

# 마그네슘의 표면처리

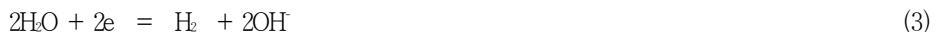
문성모, 정용수 | 한국기계연구원

## 1. 서론

마그네슘 합금은 구조용 금속재료 중에서 비중(1.74)이 가장 낮고, 비강도가 크고, 주조성이나 절삭가공성, 치수 안정성, 내흔집성 등이 우수하다. 그 특성을 이용하여 현재 경량화에 요구되는 자동차 부품, 항공기 부품으로 많이 사용되고 있으며, 점차 용도가 다양해지고 수요도 늘어나, 정밀 전자기기 부품 등에도 수요가 가중되고 있는 추세이다. 마그네슘은 상용 금속들 중 가장 화학적 활성이 큰 금속(그림 1)으로 표준전극전위는  $2.363V_{NHE}$  이고, 일반적으로 표면처리 되지 않을 경우 대기 중이나 용액 중에서 매우 빠르게 부식되는 특징을 나타낸다. 따라서 마그네슘 제품을 실용화하기 위해서는 제품의 표면을 화학적, 전기화학적 혹은 물리적으로 처리하여 부식 저항성을 높이는 표면처리법이 요구된다. 본 기고에서는 마그네슘의 부식에 대한 간략한 소개와 마그네슘의 부식을 억제할 수 있는 다양한 표면처리법들을 소개하고자 한다.

## 2. 마그네슘의 부식

마그네슘의 부식반응은 다음과 같은 산화,환원반응에 의해서 일어난다.



반응식 (1)은 마그네슘 표면에서 형성되는 국부전지의 아노드에서 일어나는 산화반응을 나타낸다. 그리고 반응식 (2)와 (3)은 국부전지의 캐소드에서 일어나는 환원반응들을 나타낸 식이다. 반응 (2)는 수소 이온이 다량 존재하는 산성용액에서 주로 일어나는 환원반응이며, 반응(3)은 수소이온의 존재량이

매우 낮은 중성 혹은 알칼리 용액에서 나타나는 환원반응을 나타낸다. 따라서 산성용액에서는 산화반응 (1)과 환원반응 (2)이 결합된 국부전지가 형성되어 반응식 (4)와 같은 부식반응이 일어나 마그네슘은 이온으로 용해되고 수소가스가 발생한다. 중성용액이나 알칼리 용액에서는 마그네슘의 산화반응 (1)에 의해서 형성된  $Mg^{2+}$ 가 물의 환원반응 (3)에 의해서 형성된  $OH^-$ 와 화학적으로 반응하여 식 (6)에서 볼 수 있는 것처럼  $Mg(OH)_2$ 가 마그네슘 표면에 형성된다. 따라서 Mg의 Pourbaix도 (그림 2)에서 보는 것처럼  $Mg(OH)_2$  피막이 표면에 형성되는 알칼리 용액에서는 부동태를 나타내는 반면, 부동태 피막이 형성되지 않는 산성용액에서는 마그네슘의 부식이 일어나게 된다.

