

# 플라즈마 전해산화 처리된 마그네슘 합금의 표면 물성에 미치는 후-열처리 온도의 영향

고영건<sup>1</sup> · 김용민<sup>2</sup> · 남궁승<sup>2</sup> · 신동혁<sup>#</sup>

## Effect of Subsequent-Annealing Temperature on Surface Properties of Plasma Electrolytic Oxidation-Treated Mg Alloy

Y. G. Ko, Y. M. Kim, S. Namgung, D. H. Shin

(Received September 18, 2009 / Revised November 26, 2009 / Accepted November 27, 2009)

### Abstract

The influence of the subsequent-annealing(SA) temperature on the plasma electrolytic oxidation(PEO)-treated Mg-based alloy was investigated in terms of surface properties associated with hardness and corrosion. For this purpose, a series of the SA treatments were performed on the PEO-treated samples at four different temperatures, i.e., 100, 150, 200, and 250°C for 10 hrs. When compared to the sample without SA, the samples annealed at temperatures higher than 200°C showed a difference in surface morphology due to the volume expansion accompanied by the dehydration reaction where the part of Mg(OH)<sub>2</sub> changed into MgO, working as harder phase. From the results of nano-indentation tests, the applied loads of the samples were seen to increase with increasing SA temperatures. However, the electro-chemical and corrosion properties of the sample annealed at 150°C were higher than those of the samples annealed at three temperatures.

**Key Words** : Magnesium Alloy, Plasma Electrolytic Oxidation, Annealing, Hardness, Corrosion

### 1. 서 론

대표적인 경량 금속중의 하나인 마그네슘 합금은 비강도가 우수하여 경량화를 요구하는 휴대용 전자부품소재 분야에 널리 사용되고 있다[1, 2]. 그러나, 마그네슘 합금의 취약한 내부식성은 그 사용의 제약을 야기하므로[3, 4] 이를 향상시키기 위해 양극산화(anodizing), 플라즈마 전해산화(plasma electrolytic oxidation, PEO) 공정 등을 이용하여 뛰어난 내부식성을 갖는 산화층을 형성시키기 위한 연구가 진행되고 있다[2]. 특히, PEO 공정은 전해

액 내에 침지한 소재의 표면에 마이크로 방전을 유도함으로써 치밀하면서 기계적인 물성이 뛰어난 산화막을 형성시키는 친환경적인 표면처리 방법이다[5~10].

PEO 처리된 마그네슘 합금은 초기 코팅 단계에서 주로 Mg(OH)<sub>2</sub>로 이루어진 산화층을 형성한다. 보고된 바에 의하면[11,12], Mg(OH)<sub>2</sub>는 MgO보다 내부식성이 상대적으로 떨어지기 때문에 내부식성을 향상시키기 위해서는 산화층 내의 MgO 성분을 증가시킬 필요가 있다. Hisao 등[13]의 연구 결과에 의하면, Mg(OH)<sub>2</sub>의 탈수(dehydration) 반응

1. 영남대학교 신소재공학부

2. 한양대학교 금속재료공학과

# 교신저자: 한양대학교 금속재료공학과, dhshin@hanyang.ac.kr

을 이용하여 산화층 내에 MgO 성분을 증가시킴으로써 내부식성의 향상을 기대할 수 있다. 하지만, Mg(OH)<sub>2</sub>와 MgO의 결정구조가 상이하기 때문에 탈수 반응이 발생하면 산화층 내 격자 팽창이 유발되어 표면 균열이 발생할 수 있다. 이러한 표면 균열은 기계적 신뢰성뿐만 아니라 내부식성에도 매우 안 좋은 영향을 준다. 따라서 탈수 반응을 일으키는 후-열처리(subsequent-annealing, SA)의 조건에 따른 기계적 물성, 내부식성에 관한 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 후-열처리 온도에 따라 산화층을 구성하는 Mg(OH)<sub>2</sub>/MgO 상대적 분율을 변화시킴으로써 마그네슘 합금의 기계적, 전기화학적 물성에 대해서 살펴보았다.

