

## 플라즈마 전해산화공정을 이용한 $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ 합금분말 성형체의 표면특성제어

김재호 · 최한신 · 김도항<sup>a</sup> · 황덕영<sup>b</sup> · 김형섭<sup>c</sup> · 김택수\*  
한국생산기술연구원, <sup>a</sup>연세대학교, <sup>b</sup>한양대학교, <sup>c</sup>충남대학교

## Surface Treatment of $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$ Alloy Powder Consolidates using Plasma Electrolytic Oxidation

J. H. Kim, H. S. Choi, D. H. Kim<sup>a</sup>, D. Y. Hwang<sup>b</sup>, H. S. Kim<sup>c</sup> and T. S. Kim\*

Advanced materials division, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-130, Korea

<sup>a</sup>Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

<sup>c</sup>Department of Nano Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 18, 2008; Accepted March 10, 2008)

**Abstract** The investigation is to modify the mechanical and chemical properties of Mg alloys using a combination of rapid solidification and surface treatment. As the first approach,  $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  was gas atomized and pressure sintered by spark plasma sintering process (SPS), showing much finer microstructure and higher strength than the alloys as cast. Further modification was performed by treating the surface of PM Mg specimen using Plasma electrolytic oxidation (PEO) process. During the PEO processing, MgO layer was initiated to form on the surface of Mg powder compacts, and the thickness and the density of MgO layer were varied with the reaction time. The thickening rate became low with the reaction time due to the limited diffusion rate of Mg ions. The surface morphology, corrosion behavior and wear resistance were also discussed.

**Keywords :**  $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  alloy powder, Spark plasma sintering (SPS), Plasma electrolytic oxidation (PEO), Wear resistance, Corrosion resistance

### 1. 서 론

최근 차세대 경량화 합금으로서 연구가 활발히 진행 중인 마그네슘은 밀도가 약  $1.74 \text{ g/cm}^3$ 로서 구조용 소재 중 가장 가벼운 재료에 속하고, 알루미늄 등과 비교하여 손색이 없는 우수한 비강도 및 탄성계수를 가지고 있다. 또한 진동, 충격, 전자파 등에 대한 흡수능력이 탁월하고 전기 및 열전도도가 우수할 뿐만 아니라 기계가공성이 우수하여 실제 적용 시에 2차 가공비 측면에서 다른 경량재료에 비해 매우 유리하다. 또한 최근 비약적인 합금개발의 성과에 기인하여 고온에서도 비교적 우수한 충격 및 피로특성을

유지한다. 따라서 마그네슘은 경량소재로 중요하며 현재 사용이 해마다 증가하는 추세이다.

그러나 기존의 합금설계 및 주조기반 공정을 활용한 Mg 합금의 특성개선 효과가 두드러지게 개선되는 않고 있다. 마그네슘 합금의 구조용 재료로서의 적용분야를 확대하기 위해서는 분말야금이나 코팅공정을 통한 기계적 및 화학적 특성 개선의 필요성이 대두 되고 있다[1]. 그 일환으로 최근에 급속응고공정을 이용한 Mg-Zn-Y 합금분말을 제조하고 성형하여 기존 주조재에 비해 향상된 기계적 특성을 보고한 바 있다[6]. 이는 급속응고 공정을 적용하면 합금설계의 폭이 넓어지고 조직 미세화가 이루어져 재료

\*Corresponding Author : [Tel : +82-32-8500-391; E-mail : fireheartkj@naver.com]

의 특성개선이 용이하기 때문이다[7].

그러나, Mg 합금분말 성형체의 표면특성 개선에 관한 연구는 좀처럼 찾아보기가 쉽지않은데, 이는 Mg 합금분말의 산업적 활용연구의 역사가 매우 짧은데 기인한다. 본 연구서는 Mg 합금뿐만 아니라 다양한 금속재료의 표면특성개선에 효과적이라고 알려진 플라즈마 전해산화피막기술(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)을 활용하였다. PEO 공정은 기존의 경질 양극산화피막(Hard Anodizing), 전해 경질크롬도금 (Electroplated Hard Chrome) 등 기존의 화학 또는 전기화학적 방법 그리고 플라즈마 세라믹 용사(Plasma Ceramic Spraying)등에 의한 피막기술 보다 내마모성, 내부식성, 내전압성 등의 피막성능이 우수하다고 보고되고 있다[1-5]. PEO기술의 가장 큰 장점은 환경 친화적이며, 안전하고, 전처리 공정이 단순하다는 사실이다. 즉, 일반 아노다이징이나 화성처리법에서 복잡하고 까다로운 전처리공정을 거치지 않고 간단한 탈지처리만 하여도 우수한 피막형성이 가능하다는 것이다.

종합하면, 방전플라즈마소결(Spark Plasma Sintering)을 이용하여  $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  조성의 기계적 특성이 우수한 성형체를 제조 후 PEO를 이용하여  $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  합금의 표면처리를 실시하였다. 산화 피막의 특성평가를 위해 산화피막의 형태와 그에 따른 내식성의 변화를 관찰하여 산화피막의 두께에 따른 코팅층의 변화와 스크래치 테스트에 의한 기계적 특성의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

$Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  합금분말을 가스분무공정을 이용하여 제조하였으며, 성형을 위해 입도  $63\sim 90\ \mu\text{m}$  범위의 분말을 선택하였다. 그림 1은 가스분무  $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  합금분말의 형상을 SEM으로 촬영한 사진으로서, 전체적으로 구형을 이루고 있음을 알 수 있다.

