

논문

플라즈마 전해 산화 처리한 AZ91D 마그네슘합금 피막의 미세조직 및 부식 특성

장시영[†] · 김예림^{*} · 김양도^{**}

한국항공대학교 항공재료공학과

*한국항공대학교 대학원

**부산대학교 신소재공학부

Microstructure and Corrosion Properties of AZ91D Magnesium Alloy treated by Plasma Electrolytic Oxidation

Si-Young Chang[†], Ye-Lim Kim^{*}, and Yang-Do Kim^{**}

Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 412-791, Korea

*Graduate Student, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 412-791, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Abstract

The characteristics, such as roughness, thickness, microhardness and corrosion resistance, of plasma electrolytic oxide coatings on AZ91D alloy were investigated under the processing condition of various coating times. The coatings on AZ91D alloy consisted of MgO, MgAl₂O₄ and Mg₂SiO₄ oxides. The surface roughness and thickness of coatings became larger with increasing the coating time. The microhardness in cross section of coatings was much higher than not only that in surface but that in the conventional anodic oxide coatings, which increased progressively as the coating time increased. After being immersed in 3.5%NaCl solution and methyl alcohol, the corrosion resistance of AZ91D alloy was markedly improved by plasma electrolytic oxidation coating treatment, and the AZ91D alloy coated for 50min revealed excellent corrosion resistance.

Key words : Plasma electrolytic oxidation, AZ91D alloy, Roughness, Thickness, Microhardness, Corrosion resistance.

(Received November 28, 2007 ; Accepted December 27, 2007)

1. 서 론

마그네슘 합금은 고효율의 경량재료로서 환경오염 또는 에너지 문제의 해결방안으로 전반적인 산업분야에서 많은 관심을 받고 있다. 마그네슘 합금은 밀도가 1.7 g/cm³으로 구조용 합금 중에서 가장 가볍고, 우수한 비강도, 비탄성 계수, 진동과 충격에 대한 흡진성과 전자파차폐성이 탁월하다. 따라서 마그네슘 합금의 이용은 특히 자동차 및 우주항공 산업 그리고 전기 전자 분야에서 각광 받고 있다. 그러나 마그네슘 합금은 내식성이 낮고 경도가 뛰어나지 못해서 사용 환경에 따라 제한을 받고 있다[1]. 이러한 단점을 보완하기 위해서, 최근 몇 년간 새로운 표면처리공정으로 알려져 온 플라즈마 전해 산화(Plasma Electrolytic Oxidation; PEO) 피막처리가 적용되기 시작하였다. 플라즈마 전해 산화 피막처리는 원리상으로 양극산화피막처리와 동일하다. 피막 형성 메커니즘은 일반적으로 breakdown 이론을 기초로 하고 있으며[2,3], 금속표면에 플라즈마를 국부적으로 형성시켜 그 에너지를 이용하여 산화막을

형성하여 표면에 최대의 경도, 내마모성, 내부식성 및 내열성을 동시에 부가할 수 있는 혁신적인 표면처리 공정이다[4]. 그러나 마그네슘 합금에 대한 플라즈마 전해 산화 피막처리에 관한 연구는 알루미늄과 티타늄 합금등에 비해 적게 연구되어 아직까지 최적특성을 위한 공정이 확립되어 있지 않다.

본 실험에서는 대표적인 상용 주조 마그네슘합금으로서 내식성이 우수한 AZ91D 합금에 플라즈마 전해 산화 피막처리를 적용하였으며, 피막처리 시간에 따른 미세조직 및 경도 변화를 조사하였다. 또한, 전기화학적 부식반응과 침지실험을 진행하여 피막처리를 하지 않은 AZ91D 합금의 부식특성과 비교하고, 피막처리 시간에 따른 부식특성을 미세조직 특성에 기초하여 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 AZ91D 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다. 플라즈마 전해 산화 피막처리를 위해 AZ91D 합금을

[†]E-mail : sychang@kau.ac.kr

Table 1. Chemical composition of AZ91D alloy.