## 2. 실험방법

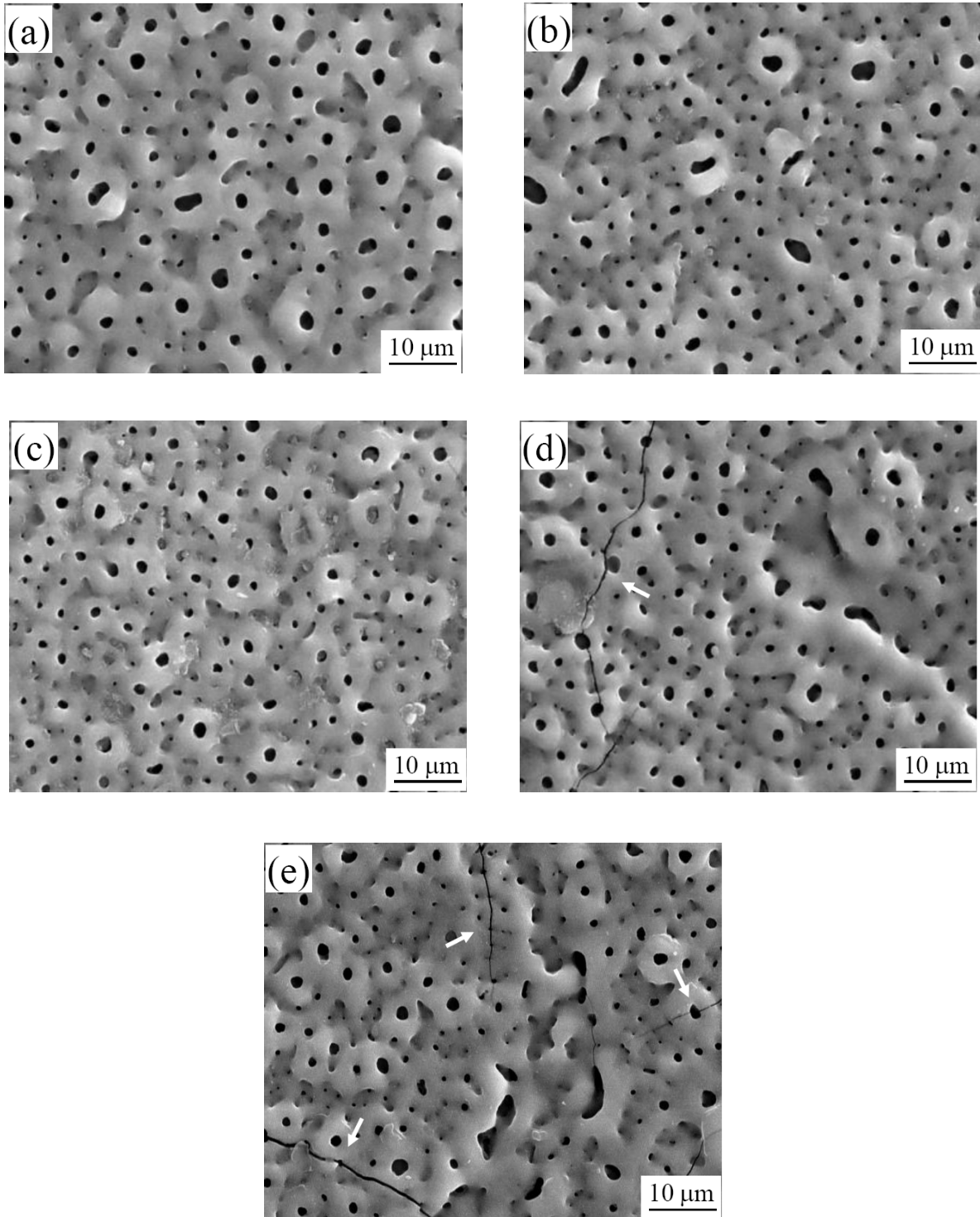
본 연구에 사용된 마그네슘 합금은 Mg-8.29Al-0.83Zn-0.31Mn의 화학조성으로 이루어진 주조재이다. 주조 시편을 가로 30mm, 세로 50mm, 그리고 두께 20mm의 얇은 판 형태로 절단하여, SiC 페이퍼 #1000을 이용해 표면을 균일하게 연마한 후, 증류수로 세척하고 건조하였다. PEO 실험은 전해액(0.18M KOH + 0.09M KF + 0.08M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 내에 시편을 양극으로 위치시키고 음극에는 스테인리스 강을 설치한 후, 20kW의 장비를 통해 교류 전원을 부가하여 25mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 조건에서 실행하였으며, 이 때 전해액의 온도는 20°C로 유지하였다. 후-열처리의 영향을 분석하기 위해 PEO 공정을 통해 표면에 산화층을 형성시킨 마그네슘 합금을 100, 150, 200 그리고 250°C 온도에서 10 시간 동안 열처리를 실시하였다. 후-열처리를 통한 산화층의 성분 변화는 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 사용하여 분석하였다. 이때, DSC 실험은 불활성 분위기에서 분당 10°C 씩 승온하여 수행하였다. 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 산화층의 표면구조를 관찰하였고, X-선 광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 통해 산화층 내의 화학조성의 변화를 확인하였다. XPS 분석은 시편표면에 흡착된 탄소의 영향을 보정하여 C1 피크(284.6 eV)의 결합 에너지를 기준으로 분석하였다. 후-열처리 조건에 따른 기계적 물성 변화는 Berkovich 압자를 사용하여 나노 압입시험을 통해 평가하였으며 [14], 경도값은 Oliver-Pharr 방법을 적용하여 계산하

