

PEO 코팅 처리된 AZ91 합금의 산화층에 미치는 후-열처리의 영향

김용민¹, 고영건², 신동혁[#]

Influence of subsequent-annealing on the oxide layer of AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation

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

Abstract

The influence of the subsequent-annealing (SA) treatment on plasma electrolytic oxidation (PEO)-treated Mg-based alloy was investigated and the dependence of the dehydration reaction on the SA temperature was also studied. For this purpose, a series of the SA treatments were carried out on the coated samples at two different temperatures, i.e. 423 and 523 K for 10 h. In contrast to the sample without SA treatment, the sample annealed at 523 K exhibited a significant difference in term of surface morphology since the MgO content in the oxide layer increased with increasing SA temperature. With increasing SA temperature, the dehydration of Mg(OH)₂ led to the increase in the relative amount of the MgO, which was a hard phase. From the nano-indentation results, the applied loads of the samples were seen to increase as SA temperature increased. However, the corrosion resistance of the sample annealed at 423 K was higher than that of the samples annealed at 523 K.

Key Words : magnesium alloy, plasma electrolytic oxidation, post-annealing, nano-indentation, corrosion

1. 서론

마그네슘 합금은 비강도가 좋은 대표적인 경량 금속중의 하나로 경량화가 요구되는 휴대용 전자 부품소재분야에 널리 사용되고 있다. 그러나 취약한 내부식성으로 인해 그 사용에 제약이 따르기 때문에 내부식성을 향상시키기 위해 산화피막(anodizing), 플라즈마 전해산화(plasma electrolytic oxidation, PEO) 공정등과 같은 표면 개질을 통해 내부식성이 뛰어난 산화층 형성 및 발달에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다[1]. 특히, 전기화학적 표면처리 방법 중 하나인 PEO 공정은 소재를 전해액 내에 침지한 후 표면에 마이크로 방전을 유도함으로써 치밀하고 기계적 물성이 좋은 산화층을 효과적으로 도입하는 표면처리 방법이다.

PEO 표면 처리된 마그네슘 합금에서, 초기 코

팅 단계에서 형성된 대부분의 산화층은 Mg(OH)₂로 이루어져 있다. 보고된 바에 의하면[2], Mg(OH)₂의 내부식성은 MgO의 그 것보다 떨어지기 때문에 내부식성을 향상시키기 위해 MgO 성분을 증가시킬 필요가 있다. Hisao 등[3]의 연구 결과에 따르면, Mg(OH)₂의 탈수 반응을 통해 MgO 성분을 증가시킬 수 있으며, 이로서 내식성의 향상을 기대할 수 있다. 한편으로는, 탈수(dehydration) 반응이 발생하게 되면 각 성분의 결정구조가 다르기 때문에 격자팽창이 발생할 수 있어 산화층 내 극심한 균열이 발생할 수 있다. 따라서 탈수 조건에 따른 내부식성 및 균열 형성에 관한 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 탈수반응이 발생하는 후-열처리(subsequent-annealing, SA) 온도 조건에 따라 산화층을 구성하는 Mg(OH)₂/MgO 분율을 변화시

1. 한양대학교 금속재료공학과

2. 영남대학교 신소재공학부

한양대학교 금속재료공학과, dshin@hanyang.ac.kr

킴으로써 마그네슘 합금의 기계적, 전기화학적 특성에 대해서 살펴보았다.

2. 실험방법

AZ91 마그네슘 합금을 가로 30 mm, 세로 50 mm, 그리고 두께 20 mm의 판 형태로 절단하여, 표면을 균일하게 기계적으로 연마한 후, 증류수로 세척하고 건조하였다. 자세한 PEO 조건은 표 1에 나타내었다. 이후 코팅된 소재를 423 와 523 K의 온도 조건에서 10 시간 동안 후-열처리를 실시하였다. 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 산화층의 표면조직을 관찰하였고, X-선 광전자분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 통해 산화층 내 화학조성의 변화를 확인하였다. 후-열처리에 따른 기계적 물성은 Berkovich 압자를 사용하여 나노압입 시험을 통해 평가하였으며 경도값은 Oliver-Pharr 방법을 사용하여 측정하였다[4]. 한편, 산화층의 부식 거동을 살펴보기 위해 3.5 wt% 염화나트륨 용액 내에서 분극 시험을 수행하였다. 이때 기준 전극으로는 감홍 표준전극(saturated calomel electrode, SCE)를 사용하였고, 보조 전극으로는 탄소 막대봉을 사용하였다.