Ele.	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Others	Mg
wt%	8.7	0.8	0.12	0.02	0.0045x	<0.001	0.0056	<0.0067	Bal.

25 mm×25 mm×1 mm의 크기로 준비하며, 아세톤과 증류수로 세척하였다. 플라즈마 전해 산화 피막처리 공정 동안 AZ91D 합금과 스테인레스 스틸 STS316L 판을 각각 양극과 음극으로 사용하여 5 g/l KOH와 8 g/l water glass (2Na₂·2SiO₃·H₂O)의 전해액 속에 넣고, 교류 전력은 60Hz의 비율로 공급하였으며, 음극과 양극 전력 변화를 1초간 인가한 후(C1), 음극 변화만 0.2초간 AZ91D 합금에 인가하였다(C2). 인가된 C1과 C2의 전류는 각각 2.7A와 2.3A (C1 : C2 = 100 : 85)이며, 전류밀도는 20 A/dm²로 일정하였고, 10분에서 50분의 다양한 피막처리 시간으로 피막을 성장시켰다. 피막의 표면과 단면의 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 피막의 두께와 표면조도는 Image analyzer와 SE-1700α 표면조도 측정기로 측정하였다. X선 회절분석기(XRD)로 피막의 구성성분을 조사, 분석하였다. Vickers 미세경도기로 10초간 50 g의 하중을 주어 미세경도를 측정하였다. 또한, 3.5%NaCl 용액과 메틸 알코올에서의 침지실험과 전기화학적 부식반응 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 AZ91D 합금 위에 다양한 피막처리 시간 동안 성장한 PEO 피막의 표면과 단면의 SEM 관찰 사진이다. 피막의 표면은 다공성의 미세구조를 보이며, 화산분화구와 같은 모양의 구멍과 크랙들이 무질서하게 분포되어 있다. 이러한 다공성 구조는 일반적인 산화막의 특징으로 알려져 있다⁵⁻⁶. 피막처리 시간이 증가함에 따라 피막 두께는 뚜렷하게 증가하였으나, 기질과 피막의 계면과 피막의 표면은 불균일하였으며 다공성을 나타냈다. Fig. 1로부터 얻어진 피막처리 시간에 따른 코팅층의 두께와 표면조도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 피막의 두께와 표면조도 모두 피막처리 시간이 증가할수록 확연히 증가하였다. 50분 피막처리 시 최대 50 μm의 피막이 성장하며, 이것은 양극산화피막처리에 의해 생성된 AZ91D 합금의 피막 보다 약 2배 이상 두껍다[7]. 피막시간의 증가에 따라 표면조도도 증가하는 것은 피막 표면의 분화구 모양의 구멍들의 크기

가 커지며, 그 분포가 일정하지 않게 되어 표면이 거칠어지는 것을 암시한다[7-8].

한편, Fig. 3은 피막과 마그네슘 합금 기지 부근의 FE-SEM 관찰 사진을 나타낸다. 사진으로 부터 피막처리 시간이 증가할수록 기질 방향으로 산화막이 더욱 조밀하게 성장하는 것을 알 수 있다. 또한, 피막처리 시간이 증가할수록 피막 표면의 구멍들은 그 크기가 커지고 무질서하게 분포되지만 피막은 기질 방향으로 조밀하게 성장하며 두께가 증가한다. 순수 마그네슘이나 Al, Si, Mn을 첨가한 이원계 마그네슘합금에서 피막은 다공성을 보이는 층을 기준으로 하여 다공층과 조밀층으로 나눌 수 있으며, 피막처리 시간이 증가함에 따라 다공층에서 기질 방향으로 피막이 성장하며, 전체 두께에 비례하여 조밀층이 점차적으로 증가하는 특징을 보였으나[9-10], AZ91D 합금의 피막에서는 양호한 조밀층의 분포가 상대적으로 적게 관찰되었다. 이러한 결과는 선행된 연구에서 마그네슘에 Zn를 첨가하였을 경우 피막에서는 Zn 관련 산화물이 검출되지 않는 반면, 다른 합금원소를 첨가하였을 경우 보다 피막이 매우 불균일하며 심한 다공성을 나타낸다는 결과를 통해서 AZ91D

