

Mg Alloy의 Burning과 Plasma Electrolyte Oxidation 표면처리에 대한 연구

유재인^{a*} · 최순돈^b · 장호경^c

^a(주)위스코하이텍 기업부설연구소, 구미 740-862

^b영남대학교 신소재공학부, 경산 712-749

^c대구한의대학교 의공학과, 경산 712-715

(2010년 7월 2일 받음, 2010년 9월 8일 수정, 2010년 9월 8일 확정)

Plasma electrolyte oxidation (PEO) 표면처리된 Mg 합금을 scanning electron microscopy (SEM) 방법으로 표면에 형성된 산화 막을 조사 분석하였다. 측정은 상온에서 수행하였다. Burning 및 PEO 방식의 표면처리 방법을 통해 제작 된 시료의 산화막을 SEM, EDS 및 I-V 측정을 통해 분석하였다. 그 결과 burning 방식의 표면처리가 PEO보다 내식성이 떨어지는 단점이 있지만, 전도성이 부여되는 결과를 나타낸다.

주제어 : 마그네슘합금, 플라즈마 표면처리

I. 서 론

마그네슘합금은 가볍고, 전자과 차폐성, 절삭성이 좋으며, 인체에 무해하므로 많이 사용될 수 있는 장점을 가진 금속이다. 그러나 상온에서 압연가공이 어려워 폭넓은 어플리케이션에 제약이 많이 있었다.

최근 마그네슘합금이 노트북 컴퓨터, 휴대폰 케이스로 사용이 증가하는 배경에는 가공방법의 큰 진전을 보인 영향이 크다. 압출가공은 알루미늄 합금과 열간변형저항이 비슷하여 알루미늄에 준한 가공이 가능하다. 한편, 다이캐스팅은 니어 넷 셰이프(near net shape)의 방법으로 양산하는 것이 유리하다. 반응용 가공법의 하나인 티크소몰딩(thixo molding)이 실용화되었고, 표면처리는 탄소강판이나 알루미늄 합금 다이캐스팅 제품과 동등한 수준까지 진보되어 있다 [1-5].

그러나, 마그네슘합금은 전기화학적으로 다른 금속과 접촉하여 전위차가 생기는 조건에서는 부식이 쉽게 발생하는 단점이 있어 일반적으로 표면처리가 필요하다. 마그네슘합금의 표면처리기술로는 크로메이트, 화성처리 및 아노다이징 등이 주로 사용되었는데, 그 중에서도 크로메이트법이 차지하는 비율이 약 80% 이상이다. 그러나 크로메이트법

에는 필수적으로 인체에 유해한 6가 크롬이 사용된다. 이로 인해서 현재 유럽 및 미국에서는 규제가 이루어지고 있다 [6-8]. 반면에 화성처리 기술의 경우에는 공정이 까다롭고 크로메이트법에 비해서, 품질이 낮아지는 단점이 있다. 또한 아노다이징법의 경우에는 비용이 많이 들고 표면이 깨끗하지 못하다는 단점이 있다.

따라서, 친환경적이고 경제적이며 표면처리결과가 뛰어난 마그네슘합금의 표면처리방법에 대한 수요가 크며, 이러한 문제를 해결할 경우 어플리케이션의 확대에 긍정적인 영향을 줄 수 있을 것으로 보인다. 마지막으로 휴대폰케이스에만 한정적 표면처리만이 아니라, 안경테 및 전자부품 전반에서 이용할 수 있는 기술의 파급효과를 목표로 하고 있다. 보통 표면처리 방법에는 넌크로메이트 방법과 양극산화 방법이 많이 사용되어진다. 그 중에서도 plasma electrolyte oxidation (PEO) 표면처리 방법이 각광을 받고 있다. 보통 이 방법은 알칼리 수용액에 Mg alloy를 담그고 플라즈마를 발생시켜 MgO 또는 Mg(OH)₂ 형태의 산화막을 형성시키는 기술이다 [9-15].

본 연구에서는 마그네슘 합금에 burning 및 PEO 표면처리에 대한 표면 특성을 SEM, EDS 및 I-V 방법으로 측정하고자 한다.

