

AZ31 마그네슘 판재의 전처리에 따른 아연치환도금 특성 조사
The Research of Zincate Properties with Pre-treatment of AZ31 Magnesium Plate

박상언*, 강용석, 허세진, 최주원
 (주)코텍, 기술연구소

초 록 : AZ31 마그네슘 판재의 장식 도금을 공정 개발을 적용하기 위한 기초 연구로서 전처리 특성에 따른 마그네슘 AZ31 판재의 아연치환도금의 특성을 연구하였다. AZ31 판재는 다이캐스팅으로 사용되는 AZ91 소재에 비해 산세에 대해 민감한 반응을 나타내었다. 소재의 균일화는 시편 E와 F에서 균일하고 광택 있는 표면을 얻었고, 질산은 표면 에칭효과만을 가진다는 것을 알 수 있었다. 아연치환도금을 위한 전처리에 있어서는 시편 E에서 우수한 밀착력을 나타내었다. 이후 청화동 도금과 황산동 도금, 니켈도금 3가 크롬도금을 실시하여, X-cutting 테이핑 테스트에서 양호한 밀착성과 내식성 72시간, 열탕시험을 만족하였다.

표 1. 산처리 실험 용액

시편번호	산 처리제	용량
A	HCl	5 ml/L
B	H ₂ SO ₄	5 ml/L
C	HNO ₃	5 ml/L
D	HNO ₃ HF	2 ml/L 1 ml/L
E	HNO ₃ Na ₄ P ₂ O ₇	3 ml/L 10 g/L
F	CrO ₃ 첨가제	180 g/L 50 g/L

1. 서 론

제품의 경량화에 있어서는 상용화된 금속 중에 가장 가벼운 금속인 마그네슘 합금에 대한 제품 적용 개발이 활발히 진행되고 있다. 마그네슘 합금은 비중이 1.79~1.81로서 알루미늄 금속에 비해 35%의 무게 감량 효과를 가지며, 비강도가 우수하고, 뛰어난 기계가공성을 가지며, 우수한 방열성과 전자파 차폐 능력을 가지고 있어 그 수요가 급증하고 있다. 그러나 이러한 마그네슘 재료의 우수한 특성에도 불구하고 실생활에서의 사용은 극히 제한적으로, 이는 마그네슘 합금이 가지고 있는 높은 산화성 및 화학 반응성 등으로 인해 공기 중에서도 부식이 급속히 진행되는 단점 때문이다. 따라서 마그네슘 합금 부품을 생산하여 최종 제품으로 출하하기 위해서는 특정 제품의 형상으로 성형하는 공정과, 표면처리 공정을 포함하는 후처리 공정을 거쳐게 된다.

현재 마그네슘 판재의 경우는 국내 (주)포스코에서 마그네슘 판재 생산 라인을 구축하고 마그네슘 판재 생산을 진행하고 있어 앞으로 판재에 대한 표면처리 기술의 수요는 증대할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 마그네슘의 부식 방 와 장식성 부여를 목적으로 적용되고 장식 도금을 마그네슘 판재에 적용하기 위한 기초 연구로서 AZ31 마그네슘 판재의 전처리에 따른 아연 치환도금의 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

연구에서 사용된 마그네슘 판재는 100mm×50mm AZ31 판재를 사용하였다. 시편은 공업용 탈 액(Niosol #300, 60℃)을 사용하여 10분간 탈 를 실시하고, 표1에 명시된 용액을 사용하여 산처리를 실시하였다. 이후 도금공정은 명시된 시간동안 작업을 실시하였다. 본 산처리 후 활성화를 실시하고 징케이트 처리는 피로인산칼륨(K₄P₂O₇) 120g/l, 황산아연(ZnSO₄) 40g/l, 불화칼륨(KF) 7g/l, 탄산나트륨(Na₂CO₃) 5g/l 를 건욕하여 실시하였다. 이후 공업용 청화동 도금액과 황산동 도금액을 이용하여 동도금을 실시하고, 공