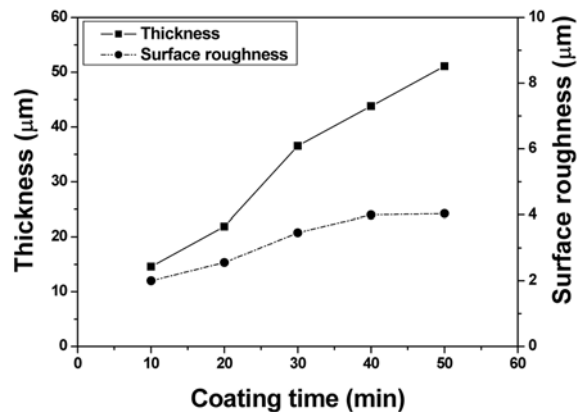


Fig. 2. Variations of thickness and surface roughness of coatings with increasing coating time.

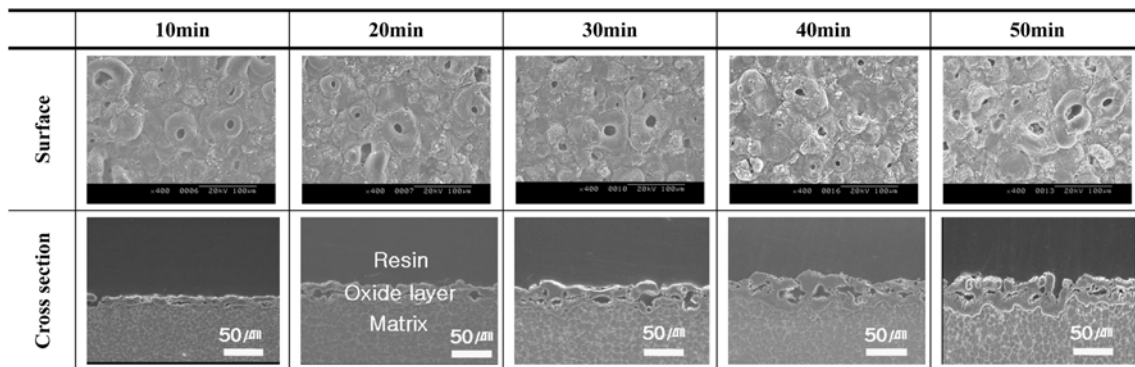


Fig. 1. SEM micrographs showing surface morphology and cross section of coatings on AZ91D alloy.

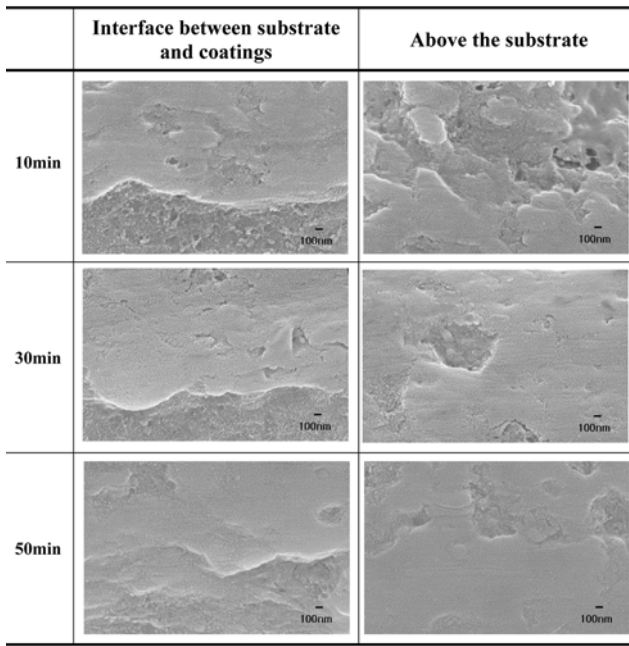


Fig. 3. Magnified microstructures of coatings on AZ91D alloy.