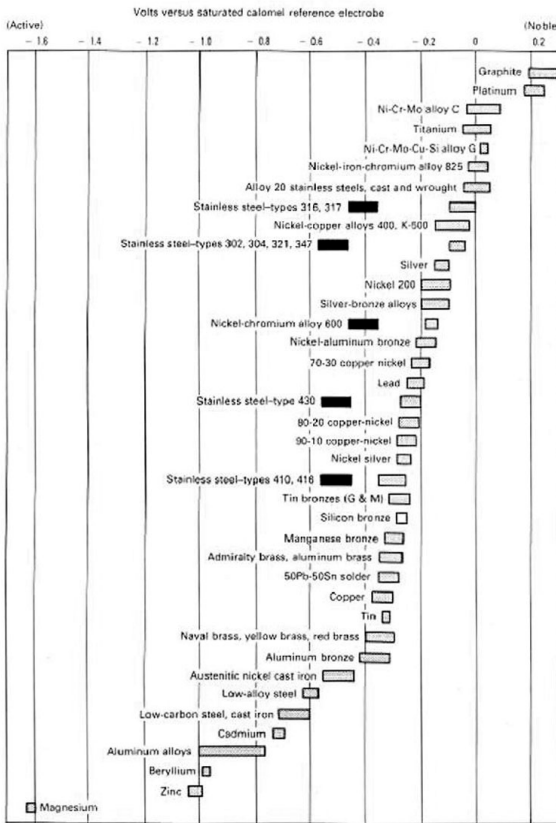


그림 1. 바닷물에서의 갈바닉 시리즈

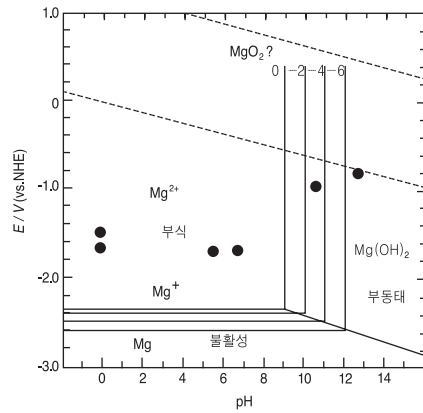


그림 2. Mg-H<sub>2</sub>O계 potential-pH diagram

### 3. 마그네슘의 표면처리방법

마그네슘 제품의 표면처리법은 크게 화학적 방법, 전기화학적 방법 그리고 물리적 방법으로 나눌 수 있다. 화학적 방법으로는 마그네슘 제품을 화학약품에 침지시키고 이때 표면에서 일어나는 화학반응에 의하여 내식성이 있는 표면 피막을 형성 시켜주는 화성처리 (chemical conversion) 법이 있다. 전기화학적

방법으로는 용액 중에서 전기를 가하여 표면에 내식성이 있는 산화피막을 형성시켜주는 양극산화법(anodizing) 과 표면에 내식성이 있는 금속피막을 입혀 주는 도금법이 있다. 물리적 표면처리 방법으로는 표면에 보호성 고분자 층을 입혀 주는 도장법이 있다. 이러한 방법들 중에서 화학적, 전기화학적 방법에 해당하는 화성처리법, 양극산화법 및 도금법이 가장 발전된 마그네슘의 표면처리법으로 알려져 있으며, 처리방법이나 원리적 측면에 있어서 고도의 기술과 지식을 필요로 하는 분야로서 현재 많은 연구들이 활발하게 진행되고 있다.

마그네슘의 화학적, 전기화학적 표면처리법들에 있어서 표면처리 방법에 관계없이 공통적으로 포함되는 공정으로 표면처리 공정에 들어가기 전에 행하는 전처리 공정이 있다. 전처리 공정의 목적은 표면처리 하기 이전의 기계가공이나 주조, 소성가공 등의 공정에서 발생된 기름이나 고온 산화 스케일 등의 제거 및 대기 중에서 자연적으로 형성된 표면산화피막들을 제거함에 있다. 이러한 전처리 공정은 표면처리를 하기에 용이한 표면 상태를 만들어 주는 공정으로서 표면처리 효과를 극대화하기 위해서 필수 불가결한 공정이다. 따라서 전처리 공정 중에서 일반적으로 사용되는 전처리 과정을 그 목적과 방법에 따라 먼저 개략적으로 설명하고, 그 후 각각의 표면처리법에 대해서 기술하고자 한다.

### 3.1 전처리

일반적으로 사용되는 전처리 공정은 고체 잔존물을 제거해 주는 기계적 전처리와 유기물 혹은 산화물 형태의 잔존물을 제거해주는 화학적 전처리가 있다. 기계적 전처리 방법에는 바렐 연마 또는 쇼트 블라스트 등이 있으며, 화학적 전처리에는 기름류를 제거해주는 탈지, 산화피막을 제거해 주는 산세, 표면활성화를 위한 표면조정 등이 있다. 표 1은 기계적 전처리법과 화학적 전처리법에 사용되는 약품의 종류에 따라 분류하여 나타낸 것이며, 표 2는 마그네슘의 산세에 사용되는 욕조성과 방법을 보다 구체적으로 보여주고 있다.

