

피막처리 시간에 따른 Mg-Al 합금의 플라즈마 전해 산화 피막 특성

이두형 · 김보식 · 장시영[†]
한국항공대학교 항공재료공학과

Characteristics of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Mg-Al Alloy with Coating Time

Du Hyung Lee, Bo Sik Kim and Si Young Chang[†]

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

(2008년 3월 20일 접수 : 2008년 4월 28일 채택)

Abstract Pure Mg and Mg-6wt.%Al alloy were coated by the plasma electrolytic oxidation with various coating times and the microstructural and mechanical characteristics of the coatings were investigated. The coatings on pure Mg and Mg-6wt.%Al alloy consisted of MgO and Mg₂SiO₄. The surface roughness and thickness of the coatings became larger as the coating time increased. The coatings on the Mg-6wt.%Al alloy were more uniform and thicker than those on pure Mg. The microhardness and friction coefficient of the coatings increased progressively as the coating time increased. In addition, the coatings on the Mg-6wt.%Al alloy compared to pure Mg showed improved microhardness and a better friction coefficient.

Key words Plasma electrolytic oxidation, Mg-Al alloy, thickness, microhardness, friction coefficient.

1. 서 론

마그네슘 합금의 밀도는 약 1.74~1.81 g/cm³로 알루미늄 합금의 2/3, 티타늄 합금의 1/3, 철의 1/4로 상용합금 중에서 가장 가벼운 재료일 뿐만 아니라 비강도, 전자파차폐성, 진동감쇠능, 치수안정성, 용접성, 절삭성 등이 우수하다. 또한 650~680°C의 저온에서 용해가 가능하기 때문에 다른 상용합금에 비해 마그네슘 잉곳 제조 시 에너지 절약이 가능하며 재사용이 용이한 친환경 재료이다. 이러한 장점 때문에 최근 자동차분야, 우주항공분야, 군수 및 전자산업분야에서 마그네슘 합금의 수요가 증가하고 있다.^{1,2)} 그러나 일반적으로 조밀육방 (HCP, hexagonal close-packed) 구조의 마그네슘 합금은 내마모성과 같은 기계적 특성 및 내식성이 취약하여 사용 환경에 따라 제한을 받고 있다.^{3,4)} 그러므로 기계적 특성 및 내식성을 향상시키기 위해 미량의 합금 원소를 첨가하거나 표면처리와 같은 후 공정이 필요하다.

마그네슘 합금의 특성 향상을 위해 첨가되는 합금 원소 중 알루미늄은 입계에 석출물을 형성하여 결정립 성장을 억제하고 기계적 특성을 향상시키는 유효원소이다. 또한 알루미늄은 마그네슘 합금의 표면처리에 의한 산화막 형성에 크게 기여한다.⁵⁻⁷⁾ 한편, 최근 새로운 표면 처리 기

술로서 플라즈마 전해 산화(plasma electrolytic oxidation; PEO) 피막처리가 널리 이용되고 있다. 플라즈마 전해 산화 피막처리 기술은 기존 경량금속재료에 주로 사용된 경질 피막방법인 양극산화법에 의한 표면처리 원리와 유사하지만, 플라즈마 전해 산화 피막처리 기술은 금속표면에 플라즈마를 국부적으로 형성시켜 플라즈마에 의한 아크 에너지를 이용하여 산화막을 성장시킴으로써 기존의 피막처리 기술보다 우수한 경도, 내마모성, 내부식성 및 내열성을 동시에 부가할 수 있는 혁신적인 표면처리 공정으로 알려져 있다.⁸⁻¹²⁾ 이러한 플라즈마 전해 산화 피막처리 기술은 주로 Al 및 Ti 등의 비철재료의 표면특성 향상에 적용되고 있으며 그 연구가 활발히 진행되고 있다.¹³⁻¹⁴⁾ 그러나 마그네슘 합금에 대한 플라즈마 전해 산화 피막처리에 관한 연구는 상대적으로 미흡하며, 그 특성 또한 명확하게 규명되지 않고 있다.^{8,15)} 특히, 마그네슘 합금의 조성, 열처리 및 제조방법 등에 의한 미세조직의 변수와 시간, 전류, 전압 펄스 등과 같은 공정 변수가 플라즈마 전해 산화 피막의 특성에 미치는 영향은 매우 중요하다. 따라서, 본 연구에서는 우선적으로, 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금에 피막처리 시간에 따라 플라즈마 전해 산화 처리를 실시하여 피막의 성장 과정을 이해하고, 피막의 미세조직 및 기계적 특성을 조사함으로써 중요 공정 변수의 하나인 피막처리 시간의 영향에 대해 연구하였다.

