

플라즈마 전해 산화처리한 시효경화 Mg-Al 합금 피막의 기계적 및 전기화학적 특성

장시영[†] · 김예림* · 김양도**

한국항공대학교 항공재료공학과

*한국항공대학교 대학원, **부산대학교 신소재공학부

Mechanical and Electrochemical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aged Mg-Al alloy

Si Young Chang[†], Ye-Lim Kim* and Yang Do Kim**

Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 412-791, Korea

*Graduate Student, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 412-791, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

(2007년 10월 29일 접수 : 2007년 11월 30일 채택)

Abstract Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment was performed on cast Mg-6 wt%Al alloy solution-treated at 693K for 16h and aged at 498K. The surface roughness, thickness, micro-hardness, wear and corrosion properties of coatings on solution-treated and aged Mg-6 wt%Al alloy were investigated. The coatings on aged Mg-6 wt%Al alloy had thinner layer and lower micro-hardness and wear resistance than the solution-treated Mg-6 wt%Al alloy. As the aging time increased, the thickness of coatings decreased while the surface roughness was almost no changed. In addition, the micro-hardness and wear property of coatings decreased with increasing the aging time unlike the uncoated Mg-6 wt%Al alloy showing the peak micro-hardness and the best wear property after aging for 16 h. However, the coatings on Mg-6 wt%Al alloy peak-aged for 16h revealed the best corrosion resistance in 3.5% NaCl solution, which was explained based on the microstructural characteristics.

Key words Plasma electrolytic oxidation, Mg-Al alloy, Roughness, Thickness, Micro-hardness, Weight loss, Corrosion property.

1. 서 론

마그네슘 합금은 밀도가 1.8 g/cm³으로 구조용 합금 중에서 가장 가볍고, 우수한 비강도를 가지며, 진동과 충격에 대한 흡수성이 좋고, 알루미늄 또는 플라스틱에 비해 전자파차폐성이 우수하기 때문에 가능성이 매우 큰 공업용 재료로서 최근에 자동차 및 우주항공 산업 그리고 전기전자 분야등으로 그 응용 범위가 넓어지고 있다.¹⁻²⁾ 그럼에도 불구하고, 마그네슘 합금은 낮은 내식성과 기계적 특성으로 인하여 사용 환경에 따라 제한을 받고 있다.¹⁾ 따라서, 마그네슘 합금을 자동차 또는 항공기 구조용 재료로 사용하기 위해서는 표면처리 등의 후공정을 통해 상기 단점을 개선해야 한다. 최근에 새로운 표면처리 기술로서 플라즈마 전해 산화 (Plasma Electrolytic Oxidation; PEO) 피막처리가 Al 및 Ti 등의 비철재료의 표

면특성 향상에 적용되고 있다.³⁻⁴⁾ 플라즈마 전해 산화 피막처리 기술은 그 원리가 양극산화 피막처리와 동일하며, 금속표면에 플라즈마를 국부적으로 형성시켜 그 에너지를 이용하여 산화막을 형성하여 표면에 최대의 경도, 내마모성, 내부식성 및 내열성을 동시에 부가할 수 있는 혁신적인 표면처리 공정으로 알려져 있다.³⁾ 그러나 마그네슘 합금에 대한 플라즈마 전해 산화 피막처리에 관한 연구는 Al과 Ti 합금등에 비해 상대적으로 적고, 그 특성 또한 명확하지 않다. 이에 본 연구실에서는 이원계 마그네슘 합금을 제조하여 플라즈마 전해 산화공정을 적용한 후, 그 특성을 조사, 분석하였다.⁵⁻⁸⁾ 이러한 연구로부터, 마그네슘 합금의 초기 미세조직에 따라 피막의 형성 및 특성이 변화하는 것이 부분적으로 밝혀졌다. 이에 본 실험에서는 마그네슘 합금의 대표적인 첨가원소이며 큰 고용도를 가진 Al을 첨가한 Mg-6 wt%Al 이원계 합금을 제조한 후에 시효 처리에 의한 미세조직의 변화가 플라즈마 전해 산화 피막의 경도, 마모 및 전기화학적 부식특

[†]Corresponding author

E-Mail : sychang@kau.ac.kr (S. Y. Chang)

성 변화에 미치는 영향을 명백히 하고자 하였으며, 미세 조직학적 특징에 기초하여 분석, 평가하였다.