표 1. 마그네슘의 기계적, 화학적 전처리 방법

전처리의 종류	방 법	참 고
기계적방법	그라인딩, 쇼트블라스팅, 바렐, 와이어브러싱, 연마벨트, 회전야스리, 그외	강고한 산화물, 일반화물, 일반오물, 표면편석층 등의 제거 및 거칠기 조정
용 제 법	석유계:(정유, 경유, 가솔린) 방향족계:(벤젠, 톨루엔, 키실렌) 염소계:(트리클로로에틸렌, 파크롤에틸렌, 그 외)	모든 기름의 제거, 알카리세정 전처리
알 카 리 성	가온된 알카리염, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 피로인산염	탈지, 노화피막제거, 화학처리전
산 세 법	인산, 불산, 황산, 크롬산, 질산, 초산 질산제2철, 글루콜산	쇼트블라스트처리 및 그 외의 처리로 오물제거 주물표면의 편석제거, 표면활성화

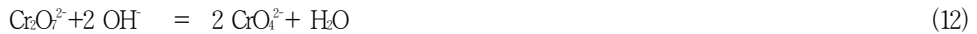
표 2. 마그네슘의 산세 방법

명 칭	조성(수용액)	조 건
초산 질산나트륨	200g/l CH <sub>3</sub> COOH 50g/l NaNO <sub>3</sub>	20~30°C에서 0.5~1분, 납, 고무, 세라믹, 3003알루미늄으로 라이닝한 탱크를 이용한다.
불산	47g/l NaHF <sub>2</sub> , KHF <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	20°C에서 5분간 담근다.
극탈지	30g/l, Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.5~3분 음극탈지, 전류밀도 1~4A/dm, 4~6V
알칼리침적	100g/l, NaOH	90~100°C에서 10~20분 침지, 면밀한 행굼.
크롬산	180g/l, CrO <sub>3</sub>	20~100°C에서 1~15분 침지, Mg의 식각이 발생한 경우, 염화물의 오염을 check한다. 스테인리스강, 납 및 1100 Al 탱크를 사용한다.
크롬산 질산나트륨	180g/l, CrO <sub>3</sub> 30g/l, NaNO <sub>3</sub>	냉수중에 완전침지한다. 20~30°C에서 3분 침지한다. 침수중에 교반한다. 스테인리스강 탱크 또는 세라믹, 납, 고무 또는 비닐로 라이닝한 탱크를 사용한다.
크롬산 질산-불산	280g/l CrO <sub>3</sub> 25ml/l 70% HNO <sub>3</sub> 8ml/l 60% HF	20~30°C에서 0.5~2분간 침지한다. 고무 또는 비닐로 라이닝한 탱크를 이용한다.
크롬산 황산	180g/l CrO <sub>3</sub> 0.5ml/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spot 용접부품의 cleaning만에 이용된다. 20~30°C에서 3분 침지한다. 1100 Al, 고무, 세라믹, 또는 스테인리스강을 이용한다.
불화물양극산화	15~25% NH <sub>4</sub> NF <sub>2</sub>	교류를 사용. 저전압에서 개시하여 서서히 120V까지 올린다. 10~15분간 50A/dm <sup>2</sup> 로 전류가 떨어질때까지 계속한다. 마그네슘 침쇠와 코벡터 및 탱크를 이용한다. 한편 전처리로 크롬산 cleaner로 불산피막을 제거한다.
강화 알카리액	15~60g/l NaOH, 10g/l Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O 1g/l 젖음성개량제	90~100°C에서 3~10분 침지, 꼼꼼히 씻어낸다.
불산	11vol% HF	20~30°C의 욕에서 0.5~5분 침지한다.
불산 · 황산	15~20vol% HF 5vol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20°C에서 2~5분 침지한다.
경도 불산액	30g/l Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 65g/l Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O 7g/l NaF	75~80°C에서 2~5분 침지한다.
황산	30ml/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20~30°C에서 10~15초 침지하던지 표면의 0.05mm까지 녹인다.

### 3.2 화성처리

화성처리란 마그네슘 표면에 다양한 화학 반응들에 의해서 피막이 형성되는 표면처리방법의 한 종류로서 피막의 두께는 수 백 nm 범위를 나타내며, 화성처리용액의 성분에 따라 다양한 종류가 있다. 전기를 외부에서 가해주는 전기도금과는 달리 외부에서 전기를 가해주지 않고 표면에서 일어나는 화학 반응을 이용하여 피막을 얻는 특징이 있다.