합금에 첨가된 Zn의 영향이라고 생각된다[10].

EDS를 사용하여 피막의 성분을 분석한 결과를 Fig. 4에, 또한 XRD를 사용하여 상분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. EDS 측정결과, 10분, 30분 그리고 50분 동안 성장한 피막 모두에서 Mg, O, Si와 Al이 측정되었으나 Zn는 검출되지 않았다. 한편, 여기서 검출된 Si은 전해질로부터 공급된다. 이 결과로부터 Mg, Si, Al관련 산화물이 형성되었음을 알 수 있고, Fig. 5의 XRD분석 결과로부터 생성 산화물은 MgO,

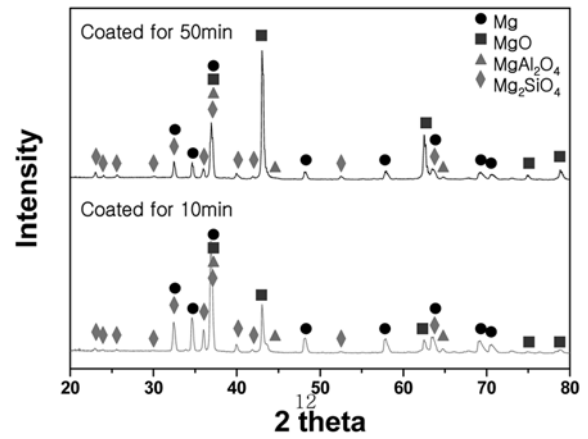


Fig. 5. XRD patterns of coatings on AZ91D alloy.

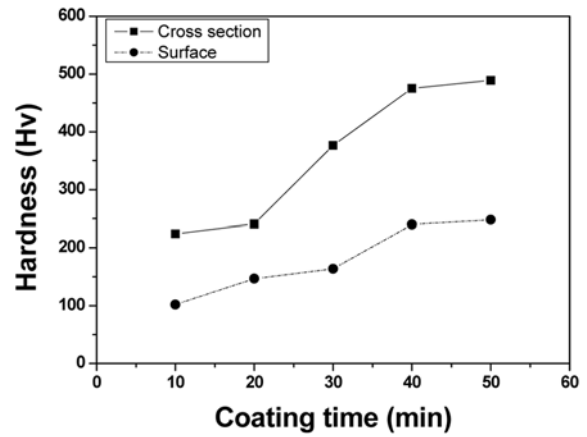


Fig. 6. Variations of microhardness of coatings with increasing coating time.

