

PEO 처리조건에 따른 마그네슘 합금 AZ31과 AZ91의 산화표면피막특성에 대한 연구. II. 전해질의 영향

함재호¹, 전민석², 김용남², 신현규², 김성엽³, 김배연^{1,a}

¹ 인천대학교 신소재공학과

² 한국산업기술시험원

³ MST Technology

Effect of PEO Process Conditions on Oxidized Surface Properties of Mg alloy, AZ31 and AZ91. II. Electrolyte

Jae-Ho Ham¹, Min-Seok Jeon², Yong-Nam Kim², Hyun-Gyoo Shin², Sung Youp Kim³, and Bae-Yeon Kim^{1,a}

¹ Department of Materials Sci. and Eng., Incheon Natational University, Incheon 22012, Korea

² Material & Components Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

³ MST Technology, Incheon 21129, Korea

(Received March 11, 2016; Revised March 15, 2016 ; Accepted March 16, 2016)

Abstract: Effect of electrolyte composition and concentration on PEO coating layer were investigated. Mg alloy, Surface of AZ31 and AZ91 were oxidized using PEO with different electrolyte system, Na-P and Na-Si. and applied voltage and concentration. We measured thickness, roughness, X-ray crystallographic analysis and breakdown voltage of the oxidized layer. When increasing concentration of electrolyte, the thickness of oxide layer also increased too. And roughness also increased as concentration of electrolyte increasing. Breakdown voltage of coated layer showed same behavior, the voltage goes high as increasing thickness of coating layer, as increasing concentration of electrolyte, and increasing applied voltage of PEO. Mg₂SiO₄ phase were observed as well as MgO.

Keywords: PEO, crystal structure, electrolyte, breakdown voltage

1. 서 론

Plasma Electrolytic Oxidation(이하 PEO)가 19세기에 알려진 이후 러시아를 위주로 개발이 진행되다가 플라즈마 전해산화 공정에 대한 전반적인 이론 및 응용 기술이 1999년 Yerokhin 등 [1]에 의해 보고된 이

후 러시아, 유럽, 미국 등에서 점진적으로 기술이 개량되어 현재에 이르고 있다. 이런 기술의 발달은 대부분 aluminum에 집중되어 있었고, 비중이 더 가볍고 물성이 좋은 magnesium과 그 합금에 대한 연구는 그다지 활발하지 못한 측면이 있다. 이는 Mg 및 Mg 합금의 개발이 상대적으로 Al에 비하여 늦었기 때문인데, Mg 합금의 개발이 부진했던 것은 Mg의 과도한 반응성으로 합금제조 과정에 대기 중 폭발 위험성이 크기 때문이며, 이런 높은 화학적 활성 때문에 Mg 합금들도 표면의 내부식성이 낮아 사용에 제한이 되고 있다 [2].

이런 Mg의 내부식성 향상을 위한 기술들로서는 기

a. Corresponding author; bykim@inu.ac.kr

존의 금속 표면처리기술인 아노다이징, 화성처리, 도금법 등이 있긴 하지만 Mg의 화학적 활성을 완전하게 극복하기에는 아직도 부족한 부분이 많다. PEO 처리 방법은 aluminate, silicate, tungstate, chromate, phosphate 등의 알칼리 용액에서 금속 matrix를 양극으로 하여 고전압, 고전류의 펄스 또는 교류를 인가하여 금속 표면에 플라즈마를 발생시킴으로써 표면 산화층을 형성시킨다. 이 산화층이 절연기능과 더불어 내부식성을 향상시킬 수 있는데, 사용되는 전해질과 전압, 전류, 시간 등 처리조건의 변화에 따라 특성이 다른 세라믹의 피막층을 얻을 수 있다. PEO처리 시의 공정 원리 [3,4]와 합금의 종류 [5,6], 전해질에 대한 변화 [7-9], PEO 인가전압 [10,11] 및 PEO 처리시간에 따른 연구 [10,12,13]들이 다양하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 Mg 합금의 내부식성 증진을 위하여 앞선 연구에 이어 비교적 사용용도가 많은 Mg계 합금인 AZ31과 AZ91의 표면을 PEO로 처리하는데 있어서 전해질의 농도와 종류의 변화에 따른 영향을 비교 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발물질

본 연구에 사용된 마그네슘시료와 시약은 앞선 연구에서 사용된 것 동일한 것을 사용하였다. 전해액은 1차 증류수에 전해질을 첨가하여 제조하였으며 전부 시약급(순도 99.5% 이상)을 사용하여 제조하였다.