본 합금분말의 최적 SPS성형조건을 도출하기 위해 온도와 시간의 변수로 실험을 실시한 결과[7] 소결온도는  $420^\circ\text{C}$ , 유지시간은 3분으로 설정하였고, 승온속도는  $350^\circ\text{C}$ 까지는  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $420^\circ\text{C}$ 까지는  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 실시하였다. 성형 전 그래파이트 몰드에 보론나이트라이드를 금형 내부에 약  $0.5\ \text{mm}$  두께로 균일하게 도포하여 몰드와 성형체의 이형성을 향상시켰다. 이때 최대인장강도는 약  $300\ \text{MPa}$ 이었다.

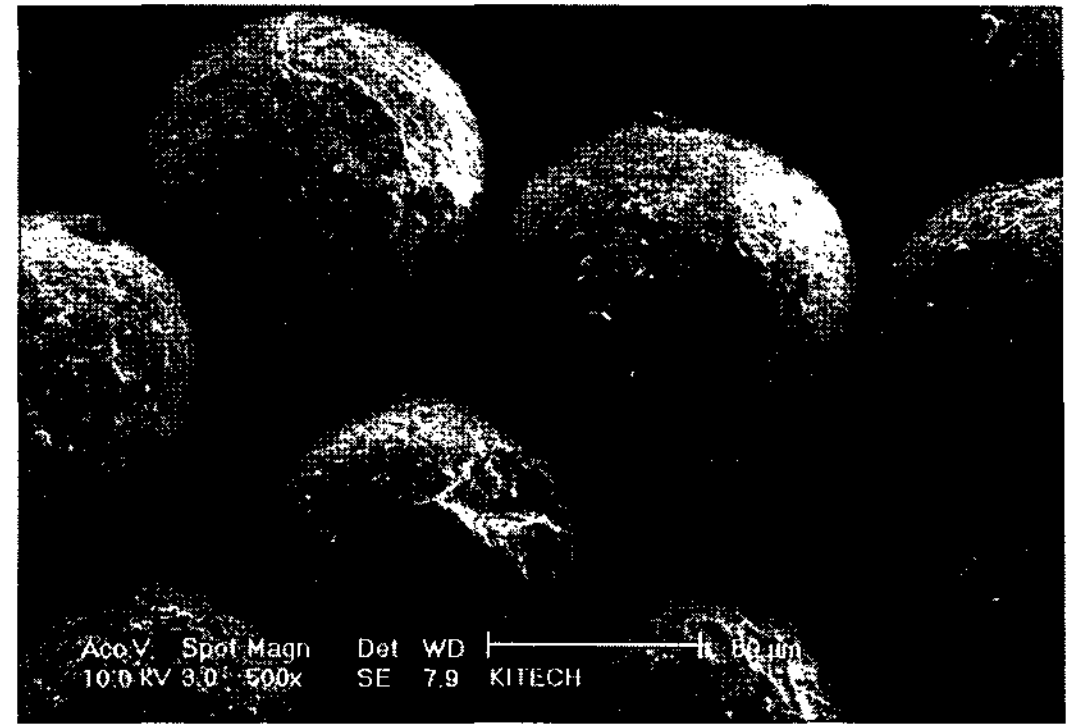


Fig. 1. Optical micrograph of gas atomized  $Mg_{95}Zn_{4.3}Y_{0.7}$  alloy's powders.

플라즈마 전해산화공정을 실시하기 위해 우선 연마한 후 아세톤과 에탄올로 표면을 세척하였다. KOH-KF- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  전해액에 침지 후 교류전류를 가하여 코팅을 실시하였다. 이때 전류밀도는  $0.8\ \text{A}/\text{cm}^2$ , 전해액의 온도는  $28^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 코팅시간은 10~50분으로 변화시켰으며, 얻어진 코팅층의 특성은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였고 레이저 현미경(LSM)을 이용하여 표면거칠기 및 스크래치테스트 후의 코팅층을 관찰하였으며, X선 회절분석(XRD)를 이용하여 코팅층의 상분석을 실시하였고, 코팅층의 특성 분석을 위해 동전위분극실험을 실시하여서 부식생성물의 생성거동을 확인하였다. 그리고 상분석기 및 SEM을 이용하여 코팅층에 생성된 기공의 평균크기를 측정하였고, 마지막으로 코팅층의 내마모도를 살펴보기 위해 1-10N으로 하중을 점차 증가시키면서 스크래치테스트를 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 PEO시간의 함수로 관찰한 코팅층의 형성과정으로서, 코팅시간이 10분(a, b), 30분(c, d), 50분(e, f)으로 증가함에 따라 코팅층의 두께가 약  $10\ \mu\text{m}$ ,  $20\ \mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$ 으로 증가되고 또한, 코팅층의 두께가 증가할수록 단위 시간당 코팅층의 생성 속도는 각각  $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ ,  $0.7\ \mu\text{m}/\text{min}$ ,  $0.6\ \mu\text{m}/\text{min}$ 으로 감소함을 보여주었다. 코팅시간 및 코팅층의 두께증가에 따른 코팅층의 밀도는 급격히 감소하고 동시에 형성된 기공의 크기가 증가되고 있다. 이때 분포된 기공 중 기공의 평균크기는 코팅층의 두께가 약  $10\ \mu\text{m}$ ,

