

마그네슘합금의 표면처리¹⁾

西中一仁

電化皮膜工業(株)

Surface Treatment of Magnesium Alloy

Kazuhito Nishinaka

DENKAHIMAKU inc.

번역 : 김영직²⁾

1. 서론

마그네슘합금은 실용금속 중에서 가장 경량인 금속으로 알려져 있으나, 열역학적으로는 활성인 금속으로도 알려져 있으며, 매우 쉬운 금속이기 때문에, 방청처리도 중요시되고 있다. 마그네슘 표면처리를 간략하게 나타내면 그림 1과 같다. 즉, 전처리(前處理)와 본처리(本處理)로 나눌 수 있으며, 이번 기술자료에서는 본처리에 속하는 화성처리와 양극산화처리를 중심으로 서술한다.

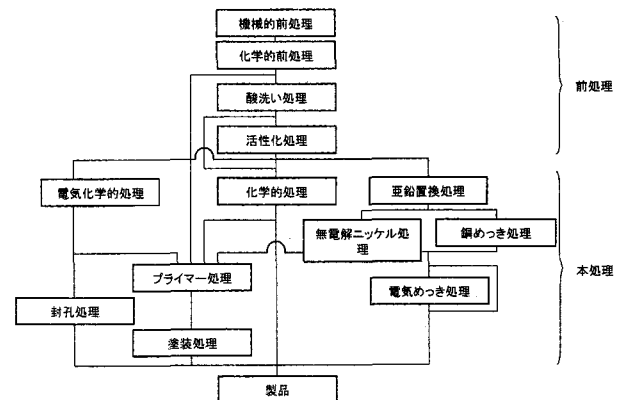


그림 1. 마그네슘 표면처리 계통도

2. 전처리

2.1 전처리의 종류

전처리에는 기계적 전처리, 화학적 전처리, 및 표면조정용 전처리의 목적을 갖는 3종류의 전처리가 있다. 기계적 전처리는 크게 나누면 2가지의 목적으로 사용되고 있다. 즉,

- a) 부가가치를 가미한 적극적 기계 전처리
 - b) 앞 공정의 보정, 보수와 같은 소극적 기계 전처리
- 일반적으로, a)는 연마, honing, hair line, scratch, 스펀가공 등과 같이 표면에 변화나 모양을 적극적으로 만들어 내어, 금속의 다면성을 끌어내고 있다.

이에 반하여, b)는 상처나 흠집, taper-line, 탕 주름, cold shot, 탕류 등, 앞 공정에서 발생한, 표면처리에 유해한 부적합 부위를 제거하기 위한 보정, 보수용 소극적 기계 전처리이다. 여기서, 기계적 전처리를 행할 경우 주의할 점 한 가지를 들면, 표면처리 후의 제품 광택을 높이면, 부적합 부위가 강조되는 경향이 있으므로, 사용 시에는 수율을 가미하여 검토를 행하여야 한다는 것이다.

화학적 전처리는 표면을 전해연마 혹은 화학연마 하여, 광택을 내거나, 이와는 반대로, etching을 행함으로써, 표면의 반사를 억제하는 것이다. 이와 같이, 기계적 전처리와 화학적 전처리는 통상적으로 전·후 관계에 있으며, 화학적 전처리 만을 독립적으로 처리하는 경우도 있다. 그러나, 기계적 전처리 만을 행하는 것은, 마그네슘 표면처리에서는 거의 예가 없다.

표면조정용 전처리는, 기계적, 화학적 전처리의 유무에 관계 없이 본처리의 표면조정용으로 행해진다. 이것은 마그네슘이 활성인 금속으로, 대기 중에서도 반응하기 때문에, finishing을 균일하게 하기 위한 필요사항이다.

2.2 화학적 전처리

2.2.1 화학적 전처리의 목적

마그네슘 표면처리에 있어서 가장 중요한 공정이다. 구체적인 목적은 다음과 같다.

- ① oil제거
 - ② 이형제 등의 제거
 - ③ 표면산화물 등의 제거
 - ④ 마그네슘 표면의 활성화
- 방법은, 탈지와 산세(+표면조정)로 크게 나누어진다.

1) 日本鑄造工學會誌 Vol. 76 No. 6 pp. 494-498에 게재된 자료임.

