

Effect of process conditions on crystal structure of Al PEO coating. II. Bipolar and electrolyte

Bae-Yeon Kim^{*†}, Jae-Ho Ham^{*****}, Deuk Yong Lee^{**}, Min-Seok Jeon^{***}, Yong-Nam Kim^{***},
Kiyoon Kim^{*****}, Ji-Won Choi^{****}, Sung Youp Kim^{*****} and Kwang Youp Kim^{*****}

^{*}Dept. of Adv. Mat. Eng., Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

^{**}Dept. of Biomedical Eng., Daelim University College, Anyang 431-715, Korea

^{***}Material Testing Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 152-718, Korea

^{****}Electronic Mat. Res. Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

^{*****}MST Technology, Incheon 407-821, Korea

(Received March 31, 2014)

(Revised April 8, 2014)

(Accepted April 11, 2014)

Abstract Crystallographic phases of Plasma electrolytic oxidized Al alloy, A1100, A5052, A6061, A6063, A7075, were investigated. Two types of electrolyte $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ were also compared. Bipolar pulse, 2000 μsec with 400 μsec + 420 V impulse and 300 μsec - impulse were applied for 20 min. α -Alumina, γ -alumina, η -alumina, $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$, and $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$ were mainly observed. Si, component of electrolyte, were moved into the PEO layer by bipolar pulse. Glassy phase was also observed at the surface of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ electrolyte treated PEO layer, and increased with the Mg content of Al alloy. It is concluded that at first glassy phase was formed by the micro plasma, and the high temperature of plasma turns glassy phase to several crystalline phases. And we could expect that many other crystalline phase could be formed by PEO process.

Key words PEO, Al, Coating, Crystal structure, Bipolar pulse

알루미늄 PEO 코팅의 결정상에 미치는 공정 조건에 대한 연구 II. Bipolar 펄스 와 전해액

김배연^{*†}, 함재호^{*****}, 이득용^{**}, 김용남^{***}, 전민석^{***}, 김기윤^{*****}, 최지원^{****}, 김성엽^{*****}, 김광엽^{*****}

^{*}인천대학교 신소재공학과, 인천, 406-772

^{**}대림대학교 의공융합과, 안양, 431-715

^{***}한국산업기술시험원, 서울, 152-718

^{****}한국과학기술연구원, 서울 136-791

^{*****}MST Technology, 인천, 407-821

(2014년 3월 31일 접수)

(2014년 4월 8일 심사완료)

(2014년 4월 11일 게재확정)

요약 A1100, A5052, A6061, A6063, A7075 규격의 시판 알루미늄 합금 판재를 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 와 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 전해질에서 pulse 폭 2000 μsec , + impulse 420 V, 400 μsec , - impulse 300 μsec 의 bipolar pulse로 플라즈마 전해 산화 코팅(plasma electrolytic oxidation coating)한 산화피막의 결정상을 분석하였다. 표면에 형성된 산화물의 결정상은 α -alumina, γ -alumina, η -alumina, $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$, 그리고 $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$ 가 관찰되었다. Bipolar pulse에 의해서 전해액의 성분인 Si가 산화피막에 포함되며, 포함된 Si는 결정상을 형성하기도 하지만 유리상을 형성시킨다. 이때 합금의 Mg 성분은 유리상의 양을 증가시킨다. Micro plasma에 의해서 용융된 표면은 유리상이 먼저 형성되고 이후 계속된 micro plasma의 열에 의하여 새로운 결정상으로 전이가 일어나는 과정을 거치며, 이에 따라 기존에 보고된 결정상이외에도 다양한 결정상이 형성될 수 있음을 추측할 수 있다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-32-835-8273

Fax: +82-32-835-0778

E-mail: bykim@incheon.ac.kr

1. 서 론

플라즈마 전해 산화(이하 PEO, plasma electrolytic oxidation)에 의한 산화피막 기술은 아노다이징에 비하여 더 강한 피막을 형성시킬 수 있어 활용도가 기대되는 기술이다. 최근 PEO를 이용하여 반도체 lithography용 deep uv용 pellicle frame에 적용하거나 수소연료자동차용 manipulator의 내벽 코팅용으로 적용되는 등 첨단 분야에서의 적용이 늘어나고 있다.

