

## 양극산화한 Mg-Al합금에 대한 봉공처리액 조성의 효과와 그 내식성

김성종† · 장석기\* · 김정일\*\*

(원고접수일 : 2004년 3월 9일, 심사완료일 : 2004년 5월 7일)

### Effects of Sealing Solution for Anodized Mg-Al Alloys and Its Corrosion Resistance Property

Seong-Jong Kim† · Seok-Ki Jang\* · Jeong-Il Kim\*\*

**Abstract :** The effects of sealing solution for anodized Mg-Al alloys and their corrosion resistance property were investigated, focusing on the effects of anodizing potentials, aluminum contents and sealing solutions. All of the anodized specimens showed better corrosion resistance than that of non-anodized specimens, regardless of applied potentials. It was found that the anodic film formed at 4 V had the best corrosion resistance. The sealing effects were improved by increasing the temperature of distilled water, the pH of solution and the relative intensity ratio of  $Mg(OH)_2$ .

**Key words :** Anodizing(양극산화), Sealing(봉공처리), The relative intensity ratio of  $Mg(OH)_2$  (수산화마그네슘의 상대강도비), Corrosion resistance (부식저항)

### 1. 서 론

실용금속중에서 마그네슘은 가장 낮은 밀도와 비강도를 가지고 있어서 자동차용 부품, 노트형 컴퓨터, 휴대전화를 시작으로 전자기기, 전기기기, 스포츠용품 등 폭넓게 사용될 것으로 기대하고 있다. 그러나 전기화학적으로 대단히 활성이 높은 금속이기 때문에 부식을 방지하기 위해서는 표면처리를 실시해야 한다. 마그네슘과 마그네슘 합금의 표면처리방법으로는 양극산화, 화성처리, 폐인팅 그리고 전기도금 등이 있으나 그 중 양극산화는 다른 표면처리에 비해 수십 마이크로 미터의

두께를 가진 다공성 코팅으로서 우수한 내식성을 가지고 있다. 지금까지 상용 화학산업에서 알려진 양극산화 용액으로서는 Dow 17이나 HAE등이 있으나 모두 6가 크롬을 함유하고 있어서 인간 및 환경면에서 유해하며, 리사이클 면에서도 어려운 문제점을 가지고 있다. 또한 일본에서는 1999년 7월에 특정 화학물질의 배출량 파악 및 관리 개선 촉진에 관한 법령(화학물질 관리촉진법, pollutant release and transfer register)에서 6가 크롬을 1급 발암물질로 지정했다<sup>[1]</sup>. 유럽에서는 전자 제품에 납, 수은, 카드뮴 및 6가 크롬의 사용을 금지시켰다. 또한 환경부하물질의 사용제한이 2003

† 책임저자(목포해양대학교 기관시스템공학부), E-mail : ksj@mmu.ac.kr, T : 061)240-7309

\* 목포해양대학교 기관시스템공학부

\*\* 목포해양대학교 기관시스템공학부

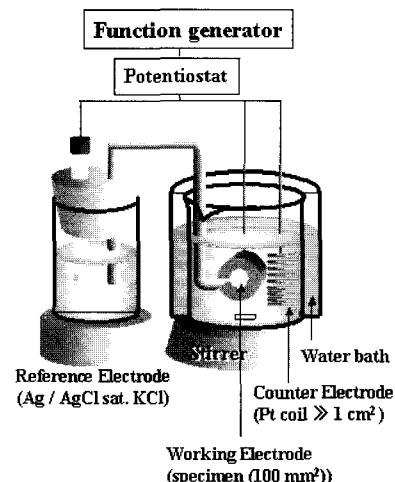
년 7월부터 단계적으로 시작하여, 6가 크롬에 관해서는 2007년 7월 자동차산업부터 사용이 금지된다<sup>[2]</sup>. 더구나 일본의 경우 폐전기전자 기기 회수에 관한 법령(waste electrical and electronic equipment)은 2000년 6월 공포하여 6가 크롬의 사용을 점점 줄여가 2007년에 사용이 완전히 금지된다<sup>[3]</sup>. 그러나 국내의 경우 외국의 흐름에 관하여 인지하여, 관심이 크게 고조되었으나 구체적으로 정리된 법령은 아직 없는 상황이며, 6가 크롬에 관한 대체 연구는 단지 3가 크롬을 사용하여 연구하고 있는 실정에 불과하다. 그러므로 크롬을 사용하지 않는 크롬 대체 연구<sup>[4-12]</sup>가 시급한 상황이다. 이에 따라 6가 크롬(Non-chromate) 용액에서의 Mg-Al합금상 양극산화 필름의 형성에 미치는 양극산화 전위, 양극산화 시간 및 알루미늄 함량의 효과 등을 연구하였으며, 298K 온도의 1M-NaOH 용액에서 양극산화하는 동안 산화피막 형성 메커니즘을 연구한 바 있다<sup>[8, 9, 12]</sup>.

본 연구에서는 그 일환으로 AZ91(Mg-Al합금)을 이용하여 활성용해반응을 동반하며, 많은 Mg(OH)<sub>2</sub>를 생성하는 전위에서 양극산화를 실시하여 최적전위를 규명한 후, 규명된 최적의 전위에서 양극산화 후 NaOH의 농도와 pH 그리고 알카리 용액을 변수로 하여 봉공처리하여, 생성된 피막의 구조 및 내식성 등에 대해서는 XRD, SEM, EDX 및 전기화학적 방법에 의해 분석, 평가하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험을 위한 시험편은 순수 Mg, Mg-3 mass%Al, Mg-9mass%Al, Mg-15 mass%Al 및 AZ91 합금판을 사용하여 100mm<sup>2</sup>의 면적만 노출시킨 후 나머지 부분을 에폭시 레진으로 절연 피복시켜 제작하였다. 이와 같이 제작한 시험편은 0.05 μm의 알루미나 파우더를 사용하여 연마한 후 아세톤으로 20분동안 초음파 및 증류수 세척하

고 드라이로 건조하였다. Table 1은 본 실험에서 사용한 AZ91시험편의 화학적 조성을 나타낸다.



