한국기계가공학회지, 제15권, 제4호, pp.93～100(2016.8) ISSN 1598-6721(Print)
Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol.15 No.4, pp.93~100(2016.8) ISSN 2288-0771(Online)

http://dx.doi.org/10.14775/ksmpe.2016.15.4.093

내식성 향상을 위한 마그네슘합금의 ZrO_2 적용 레이저 표면처리

윤상우*, 강동찬*, 김주한*,#
*서울과학기술대학교 일반대학원 기계공학과

Laser Surface Treatment of Magnesium Alloy using ZrO_2 for Corrosion Resistance

Sangwoo Yoon*, Dongchan Kang*, Joohan Kim*,#
*Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Seoul National University of Science and Technology
(Received 30 March 2016; accepted 16 June 2016)

ABSTRACT

The laser surface treatment of magnesium alloy was studied. ZrO_2 was used as sintering ceramics, and its corrosion resistance was verified. Appropriate laser parameters were proposed for homogeneous solidification of the sintered layer. The chemical compositions of the sintered layer were analyzed with laser-induced breakdown spectroscopy. Na_2SO_4 was used for a corrosion test, and the resistance of the sintered sample was confirmed. The microstructures of the sintered parts were also examined. The solidified grains on the top sintered surface were observed; however, reasonable fusion was obtained at the interface between the baseline and the ceramics. Laser surface treatment using ZrO_2 on magnesium alloy showed an improvement in corrosion resistance.

Key Words : Laser(레이저), Sintering(소결), Zrconia(지르코니아), Magnesium alloy(마그네슘 합금), Corrosion (부식)

1. 서 론

마그네슘 합금은 경량 고강도의 특성을 가지고 있는 재료로써 자동차, 항공, 전자 산업 제품에 있어 중요한 가공 금속 재료로 사용되어 지고 있다[1]. 하지만 다른 금속들에 비해 부식에 취약한 성질을 가지고 있어 그 응용에 있어 제한을 받는다. 이러한 성질을 개선하기 위해 마그네슘 합금의 표면처리는 그 중요성이 커지고 있다.

금속의 표면처리를 위한 공정 중 다양한 세라믹 재료가 코팅 재료로 사용되어 질 수 있으며 지르코니아(ZrO_2) 코팅은 재료의 열차폐제, 산화 및 부식방지, 표면 경도증가의 효과를 기대할 수 있어 관련 금속 코팅에 널리 사용되고 있다[2-6].

지르코니아 세라믹의 코팅방법으로는 수용액 표면석출을 통한 균일침전법[7], 졸-겔 코팅방법[3,8,9], 레이저 클래딩, 레이저 소결 방법 등이 있다[2,4,10-17]. 균일 침전법의 경우 공정 시간이 길며 용액의 pH, 용액의 농도 등이 변수로 작용하고 액상

Corresponding Author : joohankim@seoultech.ac.kr
Tel: +82-2-970-6314, Fax: +82-2-970-6305

에서 사용해야 한다는 제약이 있다[7]. 졸-겔 코팅은 600℃ 이하의 온도에서 코팅하며 대면적 코팅이 가능하나 액상에서 코팅한다는 특징으로 주로 박막제조에 사용된다[8,9]. 레이저 표면 처리 공정은 레이저 집속 에너지를 이용해서 표면 재료의 상태 변화 효과를 일으키거나 분말이나 액상의 재료를 이용해서 원재료 표면에 코팅층을 형성하는 기술을 말한다[2,4,10-17]. 레이저 소결법은 금속이나 세라믹분말을 레이저를 통해 용융시켜 접합할 수 있어 박막 또는 두꺼운 막의 코팅이 가능하며 금속재료 표면에서 실제적으로 필요한 부분만을 코팅할 수 있는 장점이 있는 방식이다. 특히 일반적 금속분말을 소결하는 것과는 다르게 금속과 세라믹의 소결은 재료 간 용융점 차이가 커 일반적인 방법으로 소결을 할 경우 접합력이 떨어지는 등 소결의 어려운 점이 있기 때문에 레이저를 이용한 선택적 레이저 소결방법이 많은 관심을 받고 있는 추세다[4,10]. 선택적 레이저 소결은 보통 금속이나 세라믹 분말의 재료를 사용하지만 고형분말은 물론 액체나 기체상태의 재료에도 사용이 가능하다[15]. 또한 금속재료 표면의 선택적 레이저 소결은 작은 부분에 국부적으로 정밀한 표면처리가 가능하며 그 표면처리의 신뢰성이 높다는 장점을 갖는다[13-15]. 이런 높은 정밀도를 이용하여 3D 모델링을 통한 3D 시제품 제작도 활발히 연구되고 있다[15-24]. 또한 폴리머, 섬유, 펄프를 이용하는 유연 전기 소자에도 선택적 레이저 소결기술을 활용하고 있다[25,26].