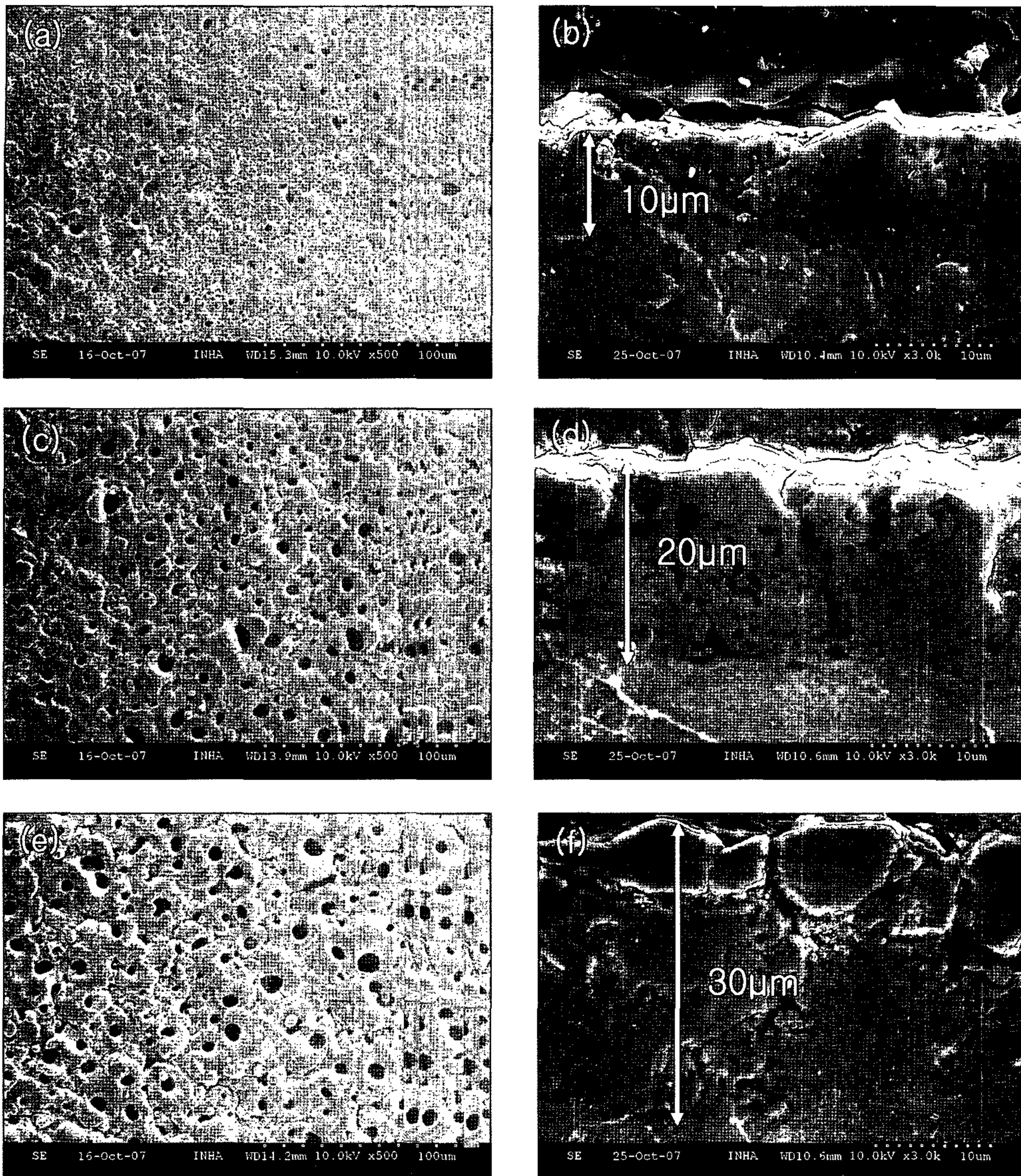


Fig. 2. SEM images of PEO sample, showing the variants of layer morphology and thickness with the PEO times of 10 min (a, b), 20 min (c, d) and 30 min (e, f).

20 µm, 30 µm로 증가함에 따라 각각 3 µm, 8 µm, 11 µm로 증가되었다(그림 3). 형성된 코팅층(10 µm)의 조성은 XRD 분석결과 MgO 및  $Mg_2SiO_4$ 임을 확인할 수 있었다(그림 4). 이와 같이 코팅시간이 증가함에 따라 코팅층은 계속적으로 두꺼워지지만, 코팅층의 밀도가 급격히 감소(기공밀도 증가) 됨과 동시에 기공의 크기가 증가된다. 이러한 이유는 반응 초기에는 Mg 성형체가 전해액의 산소이온과 직접적인 접촉이 용이하고 플라즈마에 의한 표면 활성화로

인해 두 이온의 반응이 매우 빠르게 일어나므로 표면에 MgO코팅층의 형성이 용이하고 성장 또한 신속하게 이루어 질 수 있다. 그러나, MgO층이 표면에 일단 형성되면 전해액 중으로부터의 이온 공급은 원활하게 유지되지만, 금속 Mg 성형체로부터 공급되는 Mg 이온은 이미 형성된 MgO 층을 통하여 확산이 이루어져야 하므로 반응초기에 비하여 Mg 이온의 공급률이 매우 적게 된다. 즉, 산화반응이 진행됨에 따라 초기의 Mg기체로부터 공급받는 Mg 이온의 양에