**Fig. 1 Schematic diagram of anodizing experimental for Mg-Al alloys in NaOH solution.**

Fig. 1은 양극산화 실험장치의 개요도를 보여주고 있다. 대극으로는 백금전극을, 기준전극은 Ag/AgCl전극을 사용하였으며, 실험중 용액은 교반기를 사용하여 유동시켰다. 순수 Mg, Mg-3 mass%Al, Mg-9mass%Al 및 Mg-15mass%Al에 대하여 여러 전위에서 1M-NaOH 용액내에서 양극산화를 실시하였으며, 부식전위(전류밀도가 1A/m<sup>2</sup>인 경우의 전위)를 상호 비교하였다. 양극산화 조건은 1M-NaOH 용액내 4V에서 10분 동안 양극산화 후 여러 종류의 NaOH 용액(0.0025M, 0.025M, 1M, 2M, 3M)과 증류수의 온도(353K, 363K, 373K) 그리고 0.1M-Al(OH)<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, 1M-Ca(OH)<sub>2</sub>, 1M-KOH용액 등에 의한 pH를 변수로 하여 30분동안 봉공처리하였다. 이상과 같은 방법으로 생성된 양극산화피막의 표면 성상은 주사전자현미경(SEM)과 원소조성분석기(EDX)로 관찰하였으며, 피막내 존재하

**Table 1 Chemical compositions of AZ91 specimen**

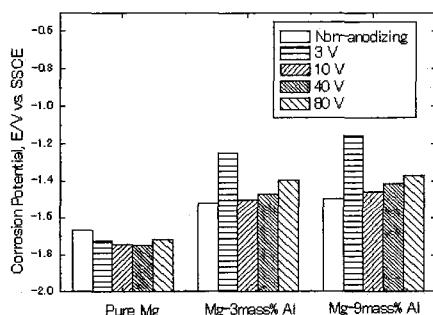
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
Weight Percent(%)	8.43	0.82	0.24	0.04	0.02	0.01	0.003	Balance

는 성분의 상대강도비는 X-ray 회절기(XRD)로 분석하였다. 또한 이들 페막에 대한 내식성은 298K중  $0.1\text{ kmol/m}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $0.017\text{ kmol/m}^3$   $\text{NaCl}$  용액 조건에서 Potentiostat에 의해 전기화학적 양극분극 시험을 실시하여 평가하였으며, 인가한 주사속도는  $2\text{mV/sec}$ 로 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 내식성에 미치는 양극산화 및 봉공처리의 영향

봉공처리액 조성의 효과와 그 내식성을 평가하기 위해서는 먼저 최적의 양극산화 조건을 규명해내는 것이 중요하다고 판단된다. 따라서 여러 Mg-Al합금에 대하여 정전위 양극산화시 적용전위를 변수로 하여 실시하였다.



**Fig. 2 Comparison of corrosion potential after anodizing for 10 min at various potentials in pure Mg, Mg-3, 9Al alloys.**

Fig. 2는 순수 마그네슘과 Mg-3mass%Al 및 Mg-9mass%Al 위에 형성된 양극산화피막의 부식특성을 알아보기 위해 1M-NaOH 용액 조건에서 3 V, 10 V, 40 V 및 80 V의 전위에서 10분간 양극산화를 실시한 후 양분극 시험을 실시하여 부식전위를 비교한 그래프이다. 먼저 부식전위는 전류밀도가  $2\text{ A/m}^2$  전후에서는 양극산화피막이 파괴되기 때문에 피막이 파괴되기 전  $1\text{ A/m}^2$ 에 상응하는 전위로 정의하였다. 순수 마그네슘의 경우는 양극산화시 적용된 전위에 무관하게 큰 차이를 보이지 않았다. 한편 3 %와 9 %의 알루미늄을 함유한 경우는 함량에 관계없이 3V에서 가