그런데 여러 학자들이 PEO를 연구하였음에도 불구하고 산화피막의 결정상에 대해서는 어떤 조건에서 어떤 결정상이 주로 생성되는지, 특정 결정상이 생성되는 조건은 어떤 것인지 등 PEO에 의해서 생성되는 결정상에 관심을 갖고 연구된 보고는 드물다. 뿐만 아니라 산화피막의 결정상이 경도에 직접적인 영향을 미치며, 표면 거칠기 등 다른 물성과는 결정상과 어떤 영향을 갖는지에 대한 부분에서는 아직 체계적인 연구가 드물다. 이것은 결정상의 종류가 산화피막의 물성을 좌우할 수도 있기 때문에 PEO의 폭 넓은 응용을 위해서 이런 부분에 대한 연구가 시급할 것으로 생각된다. 국내에서도 플라즈마를 이용한 연구[1]와 알루미늄 에칭 액으로부터 boehmite를 합성하는 연구[2]가 진행된 바 있다.

본 연구에서는 unipolar pulse를 사용하여 coating 시간에 따른 결정상의 생성을 관찰한 앞선 연구[3]에 이어 bipolar pulse와 두 개의 다른 전해질을 사용하여 생성되는 결정상을 관찰하고자 하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 알루미늄은 A1100, A5052, A6061, A6063, A7075 규격의 시판 알루미늄 합금 판재를 구입하여 사용하였다. 판재는 두께 2 mm 것을 50 mm × 50 mm로 가공하여 사용했다. 합금의 조성은 다음의 Table 1과 같다[4, 5].

연구에 사용된 장비는 국내 MST Technology사가 자체 개발한 n-PEC용 PEO 장치로서 앞선 연구[3]에 자세 히 설명되어 있다. 실험에 사용한 전해액은 두 종류로서

Na_2SiO_3 및 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 계의 인산염을 증류수 1 liter에 20 g 첨가하였으며 pH 조절제로 KOH를 이용하여 전해액의 pH를 11~12 부근이 유지될 수 있도록 하였다. 전해액에 사용된 시약은 시약급을 사용했으며, 물은 증류수를 사용하였다.

실험에 사용된 X-ray Diffractometer는 Panalytic사의 X'pert PRO를 사용하였으며 장비에 함께 제공된 S/W를 사용하여 분석하였다.

3. 결 과

연구에 사용된 PEO 장치는 IGBT type으로 bipolar pulse 폭을 조절할 수 있으며, 예비 실험을 통하여 bipolar pulse 폭 2000 μsec , + impulse 400 μsec , - impulse 300 μsec 을 최적조건으로 적용하였다. 이보다 + impulse 폭이 짧아지면 표면산화코팅이 잘 일어나지 않았는데, 이는 한번의 pulse에 가해지는 energy가 micro plasma를 발생하는데 필요한 에너지를 충분히 제공하지 못하기 때문으로 판단된다. - impulse는 200, 300, 400 μsec 을 적용하여 실험하였는데 결정상의 형성에 차이가 없었고, 30 μsec 인 경우 가장 코팅이 잘 일어났다. 전압은 420 V를 최적조건으로 선택하였는데, 합금의 종류에 크게 의존하지 않고 산화피막이 잘 형성되었다. 전압에 따라 생성되는 결정상 차이가 없었으며, PEO 처리 시간은 20분을 적용하였다.

Fig. 1은 A1100 합금판재에 bipolar pulse로 형성된 산화피막의 결정상을 관찰한 결과이다. 이때 각각 (a)와 (b)는 각각 Na_2SiO_3 및 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 전해질을 사용한 것이다.