레이저 소결 공정에 있어서 재료의 선택이나 레이저 공정변수와 같이 다양한 요인들이 공정 결과에 영향을 미친다[15,21,22]. 같은 레이저 공정변수를 이용하더라도 파우더의 성분, 입도, 적층 두께에 따라 소결 결과가 다르며 레이저빔의 에너지변화, 레이저 빔의 오버랩의 정도, 레이저 파장, 펄스 또는 연속파의 적용 등에 있어서도 소결 결과에 영향을 미친다[12,13].

본 연구에서는 마그네슘합금인 AZ91D에 ZrO_2 분말을 레이저를 통해 소결하는 공정 연구가 수행되었다. 레이저 ZrO_2 소결은 AZ91D 표면에 표면경도와 내부식성이 향상을 목적으로 하였다. 공정방법으로는 AZ91D 표면에 ZrO_2 분말을 도포한 후 선택적 레이저 소결을 통해 융착 고형화시켰다. 소결된 재료 표면의 내식성 검증을 위해 H_2SO_4 용액을 표면부식용으로 사용하였다. 실험결과로 광학현미경과 전자현미경(SEM)을 통해 재료 표면의 형상을 확인하였고, 레이저 유도 플라즈마 분광법(Laser-induced Breakdown Spectroscopy :LIBS)을 통해 표면성분을 분석 및 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 기저 마그네슘 합금(AZ91D)의 화학적 조성은 Table 1와 같다. 이 마그네슘 합금 표면에 ZrO_2 분말을 도포하여 레이저 소결을 수행하였다. 분말의 초기 접착성을 향상시키기 위해 Na_2SiO_3 용액을 미량 사용하였다. 도포된 분말의 두께를 측정하기 위해 LIBS 장비를 사용하여 깊이 방향 원소 분석을 수행하였다. ZrO_2의 일반적인 입자의 크기는 40~100 ㎛ 이며 코팅된 두께는 대략적으로 0.4 ㎜ 이고 소결된 면적은 5 × 5 ㎟ 이다.

실험에 사용된 레이저는 1070 ㎚ 의 파장의 연속파 파이버 레이저이며 실험 관련 셋업은 Fig. 1과 Fig. 2와 같다. 레이저 빔의 스캐닝 경로는 100 ㎜ 의 초점 거리를 가지고 있는 갈바노미터를 이용해 컨트롤 하였고, 마이크로모션 스테이지를 이용해 시편을 컨트롤 하였다. 기본적인 공정조건은 Table 2에 주어져 있다. 레이저 소결에서 오버랩은 Fig. 2b)와 같이 오버랩 되지 않는 형상이다. 실험에 사용된 레이저 출력밀도는 0.1 $GWcm^{-2}$ 이다.