2) 성균관대학교 신소재공학과(Dept. of Advanced Materials Eng., Sungkyunkwan Univ.)

표 1. 마그네슘 합금의 대표적 산세처리

처 리	주요 적용	寸法 변화 (μm)	浴 組 成 (g/L) (cc/L)	処理温度(°C) 浸漬時間(分)	浴槽の材質と 라이닝材	適合性(d)
硝 酸 - 硫 酸	砂型鑄物にブラスティングを行なった時の汚物の除去、ダイカスト表面の洗浄	50	70% HNO ₃ 76cc 96% H ₂ SO ₄ 11cc	21~32 1/6~1/4	セラミックス, ゴム, 글라스	△
리 ン 酸	다이카스트鑄物表面の偏析を除去	13	85% H ₃ PO ₄ 49cc	21~26 1/2~1	鉛, 글라스, 세라믹스, 고무	△
硫 酸	砂型鑄物にブラスティングを行なった時の汚物の除去	50	96% H ₂ SO ₄ 16cc	21~32 1/6~1/4	세라믹스, 고무, 鉛, 글라스	△
크롬산-硝酸-フッ酸	다이카스트鑄物に適用	13~25	CrO ₃ 280g 70% HNO ₃ 17cc 50% HF 6.5cc	21~32 1/2~2	ゴム, 비닐	△
크 로 ム 酸	酸化物, フラックス, 腐食生成物, 老化クロメート膜, 陽極酸化膜の除去	寸法 변화 無視できる	CrO ₃ 180g	21~100 (a) 1~15	스텐레스鋼, A1100 (알루미늄) 鉛	○
硝 酸 第 二 鉄 (b)	光沢仕上げや梨地仕上げの時	5~7.6	CrO ₃ 180g Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O 33g NaF 3.5g	15~37 1/4~3	316 스텐레스鋼, 비닐, 폴리에틸렌	○
フ ッ 酸	化学処理前の表面の活性化	2.5	50% HF 195cc	21~32 1/2~5	316 스텐레스鋼, 鉛, 고무	○
硝 酸	硝酸第二鉄処理のための前処理(c)	13~25	70% HNO ₃ 36cc	21~32 1/5~1/2	스텐레스鋼, 폴리에틸렌, 글라스	○
글 루 콘 酸	크롬산 처리前の緩処理	25	CH ₂ OHCO ₂ H 100~400g 70% HNO ₃ 10~100cc	21~32 1	알루미늄, 세라믹스, 고무	○
글 루 콘 酸 - 硝 酸	スポット溶接時の前処理	13~25	CH ₂ OHCO ₂ H 240g 70% HNO ₃ 20cc Mg(NO ₃) ₂ 200g	21~32 3~4	세라믹스, 스텐레스鋼	□
酢 酸 - 硝 酸 ソ ー ダ	밀스케일의除去, 電気めっきの前処理	13~25	CH ₃ COOH 200cc NaNO ₃ 50g	21~26 1/2~1	A3003 (알루미늄) 세라믹스, 鉛	□
크롬산-硝酸ソー다	밀스케일·焼きついた格拉ファイトの除去, スポット溶接前のクリーニング	13	CrO ₃ 180g NaNO ₃ 30g	21~32 3	스텐레스鋼, 鉛, 고무, 비닐	□
크 로 ム 酸 - 硫 酸	スポット溶接前のクリーニング	7.6	CrO ₃ 180g 96% H ₂ SO ₄ 0.26cc	21~32 3	스텐레스鋼, A1100 (알루미늄) 세라믹스, 고무	□

(a) 플락스除去の場合溶液は88~100°Cでなければならない。(b) 最も均一な表面を得るためには、다이카스트鑄物は酸洗い前に機械的に研磨しなければならない、というのは硝酸第二鉄処理は다이카스트鑄物表面の偏析やフローマークを引きだるためである。(c) 硝酸の前洗いは硝酸第二鉄溶液の寿命を長くし処理時間を短くできる。(d) ○ 鑄造合金と鍛造合金、△ 鑄造合金のみ、□ 鍛造合金のみ

각 육의 선택기준은, 작업공정을 포함하여 환경문제에 저촉되지 않고, 작업조건이 용이하며, 저렴하고, 안정성이 있으며, 액수명이 길 것 등이다.