이 결과에서 보면 α -alumina와 γ -alumina를 포함해서 η -alumina와 Al-Si-O계의 복합 산화물인 $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$ 의 결정상이 관찰되었다. α -Alumina와 γ -alumina는 PEO 산화피막에서 주로 관찰되는 결정상이고 복합 산화물인 $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$ 는 유리상에서 1,000°C 부근으로 가 열되면 형성되는 pseudo-tetragonal mullite 또는 primary mullite라고 보고[6]되어 있다. 일반적으로 ideal한 mullite는 1,200°C 이상에서 형성되는 orthorhombic mullite이다.

따라서 $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$ 의 결정상이 관찰된다는 것은 PEO에 의하여 발생된 micro plasma의 온도로 인하여

Table 1
Typical atomic composition of various aluminum alloys (%)

Alloy	Atoms	Mg	Cu	Cr	Si	Zn	Al
A1100							< 99.0
A5052		2.2-2.8		0.15-0.35			balance
A6061		0.8-1.2	0.15-0.4	0.04-0.35	0.4-0.8		balance
A6063		0.45-0.9			0.2-0.6		balance
A7075		2.1-2.9	1.2-2.0	0.18-0.35		5.1-6.1	balance

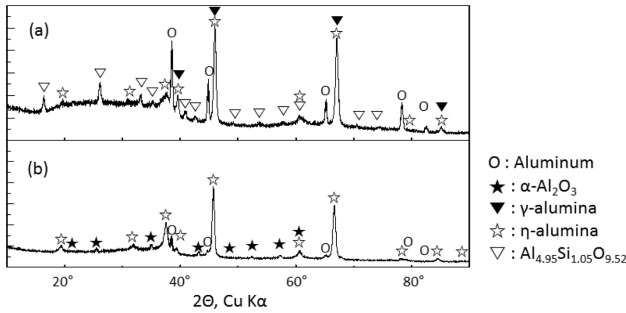


Fig. 1. XRD patterns of PEO coating layer on Al 1100 substrate in (a) Na_2SiO_3 and (b) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte solution. Note that \circ is Aluminum, \star is α -alumina, and \blacktriangledown is γ -alumina, \star is η -alumina, and ∇ is $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$.

표면이 용융되고, 주변의 전해액(물)에 의하여 급속히 냉각되면서 유리상이 일차적으로 형성되고, 이후 계속해서 표면에서 발생하는 micro plasma의 온도에 의하여 결정질로 변화되는 것으로 생각할 수 있다.

η -Alumina는 Al의 겔 상태의 Boehmite(γ - AlOOH)나 Bayerite(α - $\text{Al}(\text{OH})_3$)가 250°C 부근에서 η -alumina상으로 상전이하거나 Gibbsite(γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$) 또는 Bayerite(α - $\text{Al}(\text{OH})_3$)가 250°C 부근에서 빠르게 탈수되면서 생성되는 ρ - Al_2O_3 상이 425°C 부근에서 η -alumina상으로 전이되는 것으로 알려져 있고, 이렇게 형성된 η -alumina상은 800°C 부근에서 θ - Al_2O_3 상으로 전이한 다음 1050°C 부근에서 안정한 α -alumina로 전이되는 것으로 알려져 있다[7, 8]. 또는 용융물의 급냉(rapid quenching)이나 기상 증착(vapor deposition), 또는 비정질 알루미늄의 결정화에 의하여 생성될 수도 있다[8, 9]고 알려져 있다.

이런 η -alumina가 관찰된 것은 사용한 bipolar pulse가 전압은 비슷한 수준이나 + impulse duration time이 기존 장비들에 비해서 짧았고, 이로 인하여 micro plasma의 전체 열량이 적어서 주위에 전달하는 열이 적어 온도가 낮아지기 때문에 보다 저온에서 안정한 것으로 알려진 η -alumina가 관찰된 것으로 판단된다. 그런데 η -alumina상이 안정적으로 존재할 수 있는 온도 영역은 250°C 에서 650°C 까지이며, γ -alumina상이 안정적으로 존재할 수 있는 온도 영역은 400°C 에서 800°C 사이로 알려져 있으며[7, 9], 따라서 γ -alumina와 η -alumina상이 동시에 존재할 수 있는 온도 영역은 대략 450°C 에서 650°C 사이가 된다. 즉, PEO 시에 micro plasma에 의해서 주위가 대략 이 온도 내외의 국부적인 열이 가해진다는 것을 의미하는 것으로 알 수 있다.