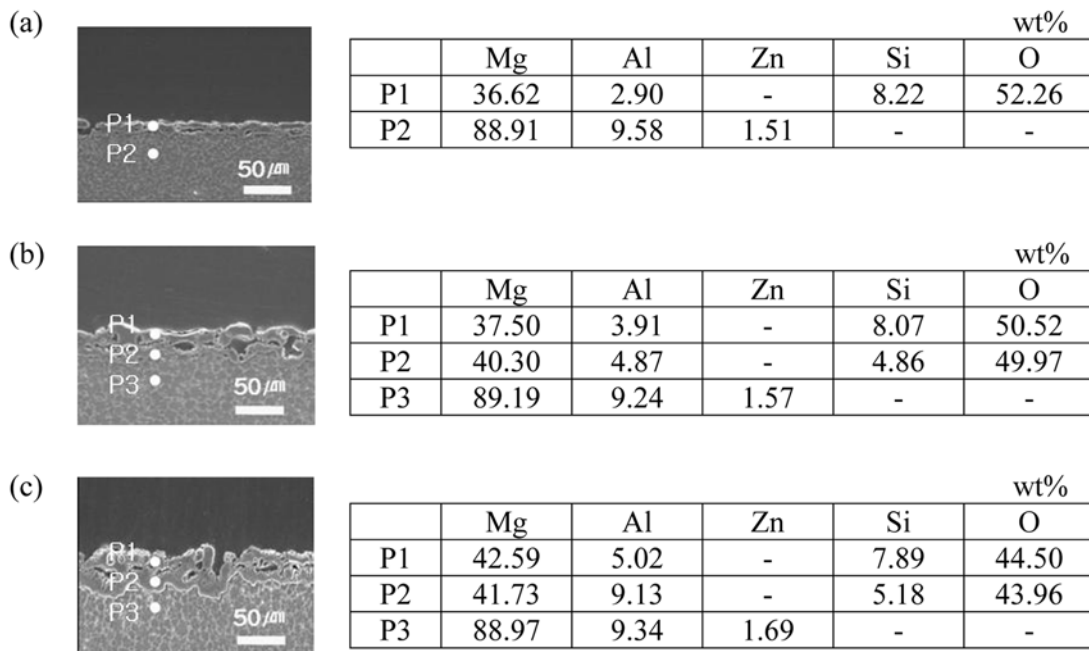


Fig. 4. EDS analysis of AZ91D alloy coated for (a) 10min, (b) 30min and (c) 50min.

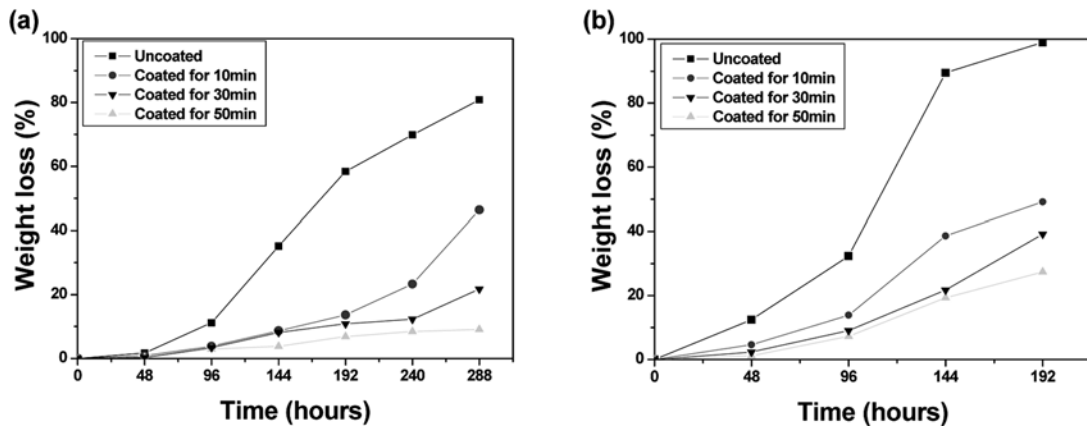


Fig. 7. Weight loss of the coated AZ91D alloy in (a) 3.5%NaCl solution and (b) methyl alcohol.

MgAl₂O₄ 와 Mg₂SiO₄으로 확인되었다. 그러나 피막처리 시간에 따른 피막의 구성 성분에는 차이가 없었다.

피막처리 시간에 따른 피막의 표면경도와 단면경도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 단면경도는 마그네슘합금 기질 부근의 조밀층에서 측정하였다. 표면의 경도는 단면경도보다 낮았으며, 이것은 Fig. 1과 3에서 알 수 있듯이, 피막 표면이 다공성 조직을 나타내는 반면 기질 부근의 피막은 치밀하기 때문이라고 생각된다. 또한, 피막처리 시간이 증가함에 따라 표면경도와 단면경도 모두 뚜렷한 증가를 보여, 10분간 피막처리후의 표면경도는 약 100 Hv, 단면 경도는 약 250 Hv이나, 50분 동안의 피막 처리 후에는 각각 250 Hv, 500 Hv로 크게 증가하였다. 이와 같이 표면 및 단면경도가 피막처리 시간에 따라 증가하는 것은 피막이 치밀하게 성장함을 의미한다. 특히 50분간의 피막처리 후의 단면 경도는 약 300 Hv 정도인 양극산화처리한 AZ91D 합금 피막의 경도[11]에 비해 매우 높은 값을 나타내었다.

