

마그네슘합금에서의 표면처리 특성 연구

유재인*, 김기홍**, 최순돈†, 장호경††

*(주)위스코하이텍 기업부설연구소, **대구카톨릭대학교 안경광학과,
†영남대학교 신소재공학부, ††대구한의대학교 의공학과

The characteristic of surface treatment about magnesium alloy

Jae-In Yu*, Ki-Hong Kim**, Soon-Don Choi†, Ho-Gyeong Chang††

*Department of Research and Development, Wisco Hitec Co. Ltd.

**Department of Visible, Daegugatholic University

†School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University

††Department of Oriental Biomrdical Engineering Daeguhanny University

Abstract

Plasma electrolyte oxidation (PEO) surface treatment of magnesium alloy, an optical analysis method through reflection spectra were measured. As a result, the sample is formed on the membrane form of MgO or Mg(OH)₂ is in the form of oxide. The wavelength energy of surface treatment of magnesium alloy sample observed 0.23eV red shift. The measured reflectance spectra observed with the three different signals. This is due to Mg(OH)₂ oxide layer formed on porous hole.

Keywords: Magnesium alloy, plasma electrolyte oxidation(PEO), AZ91D

1. 서 론

마그네슘의 큰 장점인 저 비중, 가공의 용이성 및 다이캐스팅 할 때의 주조의 원료인 철과의 반응성이 타 비철금속에 비해 낮기 때문에 여러 산업분야 쪽에서 부품 및 소재로 각광받고 있으며, 실제로 여러 산업 분야에서 현재 상용화 되는 곳이 많다. 원래 마그네슘은 사리염(황산마그네슘), 마그네시아(마그네슘의 산화물), 염기성 탄산마그네슘(마그네슘의 탄산염) 등과 같은 화합물을 통해 알려졌다. 은백색을 띠는 금속원소 자체는 산출되지 않는다. 1808년 험프리 데이비가 마그네시아와 산화수은의 혼합물을 전기분해하여 얻은 마그네슘 아말감에서 수은을 증발시켜 최초로 분리했다. 마그네슘의 미세한 분말은 공기 중에 강한 백색광을 내며 타기 때문에 과거에는 주로 사진 플래시 리본이나 화약, 소이탄, 불꽃놀이용품 등에 사용되었다. 밀도가 알루미늄의 2/3정도로 낮기 때문에 항공 우주산업에 널리 이용된다. 철로 만들면 4.7kg 정도인 부품이 마그네슘으로 만들 경우 중량이 1kg 밖에 나가지 않는다. 순수한 금속은 구조강도가

낮으므로 알루미늄, 아연, 망간 등과 함께 합금을 만들면 경도, 인장강도 및 염수에 대한 내식성을 높이고, 주조, 용접 및 기계로 만드는 데 용이하다.¹⁻⁵ 마그네슘 합금은 비행기, 우주비행선, 기계, 자동차 및 휴대용 연장과 가정용 용구등의 응용 분야가 많다. 마그네슘합금은 가공 시, 보통 기계적 가공을 다수하기 때문에 분진이 피수적으로 발생하여 폭발위험이 존재한다. 또한 표면처리 시, 부분적 표면처리는 제약이 많이 따른다. 따라서 이러한 부분을 레이저로 절삭 및 펀칭 가공 부분을 적용함으로써 원천적 위험을 제거 할 뿐만 아니라, 친환경적 공정으로 변모 시킬 수 있다. 부가적으로 표면처리에도 부분적 산화막을 형성시키는데 활용할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.

그러나 앞에서 언급한 것대로 마그네슘합금은 부식이 잘 되는 큰 단점을 가지고 있다. 따라서 필수적으로 표면처리가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 레이저 가공 시 필수적으로 선행적으로 연구되어야 할 표면처리 특성 중에서 Plasma electrolyte oxidation(PEO)에 의해 형성된 산화막의 광학적 특성에 대하여 검토하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 시료는 AZ91D 마그네슘합금 소재이며, 합금 조성은 Table 1과 같다.

Table 1 Nominal composition(weight%) of AZ91D magnesium alloy

Al	Zn	Mn	Ni	Cu	Si	Fe	Mg
8.1	0.72	0.26	0.0011	0.0019	0.007	0.0022	Bal.