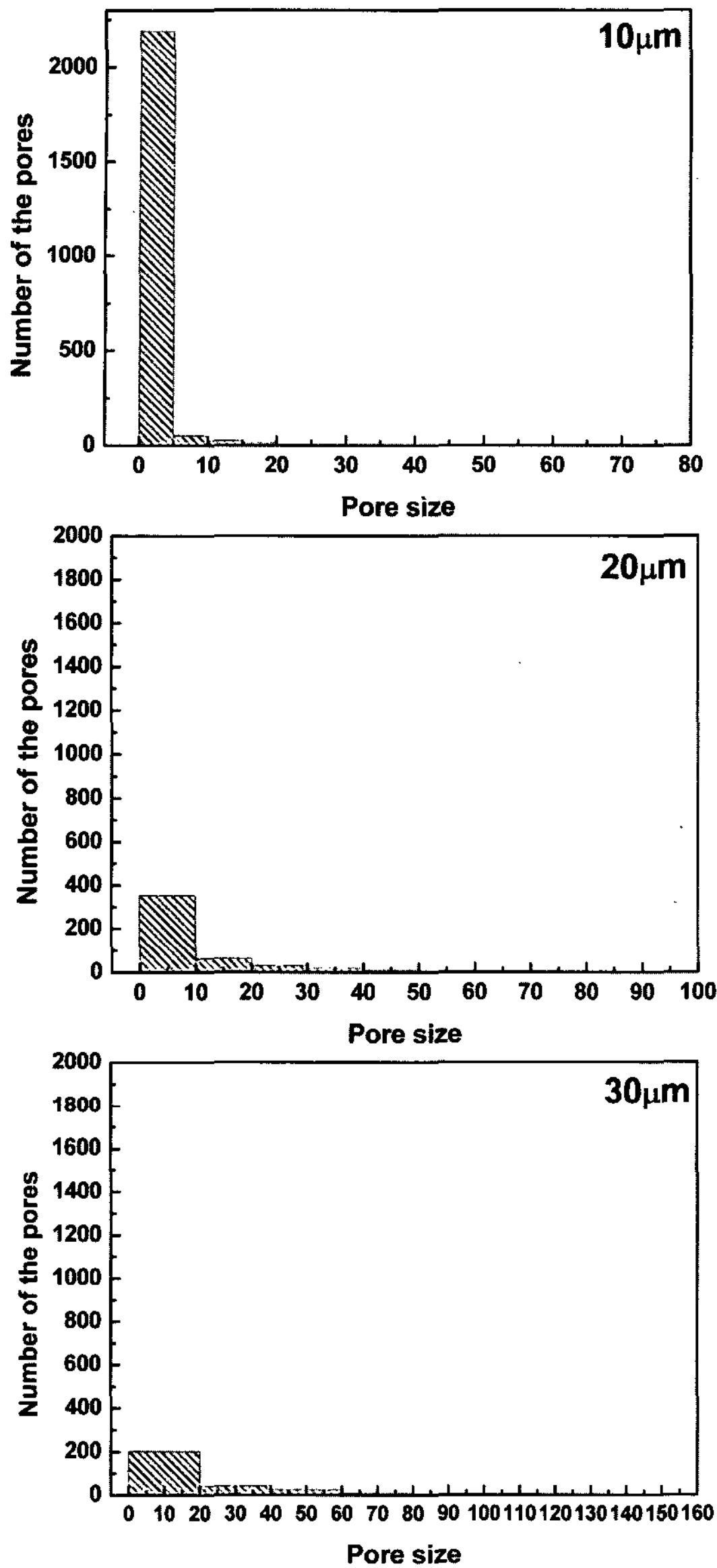


Fig. 3. Variation of pore size and numbers yielded with the layer thickness.

비해 반응생성물인 MgO로부터 공급될 수 있는 Mg 이온의 양은 더욱 제한적일 수 밖에 없다. 그러므로 MgO층의 성장속도는 코팅시간의 증가에 따라 급격히 감소하게 된다. 반면에 Mg 이온의 확산량의 감소에 기인한 기공의 형성이 증가되고, 시간이 증가함에 따라 기공의 밀도와 크기 또한 증가하는 것을 보이게 된다.