[†]Corresponding author

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

2. 실험 방법

Mg-6wt.%Al (분석 조성 5.6 wt.%Al) 합금은 670°C로 가열 유지한 순 Mg 용탕에 Al을 첨가한 후, 150°C로 가열된 금형에 용탕을 부어 제조되었으며, 420°C에서 16 시간 동안 용체화 처리를 하였다. 플라즈마 전해 산화 피막처리를 위한 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금은 25 mm × 25 mm × 5 mm의 크기로 준비한 후, 표면의 거칠기가 약 0.2 μm이 되도록 연마한 후에 아세톤과 증류수로 세척하였다. 플라즈마 전해 산화 피막처리는 Mg, Mg-6 wt.%Al 합금과 316L 스테인레스강을 각각 양극과 음극으로 사용하였고, KOH와 water glass (2Na₂·2SiO₃·H₂O)를 혼합한 전해액을 사용하였다. 일정한 전류밀도 하에서 교류 인가 전력은 60 Hz로 공급하였으며, 양과 음의 전위 펄스를 1초간 60회 인가(C1) 한 후에 음 전위 펄스를 0.2초간 12회 순 Mg과 Mg-6wt.%Al 합금에 인가

(C2) 하여 10~50분 동안 피막처리를 수행하였다. 피막처리 후 주사전자현미경(SEM)과 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)으로 피막의 표면과 단면을 관찰하였으며, 피막의 두께와 표면조도는 Image analyzer와 표면조도 측정기(SE-1700a)로 각각 측정하였다. 또한, 피막처리 후 형성된 산화피막의 성분은 에너지 분산 X선 분광기(EDS)와 X선 회절분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 산화 피막의 기계적 특성을 평가하기 위하여 비커스 미소경도기를 사용하여 10초간 50 g의 하중을 가한 후 측정하였으며, micro-scratch tester를 이용하여 20 N의 하중과 0.5 mm/min의 속도로 마찰계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 주조 후 용체화 처리한 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금의 미세조직을 나타낸다. 일반적으로 주조

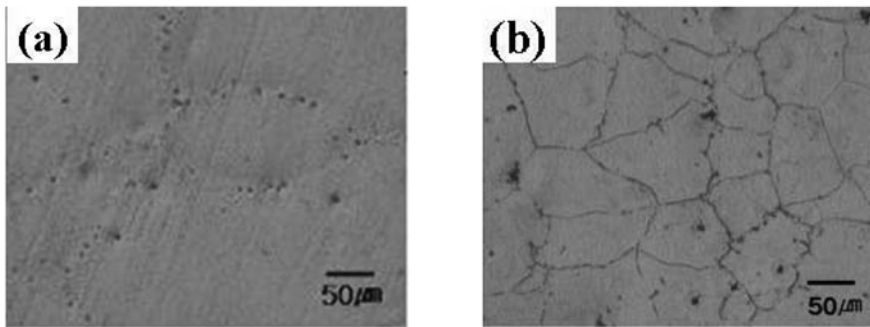


Fig. 1. Microstructures of solution-treated (a) pure Mg and (b) Mg-6 wt.%Al alloy.

