

## 다양한 화성처리 용액 조건에서 마그네슘-알루미늄 합금위에 형성된 박막의 특성 평가

김정일† · 장석기\* · 김성중\*\*

(원고접수일 : 2004년 10월 22일, 심사완료일 : 2004년 12월 22일)

### Characteristics Evaluation of Thin Films Formed on Mg-Al Alloy in Various Chemical Conversion Solution Conditions

Jeong-Il Kim† · Seok-Ki Jang\* · Seong-Jong Kim\*\*

**Abstract** : The chemical conversion film formed on magnesium alloy was investigated by using the colloidal silica with some parameters such as solution pH, temperature, solution conditions, and treatment time. Moreover, the solutions consisted of colloidal silica, titanium sulfate, and cobalt ions were used for the colloidal silica film to having a good corrosion resistance and adhesion properties. It was thought that the film at 298 K was made with combination of Si-O. The quantity of film formed at high temperature such as 333 K and 353 K is smaller than dissolved quantity during chemical conversion treatment. Adding  $\text{CoSO}_4$  to the colloidal silica solution enhanced the adhesion force between the silica film and magnesium substrate. The optimum conditions for the chemical conversion treatment solution were pH 2, 90 s treatment, and 298 K.

**Key words** : Chemical conversion treatment(화성처리), Mg-Al alloy(마그네슘-알루미늄 합금), Colloidal silica film(콜로이드 실리카 피막), Anti-corrosion property(내식특성).

#### 1. 서 론

마그네슘은 실용금속 중 가장 낮은 밀도와 높은 비강도를 가지고 있으므로 자동차나 휴대폰 등에 폭넓게 사용 될 전망이며, 또한 경량화에 대한 수요는 매년 증가하고 있다. 그러나 마그네슘 및 마그네슘 합금은 내식성이 열악하기 때문에 표면처리가 필수적인데 그 표면처리 방법으로 크롬욕에

서의 화성처리가 내식특성이 우수하기 때문에 마그네슘과 알루미늄 합금 등과 같은 표면처리로서 과거 50여년 이상 사용되어 왔다. 그러나 일본 등 선진국에서는 오염물질 등록에 관한 규정에서 크롬은 1급 발암물질로 지정되었다<sup>[1]</sup>. 6가 크롬( $\text{Cr}^{+6}$ )에 대한 규제는 더욱 엄격해졌으며, 게다가 환경부하물질에 대한 제한은 2003년도 7월부터 시작되어 자동차 산업에서는 2007년 7월부터

† 책임저자(목포해양대학교 기관시스템공학부), E-mail : kimji@mail.mmu.ac.kr, Tel : 061)240-7088

\* 목포해양대학교 기관시스템공학부

\*\* 목포해양대학교 기관시스템공학부

Cr<sup>+6</sup>의 사용이 전면 금지된다<sup>(2)</sup>. 그러므로 Cr<sup>+6</sup>을 사용하지 않는 크롬 프리 화성처리 용액에 관한 연구가 중요한 목표가 되었다<sup>(3,6)</sup>. 자동차와 관련된 부품의 규제가 공표되었는데 이는 환경에 대한 고려, 발암물질의 제거 그리고 인체에 대하여 무해화 한다는 것에 초점을 맞추어 규제되었다. 한편 가전제품 관련 회사에서는 합금을 납땀(soldering)하는 동안 Pb-free 화성처리에 관한 사항은 아주 잘 진전되고 있으므로, Cr<sup>+6</sup>에 대한 대체 기술로 관심이 변화하고 있다.

본 연구에서는 Cr<sup>+6</sup>을 사용하지 않는 난 크롬(Non-Cr) 형태의 화성처리 방법을 개발하기 위하여 안전의 측면, 리사이클링, 비용 그리고 환경 등의 고려와 더불어 간단한 공정에 의해 우수한 화성처리 피막 제작에 관한 최적 조건을 크롬을 전혀 사용하지 않는 환경친화적인 방법에 의하여 화성처리 조건을 규명하고자 한다. 전 연구에서 아연 전기도금된 철판에서 얻어진 최적의 조건<sup>(6)</sup>을 본 실험의 기본 조건으로 해서 연구하였으나 마그네슘 합금인 AZ91D에 대하여 최적 조건 여부를 실험을 통해서 증명하기 위하여 부식특성에 미치는 화성처리 용액 조건, pH, 온도 그리고 화성처리 시간의 영향에 대하여 연구했다.