### 3.2.1 크롬계 화성처리



식 (7) 에서  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  가 해리되어 형성된 6가의  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  이온은 산화제로 작용하며 자신은 반응식 (8) 과 같이 3가의  $\text{Cr}^{3+}$  이온으로 환원될 수 있다. 용액 중에 3가와 6가의 크롬이온이 존재하면 반응식 (10) 과 같이 마그네슘 표면에서 크롬산 복합피막인  $\text{CrOHCrO}_4$  가 형성된다. 한편, 마그네슘이 용해되면 반응식 (10) 에서처럼  $\text{OH}^-$  이온이 형성되어 표면의 pH가 높아진다. 이때 생성된  $\text{OH}^-$  이온은 반응식 (11) 에 따라  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  를 형성시키거나, 반응식 (12) 와 (13) 에 따라  $\text{MgCrO}_4$  를 형성시킨다. 형성된  $\text{CrOHCrO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgCrO}_4$  등의 표면피막은 내식성을 향상시킬 뿐만 아니라 도장 밀착성의 증가 및 기계적 성질의 향상 등 다양한 기능성을 표면에 부여할 수 있다.

크롬계 화성처리는 70년대 Dow Chemical에서 개발되었으며, Dow1이나 Dow21과 같이 명명되어 사용되고 있다. 대표적인 Dow법은 표 3에 나타내었다. 크롬계 화성처리는 산성용액에서 이뤄지며 액관리가 용이하고 내식성 및 도장 밀착성이 좋다. 그러나 6가크롬의 유해성으로 말미암아 규제가 따르고 있으며, 이에 따라 저크롬계 혹은 비 크롬계 화성처리 방법이 개발되고 있다.

표 3. 크롬계 화성처리법

	처리법(JIS)	주요 옥조성	치수변화량(μm)	특 징
크롬산	Dow1 [MX1]	$\text{NaCr}_2\text{O}_7$ , $\text{HNO}_3$	12 ~ 15	내식성 우수
중크로메이트	Dow7 [MX3]	$\text{NaCr}_2\text{O}_7$ , $\text{MgF}_2$	< 5	고온이며, 처리시간이 길다
개량크롬산	Dow20 [MX8]	$\text{NaCr}_2\text{O}_7$ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , $3\text{HNO}_3$	10~30	Dow10이 개량된 것으로 작업성 우수
질산제2철	Dow21 [MX9]	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{CrO}_3$	7 ~ 15	광택 우수

### 3.2.2 비크롬계 화성처리

비크롬계 화성처리법은 주로 인산망간염계 및 지르코늄염계가 있으며, 기타 희토류염계와 유기계가 알려져 있으며 주요 옥조성을 표4에 나타내었다.

표 4. 비크롬계 화성처리법

	처리법(JIS)	주요 옥조성	치수변화량(μm)
저크롬처리법	[MX7]	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , $\text{Na}_2\text{SiF}_6$	2 ~ 10
알칼리성 처리법	Dow 23 [mx 10]	$\text{NaOH}$ , $\text{K}_2\text{SnO}_3$ , $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3 ~ 7

### 3.2.3 화성처리시 주의사항

제품의 두께변화를 초래할 수 있는 과도한 산세는 피해야 하며, 화성피막의 두께가 증가할수록 내식성은 증가하나 표면저항도 같이 증가하므로 표면저항이 문제되는 제품의 경우 주의를 요한다. 또한 화성처리액의 조성은 화성처리량이나 시간에 따라 변화하므로 적정 조건을 유지할 수 있는 액관리가 필요하다.

