

## 플라즈마 전해 산화 표면처리 된 AZ31B 소재의 표면 조도 및 광학적 특성연구

유재인<sup>\*,+☒</sup>, 윤주식<sup>\*</sup>, 윤재곤<sup>\*</sup>, 김진희<sup>\*</sup>, 최순돈<sup>\*\*</sup>, 유재용<sup>\*\*</sup>, 장호경<sup>\*\*\*</sup>, 김기홍<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>(주)위스코하이텍 기술연구소, <sup>\*\*</sup>영남대학교 신소재공학과, <sup>\*\*</sup>대구한의대학교 한방의공학과

<sup>\*\*\*</sup>대구가톨릭대학교 안경광학과

### The Study of Optical properties and surface roughness in AZ31B By plasma electrolytic oxidation surface treatment

Jae-In Yu<sup>\*,+</sup>, J-S Yun<sup>\*</sup>, Jae-Gon Yoon<sup>\*</sup>, Jin-Hi Kim<sup>\*</sup>, Soon-Don Choi<sup>\*\*</sup>, Jae-Yong Yu<sup>\*\*</sup>,  
Ho-Kyeong Jang<sup>\*\*\*</sup>, Ki-Hong Kim<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Research and Development, Wisco Hitec Co. Ltd.

<sup>\*\*</sup>School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University

<sup>\*\*\*</sup>Department of Oriental Biomedical Engineering, Daegu Haany University

<sup>†</sup>Department of Visual Optics, Daegu Catholic University

### Abstract

The surface oxidation of magnesium was performed by Plasma electrolytic oxidation treatment method. And the optical reflectance spectra of the oxidation layers are studied. In the PEO process, the growth of the oxide layer take place at room temperature. Surface roughness of the obtained result, the average surface roughness is 0.08μm difference. The reason seems to the influence of the Na<sup>+</sup>.

**Keywords:** Anodizing(양극산화), Plasma(플라즈마), Surface treatment(표면처리), Magnesium(마그네슘), Alloy(합금), AZ31B(마그네슘합금 판재), Annealing(열처리)

## 1. 서론

마그네슘은 사용되고 있는 금속 가운데 가장 가벼워서, 알루미늄의 2/3, 철의 1/4의 무게를 가지고 있다. 또한 전자파 차폐성이 좋고, 진동 감쇠능이 높으며, 절삭성이 좋고, 인체에 무해하다는 특징을 가지고 있다. 그렇지만 강도, 연신율, 내열성이 부족하고 부식이 잘되는 결점이 있다. 또한 전기화학적으로 다른 금속과 접촉하여 전위가 생기는 조건에서는 부식을 피하기 어렵기 때문에, 일반적으로 표면처리를 하여 사용하는 것이 특징이다. 마그네슘은 실용화시 성능 향상을 위하여 제2, 제3의 원소를 첨가시킨다. 합금으로 만들어진 경우 강도, 내열성, 내크리프성이 개선된다. 아연을 첨가한 AZ계열 합금의 경우를 보면, 아연 첨가량에 따라 강도, 주조성, 가공성, 내

식성, 용접성 등이 개선된다. 특히 Ce이나 Nd 등의 희토류원소를 첨가하면 200-250°C에서 강도가 높고, 내크리프 특성이 우수한 내열용 합금이 된다. 마그네슘합금은 소재의 우수한 특성에도 불구하고 산업 쪽으로 크게 활성화 되지 못하였다. 여기에 중요한 이유 중의 하나가 소재의 신뢰성에 대한 문제이다. 즉 이러한 신뢰성 문제를 해결하기 위해서는 필수적으로 표면처리공정이 들어가야 한다. 표면처리기술은 선진국의 표면처리된 제품에 대한 모방기술개발이 주종이고, 고부가가치화보다는 기존의 표면처리 공정의 개선에 의해 작업이 가능한 것 위주로 기술개발이 진행되어 왔다. 최근에는 플라즈마, 무전해 니켈 도금액 제조기술, 분체 도장에 의한 밀착성 향상기술, 고내식성 코팅기술 등 산업기반기술 분야 위주로 개발이 진행되고 있다. 또한 환경보전 및 에너지 절약 기술 측면에서 연구개발이 이루어지고 있어서 친환경화 표면처리 약품 제조, 친환경화 공정 에 대한 연구개발이 진행되고 있는 상태이다. 표

