



## AZ91 마그네슘 합금의 PEO 피막 형성거동에 미치는 HF전처리의 영향

권두영<sup>1,2</sup>, 송풍근<sup>2</sup>, 문성모<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>한국재료연구소 표면재료연구본부

<sup>2</sup>부산대학교 재료공학부

<sup>3</sup>과학기술연합대학원대학교 신소재공학과

## Effect of pre-treatment of AZ91 Mg alloy in HF solution on PEO film formation behavior

Duyoung Kwon<sup>1,2</sup>, Pung-Keun Song<sup>2</sup>, Sungmo Moon<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Surface Materials Division, Korea Institute of Materials Science, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Republic of Korea

<sup>3</sup>Advanced Materials Engineering, Korea University of Science and Technology, Republic of Korea

(Received 18 August, 2021 ; revised 27 August, 2021 ; accepted 28 August, 2021)

### Abstract

This study demonstrates formation behavior and morphological changes of PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) films on AZ91 Mg alloy as a function of pre-treatment time in 1 M HF solution at  $25 \pm 1$  °C. The electrochemical behavior and morphological changes of AZ91 Mg alloy in the pre-treatment solution were also investigated with pre-treatment time. The PEO films were formed on the pre-treated AZ91 Mg alloy specimen by the application of anodic current 100 mA/cm<sup>2</sup> of 300 Hz AC in 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution. Vigorous generation of hydrogen bubbles were observed upon immersion in the pre-treatment solution and its generation rate decreased with immersion time. It was also found that  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> in AZ91 Mg alloy was dissolved and a protective thin film of MgF<sub>2</sub> was formed on the AZ91 Mg alloy surface during the pre-treatment process in the 1 M HF solution. PEO film did not grow on the AZ91 Mg alloy specimen when the surface was not pre-treated and irregular PEO films with nodular defects were formed for the specimens pre-treated up to 1 min. Uniform PEO films were formed when the AZ91 Mg alloy specimen was pre-treated more than 3 min. The growth rate of PEO films on AZ91 Mg alloy increased significantly with increasing pre-treatment time.

*Keywords* : AZ91 Mg alloy, Plasma electrolytic oxidation, Pre-treatment

## 1. 서 론

플라즈마 전해산화 (Plasma electrolytic oxidation, PEO)법은 알루미늄, 마그네슘 및 티타늄과 같은 벨

브금속 표면에 다공성의 두껍고 경도가 높은 산화피막층을 형성시키는 전기화학 공정 중 하나이다[1]. 플라즈마 전해산화법은 기존의 아노다이징 법과 실험 장치 및 양극공정이라는 점에서 유사하지만, 산화피막의 유전체 파괴에 의해 야기된 플라즈마 방전 하에서 피막이 성장된다는 점에서 유전체 파손이 일어나지 않는 아노다이징법과는 차이가 있다. 플라즈

\*Corresponding Author : Sungmo Moon  
Surface Materials Division, Korea Institute of Materials Science,  
Tel: +82-55-280-3549; Fax: +82-55-280-3570  
E-mail: sungmo@kims.re.kr

마 전해산화 피막의 물성은 전해질의 조성, 농도, 인가전류 형태 및 합금 종류와 같은 다양한 인자에 의해 영향을 받는다[2].

마그네슘 합금은 합금 제조 과정에서 특성을 향상시키기 위해 첨가된 다량의 합금 원소를 포함하고 있다. 첨가된 합금 원소의 일부는 고용체를 이루지 못하고 제 2상의 입자들을 형성한다. 리튬을 제외한 합금 원소들은 마그네슘보다 이온화 경향이 커서 갈바닉 커플링을 이루어 음극으로 작용하기에 마그네슘 합금의 부식을 가속시키는 요인으로 작용한다. 또한 제 2상의 입자들은 양극산화 처리 시 산화피막의 형성에도 영향을 준다. 마그네슘 합금에 포함된 2상 입자들이 산화 피막 형성에 미치는 영향에 대한 선행연구결과를 보면, Ting Wu 등은  $AlSi_9Cu_3$  합금 상 내부에 형성된  $\alpha$ -Al상 및  $\beta$ - $Al_5FeSi$ ,  $Al_2Cu$  과 같은 제 2상의 입자들이 플라즈마 전해산화 공정 중 아크 발생을 지연시킬 뿐 아니라,  $\alpha$ -Al상과 제 2상의 피막 성장 속도의 차이에 의해 불균일 피막 성장을 야기된다는 결과를 보고한 바 있다 [3]. 또한, Yan Chen 등은 AZ91 마그네슘 합금 내부의 존재하는  $\beta$ - $Mg_{17}Al_{12}$ 상 및 AlMn상에 형성된 플라즈마 전해산화 피막이  $\alpha$ -Mg상에 형성된 피막과 구조적, 조성적 차이를 보이며, AlMn 입자의 표면에서는 불균일한 산화피막이 형성되어 국부적 부식을 조장한다고 보고했다 [4]. 마그네슘 합금에 존재하는 제 2상에 의한 산화피막 형성 효율의 저하 및 내식성의 저하는 이외의 논문에서도 다수 보고되고 있다 [5-7]. 이처럼 제 2상의 입자들에 의한 플라즈마 전해산화 피막의 형성 효율 및 피막의 물성의 저하를 억제하기 위해서는 제 2상의 부정적인 효과를 최소화할 수 있는 전처리 공정의 개발이 필요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 AZ91 마그네슘 합금을 1 M HF 용액에서 전처리 시간을 달리하여 처리한 후 0.1 M NaOH + 0.4 M  $Na_2SiO_3$  용액에서 300 Hz의 교류를 인가하여 플라즈마 전해산화 피막을 형성시켰다. 먼저 1 M HF의 전처리 용액에서 AZ91 마그네슘 합금의 거동을 개회로 전압-시간 곡선 및 수소 가스 발생반응의 관찰을 통하여 분석하였고, 전처리 시간이 플라즈마 전해산화 형성 전압, 아크 발생 거동, 형성된 산화피막의 표면 구조, 산화피막의 두께