2.2.2 화학적 전처리의 실제

(1) 탈지

마그네슘은 pH11보다 알칼리 측에서는 안정하므로, 탈지에는 알칼리성의 것이 많다. 단, 그 중에는 부식하기 쉬운 합금이나 탈지액이 있으므로 주의를 요한다.

(2) 산세(+표면조정)

탈지에도 동일하게 적용되는 바와 같이, 기본적으로 산세처리(표 1)는 치수를 가능한 한 줄이지 않도록, 부식 생성물 혹은 산화물 등의 제거를 행하면 좋다. 또한, 산세 전에 탈지를 통해 깨끗하게 표면 산화물 등이 제거되어 있으면 더욱 좋다.

3. 본처리

3.1 화성처리의 종류

현재까지 마그네슘 방청 막을 만드는 방법으로는 Cr산계와 non-Cr계가 있으며, Cr계 피막은 저렴하고 작업성이 좋으며, 성형방법 및 두께에 관계없이 일정한 성능을 구현할 수 있고 안정하다는 장점이 있다. 그러나, Cr계는 환경·리사이클링 문제로 인해, 세계적으로 폐지되는 경향이 있다. 이를 대체하고자,

non-Cr계 표면처리방법(인산계, Mn계 등)이 여러 회사에서 개발되고 있다. 그러나, Cost·작업성·내식성·도장과의 밀착성 등을 비교하면 일장일단이 있으며, 아직 Cr계에는 미치지 못한다. 또한, 압연재, 주물의 사형·금형, 다이캐스팅재, 단조재, 열처리재 등, 소재의 이력과 표면조직, 조성뿐만 아니라, 전처리 방법 등에 따라서는 화성피막의 성능은 현저하게 차이가 있으므로, 안정한 제품을 공급하기 위해서는, 위에서 서술한 것을 이해한 후, 행할 필요가 있다. 또한, 화성처리, 그 자체는 각 Maker의 독자적 처리나 JIS에 명기되어 있는 처리가 있다(표 2). 각 경우, 문제가 되기 쉬운 점은,

- ① 내식성
- ② 도장 밀착성
- ③ 도전성
- ④ Cost 이다.

당사에서는 non-Cr계인 KD처리 혹은 GD처리(표 3)를 행하고 있다. KD처리, GD처리는 내식성이 좋은 것, 도전성이 있는 것 등, 목적에 부합하는 처리의 대응이 가능하다.

3.2 화성처리품의 특성

(1) 내식성

마그네슘은 사용 환경에 따라서는 부식이 진행되는 경우가 있다. 화성처리는, 변색→부식, 또는 糸狀부식(filiform corro-

표 2. 마그네슘합금 방식처리

JIS記号	Dow及び名称	色調	処理方法	処理液	特色
MX-3	Dow 7	グレー~褐色	化成処理	クロム系	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適する。希土類元素を含む合金には適さない。
MX-5	Dow 9	黒	陽極酸化	クロム系	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適する。すべての合金に適用できる。
MX-7	—	薄いグレー	化成処理	リン酸マンガン系	未完成部品に対する仮防食方法である。
MX-8	Dow 20	褐色~黄褐色	化成処理	クロム系	未完成部品に対する仮防食方法である。
MX-11	HAE	ベージュ~茶褐色	陽極酸化	マンガン系	完成部品に対する良好な防食方法である。皮膜は、硬く緻密で耐摩耗性に優れている。すべての合金に適する。
MX-12	Dow 17	緑	陽極酸化	クロム系	完成部品に対する良好な防食方法で、塗装下地にも適する。すべての合金に適する。
—	MCD 20	薄いグレー	化成処理	クロム系	未完成部品に対する仮防食方法である。
—	GD Coat	薄いグレー	化成処理	ノンクロム系	未完成部品に対する仮防食方法である。
—	Mg White	白	陽極酸化	ノンクロム系	耐食性に優れている。すべての合金に適する。
—	Mg Light	透明	陽極酸化	ノンクロム系	透明性に優れている。
—	UBE-5	白	陽極酸化	ノンクロム系	耐摩耗性に優れている。すべての合金に適する。

표 3. 각종 화성처리법의 평가

	KD処理	GD処理	GDリペアー
色調	褐色	乳白色	薄い褐色
耐食性/サイクル	4	4	10
塗装密着性	100/100	100/100	100/100
表面抵抗値/Ω	0.2	0.2	0.1

耐食性試験: 8時間噴霧16時間休止を1サイクルとする。

判定方法: RN9.8(腐食面積率0.02%以下)

塗装密着性: 基準目試験 100/100良品 1/100不具合品

表面抵抗値: 三菱化学製ロレスタ使用

tion), 孔蝕에 대한 防蝕의 역할을 하고 있다. 일반적으로, 내식성은 염수분무시험기를 사용하여, 아래의 방법으로 평가한다.