였다. 한편, 산화층의 부식 거동을 살펴보기 위해 potentiostat을 사용하여 3.5wt% 염화나트륨 용액 내에서 분극 시험(potential-dynamic polarization) 및 임피던스 시험(electro chemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행하였다. 표준 전극으로는 감홍 표준전극(saturated calomel electrode, SCE)를 사용하였고, 보조 전극으로는 탄소 막대봉을 사용하였다. 분극 시험을 실행하기 전 10 분 동안 유지하여 전기 화학적 시스템을 안정화 시킨 후, -0.25~0.25V의 open circuit potential에서 노출 면적을 1cm<sup>2</sup>로 하여 1mV/s의 스캔 속도로 분극 시험을 실시하였다. 임피던스 실험은 0.1~10<sup>6</sup>Hz의 주파수 범위에서 1mV/s의 스캔 속도로 실시하였다. 염수분무 시험을 위해 ASTM에 따라 시편을 5wt% 염화나트륨 용액(pH~7.0)에 10일 동안 유지시킨 후 표면을 관찰하였다.

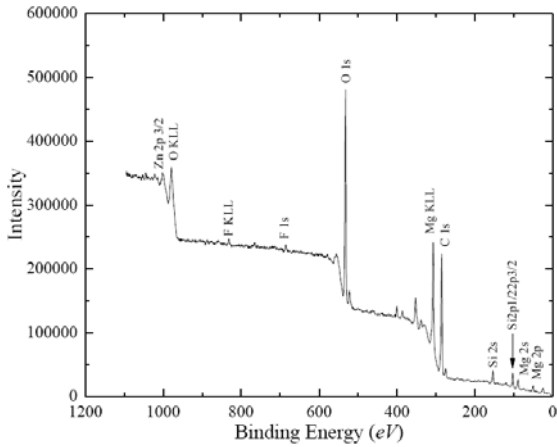
## 3. 실험결과

Fig. 1은 PEO 처리된 마그네슘 합금소재와 코팅 후 100~250°C 온도 영역에서 50°C 간격으로 10시간 동안 열처리된 시편의 표면조직이다. Fig. 1(a)는 후-열처리 이전 소재의 표면조직 사진으로서, PEO 처리 시 형성된 많은 기공들이 관찰되었다. 코팅층의 단면을 조사한 결과, 코팅층의 두께는 ~10μm이며, 형성된 기공은 모재까지 연결되어 있지 않았다. 150°C 이하의 온도에서 후-열처리를 실시한 경우(Fig. 1(b),(c)), 기공을 포함한 표면의 구조를 비교할 때, 후-열처리를 실시하기 전과 큰 차이점을 발견할 수 없었다. 하지만, 200°C 이상의 온도에서 후-열처리를 실시한 경우 미세한 표면균열이 관찰되었다(Fig. 1(d),(e)).