## 2. 실험방법

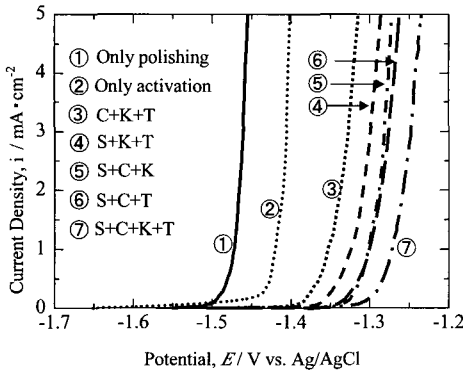
본 실험에 사용된 시험편은 마그네슘-알루미늄 합금인 AZ91D(Al : 8.996, Zn : 0.603, Mn : 0.2635, Si : 0.02137, Fe : 0.00187, Cu : 0.00113, Ni : 0.00035, Be : 0.0014, Cl<sup>-</sup> : 0.00187 Mg ; Bal, mass%) 시험편이다. 이 화성처리용 시험편은 1 cm<sup>2</sup>만을 노출시키고, 에폭시 레진으로 마운팅을 행한 후 에머리 페이퍼 2000번까지 연마한 후 아세톤과 증류수를 사용하여 탈지하였다. 또한 산에 의한 활성화 처리는 298K 온도에서 5 초 동안 2 mass % HNO<sub>3</sub> 용액 내에서 실시하였다. 그리고 기본 화성처리액의 구성성분은 10~20 nm SiO<sub>2</sub> 크기의 입자를 가진 200 mM의 콜로이달 실리카(Nissan Chemical Industries, Ltd., Snowed)에 4.2

mM Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 1.8 mM CoSO<sub>4</sub> 및 4.2 mM C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub> 등이다. 그리고 이 용액의 pH는 HNO<sub>3</sub>에 의해 2로 조정하였다. 이와 같이 활성화 처리 후 증류수로 세척하였으며, 시험편 위에 형성시킨 화성처리 피막은 353 K에서 5분 동안 건조하였다. 이렇게 화성처리한 피막의 부식특성은 0.1 M NaCl 및 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중 298 K의 온도에서 포텐쇼스타트(Potentiostat) 분극실험 장치에 의해 양극분극 곡선을 측정하여 평가했다. 이 전기화학적 시스템의 구성을 위해 기준 전극 및 대극은 은/염화은 전극(Ag/AgCl)과 백금(Pt) 전극을 사용하였다. 이때 주사속도(Scan rate)는 1 mV/s로 하였다. 양분극 경향을 구체적으로 비교하기 위하여 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>에 상응하는 전위를 상호 비교하였다. 또한 실리카 입자의 표면 전하가 화성처리 용액 중에서 어느 정도 전하를 갖고 있는가 또는 pH의 변화에 따라서 그 전하가 어떻게 변화해 가는가를 조사하기 위하여 실리카 입자의 제타전위를 측정하였다. 제타 전위 측정에는 전기영동법에 의한 입자이동을 화성처리에 의해 산출하는 제타전위 측정기(ZEECOM)를 사용하였다. 이때 인가전압은 50 V 그리고 pH 조정용액은 초산과 암모니아를 사용하였다. 또한 측정 입자수는 200개로 하고, -100~100 mV를 10 mV 간격의 구획으로 나누어 계산함으로써 각 전위간 존재하는 실리카 입자의 갯수를 측정한 후 정규분포에 따라 평균치를 구했다. 여기서 사용한 실험용액은 콜로이달 실리카 단독용액과 콜로이달 실리카(Colloidal silica)에 유산티탄(Titanium sulfate)을 첨가한 용액으로 하였다. 그리고 분자의 진동에 근거하여 빛 흡수가 적의 영역에서 생기는 것을 이용하여 화합물을 구성하는 원소의 결합 상태를 알기 위해 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)을 사용하여 분석하였다. FT-IR 측정 장치로는 GALACTIC Industries의 FTS-175C를 사용하였다. 또한 형성된 피막에 대한 표면 특성은 주사전자현미경(SEM), 원소조 성분분석기(EDX) 그리고 전기화학적 방법으로 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 화성처리 용액의 효과

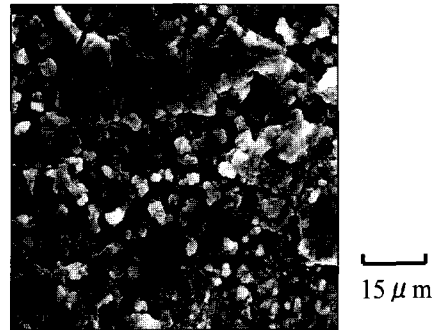
다음은 화성처리시 용액의 종류와 양은 표면 피막 형성에 아주 중요한 역할을 하고 있으므로 여러 용액 변화에 따라 형성된 그 피막의 특성을 평가하였다.