Fig. 7의 (a)와 (b)는 피막 처리하지 않은 AZ91D 합금과 10분, 30분 그리고 50분 피막 처리한 AZ91D 합금을 각각 3.5%NaCl 용액과 메틸 알코올에 침지실험 후 무게 감소를 측정 한 결과이다. 모든 조건의 시편들이 메틸 알코올에서 3.5%NaCl 용액내 보다 비교적 심하게 부식되었으며, 두 용액

에서 모두 50분 동안 피막 처리된 시편이 부식환경에서 다른 시편과 비교하여 가장 잘 견뎠다. 피막 처리하지 않은 AZ91D 합금은 피막 처리한 시편에 비해 매우 빠른 속도로 부식되어 뚜렷한 차이를 보였다.

Table 2와 Fig. 8, Table 3과 Fig. 9는 각각 3.5%NaCl 용액과 메틸알코올에서의 부식실험 결과이다. 두 용액 모두에서 피막처리한 시편의 부식특성이 피막처리 시간이 증가함에 따라 향상되어, 특히 50분 동안 피막 처리된 시편은 다른 시편 보

Table 2. Corrosion rates of AZ91D alloy coated with various coating time in 3.5%NaCl solution.

	Co.Rate, (mpy)
Uncoated	2047.0
Coated for 10min	869.2
Coated for 30min	445.0
Coated for 50min	2.1

Table 3. Corrosion rates of AZ91D alloy coated with various coating time in methyl alcohol.

	Co.Rate, (mpy)
Uncoated	3816.4
Coated for 10min	1891.0
Coated for 30min	1198.0
Coated for 50min	5.5

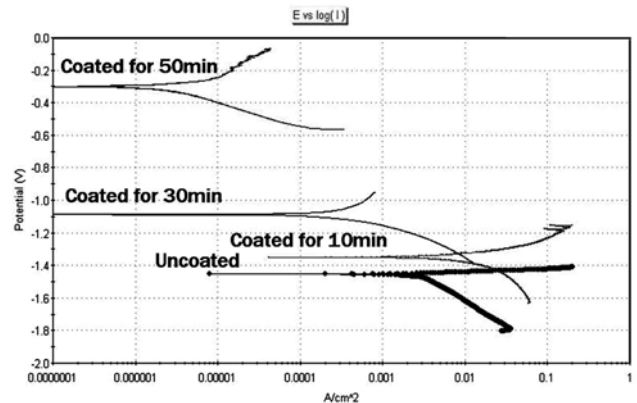


Fig. 8. Polarization curves for the coated AZ91D alloy in 3.5%NaCl solution.

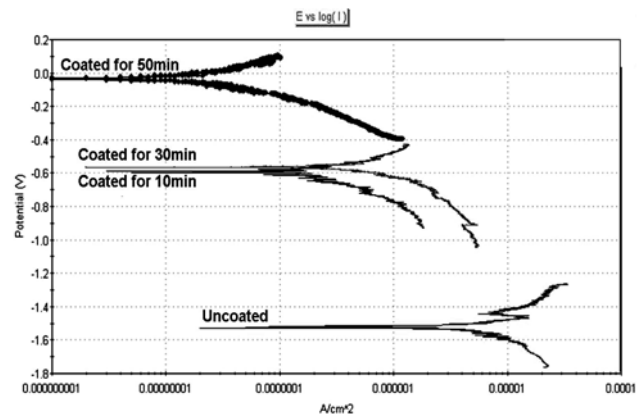


Fig. 9. Polarization curves for the coated AZ91D alloy in methyl alcohol.

