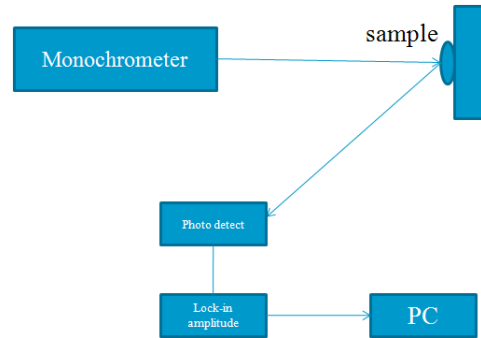


Fig. 1 The schematic of reflectance device.

알루미늄의 기본적인플라즈마 산화 표면처리 메커니즘은 아래와 같이 이온식 (3)-(5)를 전개 할 수 있다.

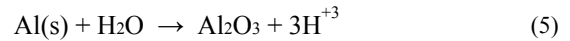
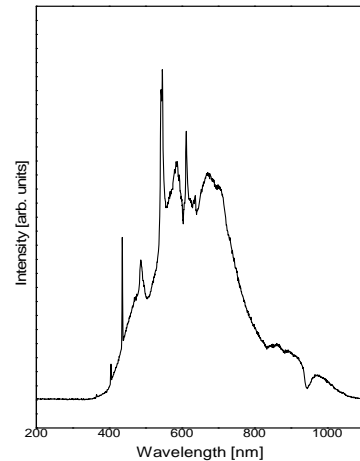
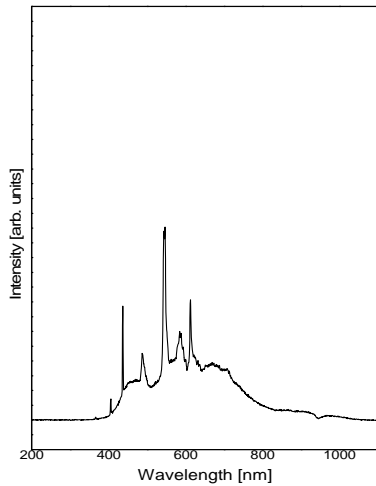


Fig. 2는 PEO 처리 전(a)과 후(b)를 나타낸 반사율 스펙트럼 이다.



(a) Before PEO surface treatment



(b) After PEO surface treatment

Fig. 2 Reflectance spectrum of PEO surface treatment in Al6061 samples.

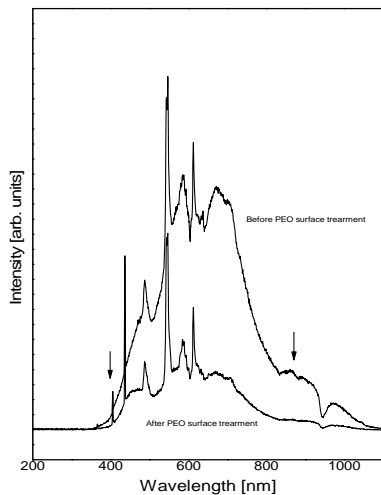


Fig. 3 reflectance spectra of PEO surface treatment and before surface treatment.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 같은 조건의 반사율 측정 실험에서 PEO 표면처리 후의 스펙트럼의 세기가 1/3배로 축소되었다. 이는 샘플 표면에 Al₂O₃ 산화막이 형성되고 광을 흡수하므로 인해서 반사율이 작아 졌기 때문이다^{9,10}.

Fig. 3은 PEO 처리전과 후를 비교하기 위한 그림으로 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 860nm에서 PEO 처리 전에는 완만한 신호가 존재 하는데 비해, 표면처리 후에는 사라졌다. 반면에 405nm부근에서는 표면처리 전 샘플(bulk)에는 피크 신호가 없지만, PEO 처리 후에는 예리(sharp)한 신호가 관측되었다. PEO 표면처리 전에 860nm 부근에서 관측되는 신호는 샘플 표면

에 존재하는 Mg 관련 신호이고, 표면처리 후에 405nm 부근에 관측되는 신호는 산소(oxygen)에 관련되는 신호이다. 따라서 표면처리 후에 샘플 표면에 두꺼운 Al₂O₃ 산화막이 형성되었다고 볼 수 있다. 보통 두꺼운 Al₂O₃ 산화막의 반사율 스펙트럼에서 sharp한 산소 관련 신호가 보이기 때문이다^{11,13}.