**Fig. 1 Effects of solution condition for anodic polarization curves during chemical conversion treatment. The anodic polarization experiment carried out at 298 K, pH 2 in 0.1M NaCl+0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Fig. 1은 여러 화성처리 용액내에서 pH는 2이고, 298 K의 온도 조건에서 실시한 시험편에 대하여 양극분극 실험 결과를 나타내고 있다. 양극분극 실험은 0.1 M NaCl과 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에서 실시하였으며, 여러 용액에서 화성처리한 경우 내식성은 연마나 활성화 처리만 실시한 경우에 비해 부동태를 나타낸 전위도 높게 나타났으며, 공식전위도 높게 나타났으므로 양호한 피막이 형성된 것으로 사료된다. S, C, K와 T와 같은 약자는 각각 콜로이달 실리카, CoSO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>, 그리고 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>에 해당한다. 연마만 한 경우, 활성화만 한 경우, C+K+T, S+K+T, S+C+K, S+C+T 그리고 S+C+K+T의 용액조건에서 화성 처리한 경우의 양분극 곡선에서 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>인 경우에 해당하는 전위는 각각 -1.47, -1.42, -1.351, -1.325, -1.3, -1.3 그리고 -1.273 V(SSCE)로 나타났다. 그러므로 S+C+K+T의 조건에서 화성 처리

한 경우의 전위가 다른 용액 조건에 비해 양분극 곡선에서 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>인 경우에 해당하는 전위는 가장 귀한 값을 나타냈다. 콜로이달 실리카(S)가 없는 용액에서 화성처리를 실시한 경우의 시험편의 내식성은 다른 조건에 비해 가장 열악한 특성을 나타냈다. 또한 활성화만 실시한 경우의 조건에서는 주사전자 현미경 관찰 결과 피막이 관찰되지 않았으며, (3)-(6) 용액에서는 (7) 용액에 비해 보다 많은 크랙이 관찰되었다. 이 크랙은 화성 처리 후 353K에서 5분 동안 건조하는 동안 형성된 것으로 사료된다. 화성처리를 실시하는데 있어 피막 형성에 필수적인 요소는 콜로이달 실리카, CoSO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>, 그리고 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>인 것으로 판단된다.



**Fig. 2 Result of the peeling test after chemical conversion treatment without CoSO<sub>4</sub> in the basic solution**

Fig. 2는 CoSO<sub>4</sub>가 없는 경우 형성된 피막의 접착력 시험 후 결과를 보여 주고 있다. 이 시험방법은 JIS A 5422의 규정에 따라 실시하였다. 코발트 이온은 실리카 피막내의 입자 크기를 현저하게 적게 만들어서 마그네슘-알루미늄 합금에 대하여 실리카 피막의 접착력을 향상시킨다. 마그네슘-알루미늄 합금의 모재와 피막 사이의 접착력이 개선됨에 따라 피막위에 작용하는 수축력이 분산되어서 입자가 미세해 지는 것으로 사료된다. 피막 표면 위의 크랙은 건조하는 동안 물의 증발에 의한 표면 장력에 의해 생성되며, 마그네슘이 용해될 때 수소가스는 마그네슘-알루미늄 모재위에서 생성된다. 이것은 마그네슘이 CoSO<sub>4</sub>로부터 코발트 이온의 일부와 교체됨으로서 계면간 접착력

이 증가되는 것으로 사료된다.

콜로이드 실리카에  $Ti(SO_4)_2$  첨가에 따른 실리카 피막 형성에 미치는 제타 전위에 관하여 Fig. 3에서 나타냈다. 실리카 입자의 표면은 용액중의 수소이온이나 수산화 이온의 농도에 따라 '양(+)'으로 대전되기도 하고, '음(-)'으로 대전되기도 한다. 용액의 pH가 낮으면 규소원자에 수화한  $OH^-$ 기로서의  $H^+$  흡착이 일어나서 표면은 '양'으로 대전한다. 반대로 pH가 높게 되면  $OH^-$ 기에서  $H^+$ 의 이탈이 일어나 표면은 '음'으로 대전된다. 여기서 실리카 표면의 전하가 정확히 0으로 될 때의 수소이온의 농도를 영점 전위점(the point of zero charge, PZC)이라 한다<sup>(7)</sup>.  $Ti(SO_4)_2$ 가 없는 용액 내에서의 제타전위는 평균  $-20 \sim -30$  mV 정도를 나타낸 반면,  $Ti(SO_4)_2$ 가 있는 용액 내에서의 제타 전위는 평균  $+30 \sim +40$  mV 정도를 나타냈다.  $Ti(SO_4)_2$ 는 실리카 입자의 표면전위를 점점 '음'에서 '양'으로 이동하는 것을 확인했다. 표면전위에 있어서 이런 변화는 도료의 안료로서 이산화티탄의 입자를 사용할 때 도막 중에 균일하게 분산시키기 위하여 이산화 티탄의 표면을 실리카나 알루미늄으로 처리하여 티타니아의 표면 전위를 변화시키는 사례와 유사하다<sup>(8-9)</sup>. 마그네슘이 용해함에 따라 시험편 주위의 국부 용액의 pH는 증가하기 때문에 수소가스는 화성 처리시 발생하며, 용액 pH의 효과는  $Ti(SO_4)_2$ 의 유무에 따라 콜로이드 실리카 용액 내 실리카 입자의 제타 전위가 변화한다. 용액의 pH는  $HNO_3$ 와  $NH_3$ 로 조정하였으며,  $Ti(SO_4)_2$ 이 없는 경우 제타 전위는 pH가 증가함에 따라 점점 마이너스 전위가 되었다. 반대로 표면전하는  $Ti(SO_4)_2$ 가 있는 용액인 경우 pH 5 (i.e., 이점을 PZC라 한다)에서 '양'에서 '음'으로 변화였다. 높은 pH의 영역에서 관찰되는 백탁 현상(회색 혼탁되는 현상)은  $Ti(SO_4)_2$ 를 첨가함에 따라 보다 확실하게 나타나며, 표면전하가 '음'으로 되면 실리카 입자에서는 겔화 (gelation)가 쉽게 발생하지 않는다. 그러나 겔화와 피막형성은 실리카 입자가 PZC를 통과한 후 쉽게 발생한다. 그 결과 실리카 입자의 제타 전위가 변함으로써 마그네슘-알루미늄 합금 표면위에 피막이 형성되는 것으로 사료된다.