- ① 24시간 연속운전에서 부식하지 않을 것
 - ② 8시간 분무·16시간 정지상태에서 부식하지 않을 것
- 또한, 염수분무시험과 병행하여, 항온항습시험, 온습도 싸이클 시험을 행하는 경우도 있다. 한편, 도장 막과 조합한 표면처리 후의 시험에 있어서는, 시험 전에 cross-cut 흠을 낸 후, 시험 후에 그 부위를 통해 부식상태를 판단하는 방법도 채용되고 있다.

요즈음, 화성처리 피막을 도장하였을 때만으로 한정하여 판단되고 있는 경우가 있는데, 이것은 광체(筐體) 내부가 무도장이기 때문에, 도장 下地(substrate)로써의 화성처리와 도막의 밀착성과 화성처리 자체의 내식성은 각각 별개의 것으로써, 동일하

게 판정해서는 안 된다.

(2) 도장 밀착성

도장을 외관으로 사용하고 있을 경우, 도장의 박리는 시장 claim에 직결되는 문제 중 하나이다. 특히, 탕 주름, 탕류, 이형제의 혼입, blister 등과 같은 소재 부적합을 수정하기 위한 연마를 자주 채용하는데, 통상적으로 이것은 구제방법이며, 마그네슘에 사용하기에는 약간 의문이 남는다. 마그네슘합금은 직접 도장을 밀착시키는 것이 곤란하므로, 화성처리는 밀착성을 향상시키기 위해 채용한다. 이 공정을 제외하고 도장 substrate에 인산계의 약품을 첨가하여 마그네슘합금에 anchor효과를 주어, 밀착력을 향상시키는 방법이 보고 되어 있으나, 이것은 장기폭로시험에는 표면으로부터의 wettability의 영향으로, 의문이 제기된다.

3.3 양극산화처리

처리 그 자체는, 각 Maker의 독자적 처리 및 JIS에 명기되어 있는 처리가 있다(표 2).

여기서, 문제가 되기 쉬운 점은,

- ① 치수 정밀도(표면 조도)
- ② 내식성
- ③ 내마모성
- ④ 도전성
- ⑤ Cost 이다.

JIS에는 MX6, MX11, MX12가 기재되어 있다.