다 높은 평형전위와, 가장 낮은 부식속도를 나타내었다. 이와 같이 피막처리 시간의 증가에 따른 부식특성의 향상은 피막처리 시간에 따른 두께 변화 및 경도변화와 일치하며 두껍고 조밀한 피막의 생성이 내식성에 좋은 영향을 미친다고 생각된다. 또한, 3.5%NaCl 용액 보다 메틸알코올에서 AZ91D 합금 및 피막처리한 AZ91D 합금의 부식속도가 가속되었다. 일반적으로, 마그네슘은 메틸알코올에서 쉽게 부식하고[11], 알루미늄과 아연의 첨가는 마그네슘의 부식특성을 저하시킨다고 알려져 있다 [12]. 또한, 다공성의 불균일한 미세구조를 가지는 Mg 산화물은 부식저항성을 저하시킨다[12]. 그러나, 상기 결과로부터, 비록 플라즈마 전해 산화 피막처리에 의해 얻어진 피막이 균일하지 않은 두께와 다공성의 표면 조직을 나타내지만, AZ91D 마그네슘합금의 표면을 부식환경에서 보호하며, 특히 그 두께가 두꺼울수록 내식성이 향상되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

피막의 표면은 다공성의 미세구조를 보이며, 화산분화구와 같은 모양의 구멍들이 무질서하게 분포되고, 피막시간의 증가에 따라 피막의 표면조도는 증가하였다. 또한, 피막처리 시간이 증가함에 따라 다공성의 피막이 성장하여 50분 동안 피막처리에 의하여 약 50 μm 두께의 피막이 성장하였다. 한편 피막의 구성성분은 MgO, MgAl₂O₄ 와 Mg₂SiO₄이었으며, 피막처리 시간에 따른 차이는 없었다. 표면경도와 단면경도는 피막처리 시간이 증가함에 따라 뚜렷하게 증가하여, 50분간의 피막 처리 후 각각 250 Hv와 500 Hv정도의 높은 경도를 나타내었다. 플라즈마 전해 산화 피막처리한 AZ91D 마그네슘합금은 3.5%NaCl 용액 및 메틸알코올의 부식환경에서 피막처리하지 않은 AZ91D 마그네슘합금보다 우수한 부식특성을 나타내었으며, 피막처리 시간의 증가에 따라 내식성은 크게 향상되었다. 이와 같은 경도와 부식특성의 향상은 피막 처리 시간에 따라 조밀하게 성장하는 피막의 미세조직에 의한 결과라고 해석되었다.

감사의 글

이 논문은 민군겸용기술개발사업(04-KI-MP-01)의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] E. F. Emley: Principles of Magnesium Technology (Pergamon Press, London 1966).
- [2] H. Y. Hsiao, H. C. Tsung and W. T. Tsai: Surf. Coat. Tech., "Anodization of AZ91D magnesium alloy in silicatecontaining electrolytes", 199 (2005) 127-134.
- [3] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington and A. Matthews: Surf. Coat. Tech., "Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy", 177-178 (2004) 779-783.
- [4] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey: Surf. Coat. Tech., "Plasma electrolysis for surface engineering", 122 (1999) 73-93.
- [5] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou and T. Xu: Appl. Surf. Sci., "Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy", 252 (2005), 345-351.
- [6] J. A. Curran and T. W. Clyne: Surf. Coat. Tech., "The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium", 199 (2005) 177-183.
- [7] H. Duan, C. Yan and F. Wang: Electrochim. Acta, "Growth process of plasma electrolytic oxidation filma formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution", 52 (2007) 5002-5009.
- [8] Zhenqiang Wu, Yuan Xia, Guang Li and Fangtao Xu: Appl. Surf. Sci., "Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation on aluminized steel", 253 (2007) 8398-8403.
- [9] B. G. Yu, Y. L. Kim, K. S. Lee and S. Y. Chang: Proceedings of the 1st Asian Symposium on Mg alloys, "Plasma electrolytic oxidation of Mg-Al alloys: mechanical properties and corrosion resistance of coatings", (2005) 321-324.
- [10] S. Y. Chang, Y. L. Kim, B. H. Song and J. H. Lee: "Mater. electrochemical properties of plasma electrolytic oxide coatings on magnesium alloys", 539-543 (2007) 1224-1229.
- [11] Japan Inst. of Magnesium: Handbook of Advanced Magnesium Technology (Kallos Publishing Co., Tokyo 2000).
- [12] E. Ghali: Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Ed. (John Wiley and Sons, Inc., 2000).