Table 1 Chemical Composition of AZ91D (%)

Mg	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Cu	Ni
bal.	9.1	0.12	0.74	<0.2	0.005	0.015	0.001

Table 2 laser parameters

Scan speed [㎜/s]	20
Scan count [times]	1
Scanning length [㎜]	5
Power density[㎿/㎠]	2.55
Spot size [㎛]	50
Wavelength [㎚]	1070 CW

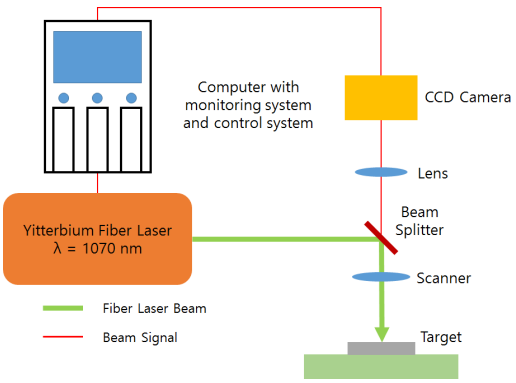


Fig. 1 Experimental setup

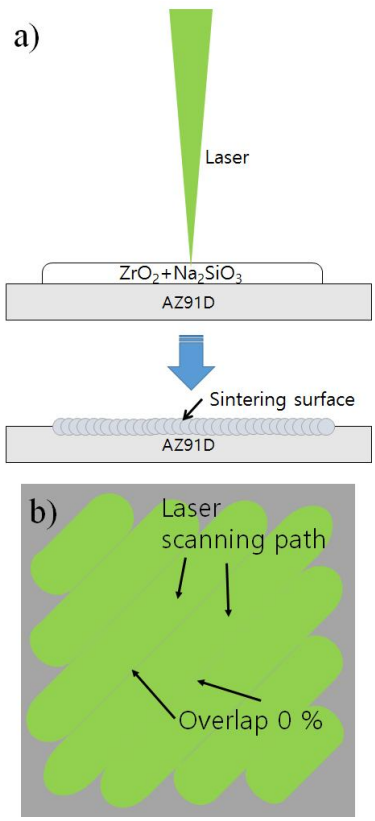


Fig. 2 a) Schematic of the laser process and b) The laser scanning path.

관련 선행연구로 스캐닝 방향에 따른 소결 영향을 확인하였으며 이를 위해 사각형에 평행한 방향과 사선의 방향 두 가지 형태로 레이저 스캔이 수행되었다[22]. 예비 실험의 결과 스캐닝 패턴에 따라 다른 소결 결과를 얻을 수 있었는데 Fig. 3a)와 같이 사각 내 평행한 스캐닝 패턴으로 레이저를 스캐닝 했을 경우에는 레이저 어블레이션에 의한 열이 계속 누적되면서 불균질한 입자들 용융이 관찰되었으나 Fig. 3b)와 같은 패턴으로 스캐닝 한 경우에는 전체적으로 고르게 소결이 되었다. 이후 실험에서는 이와 같은 사선의 레이저 스캐닝 방향을 표준으로 하여 실험을 수행하였다.

레이저 소결 처리 된 시편의 코팅 표면은 윗면과 단면의 입자조성의 상태 등을 통해 검사하였다. 소결 후 성분 분석은 LIBS를 사용하였다. 내부식성 향상을 확인하기 위해서 Na_2SO_4 용액 1 mole 에 24시간 노출시켜 표면을 부식하였으며, 결과는 SEM을 통해 나타난 미세구조 형상의 변화로 확인하였다.

3. 실험결과

3.1 LIBS를 이용한 소결 두께 성분 분석

레이저 유도 플라즈마 분광분석법(LIBS)을 통하여 Mg와 Zr의 깊이별 분포도를 측정하였다(Fig. 4). Mg의 ionic peak 293.651 ㎚ 와 Zr ionic peak 339.198 ㎚ 의 시그널 강도를 비교하였고, 1 shot 당 7-8 ㎛ 깊이의 물질제거가 일어나는 것이 확인되었다. 깊이방향의 분석 결과 레이저 샷의 횟수 약 35-38 에서 Zr 신호와 Mg 신호가 역전되므로 Mg-ZrO_2 코팅면이 약 300 ㎛ 의 두께를 형성했다고 볼 수 있다. 그 이상의 깊이에서는 shot 횟수에 따라 크레이터가 더 이상 성장하지 않아 플라즈마 신호의 신뢰성이 낮으므로 유효한 데이터라고 보기 어렵다.