특히 앞선 연구에서 관찰되었던 α -alumina가 물유리를 전해질로 사용한 (a)의 경우에는 관찰되지 않았다. 이는 micro plasma의 열량이 앞선 연구에서보다 적어서 상전이가 충분히 일어나기 어려웠기 때문으로 판단된다. 왜냐하면 unipolar pulse의 micro plasma의 온도가

$4,000\sim 7,000\text{ K}$, bipolar pulse인 경우 $4,000\sim 5,500\text{ K}$ 에 도달한다고 알려져 있기 때문[10]이기도 하고, 본 실험에서 가해진 420 V impulse의 duration time이 $400\ \mu\text{sec}$ 으로 상대적으로 짧았기 때문이기도 하다. Impulse time이 줄어들면 표면 조도를 좋아지게 할 수 있으며, 표면 푸석 층을 제어할 수 있는 장점이 있다.

물유리를 사용한 (a)의 경우에 $20^\circ\sim 35^\circ$ 에 이르는 부분의 background가 들떠 있음을 알 수 있다. 이는 앞선 연구[3]에서는 관찰되지 않았던 부분이다. 이것은 Si계의 산화물 유리에서 흔히 관찰되는 것으로서 유리상의 존재를 나타내는 것으로 판단된다. 앞선 연구에서 유리상이 관찰되지 않았던 것은 앞선 연구에서는 unipolar pulse를 사용하였고, 이 연구에서는 +와 - pulse가 번갈아 표면에 걸리면서 전해액 속에 있던 Si가 표면으로 이동하였고, 이 Si가 산화피막 표면에 포함되면서 용융된 물질의 점도를 높이고, 급랭 시 유리상을 형성하면서 유리가 안정화되었기 때문으로 판단된다.

반면 Si가 포함되지 않은 인산염계 전해질을 사용한 (b)에서는 이런 유리상이 관찰되지 않았고, α -alumina와 η -alumina가 관찰되었다. 유리상이 관찰되지 않은 이유는 전해액에 유리상의 형성과 안정성을 유지할 수 있는 Si 성분이 존재하지 않기 때문으로 판단된다. 또한 EDXA 관찰에서도 전해액 상의 성분이 별로 관찰되지 않았다.

다음은 A5052를 각각 (a) Na_2SiO_3 및 (b) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 을 사용한 전해질에서 bipolar pulse로 형성된 산화피막의 결정상을 관찰한 결과이다. 이때 형성되는 결정상은 앞서 관찰한 것과 같은 결정상들이었다. 다만 앞의 경우와는 다른 점은 물유리를 전해질로 사용한 경우에 결정상의 발달이 약하고 대신 유리상이 훨씬 많다는 것이다. 이것은 A1100에 비하여 A5052가 산화물계 유리에 있어서 network modifier 또는 intermediate oxide인 Mg를 포함하고 있어서 network former인 Si 산화물과 더불어 유리상을 훨씬 더 잘 형성할 수 있었기 때문으로 판단된다.

반면 인산염계를 전해질로 사용한 (b)의 경우에는 앞

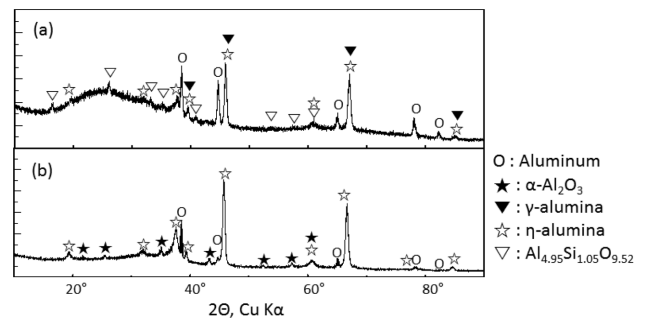


Fig. 2. XRD patterns of PEO coating layer on A5052 substrate in (a) Na_2SiO_3 and (b) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte solution. Note that \circ is Aluminum, \star is α -alumina, and \blacktriangledown is γ -alumina, \star is η -alumina, and ∇ is $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$.