2. 실험 방법

670°C로 가열 유지한 순 마그네슘 용탕에 Al을 첨가한 후, 150°C로 가열된 금형에 용탕을 부어 Mg-6 wt%Al 합금을 제조하였다. 제조된 합금을 420°C에서 16시간 동안 용체화 처리 한 후에 225°C에서 시효경화 처리하였다. 플라즈마 전해 산화 피막처리를 위해 Mg-6 wt%Al 합금을 25 mm×25 mm×5 mm의 크기로 준비한 후, 아세톤과 증류수로 세척하였다. 플라즈마 전해 산화 피막 처리시에는 Mg-6 wt%Al 합금과 STS316L 스테인레스강을 각각 양극과 음극으로 사용하였고, 5 g/l KOH와 8 g/l water glass (2Na₂·2SiO₃·H₂O)를 혼합한 전해액을 사용하였다. 교류 전력은 60 Hz의 비율로 공급하였으며, Fig. 1과 같이 양과 음의 전위 펄스를 1초간 60회 인가

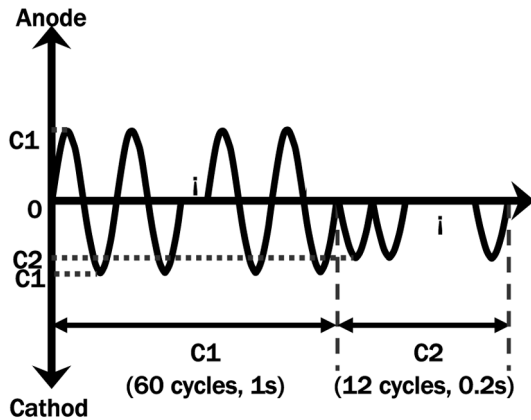


Fig. 1. The applied pulse shape of current.

한 후에(C1) 음전위 펄스를 0.2초간 12회 Mg-6 wt%Al 합금에 인가하였다(C2). 인가된 C1과 C2의 전류는 각각 4.30 A와 3.66 A (C1 : C2 = 100 : 85)이었으며, 전류밀도를 20 A/dm²로 일정하게 하여 50분 동안 피막을 성장시켰다. 피막의 표면과 단면의 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 피막의 두께와 표면조도는 Image analyzer와 SE-1700α 표면조도 측정기로 측정하였다. 또한, 피막의 성분을 조사, 분석하기 위하여 에너지 분산 X선 분광기(EDS)와 X선 회절분석기(XRD)를 사용하였다. 미세경도는 비커스 미세경도기를 사용하여 10초간 50g의 하중을 가한 후 측정하였다. 마모특성은 스테인레스강을 상대재로 20 kgf의 하중을 50회 동안 반복하여 가한 후에 감소된 무게를 측정하여 평가하였다. 또한, 부식실험은 3.5%NaCl 용액을 사용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 주조, 용체화 처리 및 시효 처리된 Mg-6 wt%Al 합금의 미세조직을 나타낸다. 또한, 시효 시간에 따른 결정립 크기의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Figure 2와 Fig. 3에서 관찰할 수 있듯이 16시간의 시효까지 결정립은 성장하지만, 그 이상의 시간에서는 결정립의 크기가 거의 변화가 없다. 일반적으로 주조 Mg-Al 합금에서 알려진 바와 같이,⁹⁾ 주조된 Mg-6 wt%Al 합금은 초정 α-Mg, 공정 Mg와 Mg₁₇Al₁₂로 구성된 미세조직을 나타내며, 용체화 처리후에는 공정 Mg₁₇Al₁₂상이 사라진다. 이와 같이 용체화 처리한 Mg-6 wt%Al 합금을 다시 2상 영역의 온도로 가열 유지하여 시효 처리를 하면 Fig. 4에서와 같이 경도가 증가한다. 특히 225°C에서 16시간 동안 시효 처리했을 경우 가장 높은 경도값을 나타내고, 그 후에는 과시효되어 경도가 감소한다. 일