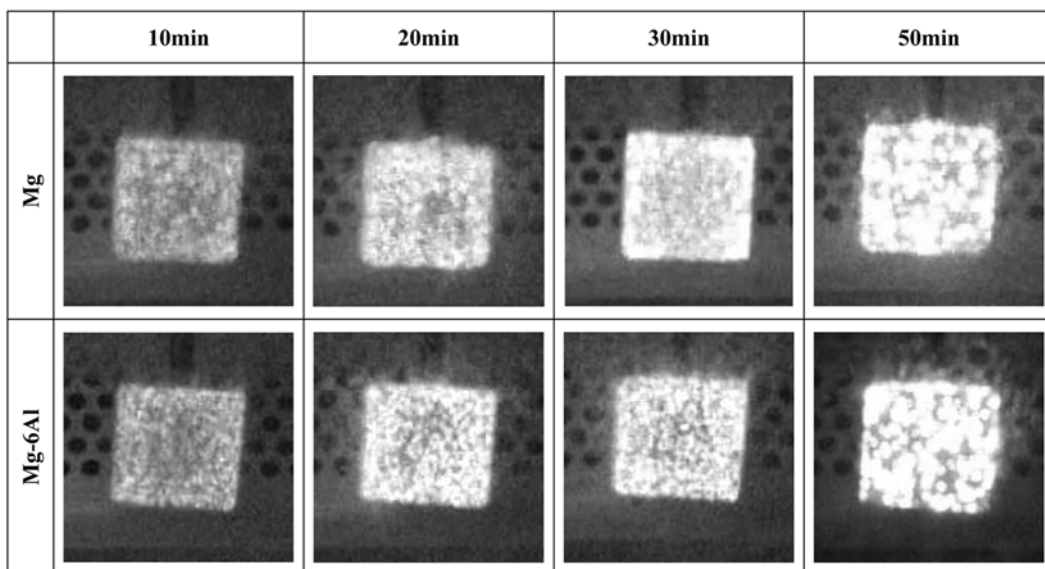


Fig. 2. Photographs showing arc shape occurring on pure Mg and Mg-6 wt.%Al alloy surfaces with increasing coating time.

Mg-Al 합금에서 알려진 바와 같이,¹⁶⁾ 주조된 Mg-6 wt.%Al 합금은 초정 α -Mg, 공정 Mg와 Mg₁₇Al₁₂로 구성되며, Mg₁₇Al₁₂와 같은 공정화합물은 용체화 처리 후에도 입계에 남아 결정립의 성장을 억제시킨다.⁵⁻⁷⁾ 용체화 처리 후 순 Mg는 약 160 μ m의 결정립 크기를 보였으며, Mg-6 wt.%Al 합금의 결정립 크기는 약 68 μ m로써 Al의 첨가로 인해 감소된 결정립 크기를 보였다.

Figure 2는 플라즈마 전해 산화 피막처리시 피막처리 시간에 따라 마그네슘합금 표면에서 발생하는 아크를 관찰한 사진이다. 피막처리를 실시한 초기 약 10분간은 아크의 크기가 매우 미세하지만, 피막처리 시간의 증가에 따라 아크의 크기가 점점 증가함을 알 수 있다.

Figure 3은 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금의 피막처리 시간에 따른 피막의 변화를 보여주고 있다. 피막처리 한 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금은 피막 표면과 기지/피막 사이의 계면이 불균일하게 성장하였으며, 피막 내부는 다공성의 다공층과 조밀층으로 이루어진 미세조직을 나타내었다. 또한 피막처리 시간이 증가함에 따라 피막/기지 계면으로부터 기지 방향으로 피막이 성장하였고, 전체 피막은 두꺼워졌으며 특히 조밀층의 두께가 증가하는 것을

알 수 있었다. 이러한 결과는 Figure 2에서 관찰된 바와 같이 Mg 합금 표면에서 발생하는 플라즈마에 의한 플라즈마 아크 에너지가 순간 형성된 산화물을 용착시키는 역할을 하며, Mg 합금 표면에 치밀하고 단단한 산화물을 형성시키는 과정에서, 피막처리 시간이 경과함에 따라 피막 내부에서 플라즈마 아크 에너지에 의한 피막의 파괴, 용해와 용착이 촉진되기 때문이다.¹⁰⁻¹²⁾ 한편 순 Mg은 Mg-6 wt.%Al 합금에 비해 피막 내부의 기공들의 크기가 컸으며, 피막처리 시간이 증가함에 따라 피막 내부는 불균일하고 조대화된 기공에 의해 다공성이 심하게 성장하였다. 또한, Figure 4에 나타낸 Mg-6 wt.%Al 합금에 10분, 30분 그리고 50분 동안 성장시킨 피막의 미세구조 사진으로부터, 50분 동안 성장한 피막에 비해 10분과 30분 동안 성장한 피막에서 크랙과 기공이 심하게 관찰되고, 피막처리 시간이 증가할수록 산화막이 더욱 조밀하게 성장하는 것을 확인 할 수 있다. 한편, 50분 이상 피막 처리시에는 피막의 성장이 현저히 둔화되고 두께의 변화가 없이 기공이 심한 피막이 형성되어 평가 할 수 있는 시료를 얻을 수가 없었다.