* [전자우편] yji5945@yumail.ac.kr

II. 이론 및 실험

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

PEO 처리는 DC 전압 60~70 V에서 인가하였고, 수용액의 조성은 일반적으로 알려진 NaOH (50.0 gL⁻¹), H₃BO₃ (10.0 gL⁻¹), Na₃PO₄ (20.0 gL⁻¹) 등을 사용하여 PH 농도를 11~13로 하였다. 이때 걸리는 시간은 30 sec 이었다.

III. 결과

Fig. 1은 AZ91D의 마그네슘합금의 burning과 PEO 방법으로 표면처리 한 시료를 SEM으로 측정된 결과를 나타낸 사진이다. Fig. 에서 보는 바와 같이, PEO 방법으로 표면 처리한 시료가 burning 방법으로 표면 처리한 시료보다 박막의 두께가 더 두껍다. 측정결과, burning 방법으로 표면처리 한 시료는 산화막의 두께는 6.45 μm이며, PEO 방법으로 표면처리한 시료의 산화막 두께는 12.52 μm으로 약 2배 정도 두껍다. 또한 산화막의 형태가 burning의 표면처리 방법이 표면 거칠기(roughness)가 더 부드럽다. 반면에 PEO 표면처리 방법으로 형성된 산화막은 기공이나 크랙이 많으며 표면 거칠기(roughness)가 거칠게 보인다. 이를 확인하기 위해 표면 조도를 측정된 결과, burning 표

면처리 방법은 0.78 μm가 측정되었으나, PEO의 표면처리 방식의 샘플은 2.12 μm가 나왔다. 이는 burning 방식의 표면처리가 PEO 방식의 표면처리 보다 표면 조도가 더 양호하다는 결과를 측정할 수 있었다 [16,17].

Fig. 2는 AZ91D의 마그네슘 합금에 있어서 PEO 방식의 표면처리와 burning 방식의 표면처리를 통해 형성된 산화막 조성을 energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)로 측정된 결과이다. Burning 방식의 표면처리에서 조성비를 보면 마그네슘(Mg)과 산소(O)의 비율이 56.07 : 25.10의 비율을 띠는 반면 PEO 방식의 표면처리에서는 48.65 : 45.02의 비율을 띤다. 즉 burning 방식에서는 Mg의 비율이 산소의 비율 보다 2배 정도 더 크다. 그러므로 burning 방식의 표면처리가 PEO 보다 내식성이 떨어지는 단점이 있지만, 전도성이 부여되는 결과를 나타낸다 [18,19].

Fig. 3은 I-V 측정 그래프이다. 그래프에서 보는 바와 같이, bulk와 burning 방식의 표면처리 시료는 전압이 증가할수록 전류 값도 증가되는 경향을 볼 수 있다. 즉 전도성이 부여되어 있다. 반면에 PEO 방식의 표면처리는 전압이 증가되어도 전류가 흐르지 않는다. 즉 절연체의 산화막이 형성되어 있다. 보통 넌크로메이트 방식의 표면처리를 통해서 형성되는 산화 막은 전도성이 부여되는 인산염막 또는 망간염막이 주를 이루고 있다 [20-22]. 하지만 본 burning 방식의 표면처리를 통해서도 이러한 습식방식의 표면처리를 대체할 수 있다.