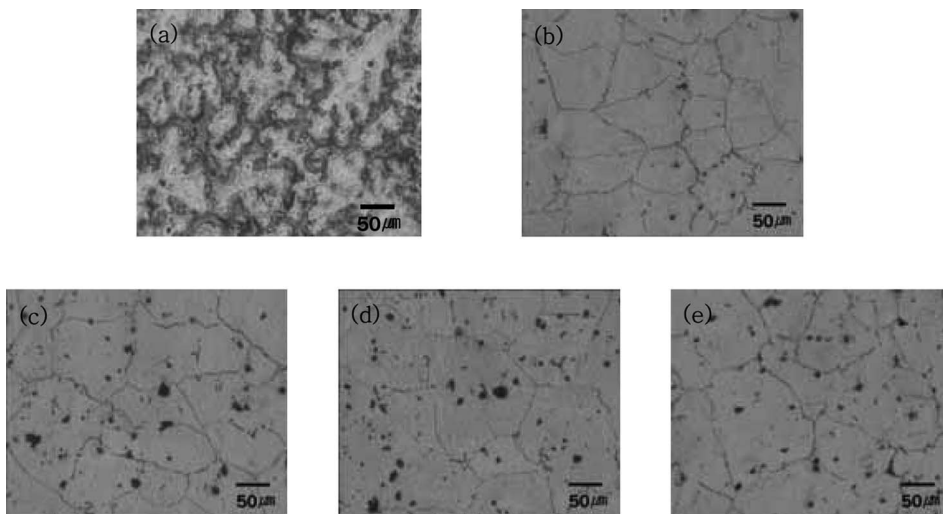


Fig. 2. Microstructures of Mg-6wt%Al alloy; (a) as cast, (b) solution-treated, aged for (c) 4 h, (d) 16 h and (e) 24 h.

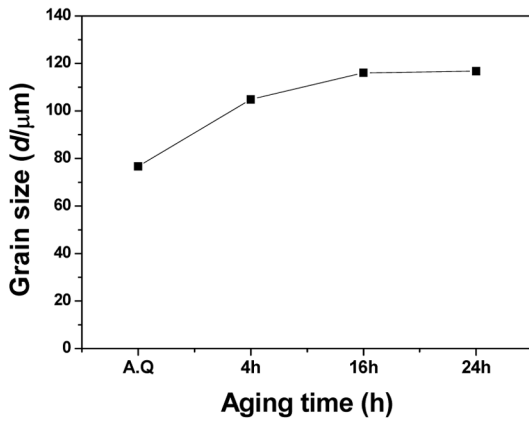


Fig. 3. Change of grain size with increasing the aging time.

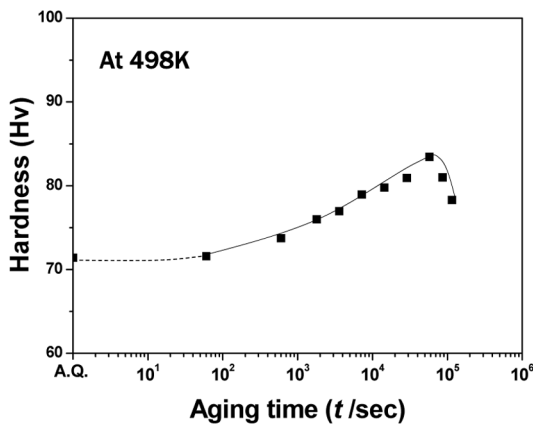


Fig. 4. Isothermal aging curve of Mg-6 wt%Al alloy (A.Q. stands for as quenched from solution treatment temperature).