Fig. 4는 PEO 처리 후에 SEM 단면도를 측정 한 이미지이다.

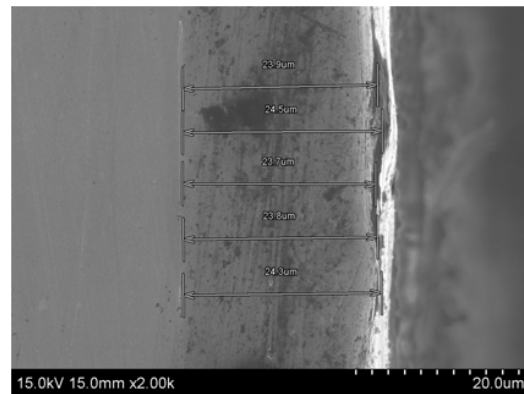


Fig. 4 SEM image of measurement for PEO surface treatment.

Fig. 4에서 보는바와 같이 PEO 표면처리 후의 산화막이 균일하게 성장되었음을 알 수 있다. 산화막의 두께가 평균 25um정도 있음을 볼 수 있다. 보통 아노다이징 같은 경우에는 40-50min 정도에 25-30um정도 산화막이 성장된다^{14,15}.

4. 결론

알루미늄 합금(Al6061)에 PEO 표면처리 방식의 처리를 통해 형성 된 Al₂O₃산화 막 조성물을 반사율과 SEM으로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Bulk 샘플에서 파장대가 860nm 에서 관측된 완만한 신호의 존재의 원인은 샘플 표면에 존재하는 Mg 관련 신호이다.
- 2) PEO 처리 후 관측된 405nm 파장대 부근에서의 sharp한 신호가 존재 이유는 PEO시 발생되는 산화물에 참여한 산소에 관련되는 신호이다.
- 3) PEO 표면처리를 통해 일반적으로 아노다이

징시, 형성하는 산화막 보다 더 두껍고 균일한산화막을 단시간에 성장 시킬 수 있다.

on pure magnesium substrate by wet chemical method. *Applied Surface Science*, 256, 2010.

References

- 1) J.W. McCauley, N.D. Corbin, *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 476, 1979.
- 2) P. Perlin, A. Polian, T. Suski, *Phys. Rev.* 47, 2874, 1993.
- 3) E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, *Phys. Rev.* 49, 7115, 1994.
- 4) W. Xidong, W. Fuming, L. Wenchao, *Mater. Sci. Eng.* A342, 245, 2003.
- 5) H. Fukuyama, W. Nakao, M. Susa, K. Nagata, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 138, 1999.
- 6) R. Newman, R.M. Chrenko, *Phys. Rev.* 114, 1507, 1959.
- 7) G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, *Appl. Opt.* 20, 26, 1981.
- 8) E. Zawaideh, U.S. Patent No. 5889592, 1999.
- 9) Sun T.L., Feng L., Gao, X.F., Jiang, L., Bio-inspired surfaces with special wettability. *Accounts of Chemical Research*, 38, 2005.
- 10) Guo, Z.G., Zhou, F., Hao, J.C., Liu, W.M., Effects of system parameters on making aluminum alloy lotus. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305, 2006.
- 11) Guo, Z.G., Liu, W.M., Progress in bio-mimicing of super-hydrophobic surface. *Progress in Chemistry*, 726, 2006.
- 12) Guo, Z.G., Zhou, F., Hao, J.C., Liang, Y.M., Liu, W.M., Huck, W.T.S., Stick and slide ferrofluidic droplets on superhydrophobic surfaces. *Applied Physical Letters*, 89, 2006.
- 13) Jung, Y. C., Bhushan, B., Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology*, 17, 2006.
- 14) Roach, P., Shirtcliffe, N.J., Newton. M.I., Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter*, 240, 2008.
- 15) Wang, Y.H., Wang, W., Zhong, L., Wang, J., Jiang, Q.L., Guo, X.Y., Super-hydrophobic surface