PEO 코팅 처리된 마그네슘 합금에 후-열처리에 따라 수반되는 구성원소 및 구성상을 조사하기 위해 XPS 분석을 실시하였으며 이를 각각 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 우선, 산화층 내 Si, F, O, Zn, Al 및 Mg 성분의 결합 에너지를 확인하였다(Fig. 2). 산화층을 구성하는 주된 성분으로 알려진 마그네슘 산화물의 결합상태를 조사하기 위해 스캔을 실시하였다(Fig. 3). Mg(OH)<sub>2</sub> 및 MgO의 결합 에너지 값은 Mg 2p 3/2에서 49.4 및 50.3 eV이다[13,15]. 마그네슘의 화학 결합상태를 분석한 결과, 후-열처리 온도가 증가함에 따라 MgO 피크 강도가 점차적으로 증가하는 것을 관찰하였다. 비록 간접적인 분석결과이기는 하지만, 후-열처리 조건에 의해 탈수 반응이 발생하였으며 Mg(OH)<sub>2</sub>에서 MgO로의

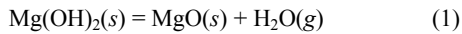


**Fig. 1** Surface morphologies of the oxide layer on the AZ91 Mg alloy : (a) the sample without SA treatment, and the sample annealed at (b) 100, (c) 150, (d) 200, and (e) 250 °C, respectively



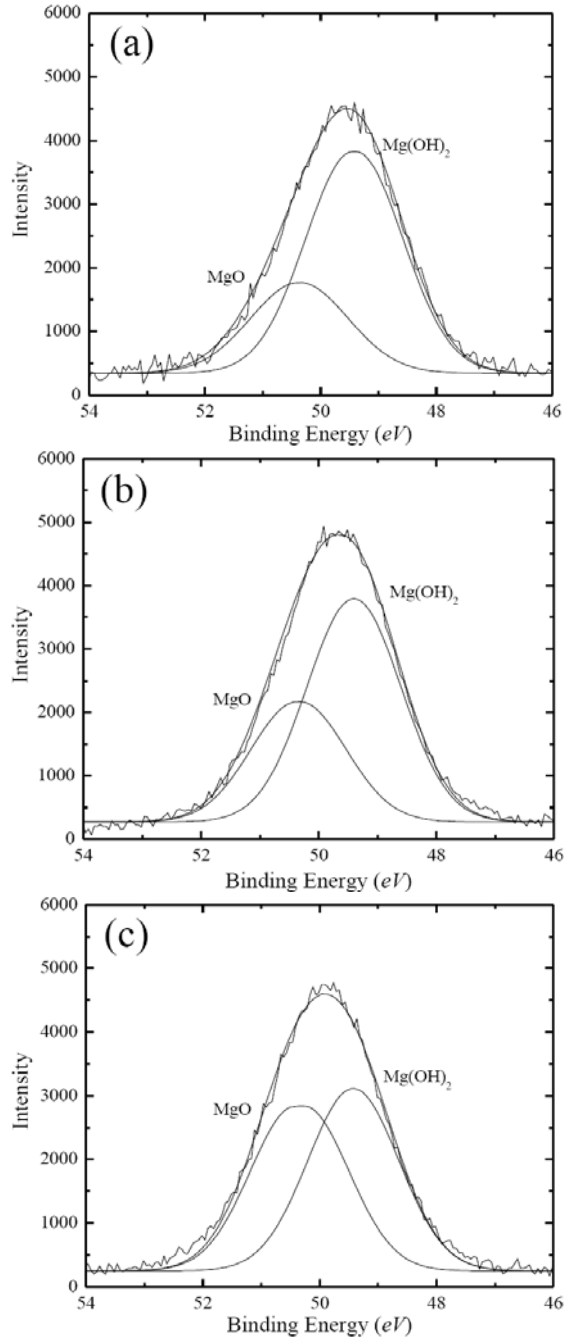
**Fig. 2** XPS data of the oxide layer of the sample without SA treatment

전이 발생하였다. 이는 후-열처리 온도가 증가함에 따라 MgO 성분이 상대적으로 증가하였음을 의미한다. 이에, MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>의 상대적인 분율은 산화층 내 탈수 반응에 미치는 후-열처리 온도에 따라 결정된다. 여기서 산화층 내 각 상의 분율에 미치는 탈수반응에 대해서 살펴보았다. 일반적으로, Mg(OH)<sub>2</sub>에서 MgO로의 상 전이를 발생시키는 탈수 반응은 식(1)의 반응을 통해 일어난다.



탈수 반응을 조사하기 위해 PEO 처리된 마그네슘 합금에 대해서 DSC 분석을 실시하였다. Fig. 4와 같이 130 °C 부근에서 피크의 변화를 관찰하였다.