반적으로, Mg-Al 합금의 시효 경화 과정은 $\alpha \rightarrow \beta$ ($Mg_{17}Al_{12}$)으로서,¹⁰⁾ 본 실험에서와 같이 광학 현미경으로는 β ($Mg_{17}Al_{12}$) 석출상의 관찰이 어렵지만, 시효에 따른 경도의 증가는 β ($Mg_{17}Al_{12}$) 석출상에 기인한다고 생각된다.

용체화 처리 및 피크 시효처리한 Mg-6 wt%Al 합금 피막의 표면 사진을 Fig. 5에, 단면 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 피막 표면에서 매우 무질서하게 분포되어 있는 많은 pore와 crack을 관찰할 수 있다. 이와 같은 피막 표면의 다공성 구조는 최근에 보고된 결과¹¹⁻¹²⁾와 같

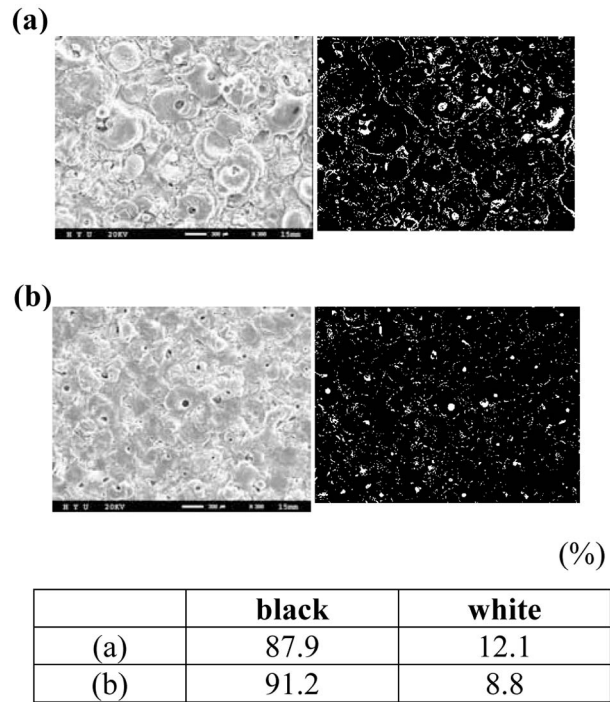


Fig. 5. Surface morphologies and image analyses of coatings on Mg-6 wt%Al alloy (a) solution-treated and (b) aged for 16 h.

이 플라즈마 전해 마그네슘 산화막의 일반적인 특징으로 알려져 있다. 또한, 용체화 처리한 시료의 피막은 피크 시효 처리한 시료의 피막과 비교하여 pore와 crack의 모양과 크기가 더 크고 넓게 분포되어 있다. 화상 해석을 사용하여 표면에서의 pore와 crack의 크기와 면적을 분석한 결과, 용체화 처리한 시료의 피막 표면에서는 pore와 crack이 전체 표면의 면적의 약 12.1%를 차지하고 있으나, 피크시효 처리한 시료는 약 8.8%를 나타내었다. 각 피막의 단면은 상대적으로 조밀한 기질 쪽의 조밀층과 다공성 조직을 나타내는 표면 쪽의 다공층으로 구분된다. 또한, 피막 표면 및 산화 피막과 기질의 경계면은 매우 불균일하여 고르지 못한 피막 두께를 나타내었다.