Figure 5는 피막처리 시간에 따른 순수 Mg와 Mg-

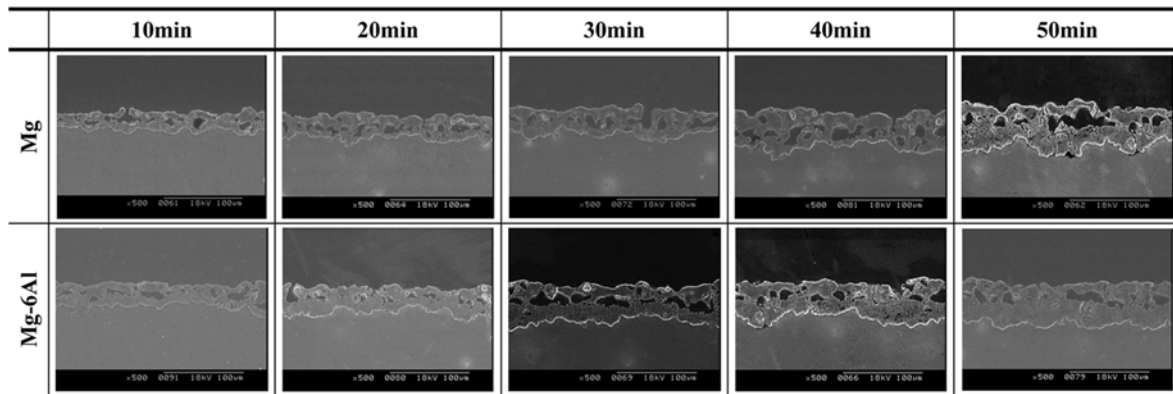


Fig. 3. SEM micrographs showing cross sections of coatings on pure Mg and Mg-6 wt.%Al alloy.

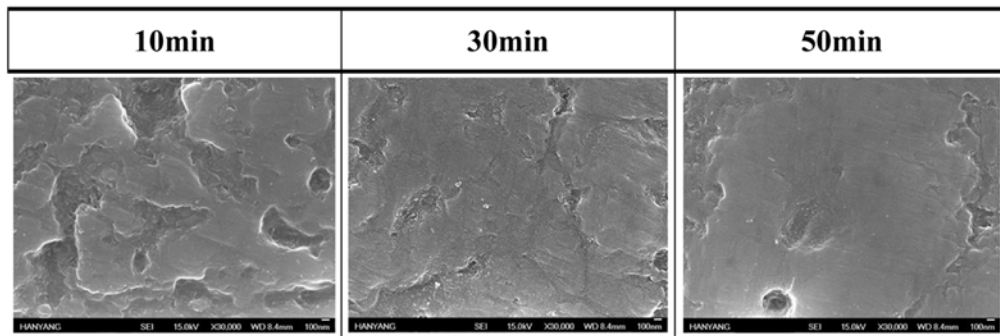


Fig. 4. Magnified microstructures of cross sectioned coatings on Mg-6 wt.%Al alloy.

6 wt.%Al 합금 피막의 두께와 표면조도의 변화를 보여 준다. Figure 3에서도 알 수 있듯이 피막의 두께와 표면조도 모두 피막처리 시간이 증가할수록 확연히 증가하였다. 이와 같이 피막처리 시간의 증가에 따라 시편 표면에서 발생하는 플라즈마의 크기 증가로 인해 피막의 표면이 불균일하게 되어 표면조도가 증가하고, 피막 내부 다공층내의 기공 크기가 증가한다.¹⁸⁻¹⁹⁾ 순수 Mg의 피막은 Mg-6 wt.%Al 합금의 피막보다 더 불균일하여 큰 표면조도를 나타내었을 뿐만 아니라, 두께 편차가 심하였으며 평균 두께도 작았다.