이러한 열거동 변화는 후-열처리 온도 조건에 따라 산화층 내 Mg(OH)<sub>2</sub>가 탈수 반응에 의해 MgO로 전이된다는 사실을 뒷받침 해준다. Sharma 등[16]은 Mg(OH)<sub>2</sub>의 탈수 반응은 흡열 반응으로 ~ 130°C에서 MgO와 H<sub>2</sub>O로 분해가 시작된다고 보고하였는데, 본 실험결과와 잘 일치한다. 중요한 사항으로, Mg(OH)<sub>2</sub>의 결정구조는 육방조밀구조이며 한편 MgO의 결정구조는 면심입방구조이다[17]. 따라서 Fig. 1(c)에서 관찰된 미세 균열은, 후-열처리에 따른 탈수 반응으로 인해 Mg(OH)<sub>2</sub>에서 MgO로의 전이와 수반된 부피 변화에 기인한 것이다. 이러한 균열의 형성은 소재의 내부식성을 저하시킬 것으로 판단된다.



**Fig. 3** XPS data of (a) the sample without SA treatment, and the samples annealed at (b) 150 and (c) 250°C

PEO 처리된 AZ91 합금의 후-열처리에 따른 기계적 물성의 변화를 조사하기 위해 나노 압입시

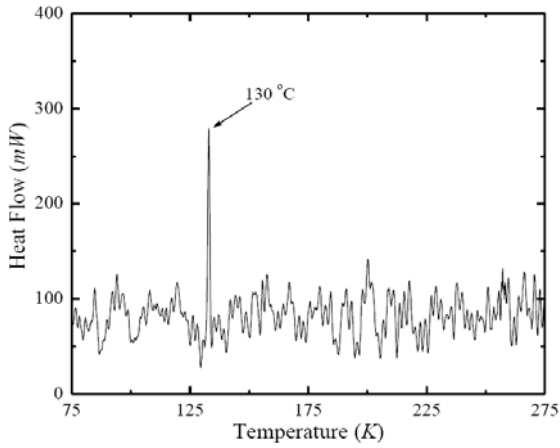


Fig. 4 DSC profile of the AZ91 Mg alloy. The sample was heated up to 500 °C at a heating rate of 10°C/min

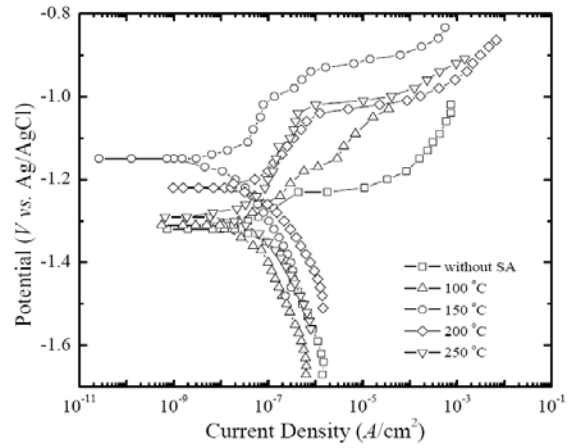


Fig. 6 Potentio-dynamic polarization curves of the samples annealed at four SA temperatures

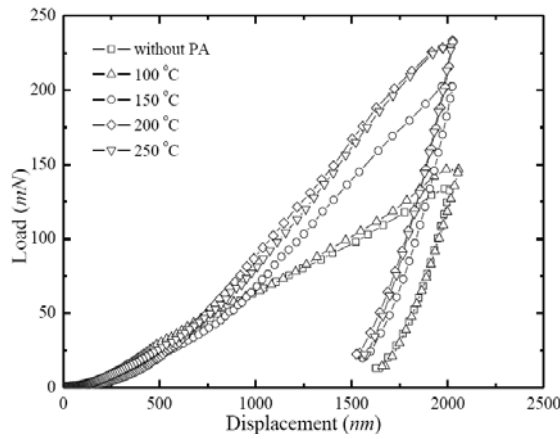


Fig. 5 Load-displacement curves of the samples annealed at four SA temperatures

험을 수행하였으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. 나노 압입시험 결과, 후-열처리 온도가 증가할수록 경도가 증가하였으며, 이는 Mg(OH)<sub>2</sub>의 탈수반응에 의해 보다 경질의 특성을 갖는 MgO 성분이 증가하였기 때문이다. Oliver-Pharr 방법을 사용하여 계산된 나노 경도값을 Table. 1에 도시하였다. 경도값을 살펴보면, 150°C에서는 6.4GPa, 250°C에서는 6.8GPa로 측정되었다. 이러한 경향은 경질상

인 MgO 상이 증가하는 XPS 관찰결과와 잘 일치한다. 상대적으로 가장 높은 MgO 분율을 갖는 250°C에서 열처리된 시편의 경우 모재의 경도값인 1.4GPa보다 ~5배 정도 증가된 값을 나타내었다.