장 양호한 내식성을 나타냈으며, 다음은 80 V였다<sup>[8]</sup>. 그 이유는 3-7V의 인가 전위에서 특히 높은 전류밀도를 나타내었는데 이는 활성용해반응에 의해 생성된 페막은 컴팩트하여 내식성이 뛰어난 페막의 형성을 의미한다. 그래서 XRD 분석결과 양극 산화된 페막내에 내식성이 뛰어난  $\text{Mg(OH)}_2$ 가 주로 검출되기 때문으로 사료된다. 게다가 정전위에서 10분동안 양극산화후의 전류밀도는 Mg-Al 합금내 알루미늄 함량이 증가함에 따라 감소하였다<sup>[8]</sup>. 그 이유는 알루미늄은 부식저항성이나 부동태 형성에 효과적인 금속이기 때문인 것으로 판단된다<sup>[13-14]</sup>. 또한 여러 적용전위에 따른 KOH 용액내에서 이상계 Mg-Al합금의 양극거동에서 부동태 현상과 스파크 전위에 알루미늄이 효과적이라는 보고도 있다<sup>[15-16]</sup>. 그리고 Mg-Al 합금내 알루미늄 함량(0-15%)에 따른 양극산화 전위, 양극산화 시간의 효과를 전기화학적 관점에서 연구한 결과 내식성은 양극산화를 실시한 경우가 실시하지 않은 경우에 비해 우수했으며, Mg-Al합금 내 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 XRD 분석결과  $\beta$ 상의 상대강도비가 증가하였다. 그리고 알루미늄 함량에 따라 양극산화를 실시한 결과 알루미늄 함량이 15 % 함유한 경우가 9 % 함유한 경우에 비해 오히려 내식성이 저하하였으며, 시간변화에 따른 정전위 양극산화 실험에서 대략 4분까지는  $\beta$ 상에서 우선 용해반응이 발생한 후 7분까지 전류밀도는 점차 증가하였다. 그 이후 알루미늄 함량이 적은  $\alpha$ 상에서 용해반응이 진행되었다.  $\alpha$ 상 위에 형성된 페막은 치밀하지 않기 때문에 10분동안 양극산화후 15%의 알루미늄을 함유한 경우의 전류밀도는 오히려 증가하였다. 그 후 30분동안 양극산화를 실시한 결과 10분보다 양호한 내식 특성을 보였다<sup>[12]</sup>. 게다가 양극산화 후 봉공처리를 실시한 결과 부식전위를 상기에 언급한 사항들과 상호 비교하여 Fig. 3에 나타냈다. 그래프에서 보는 바와 같이 양극산화를 실시하지 않은 경우는 알루미늄 함량이 증가할 수록 양호한 내식특성을 나타낸 반면 양극산화를 실시한 경우는 전체적으로 동일 시험편의 경우 3 V가 80 V에 비해 양호한 내식특성을 보여 주었다. 또한 Mg-9 % Al의

경우에 비해 AZ 91의 경우가 양호한 특성을 보였다. 이는 AZ 91내에 내식성에 효과적인 Zn 등이 소량 포함되어 있기 때문으로 사료된다<sup>[11]</sup>.

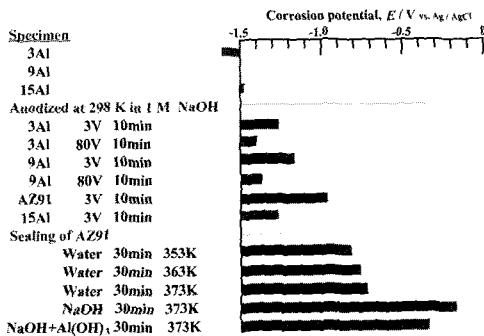


Fig. 3 Comparison of corrosion potential for non-anodized, anodized and various sealing conditions.

정전위 양극산화를 실시하여 내식특성을 비교한 결과 활성용해반응이 발생한 저전위에서 우수한 특성을 나타냈기 때문에 높은 전류밀도를 나타낸 저전위영역에서 양극산화 후 내식특성을 비교하였다. 그 결과 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6 및 7V인 경우의 부식전위는 -967, -908, -850, -973, -1183, -1283 및 -1321mV이었으며 봉공처리에 관한 연구에서는 가장 내식 특성이 우수한 4V에서 양극산화를 실시한 시험편을 선택하였다. 종류 수 온도를 변수로 하여 실시한 경우는 353, 363, 373 K에서의 부식전위가 -822, -780, -720mV 이었다<sup>[4]</sup>.

### 3.2 NaOH 농도의 영향

봉공처리 효과는 크게 나타났음을 확인 할 수 있었으므로 봉공처리 용액의 효과를 알아보기 위해 NaOH의 농도와 pH의 영향을 검토하였다. 양극산화 조건은 1M-NaOH 용액내에서 4V의 전위에서 10분간 실시하였다.

Fig. 4는 4 V에서 10분동안 양극산화후 NaOH 농도를 봉공처리하였을 경우 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>와 MgO의 최대피크는 37.1, 38.2, 43도에서 나타났으나 저

전위에서는 MgO는 거의 나타나지 않았다. 그리고 NaOH의 농도가 증가함에 따라 Mg의 피크는 조금씩 적어지고 Mg(OH)<sub>2</sub>의 피크는 조금 증가하였으므로 상대강도비(Mg의 최대 피크를 나타내는 상대강도에 대한 MgO나 Mg(OH)<sub>2</sub>의 최대 피크를 나타내는 상대강도의 비)는 대체적으로 증가했다고 할 수 있다. 이를 정량적으로 Fig. 5에서 설명하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 여러 NaOH 농도에서 봉공처리를 실시하였을 경우 Mg(OH)<sub>2</sub>의 상대강도비는 증가하는 경향을 보였으며, 1M-NaOH 이상에서 그 경향은 뚜렷하였다. 특히 3M에서 그 경향이 가장 뚜렷하였다.