그림 5는 코팅층의 두께에 따른 표면의 거칠기를

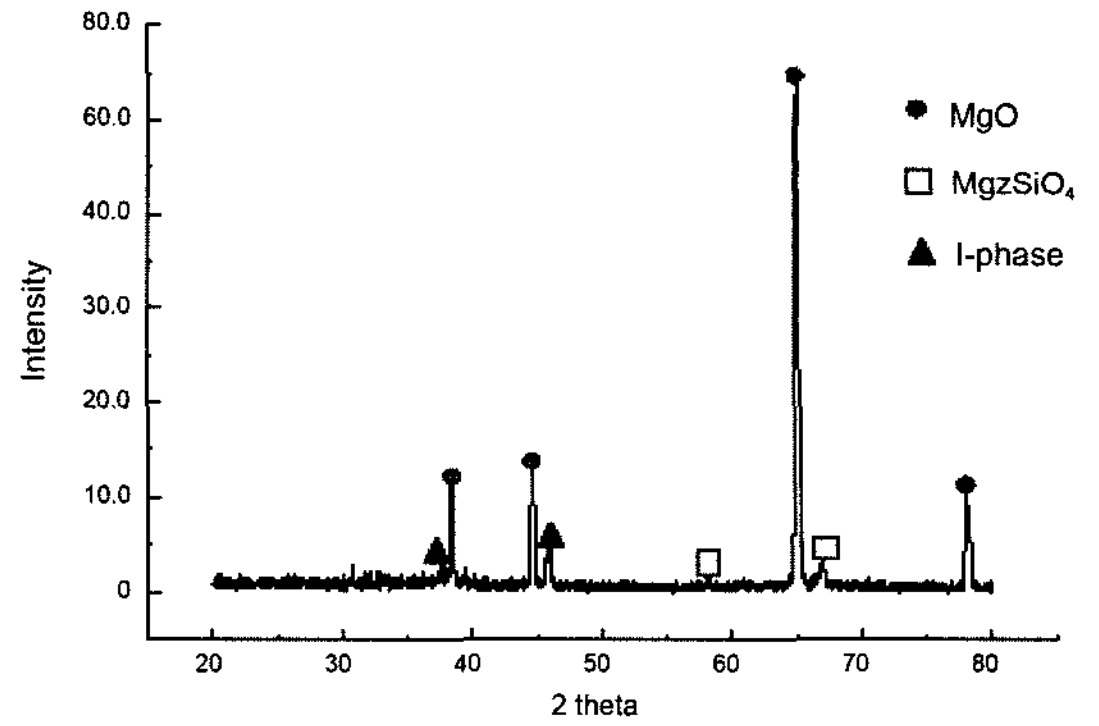


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the coated layer formed after 10 min.

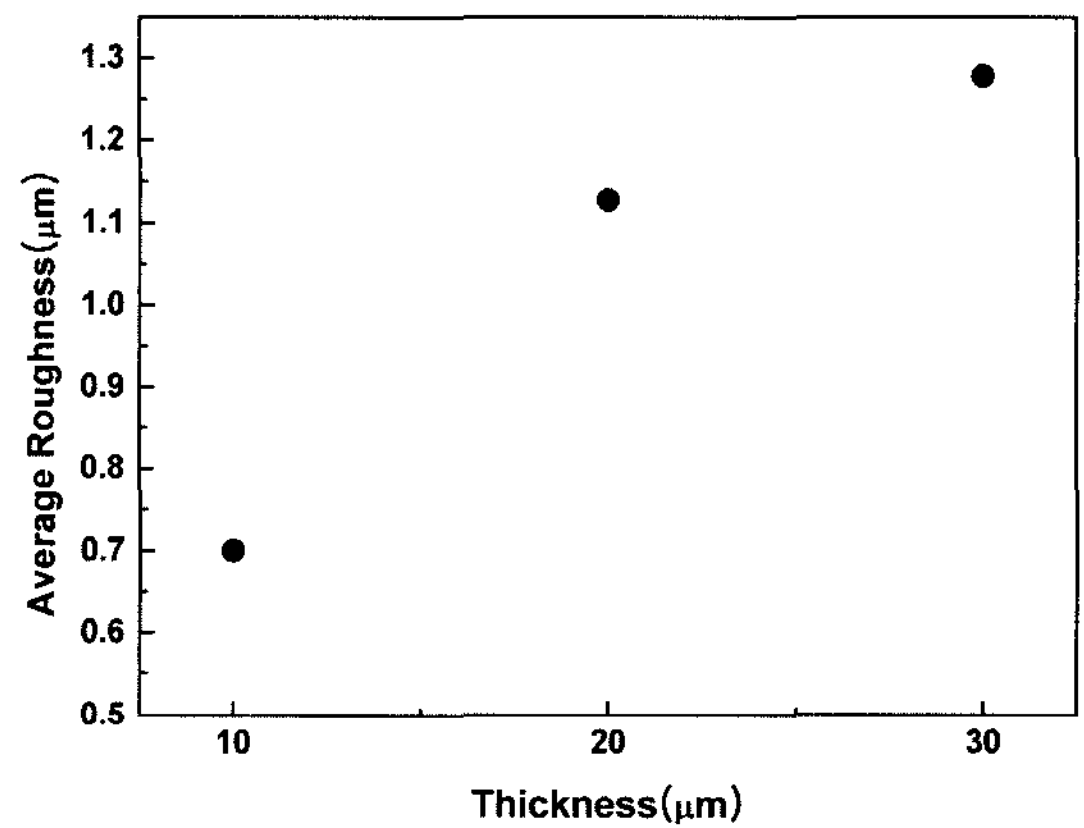


Fig. 5. Variation of surface roughness of PEO samples with the layer thickness.