투고일 : 2013년 11월 23일 심사완료일 : 2013년 12월 17일

게재승인일 : 2013년 12월 23일

교신저자 : 유재인 ☒ yji5945@yumail.ac.kr

면처리 기술은 재료의 표면을 물리적, 화학적 또는 전기 화학적으로 처리하여 소재 및 부품의 내구성, 기능성을 개선 또는 창출시킬 뿐 아니라, 미관을 향상시켜 상품의 부가 가치를 제고시키는 기술로서, 일반적으로 물질의 bulk 특성과는 다른 특성이 부여된다. 마그네슘합금 소재의 경우 표면 처리기술은 크게 습식과 건식으로 구분된다.<sup>1-5</sup>

본 연구에서 하고자 하는 플라즈마 전해 산화 표면처리(Plasma electrolytic oxidation; PEO) 방법은 수중에서 플라즈마를 발생시켜 마그네슘합금의 표면에 강제 산화 막을 형성시키는 방법이며, 이를 통해 제작된 시료는 전자주사현미경(Scanning electron microscopy; SEM) 측정 및 reflectance 측정을 통하여 산화 막의 광특성을 분석하고자 한다.

## 2. 이론

새로운(novel) 고체의 에너지 밴드 구조를 연구하기 위해 흡수 또는 반사 분광법과 같은 광학적 방법이 유용하게 사용되어 왔다. 그 중 reflectance modulation에서 PR(Photorelectance)과 ER(Electroreflectance)은 가장 대표적인 3차 미분형의 선양을 갖는 변조 분광학이다. 특히, 유전함수의 허수부  $\epsilon_2$  스펙트럼은 결합상태 밀도함수(joint density of state function)에 비례하고 운동량 행렬요소 PCV와 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 zero가 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 미분형을 측정한다. 이는 외부에서 어떤 인자를 교류 형태로 시료에 인가하여 작은 섭동을 일으키고 이때에 일어나는 광학적 상수의 변화량을 lock-in amplifier와 같은 위상에 민감한 계측기로 측정한다. 변조 분광신호는 이처럼 미분형을 얻으

므로 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 reflectance 방법은 비접촉, 비파괴적 방법으로 소재의 광학적 특성에 많이 이용되는 방법이며 분석의 용이하다는 장점을 가진다.<sup>6-8</sup> 반사의 기본적 이론은 아래와 같은 수식으로 쓸 수 있다.

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

여기서  $R_1, R_2$ 는 각각 표면 및 계면 반사율을 의미하며,  $\varphi_1, \varphi_2$ 는 각각 표면 및 계면의 반사 계수를 의미한다. 또한  $\beta$ 는 위상(phase)를 의미한다.

## 3. 실험 및 결과

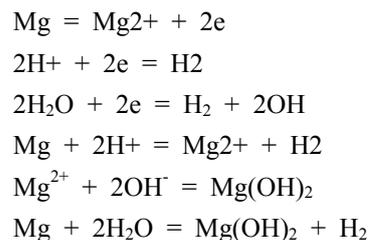
본 연구에 사용된 시료는 AZ91D 마그네슘합금 소재이며, 구성율은 Table 1과 같다.

**Table 1** Nominal composition (weight%) of AZ91D magnesium alloy

Al	Zn	Mn	Ni	Cu	Si	Fe	Mg
8.1	0.68	0.31	0.0021	0.0021	0.005	0.0024	remainder

PEO 처리는 DC 전압 60-70V에서 인가하였고, 수용액의 조성은 일반적으로 알려진 NaOH(50.0g/L-1), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(10.0g/L-1), Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(20.0g/L-1)등을 사용하여 PH 농도를 11-13로 하였다. 이때 걸리는 시간은 30sec 이었다.

또한 reflectance 측정은 Fig. 1 개략도와 같다. 보통 기본적인 PEO 메커니즘은 아래와 같이 이온식을 전개 할 수 있다.



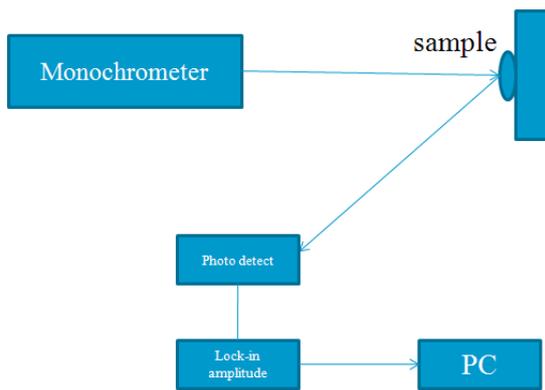


Fig 1 The schematic of reflectance device.