MX6는 작업성·안정성·Cost면에서는 우수하나, Cr계의 처리

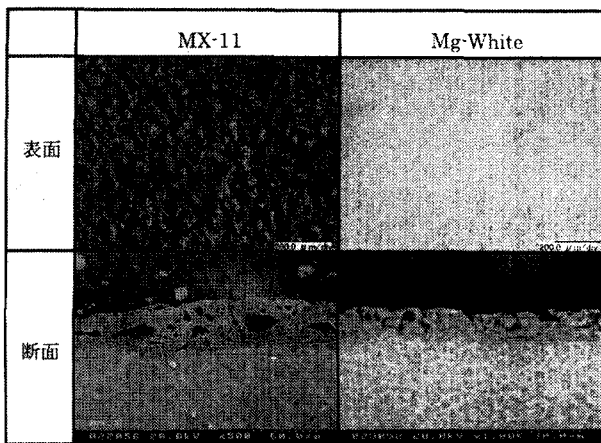


그림 2. MX-11과 Mg-White처리 후의 표면 및 단면 사진

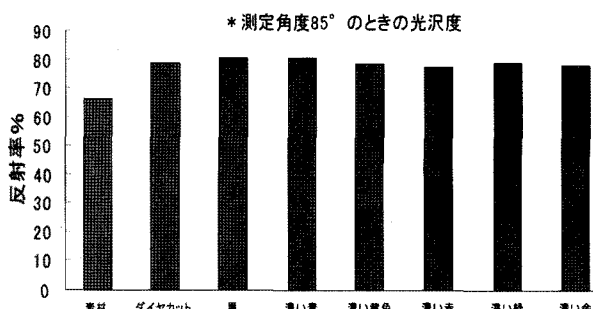


그림 3. Mg-Light의 광택도

이며, 피막이 얇기 때문에 내마모성·내식성이 양극산화처리 중에서는 별로 좋지 않다. MX11은 non-Cr계로써, 내마모성이 우수하고 내식성도 있으나, 알루미늄이트(알루미늄의 양극산화피막)와 비교하면 상당한 차이가 있다. 아울러, 작업성, 안정성, Cost, 치수 정밀도가 별로 좋지 않다. 이와 같은 문제점들을 개선하기 위하여, 당사에서는 non-Cr계인 Mg White(마그화이트)처리와 Mg Light(마그라이트)처리를 행하고 있다. Mg White처리(그림 2)는, 종래의 MX11처리와 비교하면, 내식성, 표면조도 모두 양호하다. 이 처리의 장점에 관해서는 아래에 자세히 서술한다.

한편, Mg Light처리는 투명도가 있는 피막으로, 그림 3에 광택도를 나타낸다. 이 피막의 장점은 무엇보다도 투명도로써, 80% 이상의 광택도가 있으며, 알루미늄이트와 비교하면 약간 떨어지지만, 소재에 따라서는 알루미늄이트에는 없는 독특한 색조를 띄며, 염색도 가능하므로, 다채로운 색으로 마무리할 수 있다.

3.4 양극산화처리품의 특성

(1) 치수

당사가 개발한 Mg White처리는 non-Cr으로, 피막 두께가 20 μm인 경우, ±0.003 mm의 치수 정밀도로 처리가 가능하다. 재질에 따라 차이는 있으나, 처리를 통한 치수 변화량은 지정된 막 두께의 1/2만큼 가공면 보다 증가한다(그림 4).

(2) 내식성

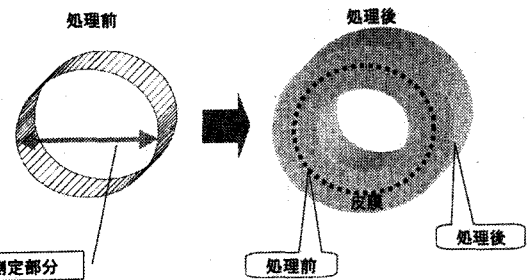


그림 4. 피막의 성장

표 4. 염수분무시험에 있어서 R.N9.8까지의 cycle 수

材料	材質	処理方法	サイクル数	
マグネシウム合金	AZ91D	未処理	1	
		MX-11	18	
		MX-12	26	
		Mg·White (10 μm)	10	
		Mg·White (20 μm)	30	
		Mg·White (L)	35	
		Mg·White (AP)	90	
	Mg-Zn-Al-Ca-Re合金	未処理	1	
		Mg·White (15 μm)	144	
		Mg·White (L)	150以上	
	アルミニウム合金	ADC12	未処理	1

* 1 사이클=8時間噴霧+16時間休止 ただし、()内は電解処理条件

기본적으로 양극산화는 화성처리와는 달리, 절삭면의 내식성이 저하하지 않는다. 또한, Mg White는 내식성을 중요시한 양극산화처리법이다(표 4). 그 때문에, 1~2 μm에서도 통상의 화성처리보다 높은 내식성을 나타낸다. 아울러, 재질과 막 두께에 따라 차이는 있으나, 양극산화처리+도장을 행함으로써, 3개월, 6개월간의 내식성시험(염수분무시험)에도 합격하고 있다. 이외에, cross-cut, 1차 밀착성시험, 2차 밀착성시험에서도 문제가 없었다. 자세한 것은 그림 5에 나타내었다.

한편, 내식시험으로써 항온항습시험도 실시하였다. 습윤시험 등은 마그네슘의 도장에 있어서는 가혹한 시험이나, 이 시험에 있어서는 특별히 이상은 나타나지 않았다.

(3) 내마모성

양극산화피막은 내마모성이 있기 때문에 substrate에 사용함으로써, 도장 본래의 경도치를 나타낼 수 있다. 그 때문에, 통상보다 높은 내식성, 내마모성이 필요한 부위에는 양극산화처리를 행함으로써, 보다 높은 요구에도 대응할 수 있다.