및 성장 속도에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 다이캐스팅 AZ91 마그네슘 합금 판재를 약 20 mm x 20 mm 크기로 절단한 후 4 cm<sup>2</sup>의 면적이 노출되도록 에폭시 레진을 사용하여 마운팅 하였다. 시편의 노출된 표면을 SiC 연마지로 물과 함께 연마하였으며, 최종적으로 SiC 연마지 #4000번으로 에탄올과 함께 연마 후 압축공기로 건조 후 실험에 사용하였다. 전처리는 1 M HF용액에서 처리시간을 0, 10초, 30초, 1분, 3분, 5분, 10분 및 20분으로 달리하여 이루어졌다. 전처리 용액은 이중 재킷에서 냉각액을 순환시켜  $25 \pm 1$  °C로 유지되었다. AZ91 마그네슘 합금을 1 M HF 용액에서 전처리 하는 동안 개회로 전위 측정 및 합금 표면에서의 가스발생 거동을 디지털 카메라를 사용하여 관찰하였다. 전처리 된 시편은 에탄올을 이용하여 세척 후 압축공기를 사용하여 건조되었다. 전처리 된 시편의 표면구조는 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, JSM-6610LV)를 사용하여 관찰되었으며, 결정구조는 X-ray Diffractometer (Malvern Panalytical, X'Pert Pro)를 사용하여 분석 되었다. 플라즈마 전해산화 처리는 0.1 M NaOH + 0.4 M  $Na_2SiO_3$  용액에서 300 Hz의 교류를 100 mA/cm<sup>2</sup>의 rms (root mean square) 전류 밀도로 2분간 인가하여 행하여졌다. 플라즈마 전해산화 처리 동안 시간에 따른 전압의 변화를 시간에 따라 기록하였으며, 아크 발생 거동을 디지털 카메라를 사용하여 촬영하였다. 플라즈마 전해산화 처리된 시편의 표면은 광학현미경(Optical Microscope) 및 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였으며, 피막의 두께는 와전류 방식의 피막 두께 측정기(Fisher, ISOSCOPE FMP10)를 이용하여 10회 측정하여 평균값을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

AZ91 마그네슘 합금을 상온의 1 M HF 용액에 20 분 간 침지 하였을 때 침지시간에 따른 개회로 전위 값의 변화 및 AZ91 마그네슘 합금 표면에서의 가스 발생 거동을 그림 1 과 그림 2 에 나타내었다.

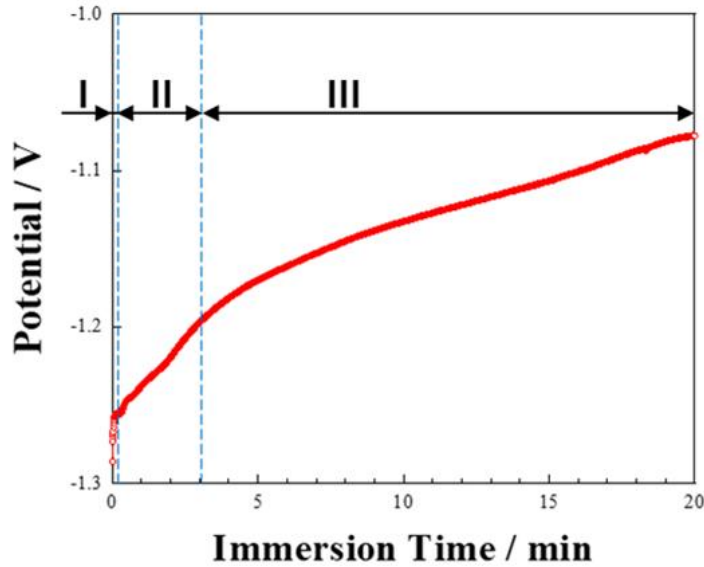


Fig. 1. Open-circuit potential of AZ91 Mg alloy during immersion in 1 M HF solution at  $25 \pm 1$  °C.

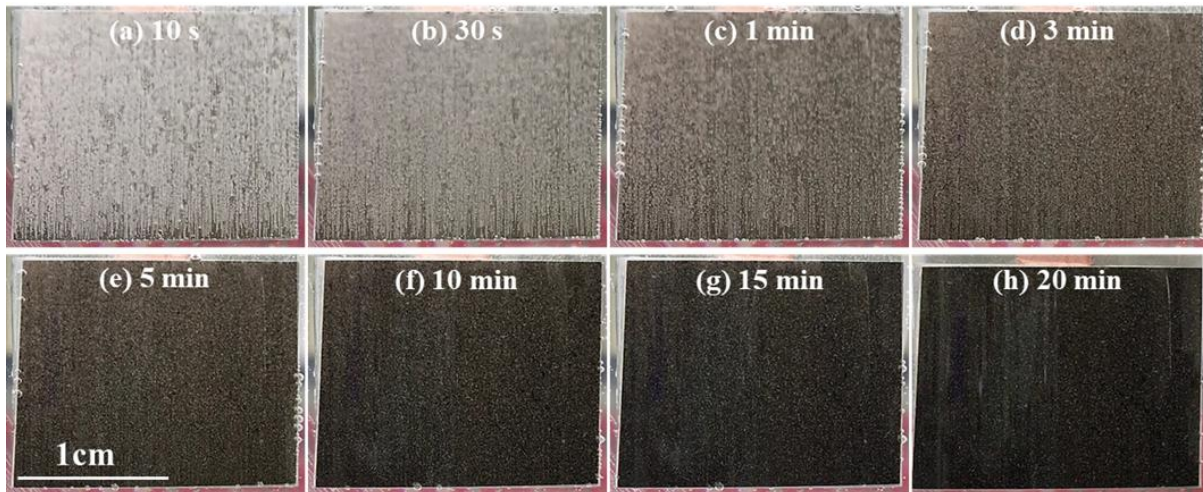


Fig. 2. In-situ observation of AZ91 Mg alloy surface during immersion with immersion time in 1 M HF solution at  $25 \pm 1$  °C.

개회로 전위 값의 변화는 전류 인가 초기 약 10 초까지는 3 mV/s의 매우 빠른 속도로 선형적으로 상승한 후 (stage I), 10 초 ~ 3 분 구간에서는 0.3 mV/s의 느린 속도로 증가하였다 (stage II). 3분 이후에는 개회로 전위 값의 상승속도가 더 낮아져서 약 0.1 mV/s 속도로 증가하였다 (stage III).