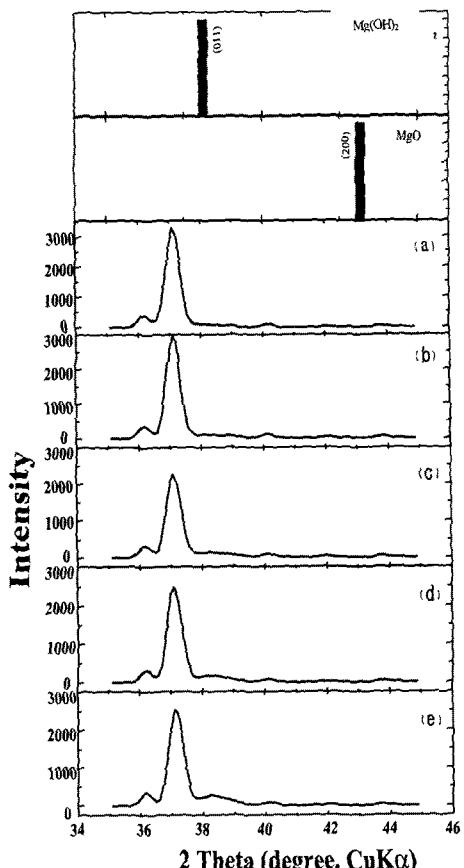


Fig. 4 The results of X-ray diffraction analyses in sealed specimens for 30 min at various NaOH concentrations after anodizing for 10 min. at 4 V. (a) 0.0025M, (b) 0.025M, (c) 0.25M, (d) 2M and (e) 3M.

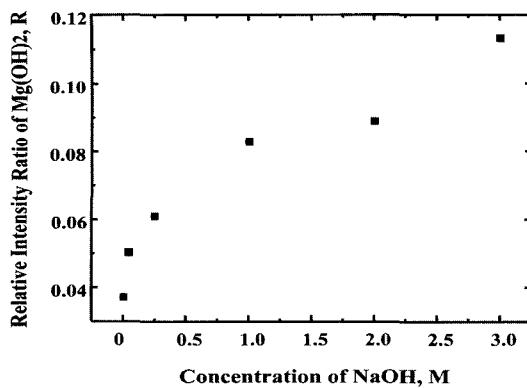


Fig. 5 Effect of NaOH concentration affecting relative intensity ratio of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Relative intensity of  $\text{Mg}(\text{OH})_2 / \text{Mg}$ ) in sealing after anodizing for 10 min at 4 V.

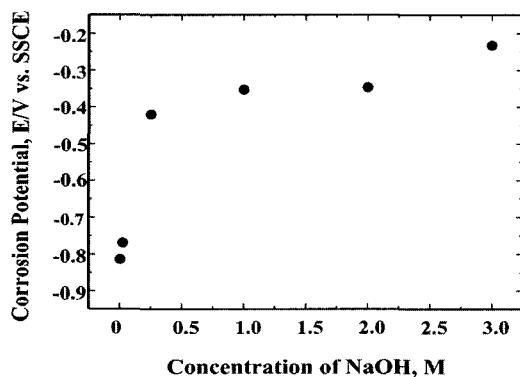


Fig. 6 Effect of NaOH concentration affecting to corrosion resistance characteristics in sealing after anodizing for 10 min at 4 V.

Fig. 6은 다양한 NaOH 농도에서 봉공처리를 실시하였을 경우 부식전위에 미치는 영향을 비교한 것이다. NaOH 농도가 증가할 수록 내식성이 뛰어난  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비가 증가되어 부식전위가 향상된 것으로 사료된다. 그러나 0.25M-NaOH의 경우  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비가 크게 향상되지 않았으나 부식전위는 큰 폭으로 향상된 이유는  $\text{MgO}$ 가 영향을 미친 것으로 사료된다.

Fig. 7은 양극산화후 여러 NaOH 농도에서 30분동안 373K에서 봉공처리할 경우 표면상태를 보여주고 있다. 0.0025M-NaOH에서 봉공처리한

경우는 연마시 생성된 스크레치도 관찰되는 것으로 보아 국소적으로 아주 얇은 피막이 형성되었다는 것을 알 수 있다. 0.025M-NaOH인 경우는 대부분 피막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 2M-NaOH, 3M-NaOH인 경우는 대체적으로 평坦한 표면상태를 보이고 있다. 이 중 2M-NaOH에서 봉공처리했을 경우를 확대해 본 결과 아주 미세한 마이크로 크랙을 관찰할 수 있었다. 양극산화시 생성된 마이크로 크랙은 봉공처리시 NaOH 농도가 증가함에 따라 그 수와 크기는 줄어들고, 보다 치밀한 피막이 형성되는 것으로 사료된다. 이 때 마이크로 크랙은 양극으로 작용하고, 피막은 음극으로 작용하나 봉공처리로 인하여 마이크로 크랙의 수가 감소하여 전위는 귀방향으로 이행함으로써 내식성이 개선된 것으로 판단된다.

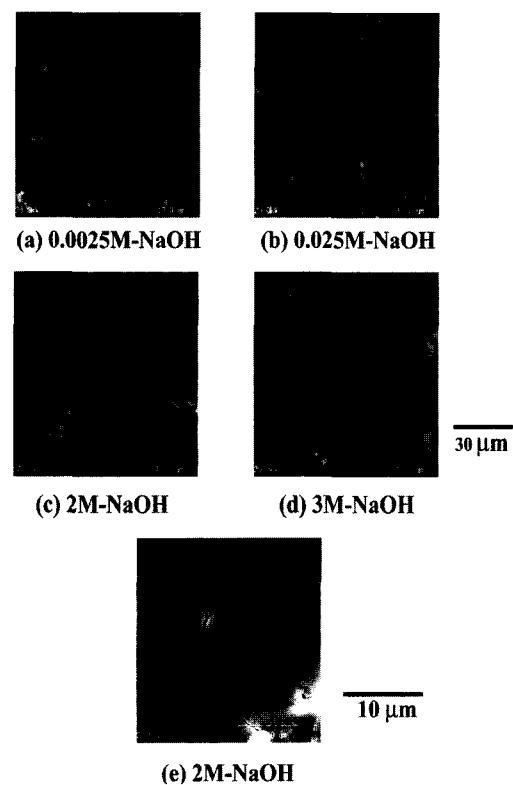


Fig. 7 Surface morphologys in sealing at various NaOH solutions after anodizing for 10 min at 4 V.