양극산화피막의 내마모성은 왕복운동 평면마모시험을 통해 평가가 행해진다. 도막의 내마모성은 간이 연필 scratch시험에서도 7이상이다.

(4) 도전성

양극산화피막은 절연피막이기 때문에, 접지나 통전이 요구되는 경우에는, 피막에 여러 종류의 세공을 행하여야 한다. 그 방법의 한 예를 아래에 나타낸다.

① Masking을 행하여 처리한다.

② 처리 후 추가 가공한다.

③ 피막 자체에 도전성을 부여한다.

당사에서는 처리 전에 Masking을 행하는 방법과, Masking

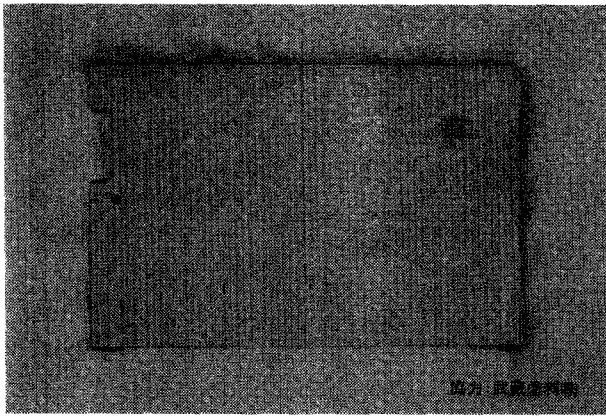
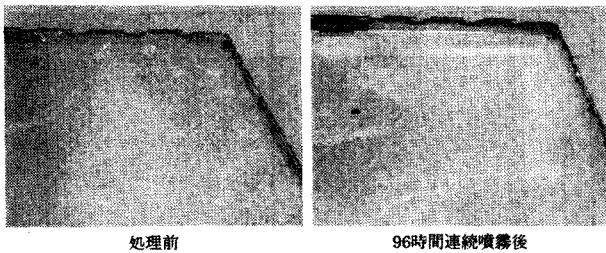


그림 5. 염수분무시험결과(90cycle 후, 1cycle=8시간 분무+16시간 정지)



処理前

96時間連続噴霧後

특장

- 塩水噴霧試験 : 96時間連続噴霧後RN9.8以上
- 表面抵抗 : 0.1Ω以下

그림 6. GD Repair

을 행한 후, 혹은 양극산화 후 가공을 행하는 GD Repair 처리 방법을 채용하고 있다.

GD Repair란 당사가 개발한, non-Cr계 보수용 화성처리로, 이 처리가 가능하게 됨으로써, 마그네슘 양극산화피막의 접점,

blind hole, Masking부위의 non-Cr화성처리가 가능하게 되어, 양극산화피막처리의 문제점 하나를 해결하였다.

4. 후처리

마그네슘합금 보수용 Touch-Up처리법은 지금까지 없었다. 그러나, 그림 6에 표시한 바와 같이 당사가 개발한 GD Repair는 밀착성 및 내식성에 관해서 문제가 없고, 표면저항치도 낮으며, 다른 표면처리와의 상호보완성도 좋다. 용도는,

- ① 도장 후의 추가가공
- ② 도장 후의 설계변경
- ③ 도장 후의 부분 부식
- ④ 양극산화의 Masking부위
- ⑤ 양극산화의 접점부위 등이 있다.

사용방법으로는, 붓으로 바르는 것이 가능하므로, 모든 시점에서 부분적 보수로써 사용할 수 있다.

5. 결 론

현재, 지구환경보호와 리사이클링 대책으로써, 고도의 표면처리기술이 요구되고 있으며, 제조·가공 Maker가 상호 협력해 나가는 것이 필요하다고 생각된다. 그렇게 함으로써, 새로운 표면처리기술 개발이 이루어지기를 간절히 빌어본다.

참 고 문 헌

- [1] 마그네슘기술便覽(カロス出版) (2000) 311.
- [2] 秋本政弘 : 마그네슘매뉴얼98 (日本마그네슘協會) (1997) 66.
- [3] 西中一仁 : 마그네슘協會第5回例会, 日本마그네슘協會 (2001) 18.
- [4] 齊藤美良 : 塗裝技術(理工出版社) 39 (2000) 81.