AZ91 마그네슘 합금을 1 M HF 용액에 침지함과 동시에 가스의 발생이 시작하여 전위가 급격히 증가하는 약 10초 구간 (stage I)에서는 다량의 가스가 전 표면에서 폭발적으로 발생하였다. 그 후 가스 발생량이 침지 시간에 따라 3분까지 (stage II) 서서히 줄어들었고, 3분 이후에는 국부적으로 가스발생이 느리게 일어났다 (stage III). AZ91 마그네슘 합금

시편의 표면 색상은 1 M HF 용액에서 침지시간에 따라 점차 어둡게 변화하였다. 이러한 색상 변화는 빛의 반사를 막는 표면피막의 형성과 관계되어 있을 것으로 판단된다.

침지시간에 따른 개회로 전위 값의 변화 및 표면에서의 가스 발생 거동은 표면에서의 다양한 전기화학 반응에 의해 결정되므로 두 현상을 연관 지어 설명할 수 있다. AZ91 합금을 HF용액에 침지하게 되면 식 (1)과 (2)에 나타낸 바와 같이 산화반응에 의해 마그네슘 이온 ( $Mg^{2+}$ )과 전자 ( $e^-$ )가 형성되며, 전자는 식 (2)와 같이 용액 중 수소 이온과 반응하여 수소가스를 발생시킨다. 또한 산화반응에 의해 생성된 마그네슘 이온은 식 (3)과 같이 용액 중의 불소



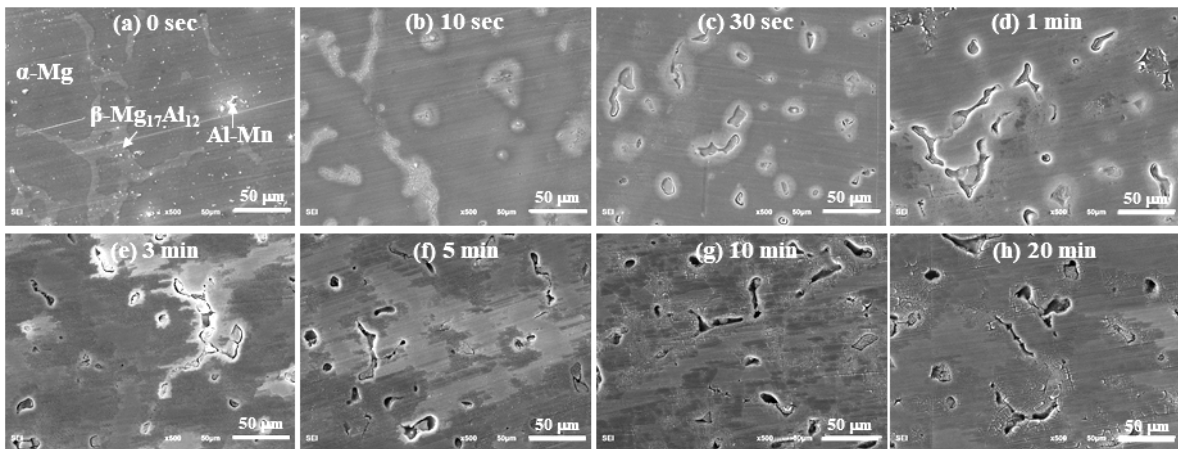
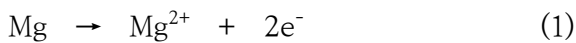


Fig. 3. SEM images of the AZ91 Mg alloy surface with immersion time in 1 M HF solution at 25 ± 1 °C.

이온 (F)과 반응하여 MgF<sub>2</sub> 피막을 형성할 수 있다. 즉, 초기 급격한 개회로 전위 값의 증가는 MgF<sub>2</sub> 피막의 형성되기 때문으로 해석할 수 있다.



침지시간에 따른 AZ91 마그네슘 합금의 표면의 형상 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. 1 M HF 용액에 침지하지 않은 AZ91 Mg 합금의 표면에서는 α-Mg상과 함께 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상 및 Al-Mn상과 같은 2상 입자들이 관찰되었다 (그림 3(a)). AZ91 마그네슘 합금을 1 M HF 용액에 10초 동안 침지한 시편의 표면 (그림 3(b))을 살펴보면, α-Mg상 표면의 연마에 의한 스크래치들의 크기가 감소하였고 또한 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상 표면에 용해로 인한 패인 흔적과 함께 α-Mg상에 비해 밝게 나타났다. 1 M HF 용액에서 침지 시 α-Mg상 표면의 연마에 의한 스크래치가 감소된 이유는 α-Mg상의 용해가 빠르게 일어난 결과라 할 수 있다. 또한 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상이 α-Mg상에 비해 밝게 나타난 이유는 Mg성분이 갈바닉 전위차로 인하여 Al 성분보다 더 빠르게 용해되고 그 결과 Al 성분이 부분적으로 표면에 잔존하기 때문으로 여겨진다. 그러나 1 M HF 용액에서 침지시간을 더욱 증가시키면 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상의 Al 성분도 결국 용해될 것이다. 이러한 추론은 30 초 이후 침지 시간이 증가함에 따라 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상이 있

던 부분에서 형성된 깊은 Trench 구조에 의해서 증명되었다고 할 수 있다 (그림 3(c) ~ 3(h) 참조).

α-Mg상의 경우, 침지 1분까지는 SEM 이미지 상에서 큰 변화는 관찰되지 않았으나 3 분 이상 침지한 α-Mg상의 표면에서는 SEM 이미지 상에서 더 어두운 색상으로 나타났다. 이처럼 어두운 표면은 마그네슘보다 원자 번호가 낮은 산소와 불소를 포함한 MgF<sub>2</sub> 피막이 식 (3)과 같이 형성되었기 때문으로 해석할 수 있다.