### 3.3 양극산화처리

양극산화법은 전해액 중에서 마그네슘 등에 전기를 가하여 양극산화반응에 의해서 비교적 두꺼운 피막을 형성시키는 표면처리법으로 아노다이징이라고도 불리운다. 아노다이징은 High Electric Field Ionic Conduction Theory에 의해 벨브금속(알루미늄, 마그네슘, 타이타늄, 지르코늄, 하프늄, 니오븀 등)에서 이루어질 수 있는 공정으로서, 형성된 양극산화피막은 얇고 치밀한 장벽층(Barrier layer)과 기공층(Porous layer)으로 구성된다. 마그네슘을 아노다이징 하기 위해서 양극전류를 가해주면 아주 낮은 전압에서 마그네슘 수산화물이 미세한 막을 형성하고 약 10V의 전압이 걸리면 마그네슘 산화층이 형성된다. 일단 산화층이 형성되면 저항이 증가되어 마그네슘 산화층에 내부 응력이 집중되고 약 70V 전압에서 산화층이 파괴된다. 그리고 다시 전압을 올려주면 제2의 다공성 산화층이 형성된다. 이 공정 중에 스파크가 발생되며 강제적으로 전기를 걸어 산화층을 형성하므로 전기 효율이 아주 나쁘며 아노다이징 소요 시간이 길어진다. 또한 스파크가 난 국소 부위는 열응력을 받아 표면 접착력이 떨어져 밀착력과 같은 최종 물성의 변화를 나타낼 수 있다. 마그네슘의 양극산화처리액의 조성과 처리조건 및 피막조성은 표 5와 표 6에서 자세하게 볼 수 있다.

표 5. 마그네슘 양극산화처리법과 피막조성 (1)

명칭	처리액조성	처리조건	색 채	막조성	해석방법	비고
Galvanic 양극산화처리 MIL M-31 71A (type IV) Dow9 (JIS5중)	황산암모늄 ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30g/l 중크롬산나트륨 (Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O) 30g/l 수산화암모늄 (NH <sub>4</sub> OH) 2.6ml/l	액온(°C) 48~60 시간 (분) 10~30 처리조와 제품사이를 도선으로 연결 : 0.1A/d m이하로 조절한다. (pH 5~6)	담갈색 또는 흑색	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr(OH) <sub>3</sub> CrO <sub>3</sub> 혼합	XPS	AZ31
Caustic 양극 산화처리 MIL-M-31 71A (type V) (JIS 6중)	수산화나트륨 (NaOH) 240g/l 에틸렌글리콜 (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) 83ml/l 옥살산나트륨 (Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) 50g/l	통전전에 3·5분침지유지하여 표면청정처리를 한다. 온도(°C) 73~80 시간(분) 20 전압(V) AC 6~24, DC 6 전류를 단락한 다음 2분간 정도 피막의 안정화를 위하여 유지한다.	합금의 종류, 전류밀도에서 색이 변한다. 담백색에서 담갈색	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> 혼합	XPS	AZ91D
	중화액 불화나트륨(NaF) 50g/l 중크롬산나트륨 (Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O) 50g/l	중화처리 20~32°C에서 5분침지 치수변화 크다.	치수변화 크다.			

표 6. 마그네슘 양극산화처리법과 피막조성 (2)

명칭	처리액조성	처리조건	색채 및 막두께	막조성	해석방법	비고
Dow 17 양극산화처리 MIL-M-45202A (JS 12)	산성불화암모늄 (NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> ) 214~360g/l 중크롬산나 트륨 (Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O)100g/l 인산 (85%HFPO <sub>3</sub> ) 920m/l  AC 일때 240g/l DC 일때 360g/l	전원 AC DC 온도(°C) 71~82 71~82 전류밀도 0.5~5.0 0.5~5.0 (A/dm <sup>2</sup> ) 전압(V) AC75 95 시간(분) 4~5 2.5~3 후막처리(dark green) 마무리최소소비전기량 (Amin/dm <sup>2</sup> )  460 360 전압(V) 100 100 시간(분) 23 15	박막처리 (light green) 2.5~7.5μm  후막처리 (dark green) 23~38μm	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,  Mg <sub>2</sub> FPO <sub>4</sub> 혼합	X선회절	M 1
HAE 양극산화처리 MIL-M-45202A  Type I, Class A-B  Type II, class A-B (JS 11)	수산화칼륨(KOH)16 5g/l 불화칼륨(KF) 35g/l  인산나트륨 (NaPO) 35g/l  수산화알루미늄 (Al(OH) <sub>3</sub> ) 35g/l  과망간산칼륨 또는 망간 산 칼륨 (KMnO <sub>4</sub> 또는 MnO) 20g/l	Type I Type II Type II Class A Class B Class B  액온(°C) 실온 실온 60~65  시간(분) 8 50 15~65  전류밀도 (A/dm <sup>2</sup> ) 19~2.1 1.9~2.1 4.3  전압(V) AC0~60 0~85 0~90	황갈색 또는 암갈색  Type I ClassA 2.5~7.5μm  Type II ClassA 7.5~13μm  Type II ClassB 15~28μm	Type II, A Class 및 Type II, B Class  MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO 혼합	X선회절	AZ91M1