업용 니켈도금을 형성시키고 장식용 3가 크롬도금을 실시하였다. 도금층의 표면조직은 광학현미경을 이용하여 관찰하였고, 성분분석은 EDX를 이용하여 실시하였다. 도금처리가 끝난 시편의 물성테스트에서 X-cutting은 1mm 간격으로 cross로 5선 커팅 후, 테이프 3회 탈착시험하고, 염수분무 시험은 5% NaCl 용액을 온도 35℃, 분무량 2ml/hour로 하여 측정하였다. 내열탕 시험은 증류수 95℃에서 1시간 침 한 후 X-cutting을 실시하였다.

2.2 실험 결과

2.2.1 표면 조직 관찰

일반적으로 마그네슘 상에 산처리를 실행하게 되면, 격렬한 반응과 더불어 소재 표면에는 검은 색의 많은 Smut가 형성 된다. 이렇게 산처리에 의해 생긴 Smut는 알칼리 용액에서 초음파를 사용함으로써 깨끗하게 제거되는 특성이 있다.

그림 1은 표1에 나타낸 전처리 용액에서 30초간 산처리를 실시한 후, 탈 액에 다시 1분간 침 하여 Smut를 제거한 시편을 광학 현미경을 이용하여 표면을 관찰한 사진이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 시편 E, F에서 부드럽고 양호한 표면을 나타내고 있다. 시편 A와 B의 경우는 국부적인 에칭에 의해 깊은 골이 형성되는 에칭이 나타나고, 시편 C와 D의 경우는 전반적으로 고른 에칭이 일어나면서 입 계에 대한 에칭력의 차이로 입계모양이 명확하게 드러난다.

반응의 양적인 면에 있어서는 황산의 경우가 가장 격렬한 반응을 유도하고 있으며, 다음으로 염산, 다음으로 질산, 크롬산의 순으로 반응이 약하게 진행되었다. 이러한 반응도의 차이가 에칭 소재면의 거칠기와 관계가 있는 것으로 사료된다.

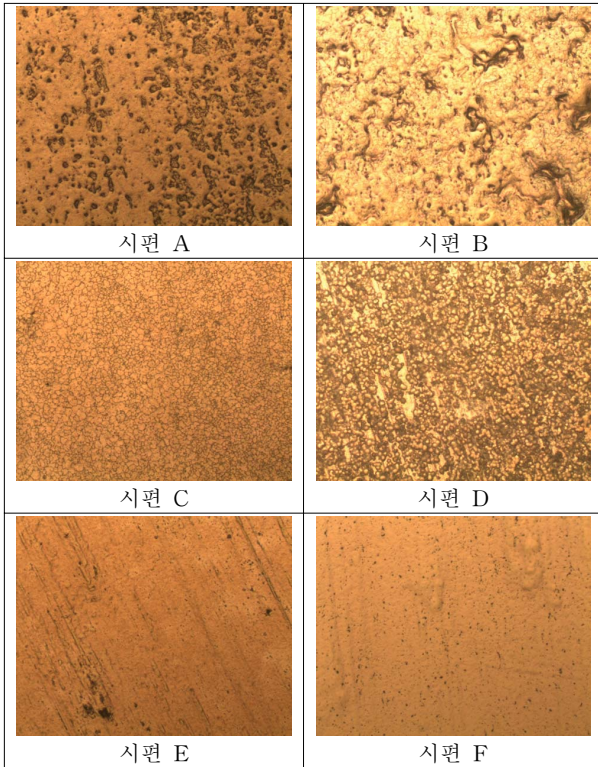


그림1. 전처리별 표면사진 (500배)

2.2.2 표면 성분 분석

표 2는 마그네슘 시편을 에칭한 후 SEM의 EDX를 이용하여 측정된 성분분석의 결과이다. 에칭 후에는 Al과 Zn의 조성이 소재에 비하여 상대적으로 증가하였으나, 시편 F의 경우는 거의 변화가 없다. 불산과 황산, 크롬산에서는 Si 성분이 빠져 나간 것을 알 수 있다. 이러한 산에 따른 에칭 성분의 차이가 표면 형상에 영향을 있을 것으로 판단된다. 이러한 성분 분석에서 질산은 에칭 효과만을 가며, 피막의 화합물로는 작용하지 않음을 알 수 있다.