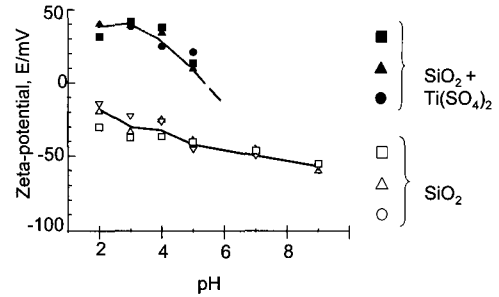


Fig. 3 Effects of conversion solution pH on Zeta potential of silica particles. The conversion solution consisted of colloidal silica and colloidal silica +  $Ti(SO_4)_2$

### 3.2 화성처리 시간의 효과

Fig. 4는 기본 화성처리 용액 내에서 형성된 시험편의 표면 형상에 대한 침지 시간의 효과를 보여 주고 있다. 60초인 경우 표면 피막의 표면에서 스크래치(화살표로 표기)가 보였기 때문에 아주 얇은 피막이 형성된 것으로 사료되고, 이 때 형성된 얇은 피막이 90초가 되면서 스크래치는 전혀 보이지 않으므로 더 두꺼워졌으며, Si와 O의 결합(흰부분)은 넓게 분포하였다. 180초인 경우는 90초인 경우의 피막과 크게 차이를 나타내지 않았다. 반면에 침지 300초 후에 형성된 피막은 거칠었으며, 또한 크랙의 크기가 커졌으며, 부분적으로 용해되어 탈리되는 부분도 관찰되었다. 그 이유는 침지시간이 증가함에 따라 형성된 피막의 양이 활성 용해반응에 의해 용해된 양보다 적기 때문으로 사료된다.

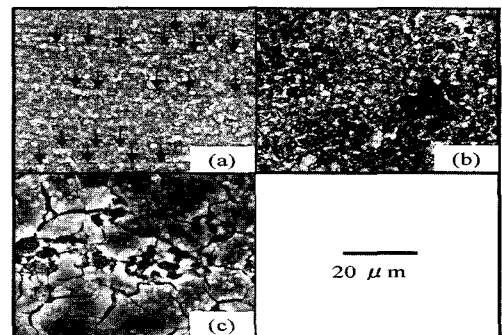


Fig. 4 Effect of immersion time in the basic chemical conversion solution on specimen surface morphology. (a) 60 s, (b) 90 s, (c) 300 s

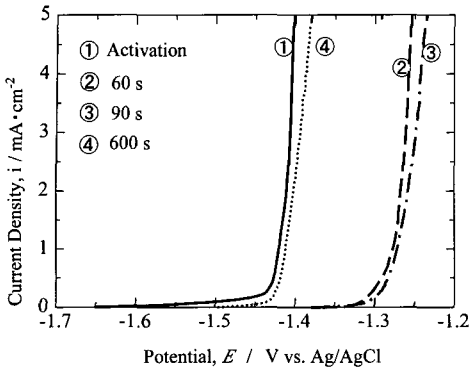


Fig. 5 Effects of chemical conversion treatment time for anodic polarization curves

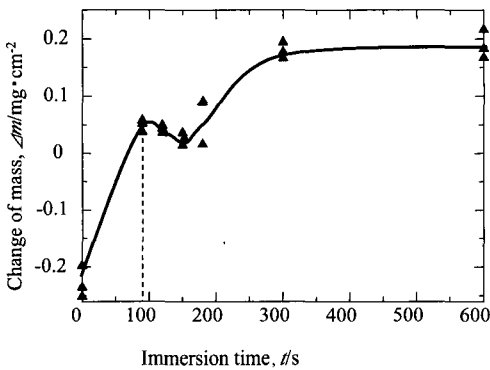


Fig. 6 Variation of weight with immersion time in the basic chemical conversion solution

Fig. 5는 pH는 2이고, 298 K의 용액에서 화성 처리를 실시할 경우 화성처리 시간에 따른 양분극 곡선을 나타내고 있다. 활성화만을 실시한 경우에 비해 화성처리를 실시함으로써 훨씬 양호한 내식특성을 나타냈으며, 그 중 90초인 경우가 가장 우수한 내식 특성을 나타냈으며, 600초 경과 후에는 오히려 내식특성이 크게 감소하여 활성화만을 실시한 경우에 비해 약간 양호한 특성을 보여 주었다.