2.2 PEO

본 연구에 사용된 PEO 장치는 앞선 연구에서와 동일한 것을 사용하였다. PEO 처리공정은 plus 전압을 200~600 V까지 조절하면서 minus 인가전압은 50 V로 하였으며, 펄스폭은 400 μ s 로 인가되었으며 휴지시간은 2,000 μ s으로 총 2,400 μ s를 하나의 펄스(pulse) 단위로 하여 인가되었다. 표면처리시간은 5분을 기준으로 하여 비교하였다. 사용된 phosphate 전해질은 1차 증류수에 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6~18 g/l, NaOH 4~12 g/l의 농도로 혼합한 전해질을 조제하여 사용하였다. 전해질은 Na_2SiO_3 12 g/l, NaOH 8 g/l의 silicate전해질로 사용하였다. 실험의 상세한 조건을 표 1과 표 2에 나타내었다.

Table 1. PEO Treatment conditions of AZ31 and AZ91 Mg alloy, in Na-P electrolyte.

| Applied Voltage (V) | Treatment Time (min) | Solution(g/L) | |
|---------------------|----------------------|---|------|
| | | $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | NaOH |
| 400 | 5 | 6 | 4 |
| | | 9 | 6 |
| | | 12 | 8 |
| | | 15 | 10 |
| | | 18 | 12 |

Table 2. Sodium silicate electrolyte for PEO process in AZ31, AZ91 Mg alloy.

| Applied Voltage (V) | Treatment Time(min) | Solution(g/L) | |
|---------------------------------|---------------------|---------------------------|------|
| | | Na_2SiO_3 | NaOH |
| 200 300 400 500 600 | 5 | 12 | 8 |

PEO처리를 통하여 피막을 형성시킨 Mg alloy시편은 상온의 증류수로 일차 세척 한 다음 60°C의 증류수에서 초음파세척기를 사용하여 10분간 다시 세척한 다음 건조하였다.

2.3 분석

PEO처리 후 산화피막 표면의 두께는 두께측정기 Quanix 7500(Automation Dr. Nix사, Germany)로 측정을 하였으며, 조도는 SJ 301(Mitutoyo사, Japan) 조도측정기를 사용하였다. 표면 morphology는 SNE-3200N (Sec사, Korea)의 SEM을 이용하여 관찰하였다. 산화피막의 결정상은 X-Ray Diffractometer Empyrean (Panalytical사, Netherlands)을 사용하였으며, 화학조성은 X-act(Oxford사, UK) EDS (energy dispersive spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

또한 피막의 절연파괴전압 측정은 TOS5051A (Kikusui, Japan)를 사용하였으며, 피막의 경도측정은 Zhu2.5

(Zwick roell사, Germany)를 사용하여 19.61 N의 하중으로 설정해 저하중 경도시험 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질 농도 변화에 따른 피막 관찰

전해질 농도변화에 따른 산화피막 변화를 확인하기 위해 PEO 인가전압을 400 V, 처리시간을 5분으로 고정한 뒤 전해질 농도만 변화를 주며 산화피막을 형성시켰다. 전해질은 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 를 혼합하여 사용하였으며 전체농도가 1.0% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6 g/l, NaOH 4 g/l), 1.5% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 9 g/l, NaOH 6 g/l), 2.0% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 12 g/l, NaOH 8 g/l), 2.5% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15 g/l, NaOH 10 g/l), 및 3.0% ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 18 g/l, NaOH 12 g/l)가 되도록 조절하였다. 편의를 위해 전해질 전체농도 1%는 bath. 1, 1.5% 농도 bath. 2, 2% 농도는 bath. 3, 2.5%농도는 bath. 4, 3% 농도는 bath. 5로 표기하였다.

그림 1에 AZ31과 AZ91을 전해질 농도를 변화시키면서 PEO처리한 피막의 두께를 나타내었다. 전해질의 농도가 bath. 1에서 bath. 5까지 높아지면서 피막의 두께가 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 합금의 성분 변화에 별 차이 없이 비슷하게 증가하는 것을 알 수 있다. AZ31은 5 μm 에서 27 μm 로 증가를, AZ91은 6 μm 에서 27 μm 까지 증가하였다. 이러한 현상은 전해액에서 전해질의 농도가 증가하면 전류의 양도 커지게 되며, 이로 인하여 산화피막의 형성이 증가하는 현상으로 해석할 수 있다. 전해질 농도 증가는 전해질과 Mg합금 계면의 전기분해 반응을 활발하게 유도하고 전해질 용액의 모빌리티(mobility)를 증가시켜 방전 channel과 플라즈마 생성에 있어 좋은 요인 [14]으로 보고 된 바 있다. 농도가 증가할수록 전해질에 포함되어 있는 OH^- 와 PO_4^{3-} 이온의 함량이 많아지고 이에 따라 전해질의 전기전도도가 증가하여 Mg^+ 과의 반응을 증가시켜주는 역할을 한다.