일반적으로 마그네슘 합금에 존재하는 α-Mg상과 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상은 마이크로 갈바닉 효과에 의해 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상이 음극으로 작용하여 α-Mg상의 산화 반응을 가속화 시킨다고 알려져 있다 [8, 9]. 반면에 1 M HF용액에서 α-Mg상에서는 지속적인 용해가 일어나지 않는다. 이는 α-Mg상 표면에 MgF<sub>2</sub> 부동태 피막이 형성되어 보호하기 때문이다. 반면, β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상은 1 M HF용액에서 알루미늄 성분이 부동태를 이루지 못하고 지속적으로 용해되어 제거되기 때문이라 할 수 있다.

그림 4는 침지 시간에 따른 AZ91 마그네슘 합금 표면피막의 결정상(crystal phase)을 알아보기 위하여 측정된 XRD 패턴들이다. 그림 4(b) ~ 4(e)는 특정 2theta 구간에서 얻은 XRD 피크들을 확대하여 보여주는 결과로서, 침지 시간이 증가함에 따라 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상에 해당하는 피크의 크기는 감소하는 반면, MgF<sub>2</sub>에 해당하는 피크의 크기는 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과들은 1 M HF용액에서 AZ91 Mg 합금을 침지시키면 α-Mg상의 표면에서는 MgF<sub>2</sub> 피막의 성장이 일어나고 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상은 표면에서 지속적으로 용해되어 제거되고 있음을 증명해 준다.

그림 5는 1 M HF 용액에서 침지시간을 달리하여

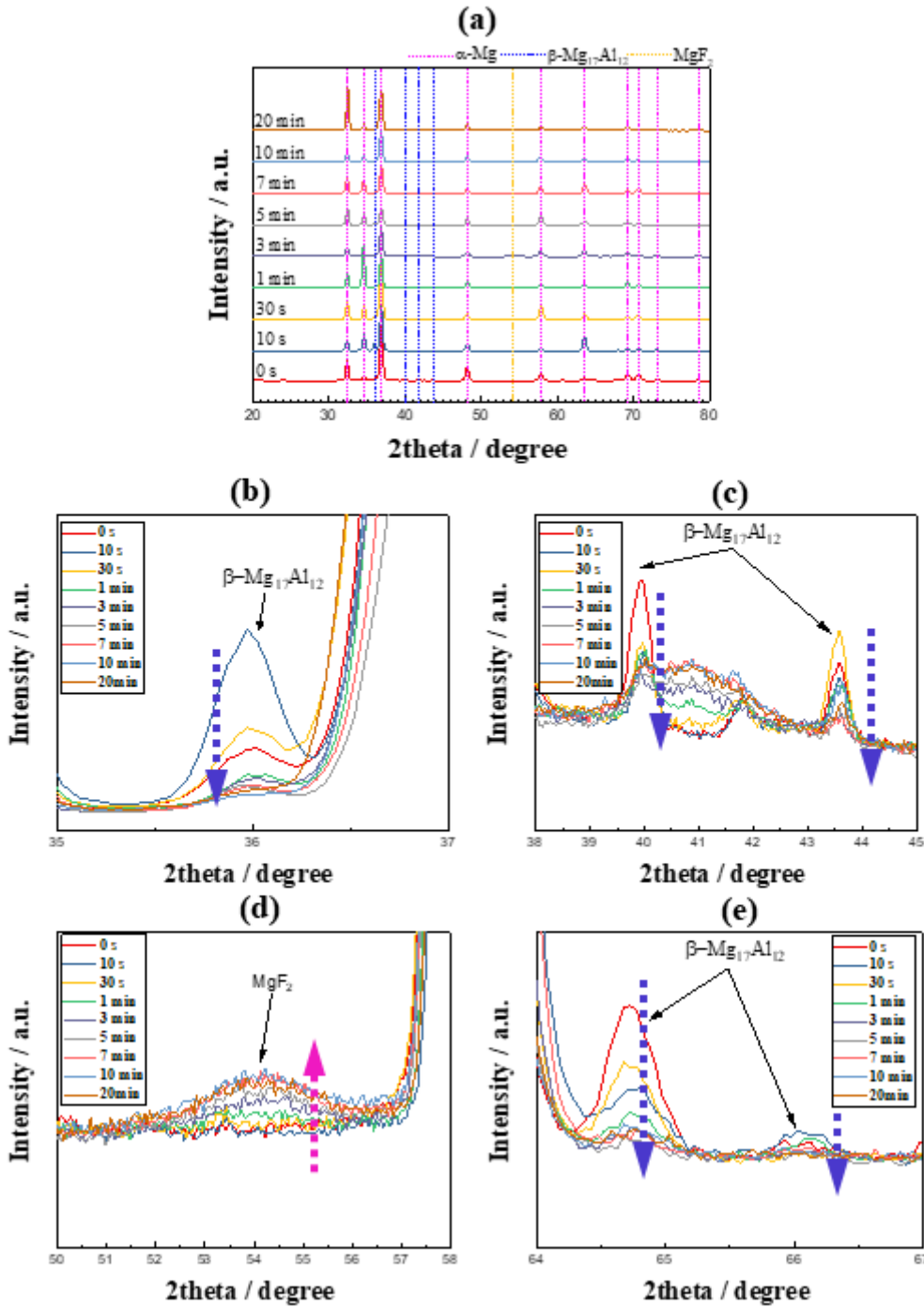


Fig. 4. (a) XRD patterns of the AZ91 Mg alloy surface with pre-treated time in 1 M HF solution at  $25 \pm 1$  °C. (b) - (e) represent magnified XRD patterns with immersion time in different 2 theta ranges.

처리한 AZ91 마그네슘 합금을 0.1 M 수산화나트륨 + 0.4 M 규산나트륨 용액에서 300Hz, 100 mA/cm<sup>2</sup>의 교류를 인가하여 얻은 전압-시간 곡선이다. 일반적으로 플라즈마 전해산화 공정에서 전압거동은 초기 매우 빠른 속도로 전압이 상승하여 임계 전압에 도달 한 후 장벽형 피막의 절연 파괴에 의한 아크가 발생하며, 이때 임계 전압은 전해질의 조성 및

농도에 영향을 받는다 [2, 10-12]. 본 연구에서 사용된 0.1 M 수산화나트륨 + 0.4 M 규산나트륨 용액은 약 150 V에서 아크의 발생이 시작되었으며, 아크 발생 시작 후 시간에 따른 전압 증가 속도는 점차 감소하여 피막의 성장에 따라 느리게 증가하는 전형적인 플라즈마 전해산화 피막 형성 시의 거동을 나타냈다.