### 3.4 스파크 양극산화처리

기술의 명칭은 미국에서는 ASD(Anodic Spark Deposition), 일본에서는 아노맥기, 독일에서는 ANOF(Anodische Oxidation an Funkenanladung), 러시아에서는 MAO(Micro-arc Oxidation) 또는 PEO(Plasma Electrolytic Oxidation)으로 사용되기도 하나 최초의 상용화 기술은 러시아이므로 주로 MAO 혹은 PEO로 통용된다.

1932년 PEO에 대한 최초의 기술이 Gunterschulze에 의해 발표되었으며, 실질적인 응용은 마그네슘합금의 내식성 코팅으로 이 기술은 1963년 미국의 MIL Specification에 채택된 것으로 알려져 있다. 상용화가 많이 된 알루미늄속군에 포함된 알루미늄 합금에 대한 우선 이 기술의 응용은 1974년 Hardcovsky, 1976년 Markov의 특허 등에 의해 최초로 알려져 있으며 그 후 러시아, 유럽, 미국 등에서 점진적으로 기술이 개량되어 현재에 이르고 있다. 특허의 원천국은 러시아 및 미국이 주를 이루고 있으며 발명자를 고려하면 러시아인들이 주도적이다.

현재 조사되는 관련업체는 주로 엔지니어링사로서 응용기술에 따른 제품 생산 또는 가공보다는 기술의 공여에 주관심이 있어 보인다.

- o Microplasmic Corporation(USA)
- o Mofra Tech(France)

- o KEPLA (Germany)
- o Keronite (UK)
- o Torset Ltd.(Russia)
- o Anornag (Newzealand)

본 기술에 적용될 수 있는 금속은 벨브금속을 양극으로 하고, Na을 주재로 한 aluminate, silicate, tungstate, molybdate, chromate, 및 phosphate 등의 약알칼리용액에서 고전압, 고전류의 펄스 또는 교류를 부하하여 금속의 표면에 insulating film이 형성되고, 이것의 dielectric breakdown(arc 발생)이 반복되면서 독특한 비정질 양극산화피막이 결정화된 피막으로 형성된다. 이 공정은 사용되는 용액과 더불어 전하의 부하 프로그램은 각각의 특허기술로 다양하며, 일반적으로 DC에서 가능하며, 러시아에서는 주로 펄스를 사용하고, 미국은 주로 교류를 사용하여 치밀하고 밀착성이 견고한 세라믹질 피막을 얻을 수 있는 스파크 양극산화기술이라 할 수 있다.

형성된 코팅층은 아래 그림 3과 같이 소재로부터 얇은 transitive layer, functional layer, technological layer로 구성된다. Transitive layer는 소재와의 화학 결합으로 강력한 밀착성을 부여하고, functional layer는

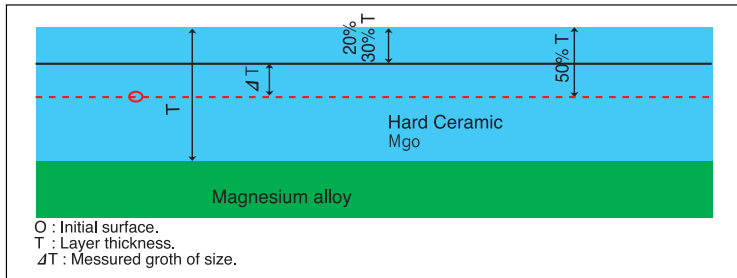


그림 3. 스파크 양극산화에 의해 형성된 산화피막의 구조

alumina로 구성되어 경도가 높으며 치밀한 층을 형성하고, technological layer는 alumina로 구성되며 기공도가 높으며, 부스러지기 쉬운 성질로 표면조도가 높다.