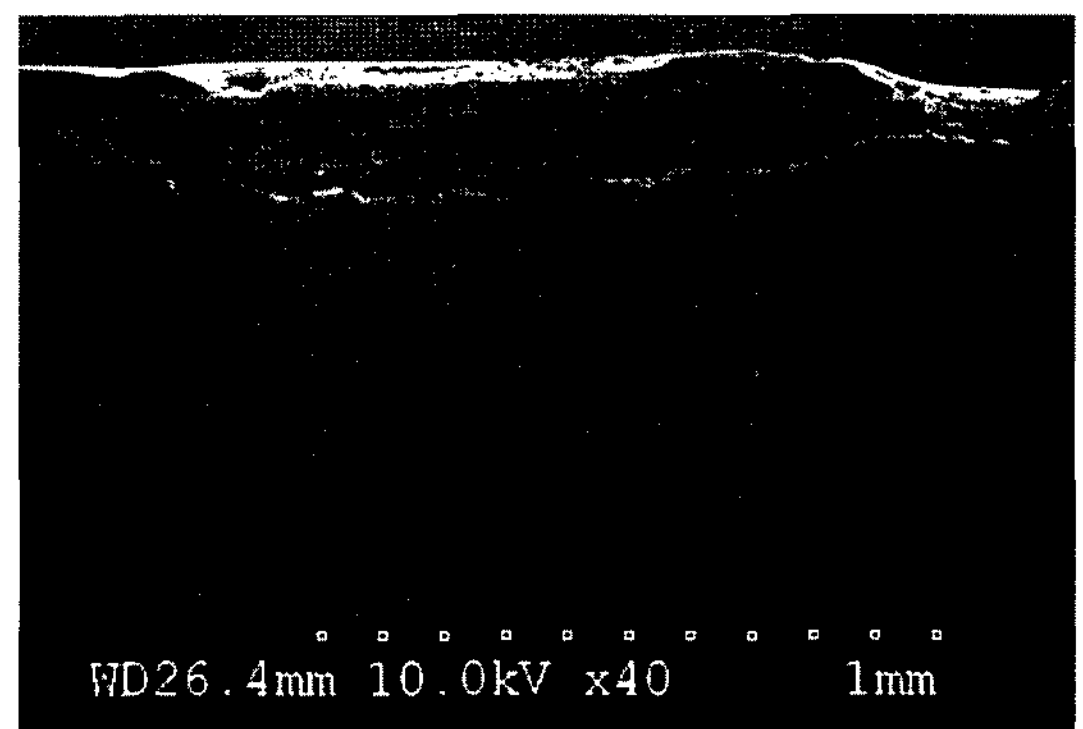


Fig. 6. SEM photo after corrosion test of PEO sample.

관찰하여 정리한 것으로서, 코팅층의 두께가 10 µm, 20 µm, 30 µm로 변화함에 따라 각각 0.7005 µm로부터 1.2783 µm로 증가함을 알 수 있다. 이는 반응시간의 증가에 따른 Mg 확산량의 감소에 기인하여 기

공의 밀도와 크기가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 하지만 코팅층 두께에 따른 표면거칠기 증가율을 볼 때 두께가 10  $\mu m$ 에서 20  $\mu m$ 로 변화될 때에는 약 38%로 증가되지만, 20  $\mu m$ 에서 30  $\mu m$ 로 변화될 경우에는 약 12%로 그 증가율이 급격히 감소됨을 알 수 있다. 이는 Mg 이온의 확산률에 기인하는 것으로, 층 두께가 증가함에 따라 Mg이온의 확산률 감소에 기인하여 그 결과 평형상태가 유지되어 층geometry의 변화율이 감소하기 때문이라고 판단된다.

PEO공정을 이용하여 형성시킨 MgO층의 부식 및 마모 패턴의 형상을 관찰하여 각각 그림 6 및 그림 7에 나타내었다. 그림 6은 두께가 10  $\mu m$ 인 코팅층을 NaCl 3.5% 수용액서 전기화학적 실험인 동전위

분극실험을 한 후의 코팅 층의 거동을 SEM으로 관찰한 것으로서 부식반응이 코팅층 표면으로부터 기공을 따라 부식이 코팅층과 모재의 경계로 이동하게 되고, 그 계면을 따라 진행되어 결국 코팅층의 박리 현상을 일으킨다고 여겨진다.

코팅층의 내마모특성을 평가하기 위한 스크래치시험 후의 Laser Scanning Microscope(LSM) 이미지인 그림 7을 보면 하중이 1-10N으로 증가됨에 따라서 코팅층의 마모도가 증가되는 것을 알 수 있다. 이를 자세히 관찰한 그림 8을 보면 (b)는 스크래치테스트에 의한 압흔자국을, (a)는 스크래치테스터의 압흔에 의해 발생한 수직방향 균열을, (c)는 분열된 코팅층 조각을 나타내고 있다. 하중이 증가됨에 따라서 코팅층의 굽힘정도가 증가되는 것을 알 수 있는데 이때 코팅층이 박리되는 현상이 아닌 밀리면서 결국은 파손되는 것을 관찰할 수 있다. 그림 9는 코팅층 두