그림 5에서 초기 전압 상승 속도는 전처리 시간

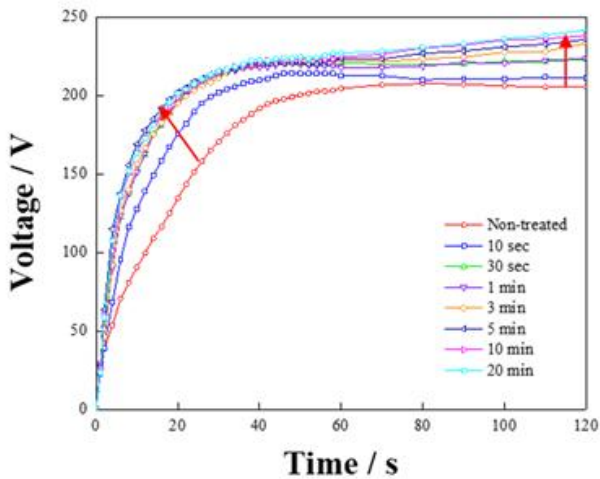


Fig. 5. Voltage-time curves of pre-treated AZ91 Mg alloy during PEO treatment for 2 min at 100 mA/cm<sup>2</sup> of 300Hz AC in 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution. The pre-treatment was carried out for various durations from 0 to 20 min in 1 M HF solution at 25 ± 1 °C.

이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 전처리 되지 않은 시편은 약 6.3 V/s의 전압 증가 속도를 나타낸 반면, 20분간 전처리 시편의 전압 증가속도는 19 V/s로서 전처리 되지 않은 시편에 비해 약 3 배 더 빠른 전압 증가 속도를 나타내었다. 또한 전처리 시간이 증가함에 따라 최종 전압도 증가하는 경향을 나타내었다. 2분 동안 플라즈마 전해산화 처리한 시편의 전압은 전처리 되지 않은 시편의 경우 약 205 V를 나타내었고 20분간 전처리 된 시편은 약 242 V로 약 37 V의 증가가 관찰되었다. 이처럼 전처리에 의해 플라즈마 전해산화 전압이 증가하는 것은 피막의 성장이 더 원활하게 이루어졌기 때문으로 유추할 수 있다. 이는 전처리 공정에서 형성된 MgF<sub>2</sub> 부동태 피막이 플라즈마 전해산화 피막의 형성에 기여하고 있음을 암시해 준다.

그림 6은 전처리 시간을 달리한 Z91 마그네슘 합

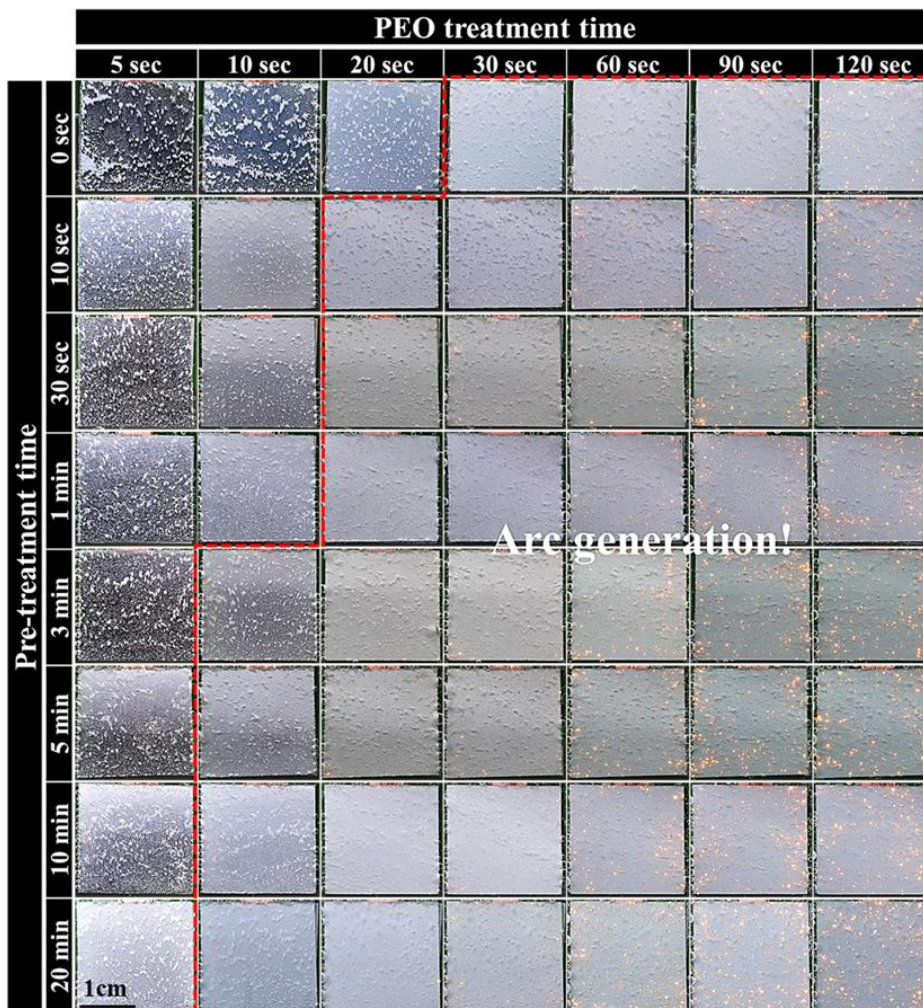


Fig. 6. In-situ observation of arcs generation of HF-treated AZ91 Mg alloy obtained during PEO treatment for 2 min at 100 mA/cm<sup>2</sup> of 300Hz AC in 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution. The pre-treatment was carried out for various durations from 0 to 20 min in 1 M HF solution at 25 ± 1 °C.