Fig. 6은 화성처리 시간 변화에 따른 시험편의 무게 변화를 나타낸 그래프이다.

활성화 처리만 한 경우(0초인 경우)는 용해반응에 의해 용액에 용출하여 대략 0.25 mg/cm<sup>2</sup> 정도 감소한 반면 90초 동안 화성처리를 실시한 경우는 화성처리피막의 형성으로 인하여 기관에 피복되어 0.05 mg/cm<sup>2</sup> 정도 증가하고, 90초 이후에는 질량이 불안정하여 150초의 경우는 90초에

비해 무게변화가 약간 감소한다. 300초를 초과한 경우는 다시 안정하게 되어 0.18 mg/cm<sup>2</sup> 정도로 증가하였다. 이것은 pH 2의 산성환경에서 마그네슘의 용해와 피막 생성이 반복되고, 또한 크랙에서 마그네슘이 용출되어 침적시간 300초 정도부터 어느정도 두꺼운 수산화물과 산화물이 피복되어 안정하게 된 것으로 사료된다. 따라서 화성처리 시간과 부식저항과는 비례하지 않았으며, 무게변화에도 비례하지 않는다는 것을 확인 할 수 있었다.

### 3.3 화성처리 온도의 효과

화성처리를 실시한 경우 욱 온도에 따른 표면 형상을 Fig. 7에서 보여 주고 있다.

298 K의 온도에서 형성된 피막은 치밀했으며, Si와 O의 결합으로 생각되는 피막이 형성되었다. 313 K에서 형성된 피막은 298 K에서 형성된 피막보다 얇게 형성되었으며, 333 K과 353 K과 같이 높은 온도에서 형성된 피막의 양은 용해된 피막의 양보다 작아졌으며, 특히 353 K에서 형성된 피막은 상당히 많은 부분에서 용해되었다는 것을 알 수 있었다. 298 K에서 양호한 피막이 형성된 이유는 마그네슘의 용해와 피막의 형성이 좋은 균형을 보인 것으로 판단된다.

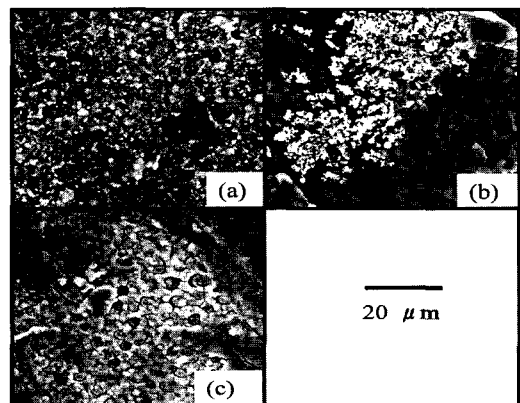


Fig. 7 Surface morphology after chemical conversion treatment at various temperatures. (a) 298 K, (b) 333 K, (c) 353 K

Fig. 8은 pH가 2인 기본 화성처리 용액에서 용액 온도 변화에 따른 양분극 곡선을 나타내고 있

다. 시간 경과에 따라 피막의 색깔은 흰색에서 회색으로 바뀌었으며, 표면은 거칠어졌다. 게다가 다양한 온도에서 화성처리를 실시함으로써 활성화만 실시한 경우에 비해 부동태 전위와 공식전위가 훨씬 귀방향으로 이행하였으므로 양호한 피막이 형성된 것으로 사료된다. 313K ~ 353K의 온도에서 처리한 경우 내식특성은 큰 차이를 나타내지 않았으며, 298K가 가장 우수한 특성을 나타냈다.

지금까지 화성처리시간과 온도 변화에 관한 연구에서 화성처리시간은 90초가, 온도는 298K에서 가장 양호한 특성을 보였으나 이 조건을 초과한 경우에는 피막이 형성된 부위에 비해 크랙이 존재하는 곳이 전기화학적으로 활성이기 때문에 미소한 갈바닉 전지가 형성되어 크랙 부위에서 용해반응이 더 진전되는 것으로 사료되며, 또한 양분극 실험에서는 내식성이 약한 크랙부위가 양극으로 작용하여 Cl<sup>-</sup>이온의 침투로 인하여 크랙 내에 형성되었던 피막이 파괴되며, 일단 파괴된 부위에서 집중적으로 전류의 유출이 발생하므로 낮은 전위에서도 높은 전류밀도를 나타내는 것으로 사료된다.