Figure 7은 Fig. 5의 표면 및 Fig. 6의 단면 관찰을 통하여 측정된 피막의 표면조도와 두께 변화를 보여준다. 50분 동안의 플라즈마 전해 산화 피막처리후에, 용체화 처리한 시료가 60 μm이상의 피막 두께를 가지는 반면,

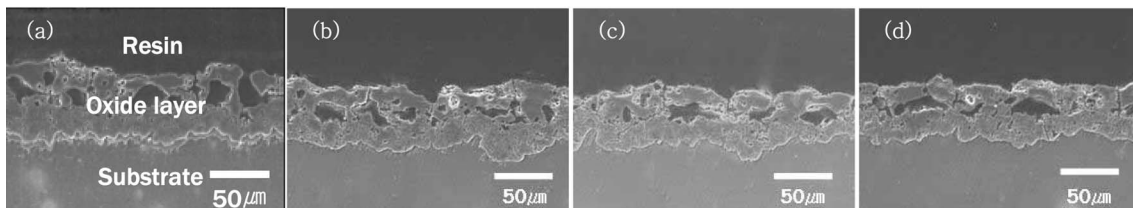


Fig. 6. Typical cross section microstructures of coatings on Mg-6 wt%Al alloy; (a) solution-treated, aged for (b) 4 h, (c) 16 h and (d) 24 h.

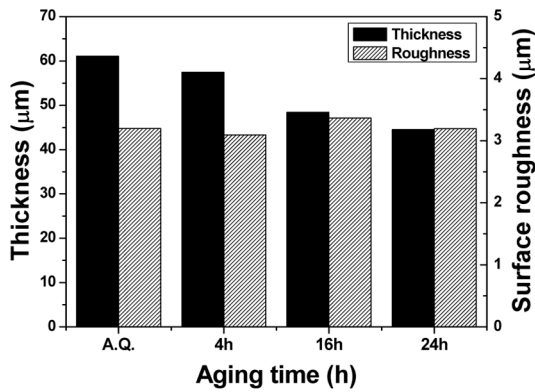


Fig. 7. Thickness and surface roughness of coatings on Mg-6 wt%Al alloy.

각각 4시간, 16시간 및 24시간 동안 시효경화 처리한 시료의 피막은 약 57 μm, 48 μm와 45 μm의 두께를 나타내며 시효 시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 그러나 피막의 표면조도는 ~3.2 μm로 거의 차이를 보이지 않고, 시효시간이 증가함에 따라서도 두드러진 차이를 나타내지 않는다.

EDS에 의한 피막의 성분 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 우선 Mg와 Al은 기질에서 분석되었으며, 피막에서는 기본적으로 Mg, Al, Si 및 O가 확인되었다. 이 결과로부터 피막은 Mg, Al 및 Si과 관련된 산화물로 형성되었음을 알 수 있다. 여기서, 분석된 Si은 사용한 전해액이 분해함으로써 공급된다. 이러한 EDS결과로부터 생

성된 산화물을 XRD를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 8에 나타낸다. 그 결과, 피막은 기본적으로 MgO와 Mg₂SiO₄ 산화물로 이루어져있음을 알 수 있다. Mg₂SiO₄ 산화물의 형성은 최근의 플라즈마 전해 산화 처리된 AZ31B 마그네슘 합금에 관하여 보고된 결과와도 일치한다.¹²⁾ 또한, XRD결과에서 Al 산화물과 관련된 뚜렷한 피크는 보이지 않았으나, Al이 분석된 EDS결과로부터 Al관련 산화물의 형성을 예상할 수 있다. 더욱이, 최근의 보고에 따르면, 플라즈마 전해 산화 처리한 AM60B 마그네슘 합금 피막에서 MgAl₂O₄가 검출되었으며,¹¹⁾ 일반적으로 양극 산화 처리한 AZ91마그네슘 합금 피막도 MgO와 MgAl₂O₄로 이루어져 있다.¹³⁾ 따라서, 본 연구의 결과로부터도 플라즈마 전해 산화 피막처리에 의하여 MgAl₂O₄ 산화물이 형성 될 수 있다고 생각된다. 한편, 균질화 처리한 시료와 시효경화 처리한 시료의 피막의 XRD 분석결과는 차이가 없다. 이는 시효경화 처리로 인해 형성된 석출물들이 피막을 구성하는 산화물의 성분 및 종류에는 영향을 주지 않음을 의미한다.