### 3.3 용액 pH의 영향

지금까지의 연구결과로부터  $\text{NaOH}$ 의 농도가 증가함으로써  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비가 증가하며, 또한 pH가 상승하여 내식성이 향상된 것으로 사료된다.  $\text{Mg}$ 의 E-pH 다이어그램에서도 pH가 대략 11.6 이상이 되면  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 생성된다<sup>[17]</sup>. 따라서 pH의 변화가  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  형성 및 내식성에 미치는 영향이 중요하다고 판단되어 여러 용액에서 pH 변화에 따른  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비 및 부식저항성을 비교하였다.

Fig. 8은 증류수, 0.1M- $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (40ml/L), 1M- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1M-KOH 그리고 1M- $\text{NaOH}$  용액에서 30분간 봉공처리하였을 경우  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비를 비교한 그래프이다. 0.1M- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 나  $\text{SiO}_2$ (40ml/L)와 같이 낮은 pH에서 봉공처리하였을 경우 낮은  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비를 나타냈다. 반면에 1M- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1M-KOH와 1M- $\text{NaOH}$ 와 같이 높은 pH에서는 높은 상대강도비를 보였다.

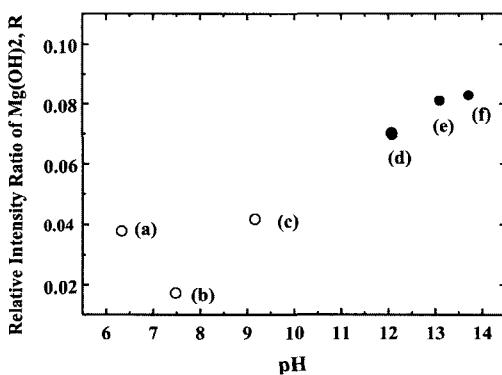


Fig. 8 Effect of pH affecting relative intensity ratio of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in sealing for 30 min at various solutions after anodizing for 10min at 4 V. (a) Distilled water(373K), (b) 0.1M- $\text{Al}(\text{OH})_3$ , (c)  $\text{SiO}_2$ (40ml/L), (d) 1M- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (e) 1M-KOH and (f) 1M- $\text{NaOH}$ .

Fig. 9는 Fig. 6과 동일 조건에서 내식성을 비교한 그래프이다. 증류수의 경우는 353, 363 및 373 K에서 그 부식전위는 -822, -780 및 -720

mV이었으며, 봉공처리 온도가 증가할수록 부식전위가 향상되었다. 형성된 피막 관찰에서도 봉공처리를 실시하지 않은 경우는 거칠었으며, 많은 마이크로 크랙을 관찰할 수 있었다. 그리고 증류수의 온도가 증가할수록 마이크로 크랙의 수가 감소하였으며, 높은 내식특성을 보여준 373K의 경우는 마이크로 크랙이 거의 관찰되지 않았다<sup>[4]</sup>. 이것은 알루미늄위에 형성된 양극산화 피막의 봉공처리에 관한 연구에서도 사용된 봉공처리 용액에 관계없이 봉공처리 온도가 증가할수록 양극산화 피막의 임피던스는 증가한다는 보고<sup>[18]</sup>와 유사한 경향이다.

봉공처리 온도 상승과 pH의 증가에 따라 내식성이 개선되었음을 확인할 수 있었다. 그러나  $\text{SiO}_2$ (40ml/L)는 오히려 높은 pH임에도 불구하고 0.1M- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 비해 낮은 내식성을 보였으며 그 이유는 Fig. 10 - Fig. 12에서 설명하였다. 그리고 pH 12 이상에서 양호한 내식성을 나타냈다. 결국 pH가 증가할수록  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비가 증가하였으며, 내식성 또한 개선된 것으로 사료된다.

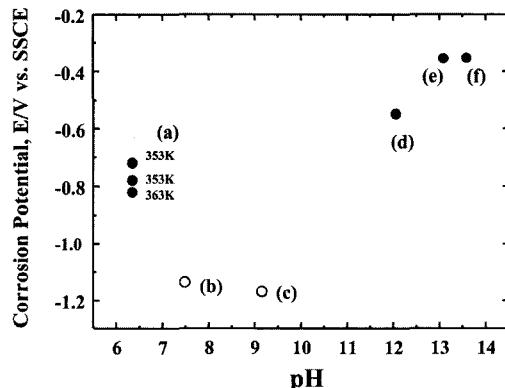
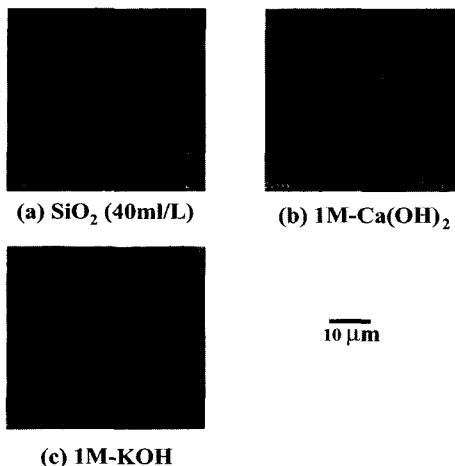


Fig. 9 Effect of pH affecting corrosion potential in sealing for 30 min at various solutions after anodizing for 10 min at 4 V. (a) Distilled water(353K, 363K, 373K), (b) 0.1M- $\text{Al}(\text{OH})_3$ , (c)  $\text{SiO}_2$ (40ml/L), (d) 1M- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (e) 1M-KOH and (f) 1M- $\text{NaOH}$ .