3. 실험결과

PEO 코팅 처리된 AZ91 합금의 산화층에 후-열처리를 실행함에 따라 수반되는 상 전이를 확인하기 위해 XPS 분석을 실시하였으며 이를 그림 1에 나타내었다. Mg 2p 3/2에서 Mg(OH)₂ 및 MgO의 결합 에너지 값은 각 49.4 및 50.3 eV이다[3].

Table 1. Details of conditions for the present PEO coating of AZ91 Mg alloy

Anode	AZ91 alloy (Mg-8.29Al-0.83Zn-0.31Mn)		
Cathode	Stainless steel		
Electrolyte	KOH 0.18 M	+ KF 0.09 M	+ Na ₂ SiO ₃ 0.08 M
Current density	25 mA/cm ²		
Source	AC power supply (20 kW)		
Temperature	293 K		

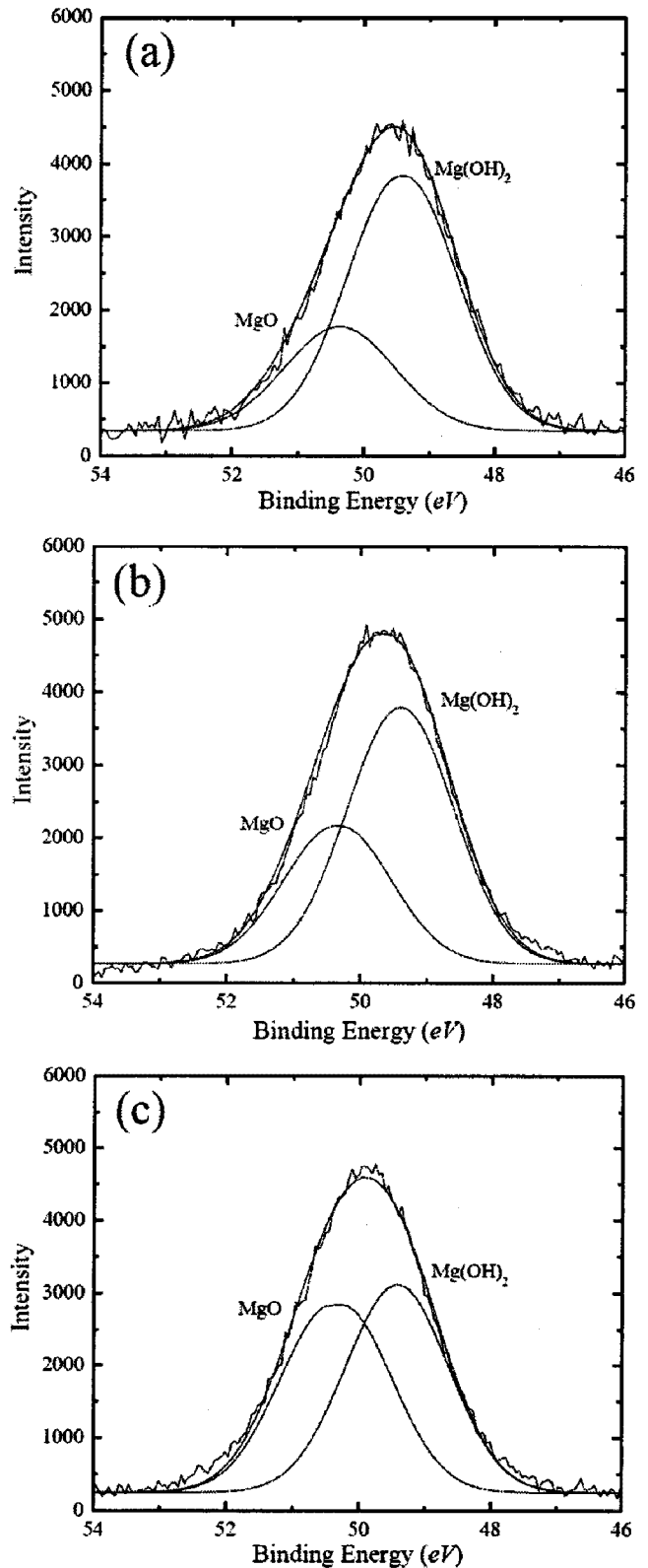


Fig. 1 XPS data of (a) the sample without SA treatment, and the samples annealed at (b) 423 and (c) 523 K.

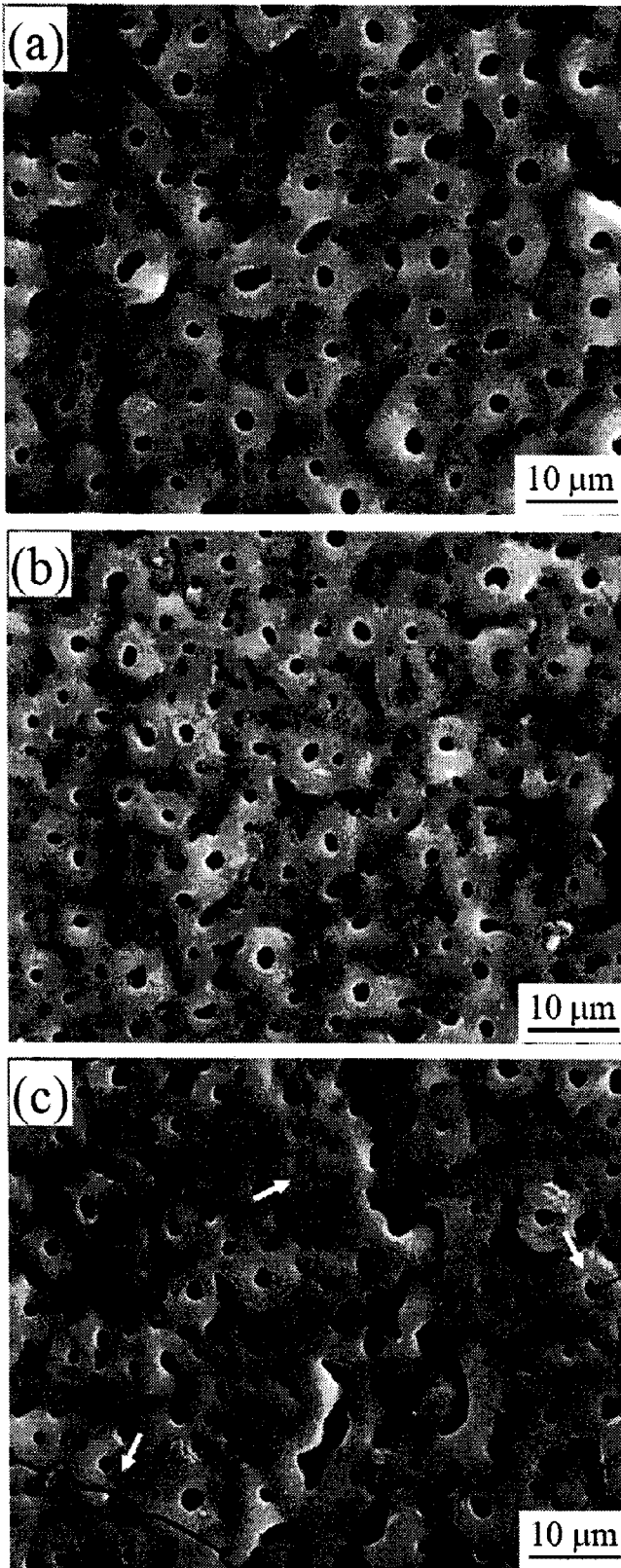


Fig. 2 Surface morphologies of the oxide layer on the AZ91 Mg alloy: (a) the sample without SA treatment, and the samples annealed at (b) 423 and (c) 523 K.