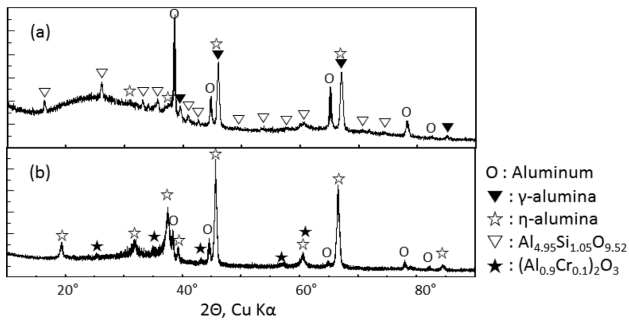


Fig. 3. XRD patterns of PEO coating layer on A6061 substrate in (a) Na_2SiO_3 and (b) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte solution. Note that \circ is Aluminum, \blacktriangledown is γ -alumina, \star is η -alumina, ∇ is $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$, and \star is $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$.

의 A1100과 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

다음의 Fig. 3은 A6061의 결과이다. 앞서 관찰된 결정상이 대부분 관찰되었고, 유리상의 존재는 앞의 A5052보다 적은데, 이것은 A6061의 Mg의 양이 A5052의 경우보다 적어서 일어난 현상으로 판단된다.

이외에도 $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$ 가 관찰되었다. 이것은 A6061에 포함된 Cr이 결정상을 형성한 것으로 판단된다. Cr은 Al^{3+} 와 동일한 산화상태인 Cr^{3+} ion이 가장 안정한 산화상태이며, Shannon & Prewitt ion size가 6 C.N.에서 53 pm인 Al^{3+} 와 거의 비슷한 61 pm이며, 안정한 산화물인 Cr_2O_3 가 α -alumina(α - Al_2O_3)와 isomorphism이다. 이로 인해 두 산화물은 쉽게 solid solution을 이루기 때문에 이런 결정상이 관찰된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 A6063의 결과이다. 앞서 관찰된 γ -alumina, η -alumina, $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$ 결정상이 대부분 관찰되었고, 유리상의 존재도 역시 물유리를 전해액으로 사용한 (a)에서 비슷한 양으로 관찰되고 있다. 유리상의 존재는 앞의 A6061과 거의 비슷한 수준으로 보인다. 반면 $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$ 결정상은 A6063이 더 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 A7075의 결과이다. 이 결과에서도 역시 물유리를 전해질로 사용한 (a)의 경우에 유리상이 많이 관찰되었

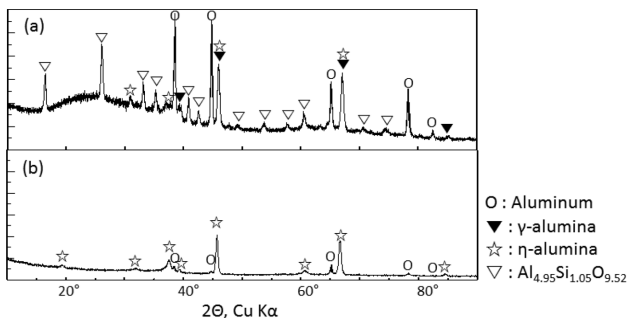


Fig. 4. XRD patterns of PEO coating layer on A6063 substrate in (a) Na_2SiO_3 and (b) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte solution. Note that \circ is Aluminum, \blacktriangledown is γ -alumina, \star is η -alumina, ∇ is $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$.