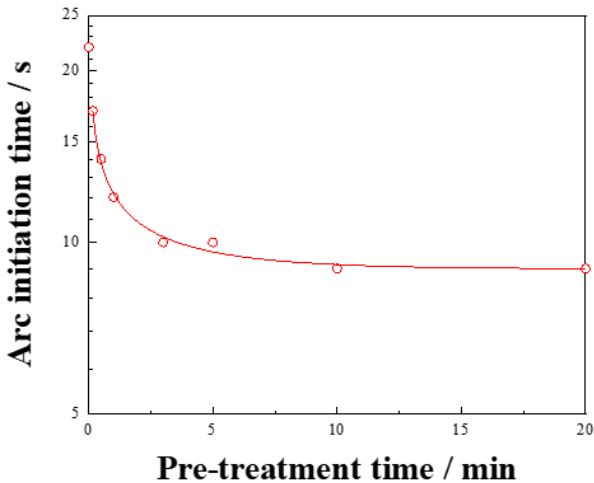


Fig. 7. Plot of arc initiation time versus pre-treatment time of AZ91 Mg alloy.

금 시편을 0.1 M 수산화나트륨 + 0.4 M 규산나트륨 용액에서 플라즈마 전해산화 처리시간에 따라 관찰한 시편 표면 사진이다. 일반적으로 그림 6에서 보는 것처럼 플라즈마 전해산화 처리 시 초기에는 전압이 낮고 아크가 발생하지 않은 반면 다량의 기포가 발생한다. 반면에 일정 시간 후 임계전압에 도달하면 아크가 발생하면서 기포의 발생은 감소되는 경향을 나타낸다. 아크의 발생 시작 시간은 그림 6에서 보는 것처럼 전처리 되지 않은 시편은 전류 인가 후 약 30 초 만에 그리고 20 분 동안 전처리 한 시편은 약 8 초 후부터 아크가 발생하기 시작하였다. 그림 7은 아크가 발생하기 시작하는 시간을 전처리 시간에 따라 나타낸 결과이다.

그림 7에서 전처리 시간을 증가시킴에 따라 아크의 발생이 빠르게 일어난 것은 전처리 공정에서 표

면에 형성된 높은 저항을 갖는 피막이 존재함으로써 피막의 유전체 파손을 일으킬 수 있는 충분히 높은 전기장을 쉽게 도달할 수 있기 때문으로 해석할 수 있다. 일반적으로 양극 전류 인가 후 마그네슘 시편 표면에서 일어나는 기포의 발생은 산소가스의 발생에 기인한다. 만약 전처리에 의해 MgF<sub>2</sub> 부동태 피막이 시편의 표면에 형성되어 있다면, 산소가스의 발생반응은 피막에 의해 억제되는 반면 산화반응으로 금속/산화물 계면에서 형성된 마그네슘 이온들은 용액 중으로 빠져나가지 못하여 양극산화 피막의 성장에 기여할 것이다. 따라서 전처리에 의해 형성된 부동태 피막은 플라즈마 전해산화 피막의 성장에 크게 기여할 것으로 예상된다.

그림 8과 9는 전처리 시간을 달리하여 처리한 AZ91 마그네슘 합금을 0.1 M 수산화나트륨 + 0.4 M 규산나트륨 용액에서 2분간 형성시킨 플라즈마 전해산화 피막의 표면 형상 및 미세 구조를 보여주는 광학현미경과 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림 8에서 전처리 되지 않은 시편에 형성된 플라즈마 전해산화 피막에서는 흰색의 반점들과 검은색의 선들이 피막 전면에 걸쳐서 관찰되었다. 흰색의 반점 및 검은색 선들은 그림 9의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이, 약 50 μm 이하의 크기를 가진 노둘 형태의 다공성 생성물과 β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상을 따라 피막이 형성되지 않은 움푹 파인 모양 (그림 9(a)에서 black defect로 표시된 결함) 으로 각각 나타났다. 다공성 노둘 생성물의 수는 전처리 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 3분 이상 전처리 한 시편에서는 관찰되지 않았다. 피막

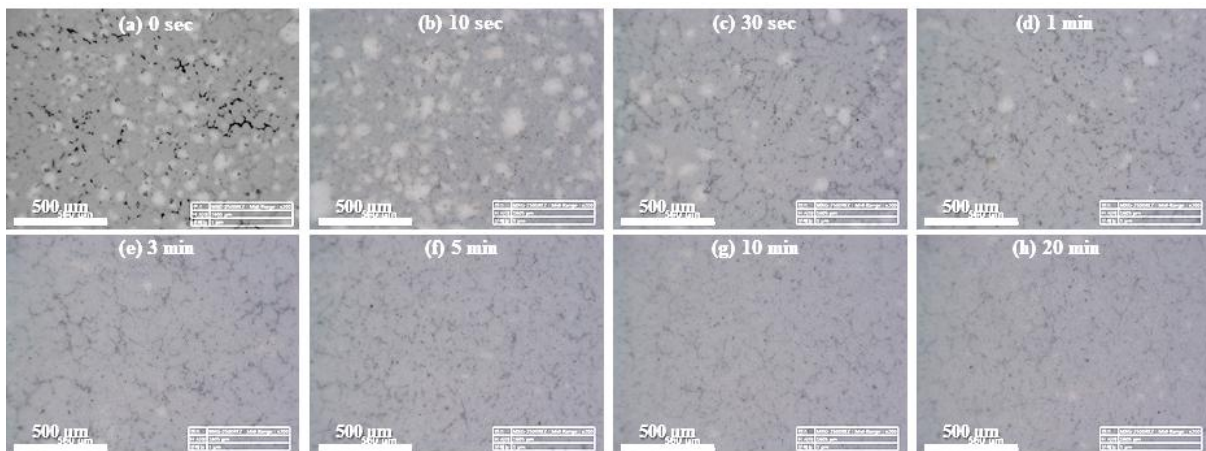


Fig. 8. Optical microscope images of PEO films formed on the pre-treated AZ91 Mg alloy for 2 min at 100 mA/cm<sup>2</sup> of 300 Hz AC in 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution. The pre-treatment was carried out for various durations from 0 to 20 min in 1 M HF solution at 25 ± 1 °C.