초경질 양극산화피막기술은 경질 양극산화피막 (Hard Anodizing), 전해 경질크롬도금 (Electroplated Hard Chrome) 등 기존의 화학 또는 전기화학적 방법 그리고 플라즈마 세라믹 용사 (Plasma Alumina Spraying)등에 의한 피막기술 보다 내마모성, 내부식성, 내전압성 등의 피막성능이 월등히 우수하며, 마그네슘 산화피막의 경도는 Hv 500~700 정도 얻을 수 있다.

이 기술의 가장 큰 장점 중의 하나는 환경 친화적이고, 안전하고, 간단한 전처리로 조작이 간편한 공정 즉, 일반 양극산화법이나 화성처리법에서 복잡하고 까다로운 전처리공정을 거치지 않고 간단히 탈지 처리만 하여도 피막 형성에 큰 영향이 없는 공정이라는 것이다.

이러한 장점에도 불구하고, 이 초경질 피막의 가장 큰 취약성은 공정 단가와 피막 물성으로 볼 수 있다. 우선 공정단가는 주로 고전압/고전류를 활용하고, 일부 기술은 펄스 및 PR파 혹은 교류를 활용함으로써, 초기 설비비(전원공급장치)가 매우 높으며, 운영비 또한 비싸다고 할 수 있다. 다음으로 피막의 물성은 소지(주조용과 가공용)에 따라서 조금 다른지만, 공정에서 어쩔 수 없이 형성되는 기공(crater)은 매우 부스러지기 쉬워, particle에 민감한 반도체 부품 장비에 적용하기에는 매우 제한적이고, 호닝 등 표면 연마공정을 거쳐야 이런 부품에 응용이 될 수 있으므로, 후가공에 따른 단가 상승 요인을 일으킨다.



또, 알루미늄의 착색공정과 같은 기공 저부에 전해방법에 의한 착색 공정은 개발되어 지지 않고 있다. 근본적으로 이 초경질 피막은 장벽층이 전압이 상승함에 따라 두꺼워지다가 dielectric breakdown이 일어나기 때문에 기공의 크기가 매우 크고, 표면에서 적어도 1/3까지 포러스한 층을 이루고 있다고 볼 수 있다. 그래서 알루미늄과 같은 미려한 금속 착색공정 개발에는 제한적이다. 결국 염료 침적 공정을 통해 착색을 하거나, 유기물 코팅(UV코팅), Sol-gel 공정, 정전도장 등을 통해 착색 공정이 이루어 질 수밖에 없다고 할 수 있다.

후막의 경우 내식성이 염수분무 시험 2000시간 이상을 견디나, 박막(2 $\mu$ m)의 경우에는 내식성이 매우 약한 단점이 있다. 용도에 따라서 필요시 박막에서의 고내식성(염수분무 2000시간) 공정 개발이 요구된다. 그림 4는 마그네슘 스파크양극산화피막의 표면(a)과 단면(b)사진을 나타내고 있다.

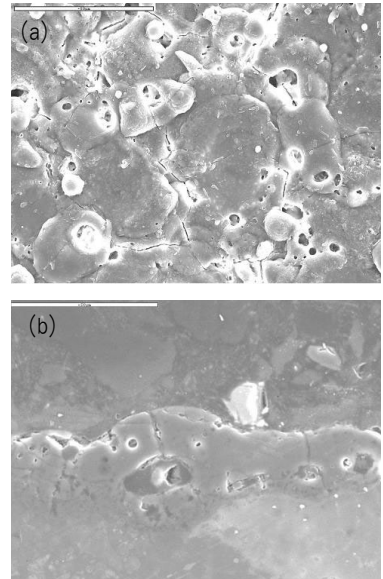


그림 4. 마그네슘 스파크 양극산화피막의 구조

### 3.5 도 금

마그네슘 제품에 직접 도금 가능한 금속은 아연과 니켈로 알려져 있다. 따라서 일반적으로 마그네슘 상의 도금은, 먼저 아연을 치환하여 석출시키거나 무전해 니켈도금법으로 니켈을 석출시킨 다음 그 위에 다른 금속을 도금하는 방법으로 이루어진다. 도금이나 마그네슘은 합금성분이나 조직에 따라 결합이 많고 불균일하기 때문에 정밀 도금법이 요구되고 있다.