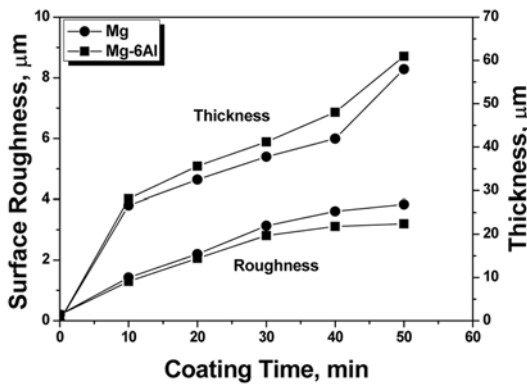


Fig. 5. Variation of thickness and surface roughness of coatings with increasing coating time.

EDS 분석을 통하여 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금 피막의 구성성분 및 조성을 측정 한 결과와, 50분간 피막 처리한 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금의 XRD 분석 결과를 각각 Figure 6와 Figure 7에 나타내었다. 50분 피막처리한 순 Mg 피막에서는 Mg, O, Si이, 10분과 50분 동안 성장한 Mg-6 wt.%Al 합금 피막에서는 Mg, O, Si 과 Al이 검출되었으며 피막처리 시간에 따른 구성성분의 차이는 없었다. 여기서 분석된 Si은 사용한 전해액으로부터, Al은 Mg-6 wt.%Al 합금 기지로부터 공급된다. 피막의 상 분석을 위하여 XRD결과에서 순 Mg 및 Mg-6 wt.%Al합금 피막에서의 Mg와 Si 관련 산화물은 MgO와 Mg₂SiO₄로 분석되었다. 또한, Al 산화물과 관련된 뚜렷한 피크는 보이지 않았으나, Mg-6 wt.%Al 합금의 피막에서 Al이 분석된 EDS결과와 AZ31B⁸⁾와 AM60B¹⁷⁾ 합금의 PEO 피막처리에 관한 최근 연구 결과로부터 Al 관련 산화물이 형성될 수 있다고 생각된다.

피막처리 시간에 따른 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금 피막의 미세경도 변화를 Figure 8에 나타내었다. 미세경도는 기지의 바로 위의 조밀한 층에서 측정하였다. 피막처리 시간이 증가함에 따라 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금의 피막의 미세경도는 뚜렷한 증가를 보였다. 이 결과는 기지 바로 위의 조밀층이 피막처리 시간의 증가에 따라 기지 방향으로 더욱 조밀하게 성장하기 때문이다. 50분 동안 피막 처리된 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금 피막의 미세경