Fig. 6은 후-열처리 온도에 따른 산화층의 내부식성을 조사하기 위해 수행한 분극 실험 결과로 Stern-Geary가 제안한 식 (2)를 이용하여 분극 저항 값( $R_p$ )을 계산하였다[18].

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.3i_{corr}(b_a + b_c)} \quad (2)$$

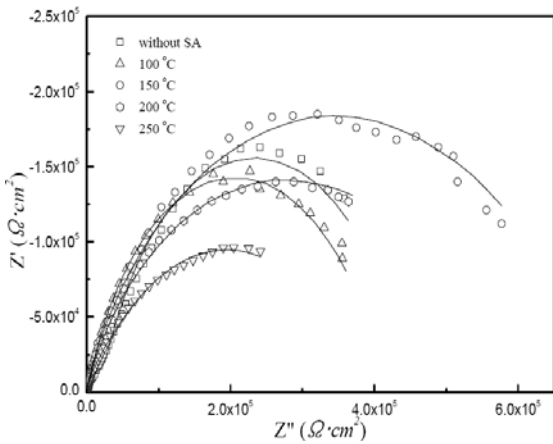
Fig. 6의 분극 실험 결과와 계산된 여러 변수값을 Table. 2에 도시하였다. 후-열처리를 실시하지 않은 시편의 분극 저항 값은  $2.89 \times 10^5$ 이었으며, 후-열처리의 온도가 증가함에 따라 분극 저항 값도 증가하여 150°C에서는  $1.48 \times 10^6$ 을 나타내었으나, 표면에 균열이 발생하기 시작한 200°C에서부터 감소하기 시작하여 250°C에서는  $5.66 \times 10^5$ 의 수치를 나타내었다. 후-열처리를 통해 Mg(OH)<sub>2</sub> 보다 높은 내부식성을 갖는 MgO 성분을 증가시켰음에도 불구하고, 150°C 보다 250°C의 내부식성이 감소한 이유는 Mg(OH)<sub>2</sub>가 MgO로 전이할 때 발생한 부피 변화에 의해 형성된 균열에 의한 것으로 생각된다.

Table 1. Values of the hardness obtained from nano-indentation tests in the samples annealed at four SA temperatures

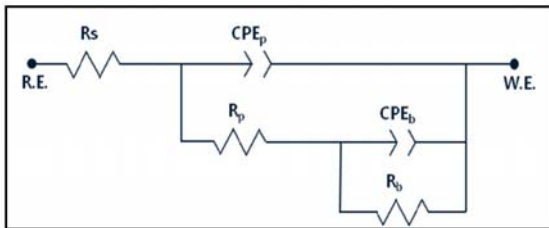
SA temperature (°C)	Without PA	100	150	200	250
Hardness (GPa)	4.9	5.0	6.4	6.7	6.8

**Table 2. Results of potentiodynamic corrosion tests of the samples in 3.5wt% NaCl solution**

SA temperature (°C)	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$b_a$ (mV)	$b_c$ (mV)	$R_p$ (Ω/cm <sup>2</sup> )
Without SA	-1.32	$5.47 \times 10^{-8}$	0.066	0.081	$2.89 \times 10^5$
100 °C	-1.32	$3.45 \times 10^{-8}$	0.075	0.074	$4.69 \times 10^5$
150 °C	-1.15	$9.61 \times 10^{-9}$	0.043	0.135	$1.48 \times 10^6$
200 °C	-1.22	$3.96 \times 10^{-8}$	0.077	0.092	$4.61 \times 10^5$
250 °C	-1.29	$6.21 \times 10^{-8}$	0.219	0.128	$5.66 \times 10^5$



**Fig. 6 Nyquist plot of the samples annealed at four SA temperatures**



**Fig. 7 Equivalent circuit used for impedance data**

후-열처리에 따른 산화층의 부식 현상을 면밀히 관찰하고, 이에 대한 기구를 살펴보기 위해 교류 임피던스 측정을 수행하였다. Fig. 7은 후-열처리에 따른 마그네슘 합금의 nyquist plot으로서, 분극 실험 결과와 같이 후-열처리 온도가 증가할수록 내부식성이 향상되었고, 표면에 균열이 나타나기 시작한 200°C 부터 내부식성이 감소하는 경향을 나타내었다.