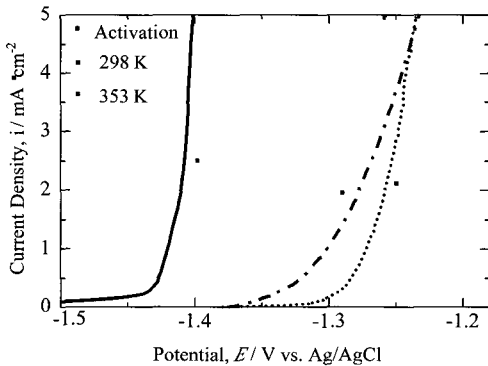


Fig. 8 Effects of chemical conversion solution temperature for anodic polarization curves

3.4 pH의 효과

Fig. 9는 여러 pH에서 화성처리한 후 표면 형상을 나타내고 있다. pH가 1인 용액에서 화성처리를 실시한 경우 스폰지와 같은 거친 피막이 형성되었는데 그 이유는 표면이 용해되어 피막이 형성되는 동안 많은 가스가 발생하기 때문에 거칠기가 크게 나타나는 것으로 사료된다. pH가 5인 경

우 화성처리 용액은 백탁현상이 나타났기 때문에 화성피막은 넓은 부위에 걸쳐 형성되지 않았다. pH 7과 pH 9인 경우 화성처리 피막은 질은 자주색이었으며, 연마시 생성된 스크래치도 현저하게 나타났으며, 피막은 형성되지 않았다. 그러나 pH가 2인 용액에서 형성된 피막은 회고, 균일하게 형성되었으며, 다른 pH에 비해 우수한 피막이 형성되었다.

Fig. 10은 화성 처리하는 동안 pH 변화에 따른 양분극 곡선을 나타내고 있다. pH 1, 2, 3, 5, 7 그리고 9인 경우 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때 해당되는 전위는 각각 -1.343, -1.273, -1.33, -1.375, -1.365 그리고 -1.323 V를 나타냈다. pH가 1인 경우는 너무 강한 산성이기 때문에 마그네슘 합금 표면이 용해되어 피막이 형성되는 동안 다량의 가스가 발생하기 때문에 표면이 거칠며, pH 5 이상에서는 제타 전위 측정에서 백탁 현상을 보이므로 표면위에 형성된 피막이 적게 형성되어서 내식성이 열악한 것으로 판단된다. 이에 반해 pH 2인 경우는 백탁 현상이 관찰되지 않았으며, Si와 O의 결합과 같은 피막의 생성과 피막과 수용액 사이의 용해가 가장 적합한 균형을 이루어서 가장 우수한 내식 특성을 보인 것으로 사료된다. 다양한 pH에서 화성처리를 실시한 경우 내식특성은 활성화만 한 경우에 비해 양호한 특성을 나타냈다.

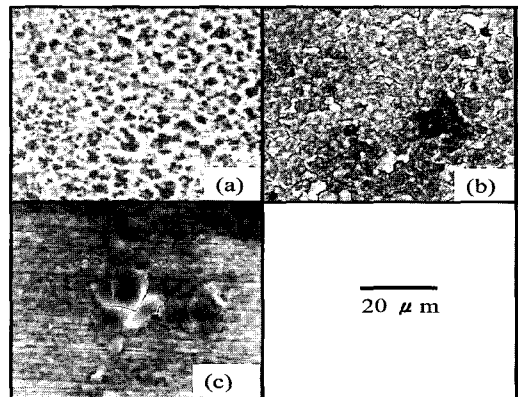


Fig. 9 SEM images of the surface morphology after chemical conversion treatment at various pHs. (a) pH 1, (b) pH 2, (c) pH 5

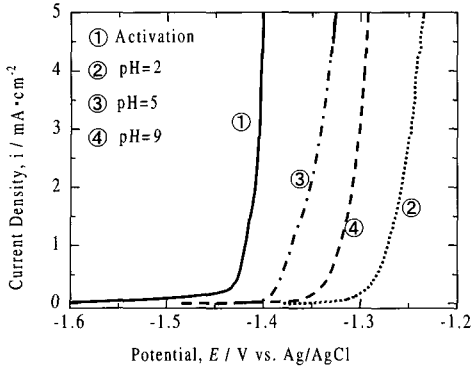


Fig. 10 Effects of pH for anodic polarization curves during chemical conversion treatment

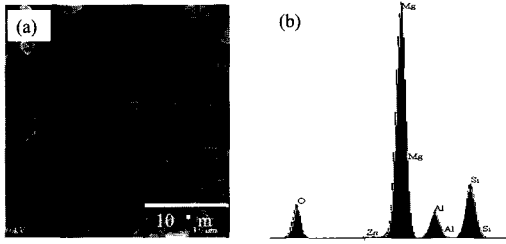


Fig. 11 Surface morphology and spectrum of the specimen after the basic chemical conversion treatment

기본 용액 조건에서 화성 처리한 시험편에 대하여 주사전자현미경 사진과 스펙트럼을 Fig. 11에서 나타내고 있다. 크랙에 의해 나뉜 입자의 직경은 대략 10 μm 전후이며, 마이크로 크랙을 함유한 피막이 형성되었다. 그리고 Si와 O의 결합으로 판단되는 흰 피막이 관찰되었으며, 스펙트럼 관찰에서는 마그네슘의 현저한 피크가 관찰되었으며, 그 다음은 Si, O, Al 그리고 Zn의 순으로 나타났다. 이를 통해서 각 성분별 원소 분포를 구체적으로 알아보기 위해 큰 범위에서의 성분분석과 흰 부위 그리고 크랙 부위로 나누어 미세한 성분 분석 결과를 Table 1에 표기하였다.