3.2 ZrO_2 소결 미세 형상 및 내부식성

Fig. 3a)의 스캐닝 패스 간 시간간격은 250 ms 이며 이 경우 구역별 최초 스캐닝 패스에서 열 누

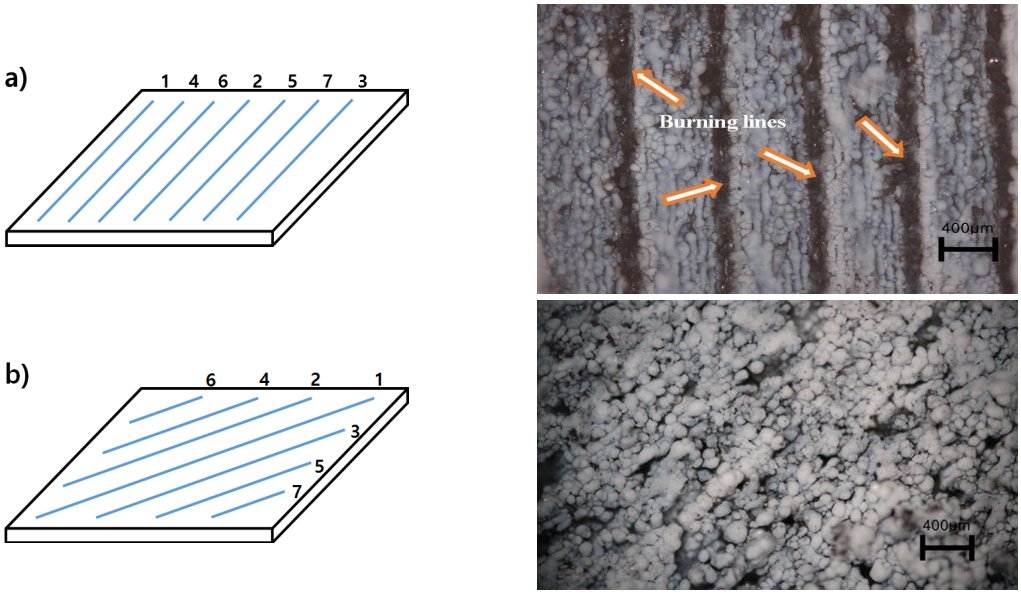


Fig. 3 a) Vertical laser scanning path and its result and b) diagonal laser scanning path and its results