Fig. 2는  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 를 배제 전(a) 후(b), PEO 처리를 한 reflectance spectrum 이다.

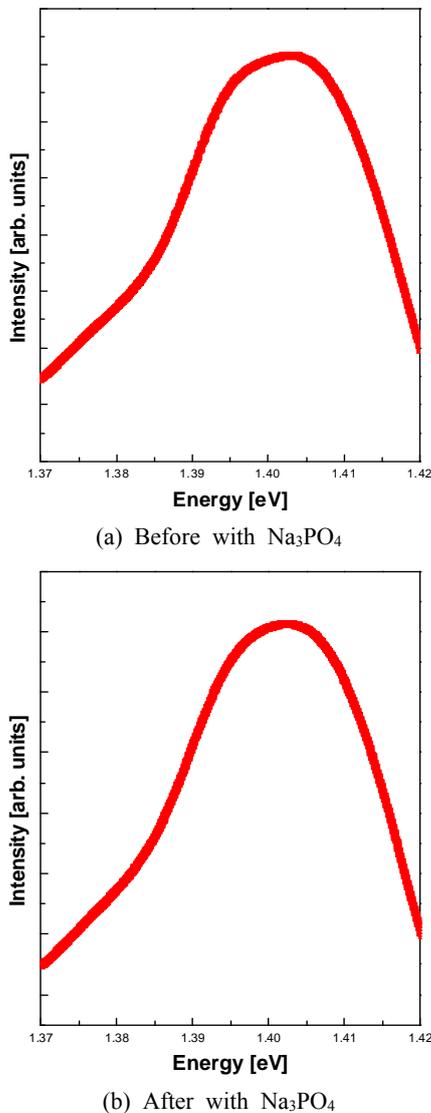


Fig 2 Reflectance spectrum of exist  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  element.

그림에서 보는 바와 같이 1.38eV 부근에서 휨 현상의 세기가  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 가 없을 때 더 적다. 이는 PEO 표면처리 시, 박막을 형성 시킬 때 Na의 함유량이 적어지므로 인해 표면 조도가 떨어지기 때문이다. 이는 Accretech사의 handysurf E-35B 모델을 사용하여 표면 조도를 구한 Table 2를 참조하면 알 수 있다.

Table 2 The value of roughness in exist  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  element

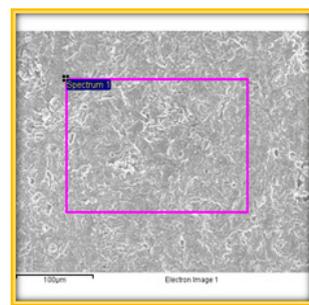
	1	2	3
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 함유	1.31	1.33	1.32
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ 미함유	1.23	1.24	1.23
차이	0.08	0.09	0.09

보통 표면 조도가 평균  $0.08\mu\text{m}$  정도 차이가 나는 것을 알 수 있으며, 이는  $\text{Na}^+$ 의 영향으로 보인다. 보통 음이온인  $\text{PO}_4^-$ 의 경우에는 PEO 표면처리 시, 박막에 영향을 주지 않기 때문이다.

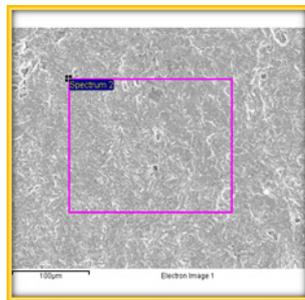
Fig. 3은 마그네슘 합금에  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  함유여부에 따른 PEO 방식의 표면처리를 통해 형성된 산화막 조성물을 energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)로 측정된 결과이다. 실험 결과에서 보는 바와 같이  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  함유된 PEO 표면처리로 형성된 산화물은 Mg과 O가 Weight% 전체의 96%의 비율을 차지한다. 반면에  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  함유가 되지 않는 측정 결과에서는 97%의 비율을 보인다. 실험 결과에서 보는 바와 같이 Mg와 O의 weight% 비율은 거의 차이가 없다. 따라서  $\text{Na}^+$ 의 존재에 따라 산화막의 표면특성이 크게 좌우되는 것을 볼 수 있다.<sup>9-12</sup>