PEO 코팅된 마그네슘 합금의 부식 특성을 분석하기 위한 임피던스의 등가 회로는 여러 연구자들이 측정된 결과를 기준으로 제안된 여러 모델에

기반한다[19, 20]. 본 연구에서는 외부 전해액 저항 ( $R_s$ ), CPE(constant phase element), 병렬로 연결된 외부 다공성층의 저항( $R_p$ )과 내부 핵심 기능층의 저항( $R_b$ ) 및 CPE의 병렬 연결이 서로 직렬로 연결된 형태로 등가 회로를 설정하여 Fig. 7에 나타내었다. 측정 데이터와 등가 회로간의 곡선 맞춤(curve fitting)에 의한 계산 데이터를 복소수 평면에서 비교 분석한 결과를 Fig. 6에 실선으로 나타내었는데 상호간 잘 일치하였다. 후-열처리를 실시하지 않은 경우와 100°C에서 후-열처리를 실시한 경우는 비슷한 저항 값을 나타내었다. 150°C 조건에서 가장 높은 저항 값이 측정되었고 이후, 후-열처리 온도가 증가할수록 저항 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 150°C에서 가장 낮은 CPE 값이 측정되었으며, 이후, 증가하는 거동을 나타내었다. 이것은 Fig. 1에서 확인된 균열과 Fig. 3에서 관찰된 MgO의 증가에 기인한다.

10 일 동안 염수분무 시험을 실시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 염수분무 시험 결과 200°C 이상에서 열처리된 시편의 표면에서는 심각한 사상 부식(filiform corrosion) 흔적이 발견된 반면, 150 °C 이하에서 열처리된 소재에서는 점 부식(pitting corrosion)이 발생하였다. 이러한 결과는 전기화학적 방법으로 측정된 분극 시험 및 임피던스 시험 결과와 잘 일치한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는, PEO 처리된 마그네슘 합금의 산화층에 미치는 후-열처리 온도의 영향에 대해서 살펴보았다. 후-열처리에 의해 Mg(OH)<sub>2</sub>의 탈수반응이 일어났으며, 후-열처리 온도가 증가할수록 경질상인 MgO 성분이 증가하였다. 이에 따라 후-열처리 온도가 증가할수록 경도가 증가하는 경향이 나타났다. 하지만 분극 실험 및 임피던스 실험 결과, 150°C 보다 높은 온도 조건에서 후-열처리를 실시

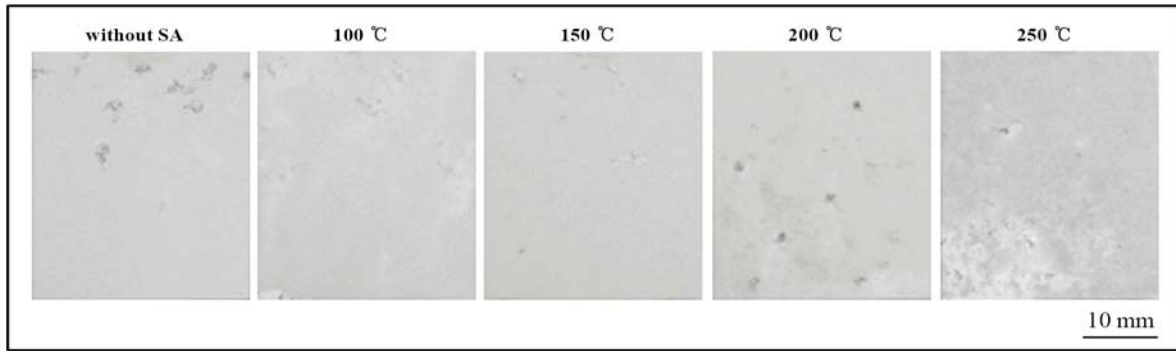


Fig. 8 Surface of the samples annealed at four SA temperatures after corrosion tests for 10 days

한 경우, 내부식성은 오히려 감소하였다. 이러한 분석 결과는 실제 염수분무 실험 결과와도 잘 일치하였다. 이에 대한 주요 원인은  $Mg(OH)_2$ 가  $MgO$ 로 전이하는 과정에서 수반된 부피 팽창을 통해 발생한 표면 균열이다. 결과적으로, 마그네슘 합금은 PEO 공정 이후 150°C 온도 조건에서 후-열처리를 실행할 때, 우수한 기계적 물성과 함께 향상된 내부식성을 나타내었다.