Mg-6 wt%Al 합금 피막의 조밀층과 다공층의 경도를 Fig. 9에 나타내었다. 용체화 처리한 시료의 피막의 경우, 조밀층의 미세경도가 대략 500 Hv에 가깝지만, 피막 표면 쪽의 다공층에서는 250 Hv 정도로 낮은 값을 나타낸다. 이러한 피막의 조밀층 및 다공층의 경도는 시효경화 처리에 따라 감소하여 용체화 처리한 시료의 피막 경도보다 낮아진다. 그러나, 본 연구에서의 플라즈마 전해 산화 피막의 조밀층은 일반적으로 양극 산화피막 처리된 AZ91D 합금 보다 우수한 경도를 나타내었다¹³⁾. 한편,

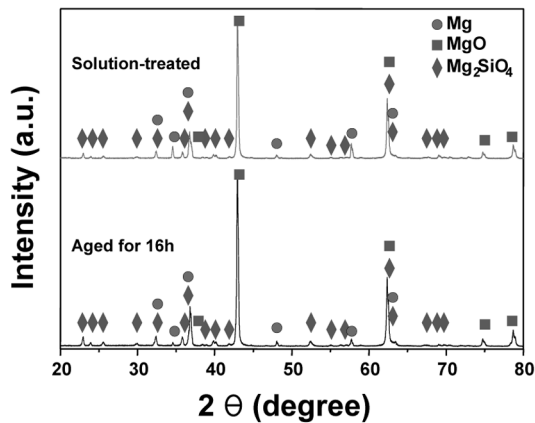


Fig. 8. XRD patterns of coatings on Mg-6 wt%Al alloy (a) solution-treated and (b) aged for 16 h.

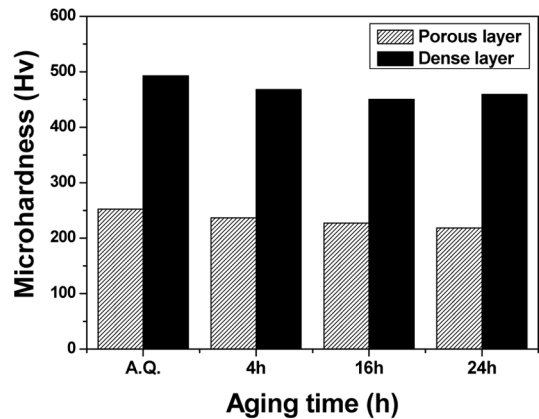
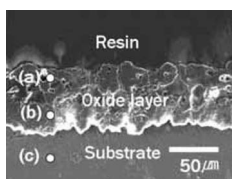


Fig. 9. Microhardness of coatings on Mg-6 wt%Al alloy.

Table 1. EDS analysis of solution-treated Mg-6 wt%Al alloy.



	(wt%)			
	Mg	Al	O	Si
(a)	49.9	5.5	36.8	7.8
(b)	53.2	5.0	34.8	7.0
(c)	91.2	8.8	-	-

시효 시간의 증가에 따라 다공층의 정도는 약간 감소하는 경향을 나타내지만, 조밀층의 정도에는 큰 변화가 보이지 않는다.