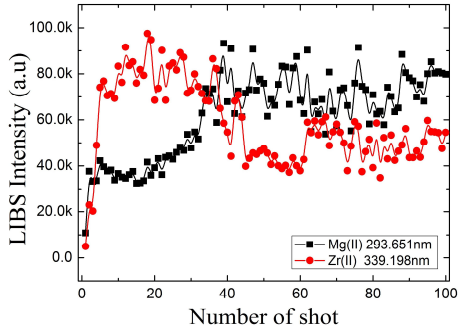


Fig. 4 Mg and Zr depth distribution of laser sintered sample

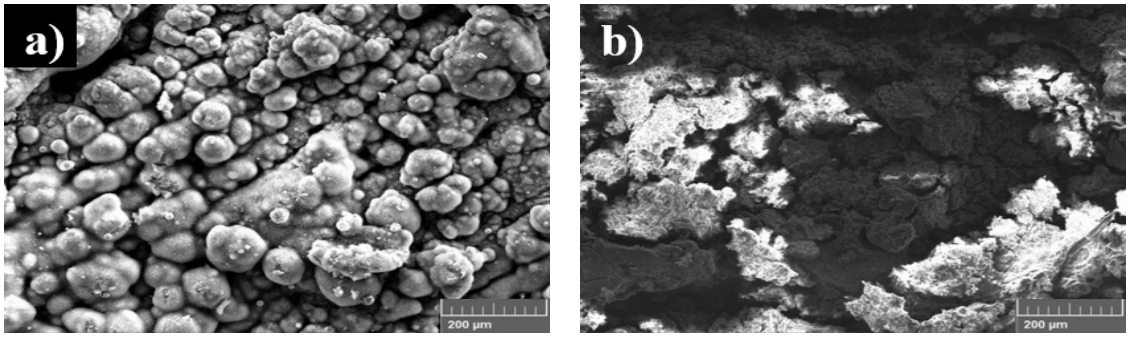
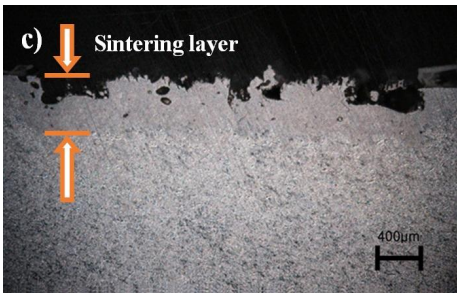
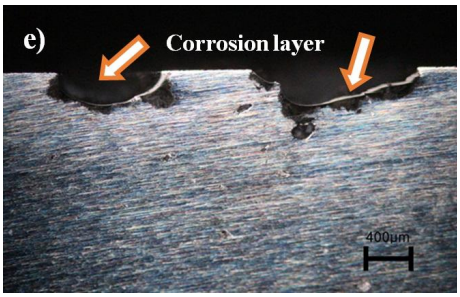
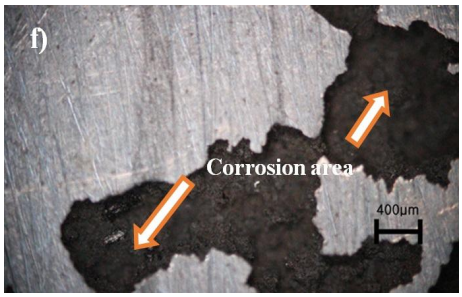


Fig. 5 a) SEM image of sintered Mg alloy surface, b) SEM image of corrosion Mg alloy surface

Table 3 Cross section views and top views

State	Cross section view	Top view
Baseline		
Sintered sample		
Baseline with corrosion		
Sintered sample with corrosion		

적으로 인해 타버리는 현상이 발생하였다. Fig. 3b)의 스캐닝 시간간격은 350 ms에서 일정한 비율로 감소하여 0 ms에 수렴 하였다. 스캐닝 시간간격이 줄어듦에 따라 스캐닝 시간도 줄어 상대적으로 Fig. 3a)의 패턴보다 열 누적을 감소시켰다.

레이저를 통한 소결에 있어서 일반적인 미세입자 구조는 Fig. 5a)와 같다. ZrO_2 분말의 경우 0.01 ~ 0.03 ㎛ 이었으며 소결 ZrO_2 입자의 직경은 Fig. 5와 같이 약 40-100 ㎛ 로 나타났다. 일반적인 금속 신터링과는 다르게 표면에서 ZrO_2는 미세입자

를 갖는 형태로 고형화 되었다. 본 기저 시편과 지르코니아로 코팅된 표면의 부식 실험에 대한 결과가 광학 현미경을 통해 확인되었으며 Fig. 5b)는 부식에 의한 표면 손상을 보여준다. 두 개의 결과를 비교해 볼 때 레이저 소결이 된 부분에서는 분말 소결로 인해 표면적이 크게 증가했음에도 부식의 영향을 덜 받음을 확인할 수 있었다.