아노다이징처리하는 DC 전압 48-52V에서 인가하였고, 수용액의 조성은 일반적으로 알려진 NaOH (50.0 gL⁻¹), H₃BO₃(10.0 gL⁻¹), Na₃PO₄(20.0 gL⁻¹) 등을 사용하여 PH 농도를 10-11로 하였다.⁷⁻⁹ 이때 걸리는 시간은 1min이었다. 또한 광반사의 실험 측정조건은 광원으로 250W의 텅스텐-할로겐 램프를 사용하였으며, 초점거리가 0.25m인 단색화장치를 통하여 나온 프로브(probe) 광을 시료에 입사시켜 이때 반사된 광을 실리콘 광검출기로 검출하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 AZ91D 마그네슘합금 소재 표면에 플라즈마 전해 산화막 표면처리후의 반사(reflectance) 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 1.32-1.46eV 사이에서 반사율이 큰 변화가 보인다. 보통 MgO 형태의 산화막은 에너지대가 4.2eV에서 관측되어진다. 특히 1.2-1.5eV 사이에서 우세하게 관측되어진다. 따라서 AZ91D 소재 표면에 형성된 산화막은 MgO 형태인것을 알 수 있다. 그리고 관측되어진 신호를 가우스함수를 이용하여 조정(fitting)한 결과 3개의 신호로 중첩 되어진 것을 알 수 있었다. 즉 스펙트럼 1, 2는 표면에 존재하는 다공성(porous)의 기공에 의해 반사율 차이에 의한 형상이며,⁶⁻⁹ Mg(OH)₂의 실제적 스펙트럼은 스펙트럼 3이라 할 수 있다. 보통 PEO 표면처리는 전기 화학적 반응이며, 마그네슘합금 표면위에는 MgO 또는 Mg(OH)₂ 형태의 막을 형성시킨다.¹⁰⁻¹² 화학적인 반응식의 기본적 메커니즘을 기술하면 아래식과 같이 기술 할 수 있다.

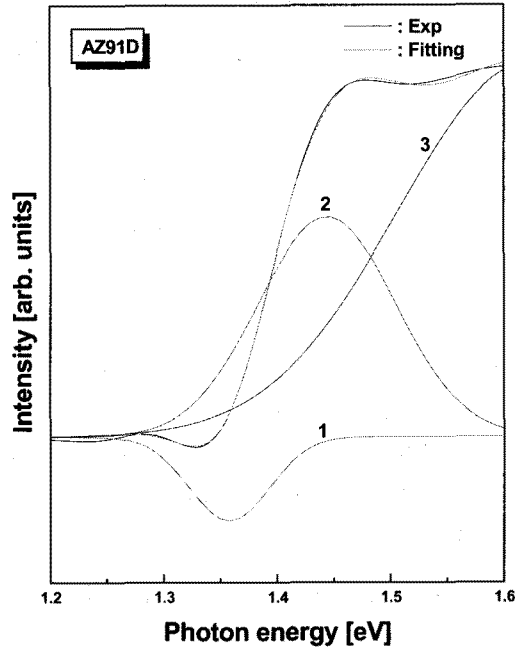
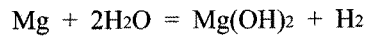
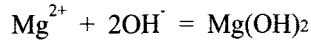
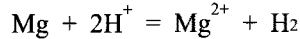
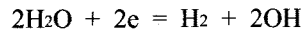
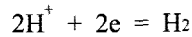
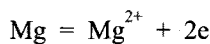


Fig. 1 Reflectance spectrum in sample after Plasma electrolyte oxidation (PEO).