그림 2는 전해질의 농도에 따른 AZ31, AZ91합금의 산화피막의 조도를 나타낸 그래프이다. 전해액의 농도가 높아질수록 표면조도도 거의 비례적으로 증가하면서 거칠어지는 것으로 알 수 있다 전해질 농도가 높아질수록 피막의 두께와 조도 역시 증가하였으며 이러한 변화 폭은 인가전압을 변화시킨 처리조건과 비슷한 경향을

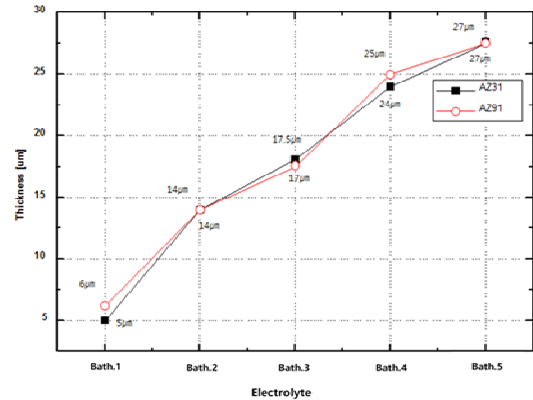


Fig. 1. Thickness of PEO coating layers with different electrolyte concentrations. Each sample treated at 400 V for 5 min.

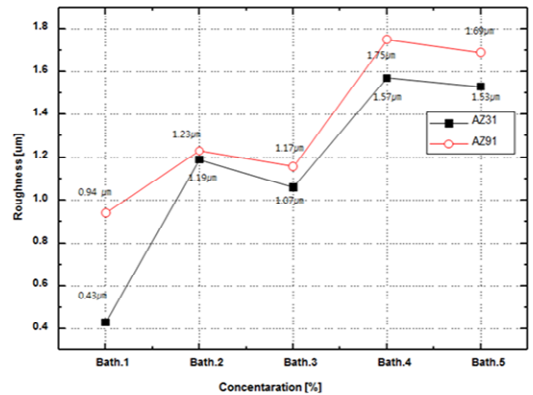


Fig. 2. Surface roughness of the coating layers with different electrolyte concentrations. Each sample treated at 400 V for 5 min.

보인다. 즉, 산화피막 층의 두께가 두꺼워지면 전기저항이 커지게 되고 이에 따라 breakdown voltage도 따라서 커지게 된다. 이로 인해 상대적으로 작은 에너지의 plasma 보다는 큰 에너지를 갖는 큰 plasma가 표면에 생성되고, 이로 인하여 생기는 상대적으로 큰 plasma들이 더 큰 crater를 피막 표면에 남기게 되고 이 큰 crater 때문에 표면의 거칠기는 점점 커지게 될 것이다.

전해질 농도변화에 따른 시료 표면을 SEM으로 관찰하였을 때 낮은 농도의 전해질일 때 기공 크기가 가장 작았고, 면적당 기공의 숫자는 가장 많았다. 반면 전해질 농도가 높아질수록 기공의 크기는 커지며 면적당 기공의 분포는 줄어드는 것이 확인되었고 AZ31과 AZ91이 유사한 성향을 보였다.

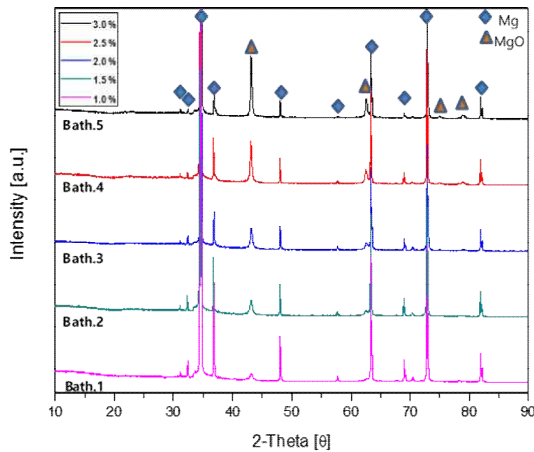


Fig. 3. XRD patterns of the PEO coated AZ31 surface with electrolyte, treated in 2.0% Na-P electrolyte for 5 min.