보통 PEO 표면처리 시 Al의 조성 비율이 급격히 낮아지는데 이는 PEO 솔루션의 용액이 pH 농도가 약 11-13의 강 알칼리를 띠어서 용액에 용출되는 부분과 플라즈마가 발생하면서 소재 표면에는  $\text{Mg}^+$ 과  $\text{OH}^-$ 이온들이 결합을 함으로 인해 표면에 Al 조성율이 낮아지기 때문이다.<sup>13-15</sup>

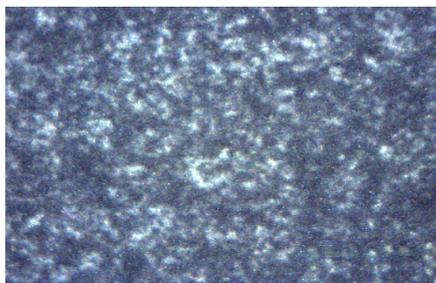
Fig. 4는  $500\times$ 의 금속현미경으로 측정된 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  함유가 된 PEO 표면처리 된 시료의 표면이 더 균일하게 성장된 것을 볼 수 있다.



Element	Weight%
Na K	2.8
Mg K	60
O K	36
Al K	1.2
Totals	100.00

(a) PEO solution with  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 

Element	Weight%
C K	1.15
Mg K	56
O K	41
Al K	1.85
Totals	100.00

(b) PEO solution not with  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ **Fig 3** EDS measurement for PEO surface treatment (a, b).(a) PEO solution with  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (b) PEO solution not with  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ **Fig 4** The photograph for PEO surface treatment (a, b).

## 4. 결론

마그네슘 합금에 표면처리 전해액에  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  함유 여부에 따른 PEO 방식의 표면처리를 통해 형성된 산화 막 조성물을 reflectance 와 SEM 및 EDS 로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Reflectance 측정에서 1.38eV 부근에서 흡 현상의 세기가  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 가 없을 때 더 적다. 이는 PEO 표면처리 시, 박막을 형성 시킬 때 Na의 함유량이 적어지므로 인해 표면 조도가 떨어지기 때문이다.
- 2)  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  함유 된 PEO 표면처리로 형성된 산화물은 Mg과 O가 weight% 전체의 96%의 비율을 차지한다. 반면에  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  함유가 되지 않는 측정 결과에서는 97%의 비율을 보인다. 실험결과에서 보는 바와 같이 Mg와 O의 weight% 비율은 거의 차이가 없다. 따라서  $\text{Na}^+$ 의 존재에 따라 산화 막의 표면특성이 크게 좌우된다.
- 3) 표면 조도를 구한 결과, 보통 표면 조도가 평균  $0.08\mu\text{m}$  정도 차이가 나는 것을 알 수 있으며, 이는  $\text{Na}^+$ 의 영향으로 보인다. 보통 음이온인  $\text{PO}_4^-$ 의 경우에는 PEO 표면처리 시, 박막에 영향을 주지 않기 때문이다.

## References

- 1) D. Das, M. Pal, E. Di Bartolomeo, E. Traversa, D. Chakravorty, J. Appl. Phys. 88 6856, 2000.
- 2) L. Narvaez, O. Dominguez, J.R. Martinez, F. Ruiz, J. Non-Cryst. Solids 318, 2003.
- 3) C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, New York, 1990.
- 4) C.R. Bamford, Colour Generation and Control in Glass, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- 5) R.J. Powell, E. Spicer, Phys. Rev., B 2, 2182. 1970.
- 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) P.B. Johnson, R.W. Christy, Phys. Rev., B 9, 5056, 1974.
- 10) J.A. Creighton, E.G. Eadon, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87, 3881, 1991.
- 11) S.K. Deb, Appl. Opt. 3 , 192, 1969
- 12) B.W. Faughnan, R.S. Crandall, P.M. Heyman, RCA Rev. 36, 177, 1975.
- 13) F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur, G. Brandt, J. Electrochem. Soc., Solid-State Sci. Technol. 124 (5), 749, 1977.
- 14) N. Janke, A. Bieberle, R. Weissmann, Thin Solid Films 392, 134, 2001.
- 15) M.G. Hutchins, N.A. Kamel, N. El-Kadry, A.A. Ramadan, K Abdel-Hady, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 4812, 1998.