Fig. 2는 PEO 표면처리 하기 전후의 시료에 대한 반사 스펙트럼을 나타내었다. 여기서 주목할 만한 점은 두 신호의 에너지 차이가 0.23eV정도 발생된 것을 알 수 있다. 여기서 PEO 표면처리한 시료의 스펙트럼이 약 0.23eV만큼 저 에너지(red shift)로 이동되었다. 이는 PEO 표면처리 후, AZ91D 소재의 표면위에 형성된 Mg(OH)₂ 산화막의 영향 때문이다.¹³⁻¹⁵ 즉 AZ91D 벌크 소재 위에 또 하나의 막이 형성된 이중접합구조로 볼 수 있다. 이는 Mg(OH)₂ 산화막과 AZ91D 소재가 각각 다른 반사율을 가지고 있어서 광 반사에 차이(difference)를 주기 때문이다. 또한 PEO 표면처리 후의 스펙트럼 굴곡의 형태가 더 복잡한데, 이는 Mg(OH)₂ 산화막이 형성됨으로 인해 표면에 존재하는 기공 때문이다.¹⁶⁻²¹ 이것은 Fig. 3에 나타난 PEO 표면처리 후의 전자주사현미경 사진을 보면 알 수 있다.

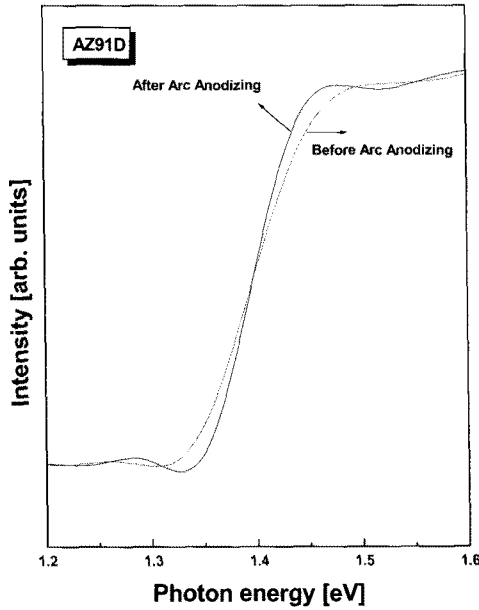


Fig. 2 Reflectance spectra in sample after plasma electrolyte oxidation surface treatment and before plasma electrolyte oxidation surface treatment.

광세기에 다른 스펙트럼이 변형 없이 선형적으로 증가하지 못하기 때문이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, PEO 표면처리 전 또는 후의 시료에서 광강도가 증가할수록 반사 강도만 증가할 뿐 신호의 형태는 변화가 없었다.

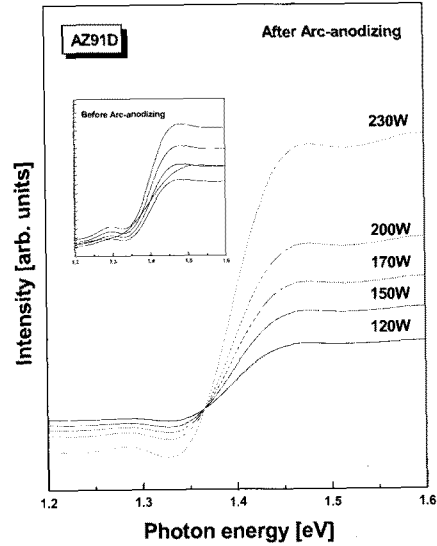


Fig. 4 Reflectance spectra of variable intensity in sample plasma electrolyte oxidation surface treatment.

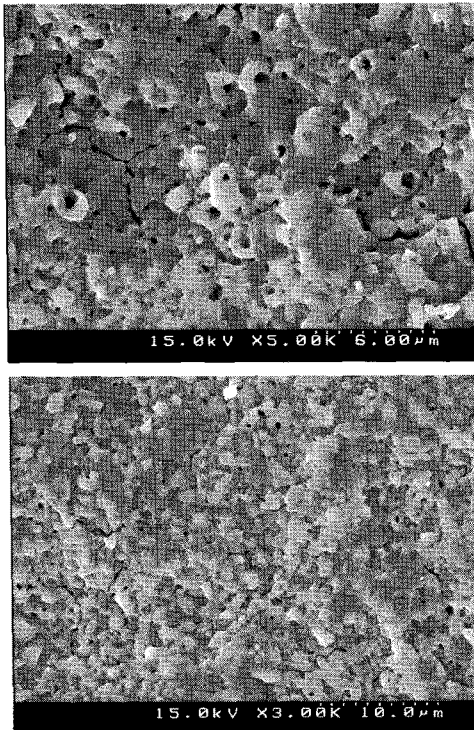


Fig. 3 The SEM images in sample after plasma electrolyte oxidation surface treatment.