Fig. 10은 양극산화 후 여러 용액 조건에서 봉공처리하였을 경우 표면형상을 보여주고 있다.  $\text{SiO}_2$ 의 경우는 화성처리시 10-20 nm  $\text{SiO}_2$ 를 포

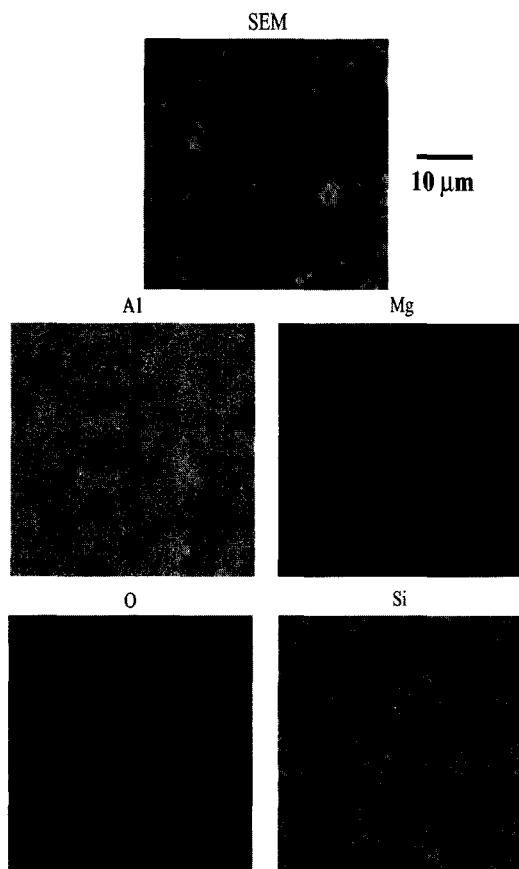
함한 쿨로이탈 실리카(Nissan Chemical Industries, Ltd., Snowed)를 사용할 경우  $\text{SiO}_2$ 가 피막으로 형성됨에 따라 양호한 특성을 보였으므로 봉공처리시 시도해 보았으나 높은 온도(373K)에서 봉공처리를 실시하여  $\text{SiO}_2$ 가 형성되기는 하였지만 피막 형성이 되지 않은 부분도 관찰되었으므로 내식성이 저하된 것으로 사료된다. 이에 반해 1M- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 1M-KOH 용액으로 봉공처리를 실시하였을 경우는 전체적으로 피막이 형성되었으며, 그 피막은 치밀하게 형성되었음을 알 수 있다.



**Fig. 10 Surface morphology in sealing at various solutions after anodizing for 10 min at 4V.**

Fig. 11은  $\text{SiO}_2$ (40ml/L)로 373 K에서 30분간 봉공처리를 실시하였을 경우 표면상태와 EDX에 의한 각 성분별 분포를 보여 주고 있다. 표면상태에서 흰 부분은 Si-O의 결합으로 형성된 것임을 알 수 있으며 그 이외에는 전체적으로 피막이 형성되지 않아서 모재에 포함된 Mg과 Al의 분포

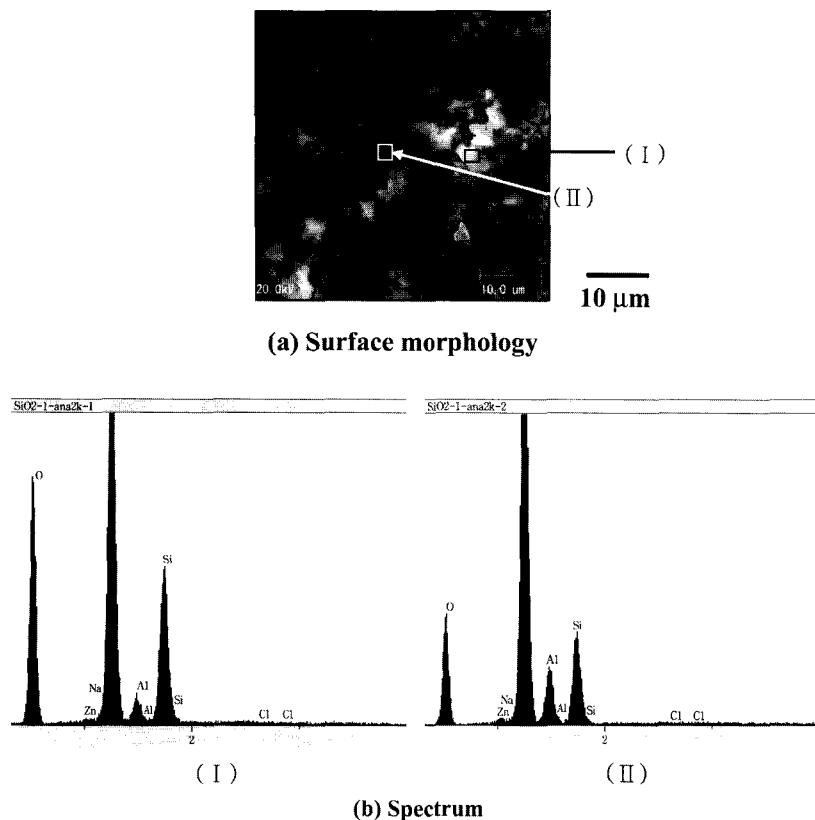
가 많은 것으로 사료된다. 그러면 EDX에 의해 미세부위별 성분의 비와 각 피크를 Fig. 12에서 분석하였다. 피크의 관찰에서도 흰부분(Part I)은 Part II에 비해 Si와 O의 피크가 현저히 크게 나타났음을 확인 할 수 있었다. 그에 반해 Part II는 알루미늄의 피크가 크게 나타났으며 각 성분별 비는 Table 2에 표시하였다.