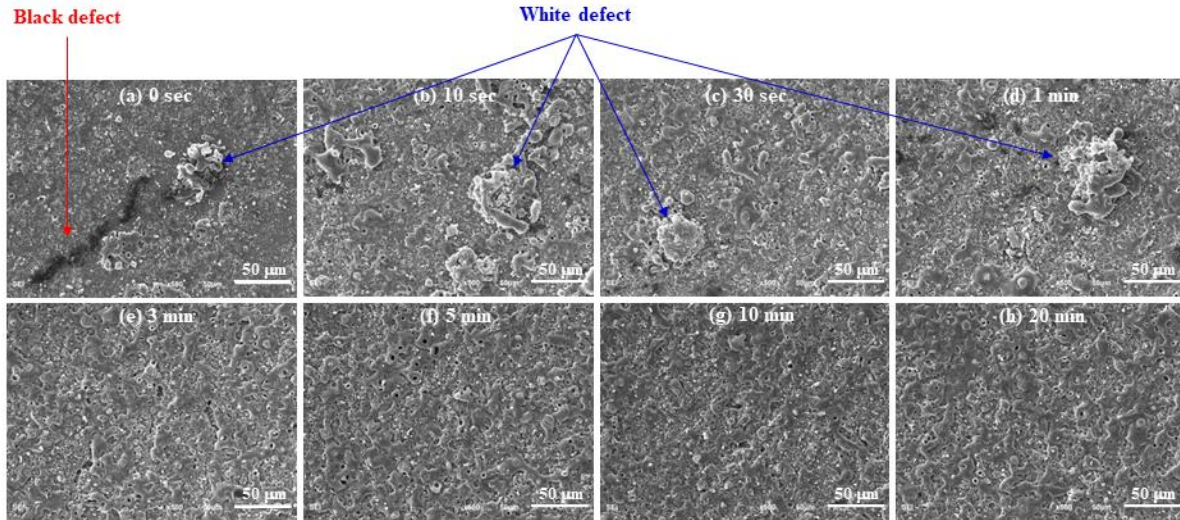


Fig. 9. SEM micrographs of PEO films formed on the pre-treated AZ91 Mg alloy for 2 min at 100 mA/cm<sup>2</sup> of 300 Hz AC in 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution. The pre-treatment was carried out for various durations from 0 to 20 min in 1 M HF solution at 25 ± 1 °C.

이 형성되지 않은 움푹 파인 모양의 결함은 전처리 시간에 관계없이 전처리를 함으로써 발생되지 않았다.

그림 8과 9를 자세히 관찰해 보면, 전처리를 하지 않을 경우 불규칙 기공을 포함하고 있는 전형적인 PEO 피막이 성장할 수 없음을 알 수 있다. 또한 전처리를 하더라도 1분까지의 전처리로는 국부적인 PEO 피막의 형성이 가능하지만 전체적으로 균일한 PEO 피막의 형성은 어려움을 알 수 있었다. 결론적으로 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 용액에서 AZ91 Mg 합금 표면에 균일한 PEO 피막을 형성시키기 위해서는 1M HF 용액에서 최소 3분 이상의 전처리가 요구된다고 할 수 있다.

그림 10은 전처리 시간에 따른 플라즈마 전해산화 피막의 두께 및 성장 속도를 나타낸 그래프이다. 플라즈마 전해산화 피막의 두께 및 성장속도는 전처리 시간에 따라 로그함수적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 전해산화 피막의 성장 속도는 전처리 하지 않은 시편의 경우, 약 2.6 μm/min을 나타냈으며, 20분간 전처리 시편은 약 5.1 μm/min로 약 2배의 성장속도 증가가 나타났다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전처리 공정에서 AZ91 합금 표면에 형성된 MgF<sub>2</sub> 부동태 피막이 플라즈마 전해산화 과정에서 산소의 발생반응 및 금속의 양극 용해반응을 억제시켜 줌으로써 전류 효율이 향상되었기 때문으로 판단된다.

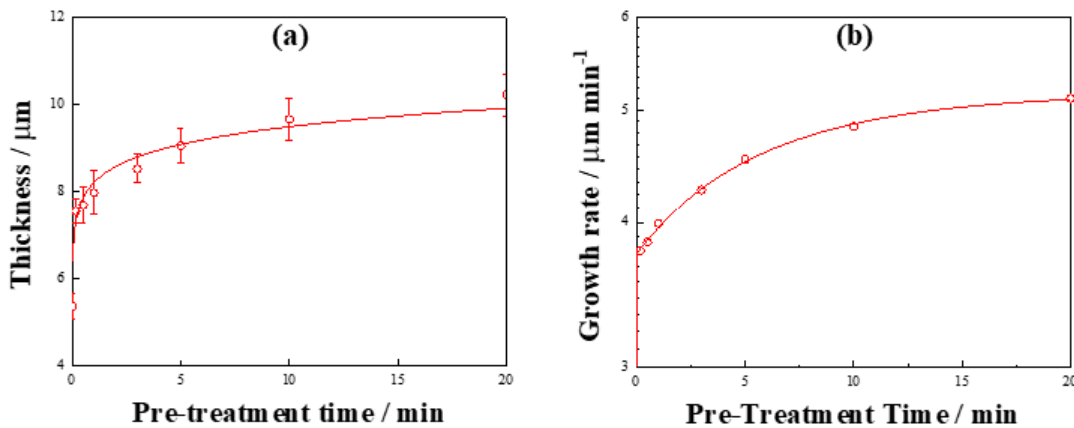


Fig. 10. Plot of thickness and growth rate of PEO films formed on the pre-treated AZ91 Mg alloy for 2 min at 100 mA/cm<sup>2</sup> of 300 Hz AC in 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution. The pre-treatment was carried out for various durations from 0 to 20 min in 1 M HF solution at 25 ± 1 °C.