Fig. 4는 PEO 표면처리 전과 후의 시료에 대한 광강도의 변화에 따른 반사 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 실험은 표면에 결함이 존재 여부를 알기 위해서 수행하였다. 즉 결함이 존재하면

4. 결론

본 연구에서는 AZ91D 마그네슘합금 소재를 PEO 표면 처리 후의 광 특성을 조사한 결과, 시료에 형성되는 막의 형태는 $Mg(OH)_2$ 형태의 산화막이며 표면 처리 하기전보다 0.23eV정도의 에너지(red shift)로 이동 된 걸 관측하였다. 또한 $Mg(OH)_2$ 의 산화 막 스펙트럼은 3개의 신호로 중첩 되어져 있으며, PEO 표면처리 후의 스펙트럼 굴곡의 형태가 더 복잡한데 이것은 다 공질(porous)의 기공에 의한 결과이다.

참고문헌

- 1) K.I. Hadjiivanov, G.N. Vayssilov, Adv. Catal. 47, 308, 2002.
- 2) C. Wong, R.W. McCabe, J. Catal. 119, 47, 1989.
- 3) E. Finocchio, G. Busca, P. Forzatti, G. Groppi, A. Beretta, Langmuir 23, 10419-10428, 2007.
- 4) B.J. Kip, F.B.M. Duivenvoorden, D.C. Koningsberger, R. Prins, J. Catal. 105, 1, 26-38, 1987.

- 5) X.L. Wang, S. Soltanian, J. Horvat, A.H. Liu, M.J. Qin, H.K. Liu, S.X. Dou, *Physica C* 361, 149, 2001.
- 6) X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, T. Xi, *Biomaterials* 30, 484-498, 2009.
- 7) G.L. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.* 1, 11-33, 1999.
- 8) W. Zhou, D. Shan, E. Han, W. Ke, *Corros. Sci.* 50, 329-337, 2008.
- 9) L. Kousini, M. Azzi, F. Dalard, S. Maximovich, *Surf. Coat. Technol.* 192, 239-246, 2005.
- 10) S.X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, S.H. Zhou, M. Ionescu, H.K. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3419, 2002.
- 11) W.K. Yeoh, J.H. Kim, J. Horvat, S.X. Dou, P. Munroe, *Supercond. Sci. Technol.* 19, L5, 2006.
- 12) C. Shekhar, R. Giri, R.S. Tiwari, O.N. Srivastava, S.K. Malik, *J. Appl. Phys.* 101, 043906, 2007.
- 13) M. Geddo, R. Ferrini, G. Guizzetti, M. Patrini, S. Franchi, P. Frigeri, G. Salviati, L. Lazzarini, *Eur. Phys. J. B* 16, 19, 2000.
- 14) E. Ribeiro, F. Cerdeira, M.J.S.P. Brasil, T. Heinzl, K. Ensslin, Medeiros-Ribeiro, P.M. Petroff, *J. Appl. Phys.* 87, 7994, 2000.
- 15) T.M. Hsu, W.H. Chang, K.F. Tsai, J.I. Chyi, N.T. Yeh, T.E. Nee, *Phys. Rev. B* 60, R2189, 1999.
- 16) C. Mateos-Pedrero, C. Cellier, P. Eloy, P. Ruiz, *Catal. Today* 128, 216-222, 2007.
- 17) D. Sanfilippo, L. Basini, M. Marchionna, U.S. Patent 5,856,585, 1999.
- 18) C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, G.N. Angelopoulos, *Mater. Sci. Eng. R* 53, 1-72, 2006.
- 19) P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chem. Rev.* 102, 3085-3128, 2002.
- 20) J.-C. Hierso, R. Feurer, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.* 178-180, 1811-1834, 1998.
- 21) J.-C. Hierso, P. Serp, R. Feurer, P. Kalck, *Appl. Organomet. Chem.* 12, 161-172, 1998.