피막처리한 시료와 피막처리하지 않은 시료의 마모특성을 평가하기 위하여 20 kgf의 하중을 50회 반복하여 가한 후 무게 감소를 측정하여 Fig. 10에 표시하였다. 피막처리된 Mg-6 wt%Al 합금의 무게 감소는 피막처리되지 않은 시료 보다 매우 적어, Mg 합금의 마모특성 향상에 플라즈마 전해 산화 피막이 매우 유효함을 알 수 있다. 한편, 피막처리 전의 시료 중에서는 16시간 동안 피크 시효경화 처리한 Mg-6 wt%Al 합금이 가장 우수한 내마모성을 보이지만, 피막처리 후에는 피크 시효 경화의 영향이 없어진다. 오히려 시효 시간이 증가함에 따라 마모에 의한 무게 감소가 증가한다. 이 결과는 시효 시간의 증가에 따른 피막의 두께 변화와 일치하여 피막 두께가 마모 특성에 영향을 미치는 중요한 인자임을 나타낸다. 상기의 미세조직 및 기계적 특성의 결과로부터, 용체화 처리에 의해 고용되는 Al과는 달리, 시효에 의한 Mg₁₇Al₁₂ 석출상의 생성은 피막의 성장을 억제하고, 결과적으로 피막의 정도 및 마모 특성을 감소시킨다는 것을 알 수 있다.

Table 2와 Fig. 11은 피막처리 및 피막처리하지 않은 Mg-6 wt%Al 합금을 3.5%NaCl 용액에 침전하여 측정된 전기화학적 부식특성을 보여준다. 피막처리한 시료는 피막처리하지 않은 시료 보다 높은 평형 전위와 낮은 부식속도를 나타내어, 플라즈마 전해 산화 피막처리가 마그네슘 합금의 부식 특성 향상에 유효한 방법임을 알 수 있다. 특히, 용체화 처리한 시료는 16시간 시효경화된 시료와 비교하여 약간 높은 평형전위와 낮은 부식속도를 보이지만, 플라즈마 전해 산화 처리 후에는, 16시간 시효경화된 시료가 용체화 처리한 시료보다 우수한 전기화학 특성을 보인다. 이러한 경향은 Fig. 5에서 측정된 피막 표면의 pore와 crack들의 부피분율과 일치한다. 일반적으로, 다공성의 불균일한 미세구조를 가지는 Mg 산화물은 부식저항성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 더욱이, 표면의 pore 및 crack 은 부식용액의 직접적인 침투 경로 역할을 할 수 있으므로, 그 결과 표면에서 보다 적은 pore와 crack의 부피분율을 보인 피크 시효경화된 시료가 용체화 처리한 시료보다 우수한 부식특성을 나타내었다고 생각된다.

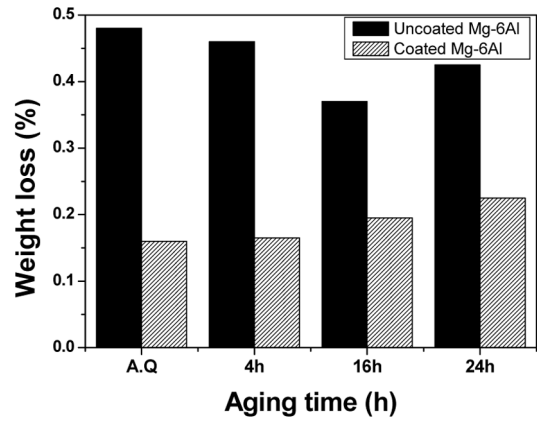


Fig. 10. Wear property of the uncoated and coated Mg-6 wt%Al alloy.

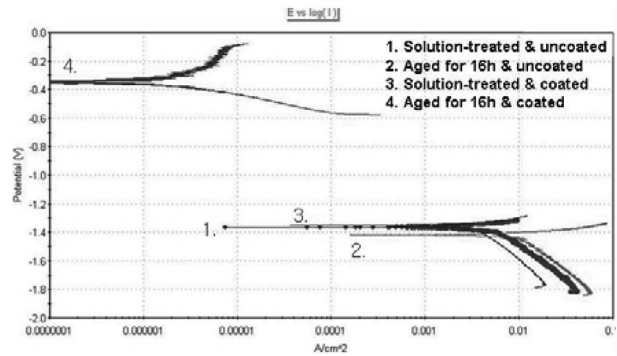


Fig. 11. Polarization curves for the uncoated and coated Mg-6 wt%Al alloy in 3.5%NaCl solution.