표 2. 전처리 후 표면 성분분석 (단위:wt%)

소재상태		Mg 95.1, Al 3.6, Si 0.4, Mn 0.3, Zn 0.6			
시편	성분	시편	성분	시편	성분
시편 A	Mg 92.03	시편 B	Mg 90.85	시편 C	Mg 91.53
	Al 5.89		Al 5.76		Al 6.39
	Mn 0.46		Si 0.31		Si 0.18
	Zn 1.47		Mn 0.57		Mn 0.39
	Cl 0.15		Zn 1.63		Zn 1.50
	S 0.48				
	Cl 0.20				
시편 D	Mg 89.32	시편 E	Mg 87.94	시편 F	Mg 94.92
	Al 5.69		Al 6.03		Al 3.65
	Mn 0.43		Si 0.24		Mn 0.26
	Zn 1.43		Mn 0.52		Zn 0.73
	F 3.12		Zn 1.50		Cr 0.44
			P 3.46		
	Ca 0.30				

표 3. 전처리에 따른 밀착력 시험 결과

시편번호	A	B	C	D	E	F
아연치환도금	Poor	Poor	Middle	Poor	Good	Poor

2.2.3 도금후 물성 분석

표 3은 전처리 아연치환도금을 실시한 밀착력 시험을 실시한 결과를 나타내고 있다. 표에서 시편의 E의 경우는 도금후에도 양호한 밀착력이 나타나는 특성을 나타내었고, 시편 C의 경우는 시편의 끝단부에 미량의 부풀음과 같은 밀착불량이 나타났으며, 나머지 시편에 있어서는 부풀음등의 밀착불량이 나타났다. 특히, 시편 D와 F의 경우는 전면에 대해 밀착 불량 현상이 관측되어 도금을 위한 전처리로서 부적합한 것을 확인하였다.

2.2.4 도금공정 중 고려 사항

마그네슘의 경우 아연 치환도금 후, 청화동 공정에 있어서 일반적인 청화동의 개념인 스트라이크 도금이 아닌 하도금 개념의 두꺼운 도금이 필요하였다. 마그네슘의 경우 산에 매우 약한 특성을 가지고 있어, 청화동 공정에서 충분한 두께의 동도금 층을 형성할 수 없다면 황산동 도금 공정에서 소재와의 반응으로 직접적인 밀착 불량을 발견하였다. 시편 E에 대하여 공정을 확인하면서 청화동 도금(10 μ m)과 황산동 도금(20 μ m), 니켈도금(15 μ m), 3가 크롬도금(1 μ m이내)을 실시하여, X-cutting 테이핑 테스트를 실시한 결과 양호한 밀착력을 얻을 수 있었으며, 열탕시험 후 X-cutting에서도 양호한 밀착력을 얻었다. 염수분무를 통한 내식성 시험에서도 72시간의 내식성을 확보할 수 있었다.

3. 결 론

AZ31 마그네슘 판재의 장식도금 공정을 적용하기 위한 전처리에 따른 아연치환도금 특성 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

표면 활성화를 위한 산처리에 있어서 표면의 평활화는 질산과 크롬산이 효과적이며, 특히, 질산은 피막형성 성분으로 작용하지 않으므로 소재의 에칭 효과만을 주어 평활한 평면 만드는 것을 알 수 있었다. 질산에 소량의 피로인산 계열의 첨가물 첨가하였을 때 마그네슘의 에칭 표면은 인산계의 피막을 형성함으로써, 이후 아연치환에 더욱 효과적이며, 밀착력증대에도 효과가 있음을 알 수 있었다.

감 사 의 글

본 연구는 2007년도 중소기업기술개발 원사업인 선도형 기술혁신 전략사업(블루오션사업)의 원으로 이루어졌습니다.