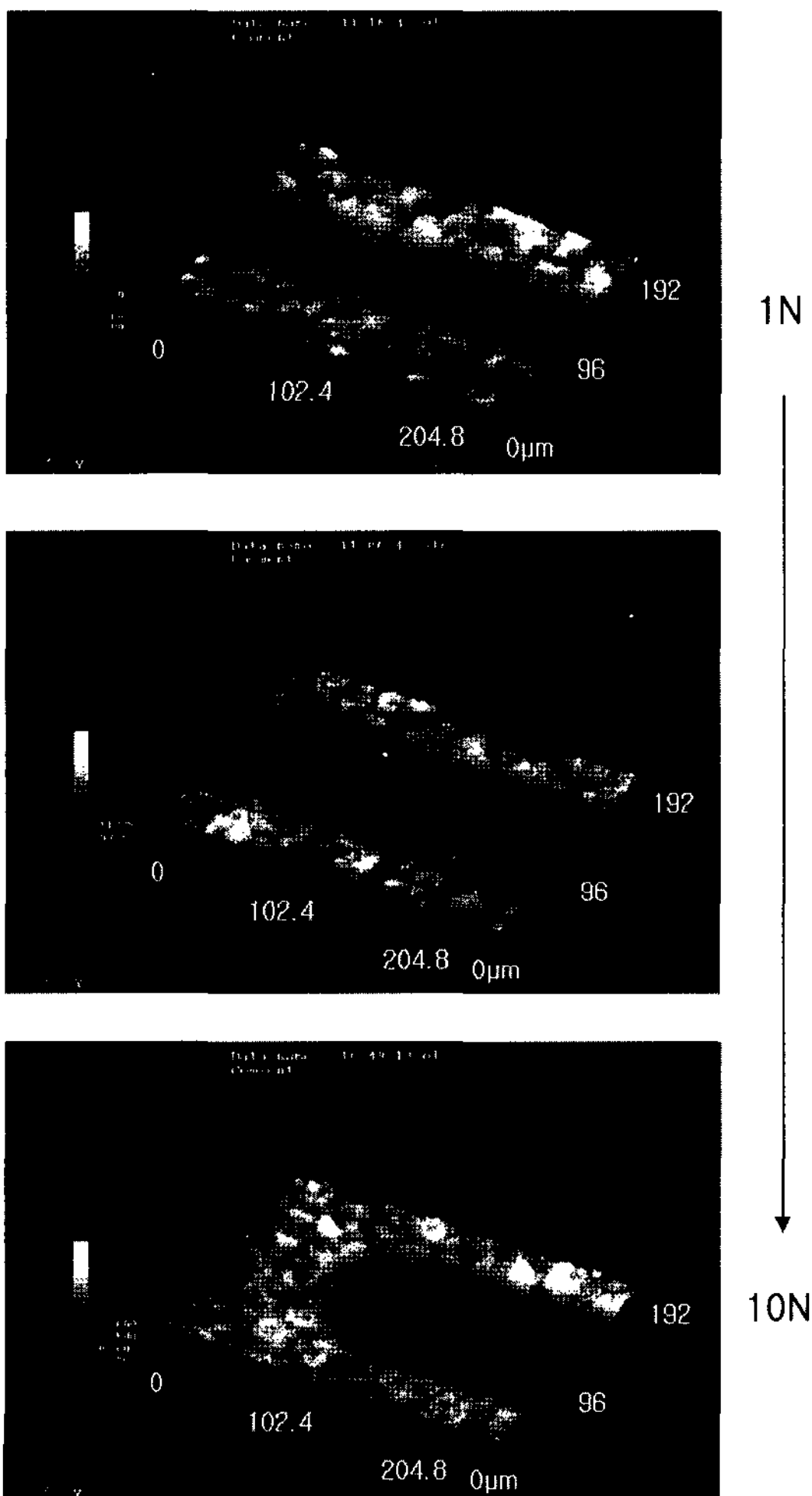


Fig. 7. Scratching morphology of PEO sample after single passed scratch test.

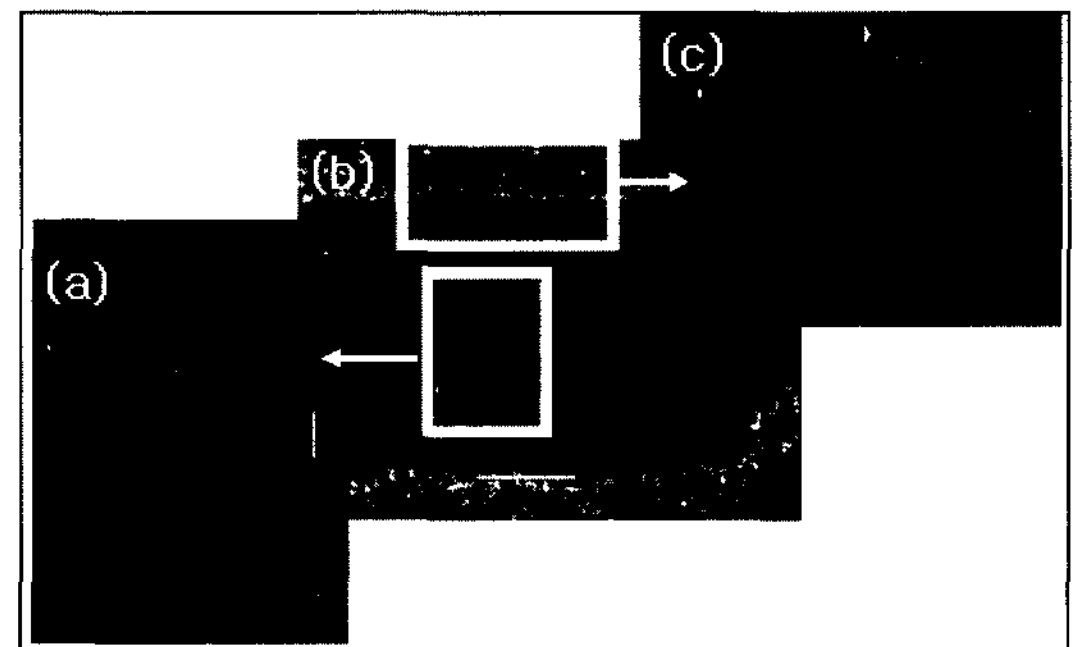


Fig. 8. SEM photos of scratch tested sample (b) with magnification of (a) and (c).