그림 3은 전해질 농도변화에 따른 산화피막의 XRD 분석 결과이다. 상 분석 결과 앞선 연구와 비슷하게 산화피막의 결정상은 AZ31과 AZ91 두 합금 모두 MgO상이 주된 상이었으며 MgO상의 존재량을 보여주는 MgO의 diffraction intensity값은 전해질 농도가 높아질수록 커지고 있는 것을 알 수 있다. 이런 결과 역시 마찬가지로 전해질의 농도가 증가하면 전해액을 통과하여 흐를 수 있는 전류량이 증가하게 되고 이에 따라 산화피막형성에 필요한 에너지가 많이 공급될 수 있어 산화피막의 두께가 두꺼워지고, 이로 인해 MgO의 반사강도 역시 증가한 것으로 해석할 수 있다.

그림 4는 AZ91을 PEO처리한 표면의 결정상을 관찰한 X-ray diffraction patterns이다. 이 결과에서도 앞의 AZ31의 산화피막표면에서와 비슷하게 인가전압이 높아질수록 산화피막의 결정상이 증가하는 거동이 관찰되었다. 그런데, 앞선 연구에서 AZ91은 인가전압이 600 V에서 전해질로 첨가한 Na와 P, 그리고 물의 열분해에 의해서 생성된 산소 [5]가 플라즈마에 의해서 용융된 Mg와 반응하여 생성된 $\text{Na}_{3.59}\text{Mg}_{2.71}(\text{PO}_4)_3$ 상이 관찰되었지만, 전해질 농도가 높아져서 피막의 두께만 두꺼워진 조건에서는 관찰되지 않았다. 또한 앞선 연구에서와 마찬가지로 인가전압이 증가하면서 2θ $20^\circ\sim 30^\circ$ 부근의 diffuse한 back ground의 들뜸 현상은 비정질상의 존재를 나타내는 것이다. 즉, PEO 처리된 Mg합금의 산화피막은 두 시편 모두 결정상과 더불어 일정량의 비정질상을 같이 포함하고 있다고 판단할 수 있다.

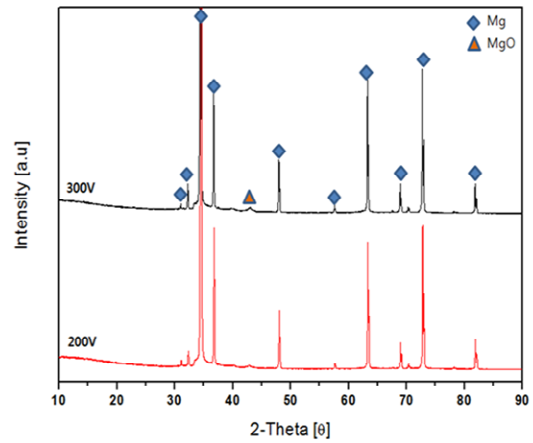


Fig. 4. XRD patterns of the PEO coated AZ91 surface with different electrolyte concentrations, treated at 400 V for 5 min.

3.2 Silicate 전해질의 피막 특성

PEO는 전압과 전류, pulse의 종류와 형태 등 전기적 조건에 의해서도 영향을 많이 받지만 전해질의 종류에도 많은 영향을 받는다고 알려져 있다. 흔히 사용되는 전해질은 Na-Si계와 Na-P계이며, 가장 널리 사용되는 전해질은 Na-Si계의 silicate 전해질이며, 주로 Al에 많이 적용하고 있다. 이 연구에서는 두 전해질의 특징을 비교하기 위하여 1차 증류수 1 l 당 Na_2SiO_3 12 g, NaOH 8 g을 첨가한 전해질을 사용하여 PEO 인가전압 변화를 관찰 하였다.