MgO 피크 강도는 후-열처리 온도가 증가할수록 점차적으로 증가하였다. 이는, 비록 간접적인 분석 결과이지만, 후-열처리 조건에 의해 탈수반응이 일어났으며 $Mg(OH)_2$ 에서 MgO로의 상 전이가 발생하여 산화층 내 MgO 성분이 온도가 증가함에 따라 상대적으로 증가하였음을 의미한다.

그림 2는 PEO 코팅 처리된 AZ91 마그네슘 합금과 코팅 처리 후 423 와 523 K의 온도 조건에서 열처리된 시편의 표면 조직이다. 그림 2(a)는 후-열처리를 실시하지 않은 소재의 표면사진으로 PEO 코팅에 의해서 발생된 많은 기공을 포함하고 있는 조직이다. 산화층의 단면을 조사한 결과 이와 같은 기공은 모재까지 연결되지 않았다. 423 K의 온도에서 후-열처리한 경우(그림 2(b)), 기공을 포함한 표면구조를 비교할 때 후-열처리 전 시편과 큰 차이를 발견할 수 없었다. 반면, 523 K의 온도 조건에서는 미세 균열이 발생하였다(그림 2(c)). $Mg(OH)_2$ 는 육방조밀구조로 이루어져 있으며, MgO의 결정구조는 면심입방구조이다[5]. 따라서 그림 2(c)에서 관찰된 미세 균열은, 후-열처리에 따른 탈수 반응으로 인해 $Mg(OH)_2$ 가 MgO로 전이하여 수반한 부피 변화에 기인한 것이다[6]. 이러한 균열의 형성은 소재의 내부식성을 저하시킬 것으로 판단된다.

후-열처리에 따른 기계적 물성의 변화를 조사하기 위해 나노압입 시험을 실행하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 후-열처리의 온도가 증가할수록 경도가 증가하는 경향이 관찰되었다. 이는 $Mg(OH)_2$ 의 탈수반응에 의해 보다 경질의 특성

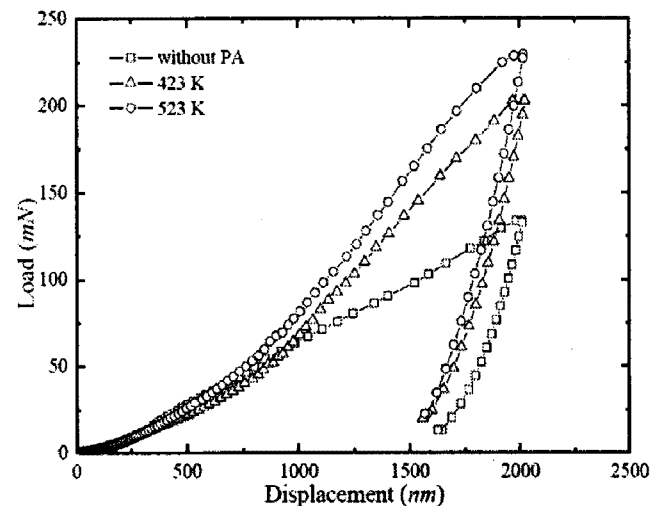


Fig. 3 Load-displacement curves of the samples annealed at two SA temperatures.