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

Al	Zn	Mn	Ni	Cu	Si	Fe	Mg
8.1	0.68	0.31	0.0021	0.0021	0.005	0.0024	remainder

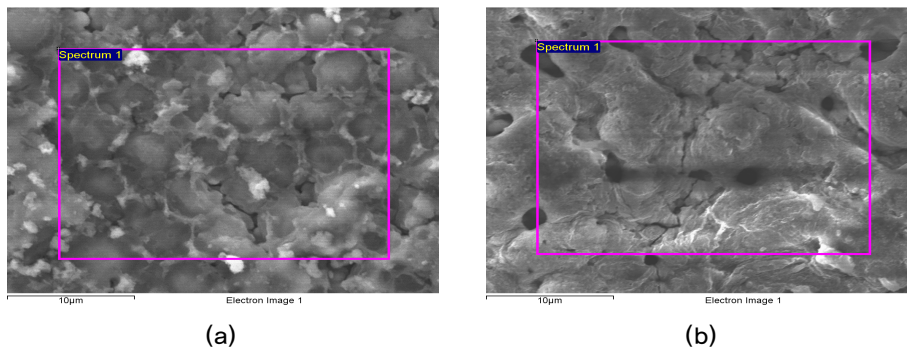
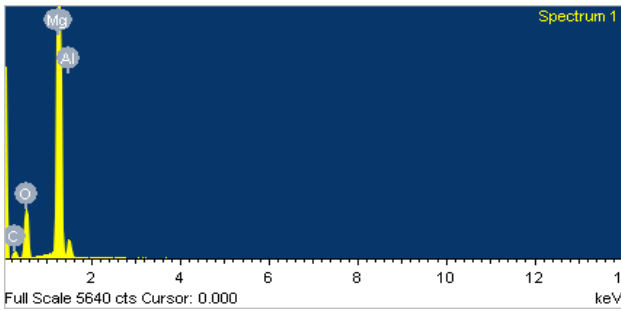
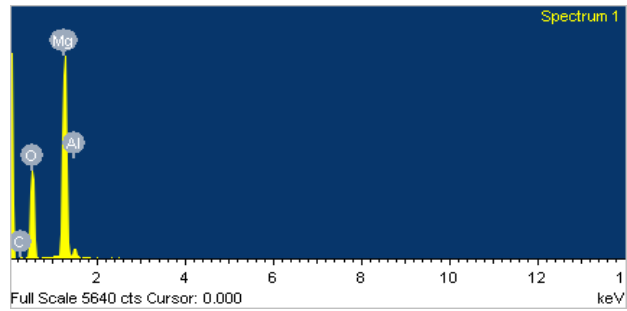


Figure 1. The scanning electron microscopy of burning (a) and PEO surface treatment (b) about AZ91D magnesium alloy.



Element	Weight%	Atomic%
C K	13.75	21.98
O K	25.10	30.12
Mg K	56.07	44.28
Al K	5.08	3.62
Totals	100.00	

(a) Burning surface treatment



Element	Weight%	Atomic%
C K	2.89	4.64
O K	45.02	54.29
Mg K	48.65	38.61
Al K	3.44	2.46
Totals	100.00	

(b) PEO surface treatment

Figure 2. The energy dispersive x-ray spectroscopy of burning and PEO surface treatment about AZ91D magnesium alloy.

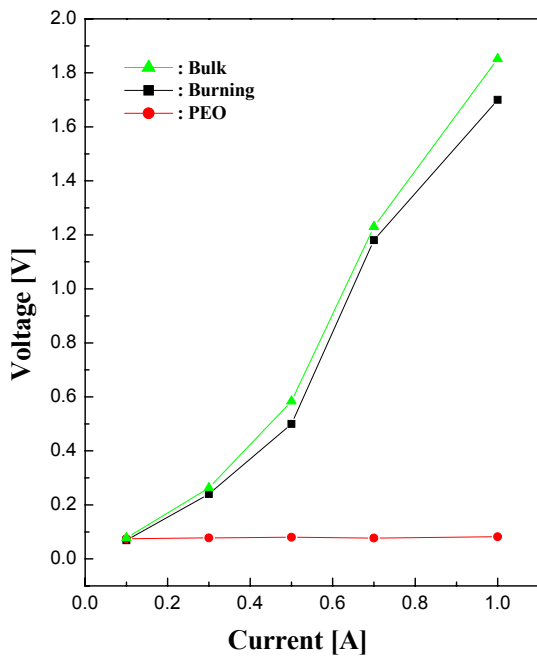


Figure 3. The graph of current vs voltage.

면조도도 burning 방식의 표면처리 방법이 PEO 방식으로 표면처리 된 산화막의 표면조도인 2.12 μm 보다 1.34 μm 작게 측정되었다. 그리고 EDS 분석에서 결과를 보면, burning 방식의 표면처리에서 조성비는 마그네슘(Mg)과 산소(O)의 비율이 56.07 : 25.10의 비율을 띠는 반면 PEO 방식의 표면처리에서는 48.65 : 45.02의 비율을 띠는 결과를 관측할 수 있었다. 이는 burning 방식의 표면처리가 PEO보다 내식성이 떨어지는 단점이 있지만, 전도성이 부여되는 결과를 나타낸다.