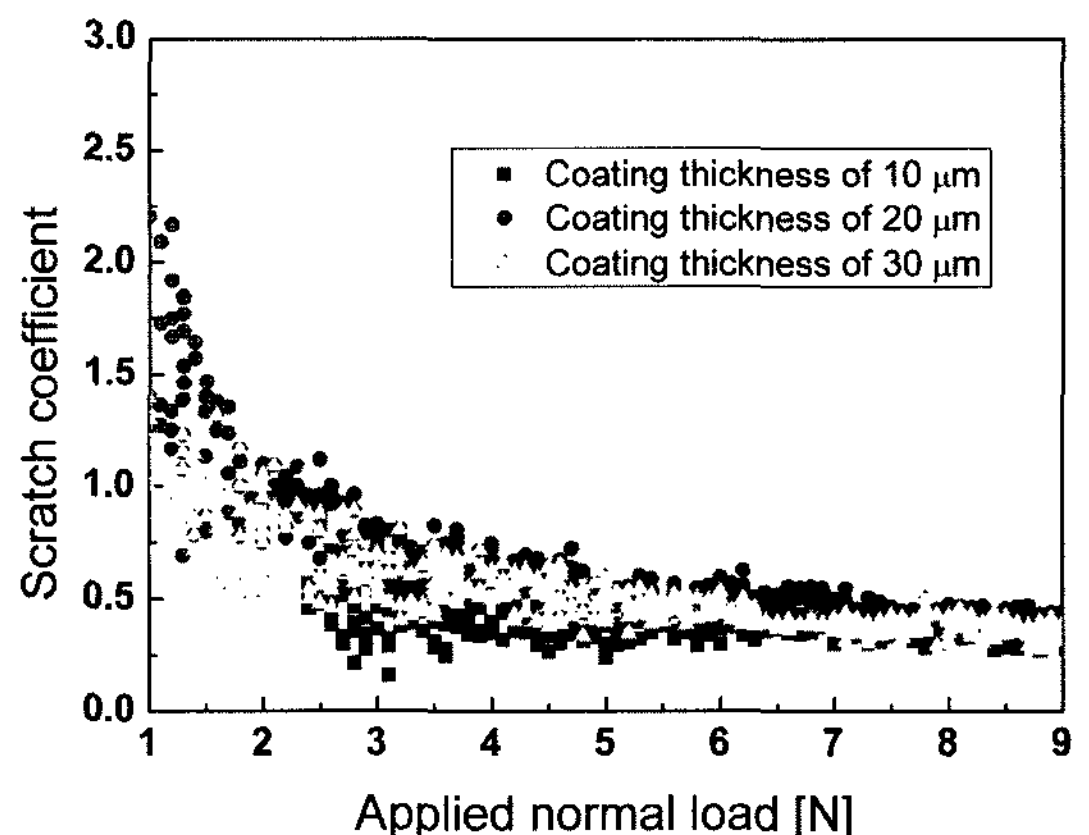


Fig. 9. Scratch coefficients measured on the surface of PEO layer.

계에 따른 scratch 계수를 비교한 그래프로서 10  $\mu\text{m}$ 의 scratch 계수가 값이 가장 안정하게 평가 되었고 그 이상의 두께에서는 특별한 영향을 발견할 수 없었다. 오히려 30  $\mu\text{m}$ 시편의 안정성이 20  $\mu\text{m}$ 보다 높은 경향을 보여주고 있다. 이는 10  $\mu\text{m}$ 까지가 상대적으로 치밀한 코팅층으로서 스크래치 시험에 안정성을 나타내지만, 이후 20  $\mu\text{m}$  및 30  $\mu\text{m}$ 에서는 기공률의 차이가 적어 기공률보다는 MgO층의 절대량에 기인한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{Mg}_{95}\text{Zn}_{4.3}\text{Y}_{0.7}$  분말을 이용하여 SPS 공정으로 98%의 밀도를 가지는 성형체를 제조하였고, PEO시간에 따른 성형체의 내식, 내마모거동을 확인하였다. 그 결과 PEO공정을 통하여 마그네슘합금의 성형체 표면에 MgO코팅층을 성공적으로 생성시킬 수 있었으며, 시간이 증가함에 따라 코팅층 두께의 증가율은 낮아짐을 알 수 있었다. 반면, 코팅층의 두께가 증가함에 따라 기공의 크기와 균열밀도 증가를 나타내었는데 이는 MgO층이 Mg성형체 표면으로부터의 Mg 이온 확산 영역으로 작용했기 때문이라 사료된다. 전체적으로 10  $\mu\text{m}$ 층을 가진 경우, 내식 및 내마모성이 높음을 알 수 있다. PEO를 이용한 마그네슘합금의 표면처리결과 내마모성과 부식 저항성의 향상을 기대할 수 있는 공정임을 확인 할 수 있었으며, 본 결과와 더불어 코팅층의 기공크기의 제

어 및 기공의 sealing 처리를 통하여 더욱 안정하고 새로운 기능이 첨가된 Mg합금분말 성형체를 제조할 수 있으리라 예상된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] H. Guo, M. An, S. Xu and H. Huo: Mater. Letters, **60** (2006) 1538.
- [2] T. Wei, F. Yan and J. Tian: J. Alloys Comp., **389** (2005) 169.
- [3] A. L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Leyland and A. Matthews: Surf. Coat. Tech., **182** (2004) 78.
- [4] H. K. Lim, J. Y. Lee, D. H. Kim and W. T. Kim: J. Korea Foundrymen's Soc., **26** (2006) 34 (Korean).
- [5] J. S. Park, H. C. Jung and K. S. Shin: Corros. Sci. and Tech., **5** (2006) 77.
- [6] M. Nishida, Y. Kawamura and T. Yamamoto: Mater. Sci. Eng. A, **375** (2004) 1217.
- [7] J. K. Lee, T. S. Kim, H. G. Jeong and J. C. Bae: Mater. Sci. Forum, **534** (2007) 833.
- [8] H. J. Chae, J. K. Lee, J. C. Bae and T. S. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **13** (2006) 427 (Korean).