**Fig. 11 Surface morphology and EDX mapping image in sealing with  $\text{SiO}_2$  solutions after anodizing for 10 min at 4 V.**

**Table 2 Chemical composition in sealing with  $\text{SiO}_2$  solution(wt. %).**

	O	Si	Mg	Al	Na	Cl	Zn
Part I	90.541	1.698	7.368	0.282	0.085	0.002	0.024
Part II	85.191	1.568	11.711	1.182	0.225	0.003	0.12



**Fig. 12 Surface morphology and spectrum in sealing with  $\text{SiO}_2$  solutions after anodizing for 10 min at 4 V.**

각 부위별 성분 분석을 통해서도 Part I의 경우가 Part II에 비해 O와 Si가 다양 포함되었다. 이는  $\text{SiO}_2$  결합이 형성된 것으로 판단된다. 이는 전 연구에서도 FT-IR분석을 통하여 Si-O의 결합임을 입증한 바 있다<sup>[5-6]</sup>. 반면 Mg, Al, Zn의 경우는 Part II가 많이 관찰되었는데 이는 피막이 Part I에 비해 전체적으로 형성되지 않아 모재의 일부가 노출된 것으로 사료된다.

Fig. 13은 1M-KOH로 373K에서 30분간 봉

공처리를 실시하였을 경우 표면상태와 EDX에 의한 각 성분별 분포를 보여 주고 있다.

Part I과 Part II는 O 피크이외에는 거의 차이를 보이지 않으므로 대체적으로 균일한 피막이 형성된 것으로 사료된다. 전체적으로 Mg과 O의 함량이 많은 것으로 보아  $\text{MgO}$  또는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 같은 Mg과 O의 결합인 것으로 사료된다. 그리고 Table 3에서 보는 바와 같이 Mg, Al과 Zn이 Part I에 비해 Part II의 경우가 많이 검출되는

**Table 3 Chemical composition in sealing with 1M-KOH solution(wt. %).**

	O	Mg	Al	Na	K	Zn
Part I	86.672	12.303	0.694	0.238	0.014	0.078
Part II	81.411	17.246	0.874	0.269	0.023	0.176

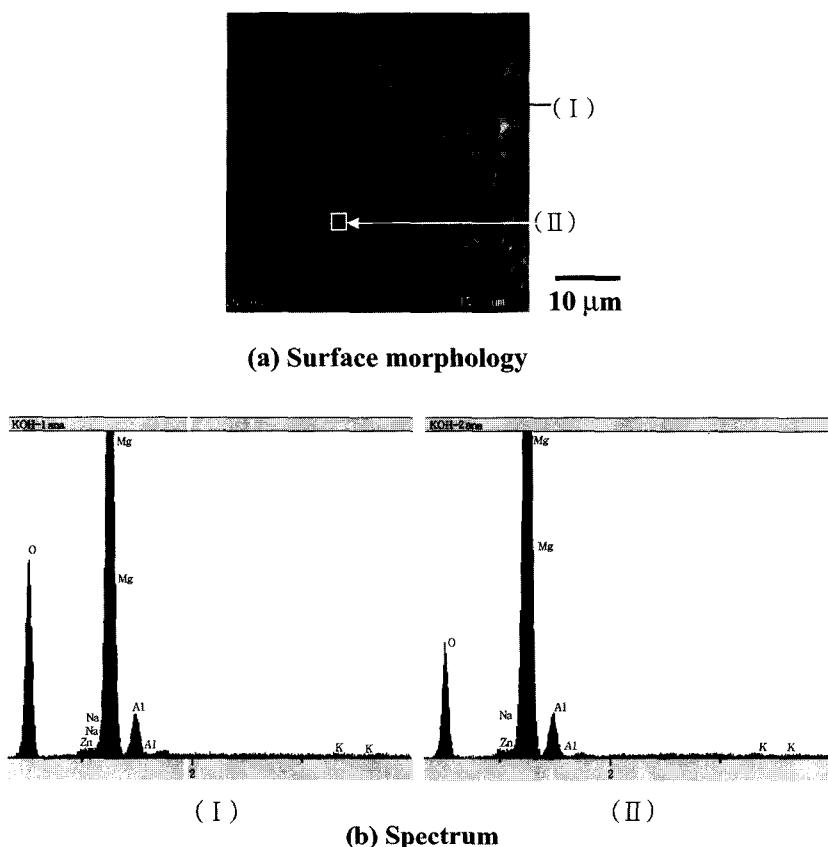


Fig. 13 Surface morphology and spectrum in sealing with KOH solutions after anodizing for 10 min at 4 V.

것으로 보아 Part II가 생성된 피막 중에 산소가 적게 검출되었으므로 Part I에 비해 피막이 치밀하게 형성되지 않은 것으로 사료된다.

지금까지의 연구를 통해서  $\text{NaOH}$  농도와 pH가 증가함에 따라  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비가 증가하여 양극산화시 생성된 마이크로 크랙의 수가 작아지면서 전체적인 전위는 귀방향으로 이행하여 내식성이 개선되었다. 이는 Mg의 E-pH 다이어그램에서도 pH가 대략 11.6 이상이 되면  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 생성되는 것을 확인 할 수 있는데 이는 실험 결과와도 일치하는 경향이다.