#### 3.5.1 아연치환법

치환법에 의해 금속 상에 아연을 석출시키는 방법은 징케이팅 처리로 알려져 있으며, 알루미늄 제품의 경우 널리 이용되어 왔다. 그러나 마그네슘을 알루미늄용 아연치환액에 침적시키면 아연은 석출하지 않는다. 그 이유는 알루미늄과 마그네슘이 아연과 전기화학적으로 치환되는 조건이 다르기 때문이다. 일반적으로 알루미늄에 사용되는 아연치환액은 20°C~25°C의 저온욕이 적합하고 치환액의 조성범위가 넓은 반면, 마그네슘 합금에 사용되는 아연치환액은 고온이며 극히 제한적인 조건하에서 하지 않으면 좋은 결과를 얻을 수 없다. 마그네슘 상에 아연을 석출시키는 대표적인 징케이팅액의 조건은 표 7과 같다.

표 7. 아연치환에 사용되는 징케이팅 액의 조성

조 성	비 고
ZnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O 30 g/l Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 120 g/l KF 7 g/l (또는 LiF 5 g/l) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5 g/l	80 ~ 85 °C pH = 10.2 ~ 10.4

#### 3.5.2 무전해 니켈 도금법

니켈 이온과 가용성 환원제가 함유되어 있는 용액 내에 도금하고자 하는 제품을 침지시키면, 제품의

표면에서 환원제의 산화반응이 일어나고 이 때 발생된 전자는 니켈 이온을 금속니켈로 석출시키는 환원 반응이 일어난다. 화학반응에 의해서 피막이 형성되는 화성처리와는 달리, 산화반응과 환원반응이 동시에 일어나 전지를 형성함으로써 전기화학 반응에 의해서 피막이 형성된다는 특징이 있다. 무전해 니켈 도금욕의 조성 및 조건은 표 8과 같다.

표 8. 니켈 무전해 도금법

옥 조 성	비 고
$(2NiCO_3) \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 10 g/l 70% HF 6 ml/l $C_6H_8O_7$ 5.5 g/l $NH_4HF_6$ 15 g/l $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 20 ml/l 30% $NH_4OH$ 30 ml/l	77 ~ 82 °C pH = 4.5 ~ 6.8 도금속도 = 19 ~ 25 m / 시간

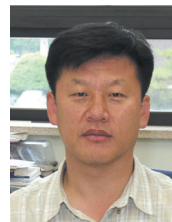
#### 4. 맺는말

마그네슘은 지구상에 가장 풍부한 금속 중의 하나로서, 앞으로 자동차, 항공기, 전자 산업, 통신 산업에서의 경량화 목적 및 전자기파 방지 기능에 의해 점차 산업적 응용 범위가 확대되고 있으며, 알루미늄에 비해 30% 정도 가벼운 반면 점차 그 가격이 내려옴에 따라 알루미늄의 용도를 대체해 나가고 있는 실정이라 할 수 있다. 그에 따라 마그네슘 제품의 신뢰성을 확보할 수 있는 표면 처리법이 요구되고 있다. 마그네슘은 알루미늄에 비해 표면처리의 역사가 짧으며, 마그네슘의 높은 활성도 및 성분이나 조직의 불균일성으로 인하여 부식이 빠르게 진행될 뿐만 아니라 표면처리 공정에서의 표면 특성제어 또한 매우 난해한 특징을 가진다. 이에 본 기고에서는 마그네슘의 표면처리에 사용되는 다양한 방법들을 이해하기 쉽도록 기본 원리에 입각하여 정리하였으며 구체적인 조건들을 표로 나타내었다. 본 기고를 토대로 더욱 깊은 연구들이 진행되기를 바라며, 그 결과 마그네슘 소재의 구조, 가공 및 성형, 다이캐스팅 등의 기술과 더불어 표면처리 기술도 동반 발전과 함께 “수요는 창출”이란 기치아래 새로운 재료분야 산업의 선도적인 몫이 있기를 기대한다.



문 성 모

- 한국기계연구원 표면연구부 선임연구원
- 관심분야 : 표면처리, 연료전지
- e-mail : sungmo@kmail.kimm.re.kr



정 용 수

- 한국기계연구원 표면연구부 책임연구원
- 관심분야 : 표면기술, 생체재료, 연료전지
- e-mail : yjeong@kmail.kimm.re.kr