4. 결 론

본 연구에서는 Mg-6 wt%Al 합금에 용체화 처리와 시효 처리를 하여 초기 미세조직에 따른 플라즈마 전해 산화 피막의 기계적 및 전기화학적 특성을 고찰하고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

용체화 처리 및 시효 처리에 관계 없이 모든 Mg-6 wt%Al 합금 피막은 MgO 와 Mg₂SiO₄ 산화물로 이루어졌으며, 또한 MgAl₂O₄ 산화물의 생성이 추정되었다. 또한, 시효경화 처리한 시료의 피막 두께는 용체화 처리한 시료의 피막보다 얇았으며, 표면조도는 ~3.2 μm로 비슷하였다. 시효 시간에 따른 Mg-6 wt%Al 합금의 미세경도 변화와는 달리, 플라즈마 전해 산화 처리후의 Mg-

Table 2. Corrosion ratio of Mg-6wt%Al alloy in 3.5% NaCl solution.

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
	Solution-treated & uncoated	Aged for 16h & uncoated	Solution-treated & coated	Aged for 16h & coated
E(I = 0), (mV)	-1366.5	-1418.2	-1342.6	-350.7
Co.Rate, (mpy)	9282.0	9517.0	8566.0	2.3

6 wt%Al 합금 피막의 미세경도는 시효 시간에 따라 크게 변하지 않았으나, 용체화 처리한 시료의 피막보다 낮은 경도를 나타내었다. 또한, 마모 시험 후의 피막처리한 Mg-6 wt%Al 합금의 무게 감소는 시효 시간의 증가에 따라 증가하여, 마모 특성이 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에, 피막처리한 피크시효 Mg-6 wt%Al 합금은 용체화 처리한 시료와 비교하여 우수한 전기화학적 부식 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 민군겸용기술개발사업(04-KI-MP-01)의 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Y. Kojima, S. Komado, Mater. Sci. Forum, **488**, 9 (2005).
2. T. M. Yue, Q. W. Hu, Z. Wei, H. C. Man, Mater. Lett., **47**, 165 (2001).
3. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Surf. Coat. Tech., **122**, 73 (1999).
4. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, Surf. Coat. Tech., **130**, 195 (2000).
5. B. G. Yu, Y. L. Kim, K. S. Lee, S. Y. Chang, in Proceedings of 1st Asian Symposium on Magnesium alloys. (Jeju, Oct. 2005) p. 321.
6. B. G. Yu, Y. L. Kim, K. M. Kang, S. Y. Chang, Mater. Sci. Forum, **510-511**, 298 (2006).
7. S. Y. Chang, Y. L. Kim B. H. Song, J. H. Lee, Solid State Phenom., **124-126**, 767 (2007).
8. B. H. Song, Y. L. Kim, S. Y. Chang, Solid State Phenom., **124-126**, 763 (2007).
9. D. J. Sakkinen, SAE Technical Paper Series, 940779.
10. Japan Inst. of Magnesium, *Handbook of Advanced Magnesium Technology*, p.144, Kallos Publishing Co., Tokyo, (2000).
11. J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, T. Xu, Appl. Surf. Sci., **252**, 345 (2005).
12. H. Guo, M. An, S. Xu, H. Huo, Mater. Lett., **60**, 1598 (2006).
13. Japan Inst. of Magnesium, *Handbook of Advanced Magnesium Technology*, p.343, Kallos Publishing Co., Tokyo, (2000).
14. E. Ghali, *Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd ed.*, John Wiley and Sons, Inc., NewYork, (2000).