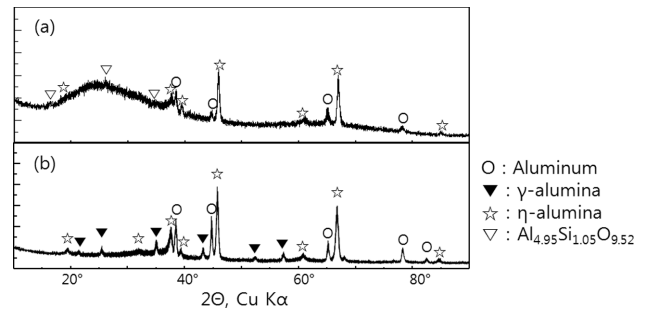


Fig. 5. XRD patterns of PEO coating layer on A7075 substrate in (a) Na_2SiO_3 and (b) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ electrolyte solution. Note that \circ is Aluminum, \blacktriangledown is γ -alumina, \star is η -alumina, ∇ is $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$.

다. 이 A7075는 Mg의 함량이 A5052와 거의 같은 수준이고, 유리상의 존재량도 거의 비슷한 수준으로 많은 것을 알 수 있다. 따라서 유리상의 형성에 있어서 양을 좌우하는 것은 bipolar pulse와 전해질에 Si가 포함되어 있는 것이 우선 가장 중요한 요소가 될 것으로 판단되며, 또한 함급에 존재하는 Mg의 양도 유리상이 형성되고 안정하게 유지되는데 있어서 중요한 요소로 추측할 수 있다.

4. 결 론

A1100, A5052, A6061, A6063, A7075 규격의 시판 알루미늄 합금 판재를 Na_2SiO_3 와 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 전해질에서 pulse 폭 2000 μsec , + impulse 420 V, 400 μsec , - impulse 300 μsec 의 bipolar pulse로 플라즈마 전해 산화 코팅(plasma electrolytic oxidation coating)한 산화피막의 결정상을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 표면에 형성된 산화물의 결정상은 α -alumina, γ -alumina, η -alumina, $\text{Al}_{4.95}\text{Si}_{1.05}\text{O}_{9.52}$, 그리고 $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$ 가 관찰되었다.

2) Bipolar pulse에 의해서 전해액의 성분인 Si가 산화피막에 포함되며, 포함된 Si는 결정상을 형성하기도 하지만 유리상을 형성시킨다. 이때 합금의 Mg 성분은 유리상의 양을 증가시킨다.

3) Micro plasma에 의해서 용융된 표면은 유리상이 먼저 형성되고 이후 계속된 micro plasma의 열에 의하여 새로운 결정상으로 전이가 일어나는 과정을 거치며, 이에 따라 기존에 보고된 결정상이외에도 다양한 결정상이 형성될 수 있음을 추측할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 인천대학교 2013년도 자체연구비 지원에

의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] K.I. Kim, S.C. Choi, K.S. Han, K.T. Hwang and J.H. Kim, "Synthesis of high purity aluminum nitride nanopowder by RF induction thermal plasma", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 1.
- [2] Y.S. Park, I.H. Wui, W.S. Cho, J.H. Kim and K.T. Hwang, "Synthesis of bohemite powder from aluminum etching solution", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 286.
- [3] B.Y. Kim, J.H. Ham, D.Y. Lee, M.-S. Jeon, Y.-N. Kim, K.-Y. Kim, J.-W. Choi, S.Y. Kim and K.Y. Kim, "Effect of process conditions on crystal structure of Al PEO coating. I. Unipolar and coating time", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) in press.
- [4] KS D6701:2002 Aluminum and aluminum alloy sheets and plates, strips and coiled sheets.
- [5] KS D2331:2003 Aluminium alloy ingots for die casting.
- [6] 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 (1992) 227.
- [7] I. Levin and D.G. Brandon, "Metastable alumina polymorph : crystal structures and transition sequences", *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1995.
- [8] C. Ruberto, "Metastable alumina from theory : Bulk, surface, and growth of κ -Al₂O₃", Ph.D. Thesis, Dept. App. Phy., Chalmers Univ. Tech. and Gteborg Univ., Gteborg, Sweden (2001).
- [9] I. Levin, L.A. Bendersky, D.G. Brandon and M. Rhle, "Cubic to Monoclinic phase transformations in alumina", *Acta. Mater.* 45 (1997) 3659.
- [10] R.O. Hussein, X. Nie and D.O. Northwood, "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behavior and aluminum oxide coating microstructure", *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1659.