### 후 기

본 연구는 2009년도 한국과학재단의 중견연구자 지원사업(No. 2009-0079807), 2007년도 한국학술진흥재단의 지원사업(KRF-2007-357-D00136)으로 이루어졌으며, 이에 감사 드립니다.

### 참 고 문 헌

- [1] A. L. Rudd, C. B. Breslin, F. Mansfeld, 2000, The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium, *Corros. Sci.*, Vol. 42, pp. 275~288.
- [2] J. E. Gray, B. Luan, 2002, Protective coatings on magnesium and its alloys, *J. Alloys Comp.*, Vol. 336, pp. 88~113.
- [3] G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, 1999, Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D, *Corros. Sci.*, Vol. 41, pp. 249~273.
- [4] K. Murakami, M. Hino, K. Nakai, S. Kobayashi, A. Saijo, T. Kanadani, 2008, Mechanism of corrosion protection of Anodized magnesium alloys, *Mater. Trans.*, Vol. 49, pp. 1057~1064.
- [5] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, Q. Liu, 2006, Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, pp. 3727~3733.
- [6] O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, 1999, Anodizing of pure magnesium in KOH-Aluminate solutions under sparking, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, pp. 1757~1761.
- [7] H. Duan, C. Yan, F. Wang, 2007, Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution, *Electrochim. Acta*, Vol. 52, pp. 5002~5009.
- [8] J. J. Jeon, S.W. Leem, B. H. Kim, B. G. Park, Y. H. Park, I. M. Oark, 2008, Effect of Sb and Sr adding on corrosion properties of Mg-5Al-2Si alloy, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, Vol. 46, pp. 304~310.
- [9] H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu, L. J. Wu, 2006, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by microarc oxidation in alkaline silicate solutions, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, pp. 7911~7916.
- [10] H. G. Kim, Y. H. Jeong, 2008, Evaluation of the corrosion and oxide microstructural characteristics of pure Zr and the Zr-1.5Nb alloy, *Met. & Mater. Int.*, Vol. 14, pp. 83~89.
- [11] G. L. Song, A. Atrens, 1999, Corrosion mechanism of magnesium alloys, *Adv. Eng. Mater.*, Vol. 1, pp. 11~33.
- [12] W. Xiemi, Z. Liqun, L. Huicong, L. Weiping, 2008, Influence of surface pretreatment on the anodizing film of Mg alloy and the mechanism of the ultrasound during the pretreatment, *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 202, pp. 4210~4217.

- [13] H. Y. Hsiao, P. Chung, W. T. Tsai, 2007, Baking treatment effect on materials characteristics and electrochemical behavior of anodic film formed on AZ91D magnesium alloy, *Corros. Sci.*, Vol. 49, pp. 781~793.
- [14] W. C. Oliver, G. M. Pharr, 1992, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, Vol. 7, pp. 1564~1583.
- [15] H. Y. Hsiao, W. T. Tsai, 2005, Characterization of anodic films formed on AZ91D magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 190, pp. 299~308.
- [16] A. K. Sharma, R. Uma Rani, M. Mayanna, 2001, Thermal studies on electrodeposited black oxide coating on magnesium alloys, *Thermochimica Acta*, Vol. 376, pp. 67~75.
- [17] N. Thangaraj, K. H. Westmacott, U. Dahmen, 1991, HVEM studied of the sintering of MgO nanocrystals prepared by Mg(OH)<sub>2</sub> decomposition, *Ultramicroscopy*, Vol. 37, pp. 362~374.
- [18] M. Stern, A. L. Geary, 1957, Electrochemical polarization, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 104, pp. 56~63.
- [19] H. Duan, K. Du, C. Yan, F. Wang, 2006, Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D, *Electrochim. Acta*, Vol. 51, pp. 2898~2908.
- [20] A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K. U. Kainer, 2008, Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 202, pp. 3513~3518.