감사의 글

이 연구는 2009학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

IV. 결 론

SEM, EDS 및 I-V 결과, bulk와 burning 방식의 표면 처리를 한 시료는 전도성이 부여되었으나, PEO 방식의 표면처리의 시료는 절연체의 산화막이 형성되었다. 또한 표

참고문헌

- [1] Z. Shi, G. Song, and A. Atrens, Corros. Sci. **48**, 1939 (2006).
- [2] H. Duan, K. Du, C. Yan, and F. Wang, Electrochim.

- Acta **51**, 2898 (2006).
- [3] Ostrovsky, Ilya, Patent PCT/IL02/00513 (2003).
- [4] O. Yasuhiro, S. Goji, H. Koto, and H. Minoru, Patent PCT/JP03/02981 (2003).
- [5] Z. Shi, G. Song, and A. Atrens, Corros. Sci. **47**, 2760 (2005).
- [6] V. Birss, S. Xia, R. Yue, G. Richard, and Rateick Jr., J. Electrochem. Soc. **151**, (2004) B1.
- [7] D. Khaselev, J. Weiss, and Yahalom, Corros. Sci. **43**, 1295 (2001).
- [8] R. H. U. Khan, A. L. Yerokhin, T. Pilkington, A. Leyland, and A. Matthews, Surf. Coat. Technol. **200**, 1580 (2005).
- [9] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, Surf. Coat. Technol. **122**, 2 (1999).
- [10] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, and A. Matthews, J. Appl. Phys. **36**, 2110 (2003).
- [11] M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc. **104**, 56 (1957).
- [12] W. Li and D. Y. Li, Acta Mater. **54**, 445 (2006).
- [13] H. H. Wu, H. B. Wang, B. Y. Long, B. H. Long, Z. S. Jin, N. D. Wang, F. G. Yu, and D. M. Bi, Appl. Surf. Sci. **252**, 1545 (2005).
- [14] W. B. Xue, C. Wang, Z. W. Deng, R. Y. Chen, Y. L. Li, and T. H. Zhang, J. Phys.-Condens. Matter **14**, 10947 (2002).
- [15] X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A. L. Yerokhin, and A. Matthews, Surf. Coat. Technol. **149**, 245 (2002).
- [16] J. Tian, Z. Z. Luo, S. K. Qi, and X. J. Sun, Surf. Coat. Technol. **154**, 1 (2002).
- [17] T.B. Wei, F. Y. Yan, and J. Tian, J. Alloy. Compd. **389**, 169 (2005).
- [18] L. R. Krishna, A. S. Purnima, and G. Sundararajan, Wear **261**, 1095 (2006).
- [19] X. Nie, L. Wang, E. Konca, and A. T. Alpas, Surf. Coat. Technol. **188-89**, 207 (2004).
- [20] W. B. Xue, X. L. Wu, X. J. Li, and H. Tian, J. Alloy. Compd. **425**, 302 (2006).
- [21] Z. P. Yao, Z. H. Jiang, X. H. Wu, X. T. Sun, and Z. D. Wu, Surf. Coat. Technol. **200**, 2445 (2005).
- [22] 강병창, 부진효, 한국진공학회 **16**, 322 (2007).

The Characteristic in Mg Alloy with Burning and Plasma Electrolyte Oxidation Surface Treatment

Jae-In Yu^{a*}, Soon-Don Choi^b, and Ho-Kyeong Jang^c

^a*Department of Research and Development, Wisco Hitec Co. Ltd, Gumi 740-862*

^b*School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749*

^c*Department of Oriental Biomedical Engineering, Daegu Haany University, Gyeongsan 712-715*

(Received July 2, 2010, Revised September 8, 2010, Accepted September 8, 2010)

The surface oxidation of magnesium was performed by burning and PEO treatment method. The scanning electron microscopy (SEM), EDS, and I-V characteristics have been applied to the study of the oxidation status. The sample formed by burning method shows weaker corrosion-resistant property than that by PEO method, but this shows more conducting property.

Keywords : Mg alloy, Plasma surface treatment

* [E-mail] yji5945@yumail.ac.kr