Table 1 Component analysis by EDX for chemical conversion treated specimen (mass %)

	O	Si	Mg	Al	Zn
Total	78.64	2.56	17.07	1.64	0.09
White Part	91.07	3.56	4.82	0.54	-
Crack Part	70.79	1.70	23.75	3.33	-

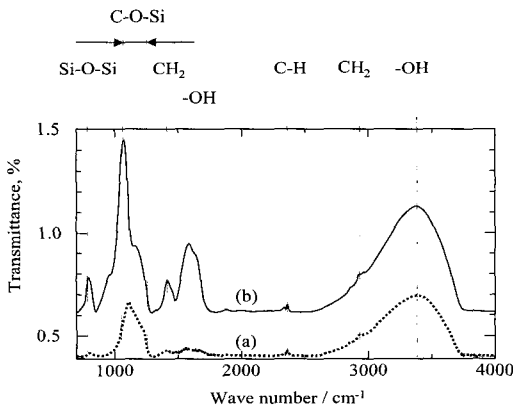
흰 부위에서는 Si와 O가 주로 포함되어 있기 때문에 Si와 O의 피막이 형성되었다는 것을 의미하며, 낮은 마그네슘과 알루미늄의 양은 모재가 거의 노출되지 않고 피막이 형성되었음을 의미한다. 크랙부위에서는 마그네슘과 알루미늄이 타 부위에 비해 높게 나타났으므로 모재의 노출 즉, 미소부위에서만 피막이 형성되었음을 의미한다. 화성처리 후 단면의 관찰 결과에서도 피막 내 Si와 O가 대략 2-3 μm 정도 포함되어 있었으며, 마그네슘은 모재에서 가장 많이 관찰되었는데,<sup>[6]</sup> 이는 화성처리피막이며, 표면과 단면의 분석에서 화성처리 용액내의 이온으로서 첨가한 Co나 Ti의 존재는 확인되지 않았다.

지금까지 Si와 O의 결합에 의해 화성처리 피막이 형성되었음을 알 수 있었으며 화성처리 피막 형성에 미치는 pH, 온도, 화성처리 시간 등의 효과에 관한 연구에서 사용된 용액의 최적의 화성처리 조건은 pH는 2이고, 온도는 298K 그리고 화성처리 시간은 90초임을 알 수 있었다.

다음은 기본 용액 조건에 특성을 콜로이드 실리카의 겔화와 내식특성을 개선하기 위하여 3P(1.0 g/L polyvinyl acid (PVA) + 1.0 g/L polyacrylic acid (PAA) + 1.0 g/L polyaspartic acid (PAsp))를 추가하여 연구하였다. PVA는 실리카 입자 표면위에 하이드록사이드 이온과의 수소결합에 의해 콜로이드 실리카의 겔화를 촉진한다<sup>[10]</sup>. 기본 용액에서 형성된 화성처리 피막은 회고, 금속 광택이 나타났으며, 많은 크랙이 관찰되었다. 피막 표면내의 이러한 크랙은 3P를 포함하는 기본 용액에 경우에 비해 얇고 미세하였다.

Fig. 12는 기본 용액 내 3P의 유무에 따라 형성된 피막의 FT-IR 분석을 실시하였다. 결정상의 형태를 취하지 않는 피크가 넓은 범위에서 관찰되는 사실로부터 불규칙한 Si와 O의 결합은 아모르퍼스의 형상인 것으로 사료된다. FT-IR 스펙트럼 관찰 결과로부터, 콜로이드 실리카의 결합에 기인한 것으로 생각되어지는 Si-O-Si 결합은 800cm<sup>-1</sup> 부근으로 확인되었다. 게다가 1630, 3440cm<sup>-1</sup> 주위에서 확인되는 폭넓은 피크는 피막