## 4. 결 론

본 연구에서는 1 M HF 수용액에서의 전처리 시간이 규산이 포함된 알칼리 수용액에서 AZ91 마그네슘 합금의 플라즈마 전해산화 피막 형성거동에 미치는 영향에 대하여 체계적으로 고찰하였다. 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AZ91 마그네슘 합금을 1 M HF 용액에 침지하면 침지 후 곧 바로 합금 표면에서 매우 빠른 가스의 발생이 관찰된다. 가스 발생량은 침지시간에 따라 점차 감소하였으며 동시에 시편 표면의 색상은 어둡게 변하였다. 침지시간에 따른 가스 발생량의 감소 및 표면색상의 변화는 AZ91 마그네슘 합금 표면에 부동태 피막의 형성에 기인된 것으로 판단된다.

2. 1 M HF 용액에서 전처리 시간에 따른 AZ91 마그네슘 합금 표면의 변화를 SEM으로 관찰한 결과,  $\alpha$ -Mg상에서는 큰 변화가 없는 반면  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상은 전처리 시간에 따라 지속적인 용해가 일어남을 확인하였다. 또한 XRD 분석 결과 전처리 시간이 증가함에 따라  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상에 해당하는 피크의 크기는 감소하는 반면, MgF<sub>2</sub>에 해당하는 피크의 크기는 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과들은 1 M HF용액에서  $\alpha$ -Mg상은 MgF<sub>2</sub> 부동태 피막이 형성되어 보호 받는 반면,  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>상은 알루미눔 성분이 부동태를 이루지 못하고 지속적으로 용해되어 제거되고 있음을 보여준다.

3. 0.1 M 수산화나트륨 + 0.4 M 규산나트륨 용액에서 100 mA/cm<sup>2</sup>의 양극 전류를 2분 간 인가 시 초기 전압 상승 속도는 전처리 되지 않은 시편은 약 6.3 V/s, 20분간 전처리 시편은 약 19 V/s로 나타났으며, 전처리 따라 초기 전압 상승 속도는 약 3배 증가하였다. 또한, 최종 전압은 전처리 되지 않은 시편의 경우, 약 205.4 V를 나타냈으며, 20분간 전처리 시편은 약 241.6 V로 약 35 V의 증가가 관찰되었다. 이는 전처리 공정에서 형성된 부동태 피막이 플라즈마 전해산화 피막의 형성전압의 증가에 기여하고 있음을 보여준다.

4. 플라즈마 전해산화 피막의 성장 속도는 전처리 되지 않은 시편의 경우, 약 2.6  $\mu$ m/min을 나타냈으며, 20분간 전처리 시편은 약 5.1  $\mu$ m/min로 약 2배의 성장속도 증가를 나타내었다. 이는 전처리에 따른 MgF<sub>2</sub> 부동태 피막이 플라즈마 전해산화 공

정에서 시편 표면의 양극 용해를 억제함으로써 전류 효율이 향상되었기 때문으로 판단된다.

5. 플라즈마 전해산화 피막 표면에 존재하는 다공성 노듈 및 피막이 형성되지 않는 결함의 수는 전처리 시간이 증가함에 따라 크게 감소하였으며, 3분 이상 전처리한 시편에서는 결함이 관찰되지 않고 균일한 플라즈마 전해산화 피막이 형성되었다.

6. 전처리를 하지 않을 경우 불규칙 기공을 포함하고 있는 전형적인 PEO 피막이 성장하지 않았다. 또한 1 M HF 용액에서 1분의 전처리 된 시편에서는 PEO피막의 형성이 국부적으로만 가능하였고, 3분 이상의 전처리 된 시편은 전체적으로 균일한 PEO 피막을 형성시킬 수 있었다. 결론적으로 0.1 M NaOH + 0.4 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 용액에서 AZ91 Mg 합금 표면에 균일한 PEO 피막을 형성시키기 위해서는 1M HF 용액에서 최소 3분 이상의 전처리가 요구된다고 할 수 있다.

## 감사의 글

This research was financially supported by Korea Institute of Materials Science (PNK7930).

## References

- [1] A L Yerokhin, L O Snizhko, N L Gurevina, A Leyland, A Pilkington and A Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003) 2110-2120.
- [2] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezrai, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications, *Journal of Magnesium and Alloys*, 5 (2017) 74-135.
- [3] Ting Wu, Carsten Blawert, and Mikhail L. Zheludkevich, Influence of secondary phases of AlSi9Cu3 alloy on the plasma electrolytic oxidation coating formation

- process, *Journal of Materials Science & Technology* 50 (2020) 75-85.
- [4] Yan Chen, Yange Yang, Wei Zhang, Tao Zhang, Fuhui Wang, Influence of second phase on corrosion performance and formation mechanism of PEO coating on AZ91 Mg alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 718 (2017) 92-103.
- [5] Hongping Duan, Chuanwei Yan, Fuhui Wang, Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5002-5009.
- [6] Ting Wu, Carsten Blawert, Xiaopeng Lu, Maria Serdechnova, Mikhail L. Zheludkevich, Difference in formation of plasma electrolytic oxidation coatings on MgLi alloy in comparison with pure Mg, *Journal of Magnesium and Alloys*, in press.
- [7] A. Němcová, P. Skeldon, G.E. Thompson, S. Morse, J. Čížek, B. Pacal, Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy, *Corrosion Science*, 82 (2014) 58-66.
- [8] Fuyong Cao, Guang-Ling Song, Andrej Atrens, Corrosion and passivation of magnesium alloys, *Corrosion Science*, 111 (2016) 835-845.
- [9] Shengxi Li, Ana C. Bacco, Nick Birbilis, Hongbo Cong, Passivation and potential fluctuation of Mg alloy AZ31B in alkaline environments, *Corrosion Science*, 112 (2016) 859-610.
- [10] Suugmo Moon and Juseok Kim, Effect of  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  Concentration on The Formation Behavior of PEO films on AZ31 Mg Alloy, *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, 52 (2019) 265-274.
- [11] Duyoung Kwon, Pungkeun Song, Sungmo Moon, *Journal of The Korean Institute of Surface Engineering*, 53 (2020) 59-66.
- [12] Ebrahim Mortezaejad, Masoud Atapour, Hamidreza Salimijazi, Amir Alhaji, and Amin Hakimizad, Wear and Corrosion Behavior of Aluminate-and Phosphate-Based Plasma Electrolytic Oxidation Coatings with Polytetrafluoroethylene Nanoparticles on AZ80 Mg Alloy, 30.6 (2021) 4030-4044.