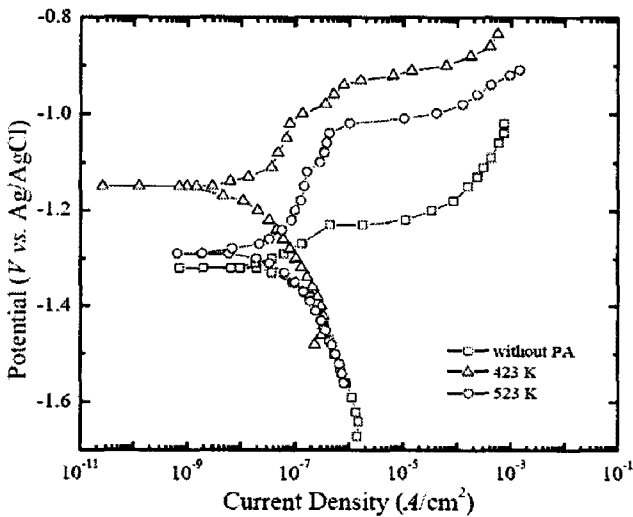


Fig. 4 Potentio-dynamic polarization curves of the samples annealed at two SA temperatures.

갖는 MgO 성분이 증가하였기 때문이다. 경도값을 살펴보면, 423 K에서는 6.4 GPa, 523 K에서는 6.80 GPa로 측정되었다. 이러한 경향은 위의 XPS 결과와 잘 일치한다.

그림 4는 후-열처리에 따른 산화층의 내부식성 변화를 조사하기 위해 수행한 분극 실험결과로 Stern-Geary가 제안한 식 (1)을 이용하여 분극 저항값(R_p)을 계산하였다[7].

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.3i_{corr}(b_a + b_c)} \quad (1)$$

후-열처리를 실시하지 않은 시편의 분극 저항값은 2.89×10^5 이며, 후-열처리의 온도가 증가함에 따라 즉, 423 K에서는 1.48×10^6 그리고 523 K에서는 5.66×10^5 로 감소하였다. 후-열처리를 통해 Mg(OH)₂ 보다 높은 내부식성을 갖는 MgO 성분을 증가시켰음에도 불구하고, 523 K 조건에서 423 K 조건보다 내부식성이 감소한 이유는 Mg(OH)₂가 MgO로 변태할 때 발생한 부피 변화에 의해 생성된 균열에 의한 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는, PEO 코팅 처리된 AZ91 합금의 산화층에 미치는 후-열처리의 영향에 대해서 살펴보았다. 후-열처리에 의해 Mg(OH)₂의 탈수반응이 일어났으며, 후-열처리 온도가 증가할수록 MgO

성분이 증가하였다. 이에 따라 나노압입 시험결과 후-열처리 온도가 증가할수록 경도가 증가하는 경향이 나타났다. 하지만, 분극 실험 결과 523 K에서 후-열처리를 실시한 경우, 내부식성은 오히려 감소하였다. 이에 대한 주요 원인은 Mg(OH)₂가 MgO로 변태하는 과정에서 부피 팽창을 통한 표면 균열의 발생이다. 결과적으로, AZ91 합금은 PEO 공정 이후 423 K의 온도 조건에서 후-열처리를 실행할 때, 우수한 내부식성과 함께 향상된 기계적 특성을 나타냈다.

후기

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

참고문헌

- [1] G. Song, A. Atrens and M. Dargusch, 1999, Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D, Corros. Sci., Vol. 41, pp. 249 ~ 273.
- [2] W. Xiemi, Z. Liqun, L. Huicong and 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.
- [3] H. Y. Hsiao, P. Chung and 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.
- [4] W. C. Oliver and 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.
- [5] N. Thangaraj, K. H. Westmacott and U. Dahmen, 1991, HVEM studied of the sintering of MgO nanocrystals prepared by Mg(OH)₂ decomposition, Ultramicroscopy, Vol. 37, pp. 362 ~ 374.
- [6] A. K. Sharma, R. Uma Rani and M. Mayanna, 2001, Thermal studies on electrodeposited black oxide coating on magnesium alloys, Thermochemica Acta, Vol. 376, pp. 67 ~ 75.
- [7] M. Stern and A. L. Geary, 1957, Electrochemical polarization, J. Electrochem. Soc., Vol. 104, pp. 56 ~ 63.