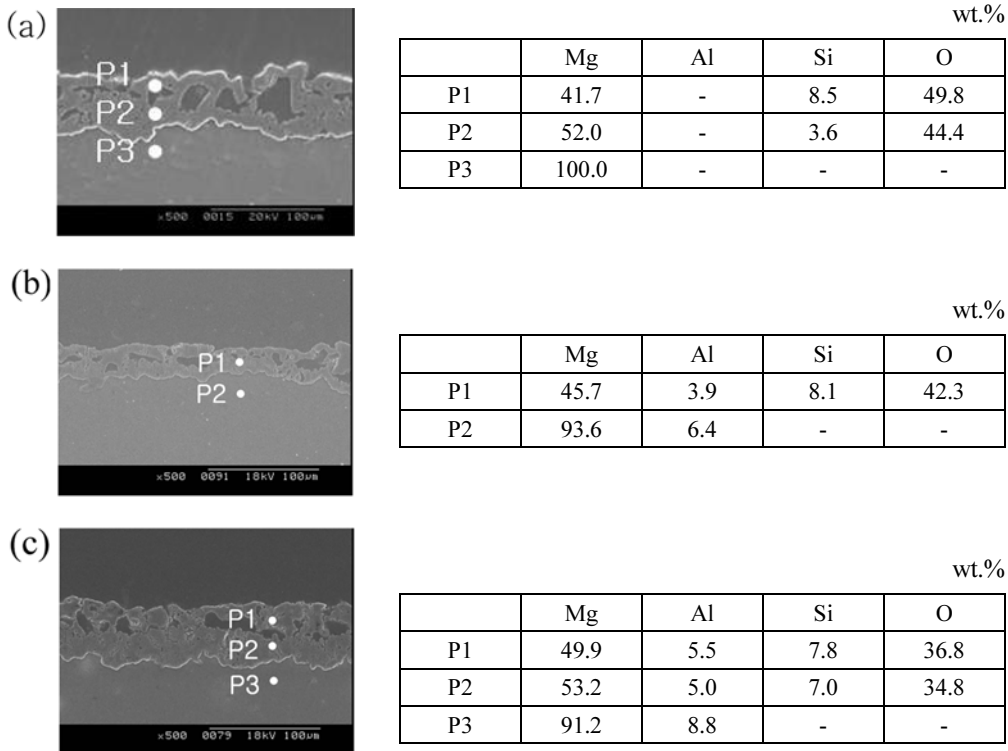


Fig. 6. EDS analyses of pure Mg coated for 50min (a) and Mg-6 wt.% Al alloy coated for (b) 10 min and (c) 50 min.

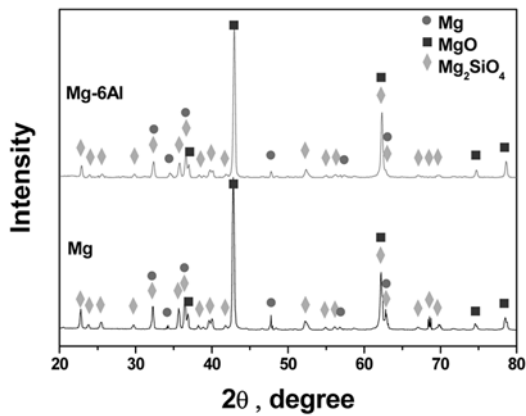


Fig. 7. XRD patterns of coatings grown for 50min on pure Mg and Mg-6 wt.%Al alloy.

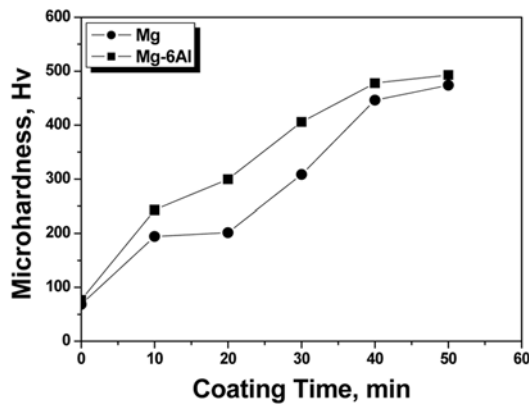


Fig. 8. Variation of microhardness of coatings with increasing coating time.

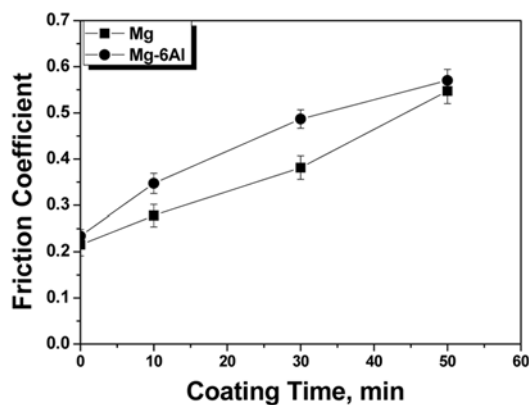


Fig. 9. Variation of friction coefficient of coatings with increasing coating time.

도는 모두 대략 500 Hv로 약 70~80 Hv 정도인 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금에 비교하여 매우 높았다. 그러나,

상대적으로 불균일하고 조대화된 기공을 나타낸 순 Mg의 피막은 Mg-6 wt.%Al 합금의 피막에 비하여 모든 피막처리 시간에서 낮은 경도를 보였다.