#### 4. 결 론

지금까지 양극산화한 Mg-Al합금에 대한 봉공

처리액 조성의 효과와 그 내식성에 관한 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

양극산화를 실시하지 않은 경우는 알루미늄 함량이 증가할 수록 양호한 내식특성을 나타낸 반면 양극산화를 실시한 경우는 전체적으로 동일 시험편의 경우 활성용해반응으로 인하여 전류밀도가 높은 3 V가 80 V에 비해 양호한 내식특성을 보여주었다. 여러 pH에서 봉공처리를 실시해 본 결과 전반적으로 pH가 상승함에 따라  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비가 상승하여 내식성이 개선되었음을 알 수 있었다. 또한  $\text{NaOH}$ 의 농도가 증가하면 pH가 상승하여  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 상대강도비가 증가하고, 내식성이 향상되었다.

## 참고문헌

- [1] K. Suzuki, 化學物質 總合管理としての PRTR法について, Alutopia, Vol. 5, p. 40, 2000.
- [2] The European Parliament and Council, Draft proposal for a direct on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, June 2000.
- [3] N. Kunieda., 自動車における 6價 クロム 代替處理 技術の 動向, 107th Meeting of the Surface Finishing Society of Japan, p. 296, 2003.
- [4] Kim. S. J., Okido, M., Sealing effects of anodic oxide films formed on Mg-Al alloys, The Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No. 4, 2004.
- [5] Kim, S. J., Zhou, T., Ichino, R., Okido, M., Tanikawa, S. Characterization of the chemical conversion films that form on Mg-Al alloy in colloidal silica solution, Metals and materials international, Vol. 9, No. 2, pp. 207-213, 2003.
- [6] Kim, S. J., Hara, R., Ichino, R., Okido, M., Wada, N., Characterization of silica conversion film formed on Zinc-electroplated steel, Materials Transactions, Vol. 44, No. 4, pp. 782-786, 2003.
- [7] Yoshihiro Mizutani, Seong-Jong Kim, Ryoichi Ichino, Masazumi Okido, Anodizing of Mg alloys on alkaline solutions, Surface and coatings Technology, Vol. 167-179, pp. 143-146, 2003.
- [8] Seong-Jong Kim, Masazumi Okido, Yoshihiro Mizutani, Ryoichi Ichino, Shoji Tanikawa, Saori Hasegawa, Formation of Anodic Films on Mg-Al Alloys in NaOH solutions at Constant Potentials, Materials Transactions, Vol. 44, No. 5, pp. 1036-1041, 2003.
- [9] Seong-Jong Kim, Ryoichi Ichino, and Masazumi Okido, Formation behavior and corrosion characteristics of anodic films on Mg-Al alloys in NaOH solutions, Yazawa international symposium, Metallurgical and materials processing : Principles and technologies, Aqueous and electrochemical processing. The minerals, metals and materials society(TMS), Vol. 3, pp. 31-37, 2003.
- [10] Yoshihiro Mizutani, Seong-Jong Kim, Ryoichi Ichino, Masazumi Okido, Saori Hasegawa, Shoji Tanikawa, Anodizing of Mg-Al alloy and film characterization, Japan Institute of Light Metals 102nd Annual Meeting Proceeding, p. 179, 2002.
- [11] Yoshihiro Mizutani, Seong-Jong Kim, Ryoichi Ichino & Masazumi Okido, Anodizing of magnesium alloys in alkaline solutions, Frontiers of Surface Engineering 2001 (6<sup>th</sup> ASFF, AEPSE 2001, 5<sup>th</sup> APIC, and 4<sup>th</sup> JKSPFT) Conference and Exhibition, Nagoya Japan, p. 178, 2001.
- [12] Seong-Jong Kim, Seok-ki Jang, Jeong-Il Kim, Characteristics comparison of anodic films formed on Mg-Al alloys by non-chromate surface treatment, Journal of the Korean society marine engineers, Vol. 28, No. 2, pp. 300-308, 2004.
- [13] Lunder O., Lein J. E., Aune T. K., Nisancioglu K., Corrosion, Vol. 45, p.

- 741, 1989.
- [14] Makar G. L., Kruger, J., Journal of the Electrochemical Society, Vol. 137, p. 414, 1990.
- [15] Khaselev O., Yahalon, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, p. 190, 1998.
- [16] Khaselev O., Yahalon, Corrosion Science, Vol. 40, p. 1149, 1998.
- [17] Marcel Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria, National association of corrosion engineers, pp. 139–145, 1974.
- [18] Hiroshi KAWASE, Journal of the Japan Institute of Light Metals, Vol. 21, p. 12, 1971.

## 저 자 소 개

### 김성종 (金晟鍾)



1991. 2 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 1997. 8 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(석사), 2001. 2 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(박사), 2001. 3~2002. 3 일본 나고야대학 이공과학종합연구센터 초빙연구원. 2002. 4~2003. 8 일본 학술진흥회(JSPS) 외국인 특별연구원, 현재-목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.

### 장석기 (張石基)



1973년 한국해양대학교 기관공학과 졸업, 1988년 전남대학교 대학원 기계공학과 졸업(박사), 1998. 1~1999년 2 University of South Carolind 연수 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 교수

### 김정일 (金正一)



1967년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1982년 한국해양대학교 대학원 박용기관학과 졸업(석사), 1993년 한국해양대학교 대학원 선박기계공학과 졸업(박사), 2001년 Ohio state university 객원교수, 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.