Table 3은 실험에 사용된 ZrO_2 코팅 마그네슘 합금 시편과 레이저 신터링 처리되지 않은 마그네슘 합금의 부식 결과를 보여준다. 레이저 신터링 처리 된 마그네슘의 경우 그 단면을 확인하였을 때 실제 기저 마그네슘과 신터링 된 부분의 계면을 확인할 수 있었으며 적절한 결합 상태를 확인할 수 있었다. LIBS 깊이분석과 단면형상을 통해 ZrO_2 파우더와 AZ91D 마그네슘 합금간의 소결층 두께는 약 300 ~ 400 ㎛ 로 확인하였다. Table 3e)와 f)를 통해 Na_2SO_4 수용액에 의해 마그네슘 합금의 표면이 심하게 부식된 것을 확인하였다. 또한, 표면으로부터 약 200 ㎛ 깊이까지 부식의 영향을 받았음을 알 수 있다. c)와 g)를 비교하여 ZrO_2 분말 소결을 한 영역은 부식의 영향을 거의 받지 않았음을 알 수 있다. 따라서 ZrO_2의 분말 소결이 마그네슘 재료의 부식 저항에 큰 영향을 주는 것이 광학현미경을 통해 육안으로 확인 되었다. Table 3h)의 우측 하단부분에서 ZrO_2 분말이 코팅되지 않은 마그네슘 합금의 표면영역이 Na_2SO_4 수용액에 의해 부식된 것을 확인 할 수 있다. 신터링 된 샘플의 단면에서 표면 부분과 시편 위에서 본 미세 형상을 비교해 보았을 때 다수의 입자 고형화를 확인할 수 있었다. 하지만 표면과는 다르게 계면과 코팅 표면사이에서 미세 크랙은 확인되지 않았다. 다만 몇몇의 동공 등의 결함이 관찰되었다. 이러한 부분은 전체 신터링의 품질에 영향을 줄 수 있는 중요한 사항은 아닌 것으로 판단할 수 있으며, 지르코니아의 도포나 레이저 공정 파라미터의 최적화 연구로 이러한 사항을 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 선택적 레이저 표면처리를 이용하여 금속재료인 마그네슘 합금 표면에 세라믹 재료인 ZrO_2 분말을 도포하여 소결하였다. LIBS를 이용한 깊이분석을 통해 레이저 소결 된 Mg-ZrO_2 코팅층은 약 300 ~ 400 ㎛ 두께를 가진 것으로 나타났다. 표면 형상을 SEM을 통해 확인하고, 광학현미경을 통해 소결 전과 후의 표면 형상을 비교하였다. 또한 Na_2SO_4 수용액에 소결 전과 후의 시편들을 부식시켜 마그네슘 합금 표면 ZrO_2 분말 소결의 내식성을 확인하였다.

후 기

이 논문은 2015-6년도 서울과학기술대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Zhuang, J. J., Guo, Y. Q., Xiang, N., Xiong, Y., Hu, Q., and Song, R. G., “A study on microstructure and corrosion resistance of ZrO_2-containing PEO coatings formed on AZ31 Mg alloy in phosphate-based electrolyte,” Applied Surface Science, Vol. 357, pp. 1463-1471, 2015.
2. Qadri, S. B., Horwitz, J. S., Chrisey, D. B., Donovan, E. P., and Skelton, E. F., “Pulsed laser deposition and characterization of ZrO_2-AL_2O_3 film,” Surface and Coatings Technology, Vol. 86, pp. 149-152, 1996.
3. El-Lateef, H. M. A., and Khalaf, M. M., “Corrosion resistance of ZrO_2-TiO_2 nanocomposite multilayer thin films coated on carbon steel in hydrochloric acid solution,” Materials Characterization, Vol. 108, pp. 29-41, 2015.
4. Pei, Y. T., Ouyang, J. H., and Lei, T. C., “Laser cladding of ZrO_2-(Ni alloy) composite coating,” Surface and Coatings Technology, Vol. 81, No. 131-135, 1996.
5. Choi, H., Jang, J., An, E., and Kim, K. H., “MicroStructure, mechanical, oxidation and corrosion properties of Zr-Al-N coatings synthesized by the hybrid coating system,”

Journal of The Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 46, pp. 242-247, 2013.