Micro-scratch test를 통해 얻어진 순 Mg 및 Mg-6 wt.%Al 합금 피막의 마찰계수를 기질의 마찰 계수와 비교하여 Figure 9에 나타내었다. 순 Mg 및 Mg-6 wt.%Al 합금 피막의 마찰계수는 기질의 마찰계수보다 높았으며, 피막처리 시간이 증가할수록 뚜렷이 증가하여 마찰에 대한 저항성이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, Mg-6 wt.%Al 합금 피막의 마찰계수는 순 Mg의 피막보다 높은 결과를 보였다. 이와 같은 결과는 경도 변화의 결과와 일치하며, Figure 3과 4에서 나타낸 바와 같이 피막처리 시간이 증가할수록 조밀한 피막이 성장하고, Mg-6 wt.%Al합금 피막이 순 Mg 피막보다 조밀하고 적은 기공의 미세조직을 나타내기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 전해 산화 피막처리를 이용하여 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금의 피막처리 시간에 따른 피막형성 거동과 기계적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 피막처리 한 순 Mg와 Mg-6 wt.%Al 합금은 피막 표면과 기지/피막 사이의 계면이 불균일하게 성장하였으며, 피막 내부는 다공성의 미세조직을 나타내었다. 피막처리로부터 형성된 피막은 MgO와 Mg₂SiO₄로 구성되었으며, 피막처리 시간이 증가함에 따라 피막이 조밀하게 성장하여, 전체 피막 및 조밀층 피막 두께가 증가하였다. 또한, 피막의 경도와 마찰 계수 역시 피막처리 시간에 따라 뚜렷하게 증가하였다. 그러나 불균일하고 보다 조대한 기공을 나타내는 순 Mg의 피막은 Mg-6 wt.%Al 합금의 피막 보다 얇은 두께, 낮은 경도 및 마찰계수를 나타내었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. Y. Kojima and S. Komado, Mater. Sci. Forum, **488**, 9 (2005).
2. T. M. Yue, Q. W. Hu, Z. Mei and H. C. Man, Mater. Lett., **47**, 165 (2001).
3. W. F. Smith, Structure and Properties of Engineering Alloys, 2nd ed., p.541, McGraw-Hill Science, New York, U.S.A., (1993).
4. H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu and L. J. Wu, Appl. Surf. Sci., **252**, 7911 (2006).
5. M. Avedisian and H. Baker, ASM Specialty Handbook, p.194, ASM International, Ohio, USA, (1999).

6. D. J. Sakkinen, SAE Technical Paper Series, 940779, 72 (1994).
7. J. Bohlen, F. Chmelík, P. Dobroň, D. Letzig, P. Lukáč and K. U. Kainer, *J. Alloy & Compounds.*, **378**, 214 (2004).
8. H. Guo, M. An, S. Xu and H. Huo, *Mater. Lett.*, **60**, 1538 (2006).
9. H. Y. Hsiao, H. C. Tsung and W. T. Tsai, *Surf. Coat. Tech.*, **199**, 127 (2005).
10. D. P. Barbosaa, G. Knörnschilda and H. P. Strunkb, *Mater. Res.*, **6**, 103 (2003).
11. I. Montero and M. Fernández, J. M. Albella, *Electrochem. Acta*, **32**, 171 (1987).
12. S. Ikonopisov, *Electrochem. Acta*, **22**, 1077 (1977).
13. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey, *Surf. Coat. Tech.*, **122**, 73 (1999).
14. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland and A. Matthews, *Surf. Coat. Tech.*, **130**, 195 (2000).
15. J. A. Curran and T. W. Clyne, *Surf. Coat. Tech.*, **199**, 177 (2005).
16. Japan Inst. of Magnesium, *Handbook of Advanced Magnesium Technology*, p.343, Kallos Publishing Co., Tokyo, Japan, (2000).
17. J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou and T. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 345 (2005).
18. H. Duan, C. Yan and F. Wang, *Electrochem. Acta*, **52**, 249 (2007).
19. Z. Wu, Y. Xia, G. Li and F. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8398 (2007).