내에 -OH의 존재를 확인할 수 있었다<sup>[6]</sup>. 또한 Si-O-C 결합은 1130cm<sup>-1</sup> ~ 1250cm<sup>-1</sup> 주위에 존재하는 것이 판명되었으며<sup>[11-13]</sup>, 1238cm<sup>-1</sup> 주위의 피크의 경우 Si-O-C의 결합이 관여한 것으로 사료된다. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>은 국부 반응에 의해 pH의 상승을 동반하는 용액의 불안정을 막기 위해 완충재로서 첨가하였으나, 화성처리하는 동안 콜로이드 실리카가 겔화하는 동안 화성처리용액의 pH 변화에 따라 용해되는 것으로 사료되며, 용해된 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>은 실리카와 결합한다. Si-O-Si, C-O-Si, CH<sub>2</sub>, -OH, 그리고 C-H에 기인한 피크는 두 피막에서 모두 관찰되었지만, Si-O-Si, C-O-Si, 그리고 -OH의 피크는 3P를 포함한 경우가 기본 화성처리 용액에서 보다 강했으며, 특히 C-O-Si의 피크는 현저히 높았다. 기본 화성처리 용액 내에 3P 유무에 따른 양분극 곡선에서도 3P의 유무에 따라 전류밀도 1 mA/cm<sup>2</sup>에 해당하는 전위는 각각 -1.259와 -1.275 V를 나타냈으며, 연마만 실시한 경우에 비해 현저하게 내식 특성이 향상된 것을 알 수 있었으므로, 3P를 첨가함으로써 피막의 특성이 개선되었음을 확인할 수 있었다.



**Fig. 12 FT-IR spectrum of the film formed from chemical conversion solution without (a) and with (b) 3P**

4. 결 론

화성처리 시 피막을 형성하기 위해 요구되는 필수

원소는 콜로이드 실리카, CoSO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>, 그리고 Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>였다. 333K와 353K와 같이 높은 온도에서 형성된 피막의 양은 용해된 양보다 적었으며, 낮은 온도에 비해 형성된 피막은 양호하지 않았다. 이에 반해 298 K인 경우 마그네슘의 용해와 피막의 형성은 좋은 균형을 이루어 가장 우수한 피막을 형성하였다. 콜로이드 실리카 용액 내에 CoSO<sub>4</sub>를 첨가함으로써 콜로이드 실리카의 피막과 마그네슘 모재 사이의 접착력을 향상시켰다. 화성 처리시 최적 조건은 pH는 2이고, 시간은 90초, 온도는 298K이었다. 실리카 입자가 PZC에 도달한다면, 겔화와 피막의 형성은 쉽게 일어났으며, 3P(PVA, PAA 그리고 PAsp)를 포함한 기본 화성처리 용액 내에서 형성된 피막의 내식성은 기본 화성처리 용액 내에서 형성된 피막보다 우수하였다.

참고문헌

[1] K. Suzuki, Alutopia, Vol. 5, p. 40, 2000.  
 [2] N. Kunieda, 107th Meeting of the Surface Finishing Society of Japan, p. 296, 2003.  
 [3] Y. Mizutani, Seong-Jong Kim, R. Ichino & Masazumi. Okido, Surface and coatings Technology, Vol. 169-170, p 143, 2003.  
 [4] Seong-Jong Kim, Masazumi Okido, Yoshihiro Mizutani, Ryoichi Ichino, Shoji Tanikawa, and Saori Hasegawa, Materials Transactions, Vol. 44, p 1036, 2003.  
 [5] Seong-Jong Kim, Ying Zhou, Ryoichi Ichino, Masazumi Okido, and Shoji Tanikawa, Metals and materials international, Vol. 9, p 207, 2003.  
 [6] Seong-Jong Kim, M. Hara, R. Ichino, Masazumi Okido, and N. Wada, Materials Transactions, Vol. 44, p.



782, 2003.

- [7] K. Masatosi and T. Kazuo, Interfacial Chemistry, Maruzen, p. 135, 2001.
- [8] K. Manabu, Oxidation Titanium, Gihodo Publishing Co., p. 255, 2000.
- [9] Hu Chun, Wang Yizhong and Tang Hongxiao, Applied Catalysis B, Environmental Vol. 30, p. 277, 2001.
- [10] Yun Liu, Wei Ren, Liangying Zhang and Xi Yao, Thin Solid Films, Vol. 353, p. 124, 1999.
- [11] S. Saihu, Science of the Sol-Gel Method, Maguneshouhusha, p. 88, 1998.
- [12] J. W. Johnson and W. J. James, Corrosion Science, Vol. 11, p. 153, 1971.
- [13] J. W. Johnson and W. J. James, Corrosion, Vol. 23, 15, 1967.

## 저 자 소 개



**김정일 (金正一)**

1967년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1982년 한국해양대학교 대학원 박용기관학과 졸업(석사), 1993년 한국해양대학교 대학원 선박기계공학과 졸업(박사), 2001년 Ohio state university 객원교수, 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.



**장석기 (張石基)**

1973년 한국해양대학교 기관공학과 졸업, 1988년 전남대학교 대학원 기계공학과 졸업(박사), 1998. 1~1999년 2 University of South Carolind 연수 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.



**김성중 (金晟鍾)**

1991. 2 한국해양대학교 기관공학과 졸업, 1997. 8 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(석사), 2001. 2 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(박사), 2001. 3~2002. 3 일본 나고야대학 이공과학중합연구센터 초빙연구원, 2002. 4~2003. 8 일본 학술진흥회(JSPS) 외국인 특별연구원, 현재-목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.