6. Ha, S. H., Lee, D. W., Rehman, A. U., Wasy, A., and Song, J. I., "Characterization of fracture toughness and wear behavior for plasma ceramic coated materials," Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 12, No. 4, pp. 123-130, 2013.
7. Kim. H., "Zrconia coating of SiC whiskers using the aqueous solutions of $Zr(SO_4)_2$," Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 33, No. 12, pp. 1380-1386, 1996.
8. Li, H., Liang, K., Mei, L., Gu, S., and Wang, S., "Corrosion protection of mild steel by zirconia sol-gell coatings," Journal of Materials Science Letters, Vol. 20, pp. 1081-1083, 2001.
9. Seo, W.C., Jo, C.J., Yoon, Y.S., and Hwang, W.S., "Crystallization of yttria-stabilized-zirconia film by sol-gel process," Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 30, No. 3, pp. 183-190, 1997.
10. Khor, K. A., and Jana, S., "Pulsed laser processing of plasma sprayed thermal barrier coatings," Journal of Materials Processing Technology, Vol. 66, No. 1, pp. 4-8, 1997.
11. Kreutz, E. W., Lemmer, O., Wesner, D. A., Alunovic, M., Erkens, G., Leyendecker, T., and Voss, A., "Electron and laser radiation as sources of zirconia film deposition," Surface and Coatings Technology, Vol. 74, pp. 1005-1011, 1995.
12. Song, B., Dong, S., Zhang, B., Liao, H., and Coddet, C., "Effects of Processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V," Materials and Design, Vol. 35, pp. 120-125, 2012.
13. Joo, B. D., Jang, J. H., Yim, H. S., Son, Y. M., and Moon, Y. H., "Effect of process parameters on forming characteristics of selective laser sintered Fe-Ni-Cr powder," Transactions of Materials Processing, Vol. 18, No. 3, pp. 262-267, 2009.
14. Shishkovsky, I., Yadroitsev, I., Bertrand, P., and Smurov, I., "Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting," Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 966-970, 2007.
15. Rho, J. W., Kim, J., and Lee, C., "An overview of selective laser sintering," Journal of the Korean Welding and Joining Society, Vol. 26, No. 4, pp. 344-347, 2008.
16. Lee, J. Y., Cho, Y. T., and Jung, Y. G., "Laser sintering Characteristics of Thin Metal Coated Transparent Substrate according to the Irradiation Direction," Proceeding of the KSMPE Autumn Conference, 157, 2014.
17. Kang, B., Park, J., and Yang, M., "Laser Sintering of Copper Nanoparticles using Mild absorption," Proceeding of the KSMPE Spring Conference, 25, 2015.
18. Bertrand, P., Bayle, F., Combe, C., Gœuriot, P., and Smurov, I., "Ceramic components manufacturing by selective laser sintering," Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 989-992, 2007.
19. Bae, S. W., Kim, D. S., Choi, K. H., and Yoo, S. Y. , "An experimental study on mechanical characteristics along a laser scan path in the SLS process," Journal of the Korean Society for Precision Engineering, Vol. 26, No. 8, pp. 29-34, 2009.
20. Jeon, B. C. and Kim, J. D., "Selective laser sintering by CO_2 laser," Journal of the Korean Society of Precision Engineering, Vol. 15, No. 7, 18-25, 1998.
21. Song, K.Y., Baek, Y.J., Jo, H.T., Kim, D.S., and An, Y.J., "Development of rapid prototyping system using SLS process," Proceeding of the KSMPE Spring Conference, pp. 132-137, 2005.
22. Bae, S.W., Kim, D.S., Kim, H.I., Kim, C.H., Cho, J.D. and Choi, B.O., "A study on polyamide-6 sintering and effect on SLS process," Proceeding of the KSMPE Spring Conference, pp. 198-203, 2006.

23. Lee, H. S., Na, Y. M., Kang, T. H., Park, J. K., and Park, T. G., “Design and Analysis of Aluminum Melting Machine in Fused Deposition Modeling Method,” Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 14, No. 4, pp. 62-72, 2015.
24. Kim, K. W., Kim, S. H., and Cho, H. Y., “Analytic study on pulsed-laser polishing on surface of NAK80 die steel,” Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 14, No. 6, pp. 136-141, 2015.
25. Ko. S.H., “Status of research on selective laser sintering of nanomaterials for flexible electronics fabrication,” Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B, Vol. 35, No. 5, pp. 533-538, 2011.
26. Yang, S. Y., Choi, S. D., Choi, M. S., and Jun, J. M., “Characteristics of Surface Hardened Press Die Materials by CO2 Laser Beam Irradiation,” Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 10, No. 1, pp. 31-37, 2011.