다음의 그림 5는 AZ31 합금피막의 결정상을 관찰한 것이다. 소량의 MgO상만 관찰되었다. AZ31은 인가전압이 200 V, 300 V에서 PEO코팅이 0.5 μm , 3 μm 두께로 얇은 피막이 생성되었으며 인가전압이 400 V 이상 올라가면 피막자체가 아예 생성되지 못하였다. 이는 PEO 처리 시 플라즈마가 제대로 발생되지 않는 것으로 미뤄볼 때 전해질과 금속표면과의 계면에서 breakdown voltage영역까지 접근되지 않아 전해질의 농도나 조성비가 AZ31에 맞지 않는 전해질이라 예상된다. AZ91 합금은 인가되는 전압이 500 V까지 PEO 코팅이 1.5 μm , 4 μm , 7.5 μm , 19 μm 의 두께의 성장을 보이며 산화피막이 생성되었지만 sodium phosphate의 전해질과 같이 인가전압이 600 V일 시 Edge부터 점차적으로 과전류가 몰리면서 matrix와 산화피막이 동시다발적으로 손상되어 심한 백색의 푸석층이 발견되었다. 산화피막의 두께는 phosphate 전해질보다 보다 낮은

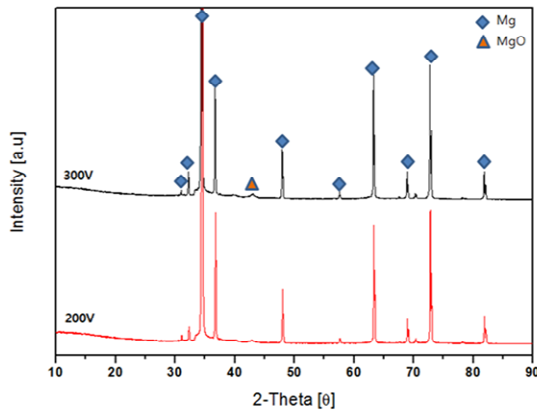


Fig. 5. XRD patterns of the PEO coated AZ31 surface with different applied voltage, treated in Na-Si electrolyte for 5 min.

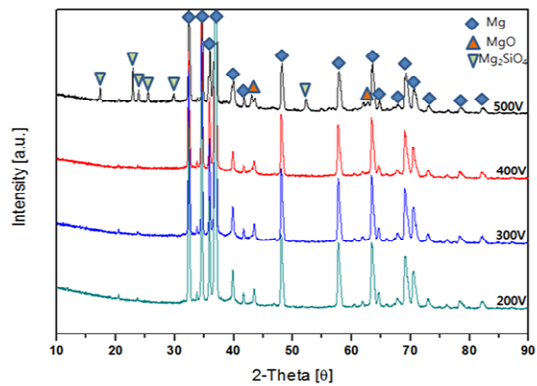


Fig. 6. XRD patterns of the PEO coated AZ91 surface with different applied voltage, treated in Na-Si electrolyte for 5 min.

두께로 피막이 성장되었는데 이를 시간당 두께로 비교하면 phosphate 전해질을 500 V 전압에서 5분 처리 시 28 μm 의 두께로 분당 성장속도는 5.6 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이며 silicate 전해질은 19 μm 으로 분당 3.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 보다 느린 성장속도를 보였다. 또한 silicate 전해질의 시료는 인가전압이 200 V, 300 V, 400 V에서는 1.5 μm , 4.0 μm , 7.5 μm 두께로 더딘 피막 성장을 하였지만 500 V에서는 19 μm 두께로 피막이 급속도로 성장하였다. 이러한 차이는 AZ 합금에 포함된 Al 성분의 함량 차이에 기인한 것으로 판단된다.

그림 6은 AZ91의 산화피막 결정상을 관찰한 것이다. 앞서의 연구결과와는 달리 Mg_2SiO_4 결정상이 관찰되었다. 또한 앞선 연구와 마찬가지로 인가전압이 높아질수록 결정상이 증가하는 것을 알 수 있다.

3.3 절연파괴전압

그림 7은 인가전압에 따라 형성된 산화피막의 breakdown voltage를 나타낸 것이다. 200 V에서 형성시킨 시편의 경우에는 합금의 조성에 관계없이 인가전압이 커질수록 절연파괴전압도 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 인가전압 200 V의 경우에는 표면 산화층의 형성이 충분하지 못하기 때문에 절연피막의 역할을 전혀 하지 못했다. 대부분의 경우에 인가전압보다 높은 절연 파괴전압을 나타내고 있다.

그림 8은 처리시간에 따른 breakdown voltage를 나타낸 것이다. 합금의 조성에 관계없이 처리 시간이 길어지면 breakdown voltage도 증가하는 것을 알 수 있다. 그렇지만 breakdown voltage의 증가가 그다지 크지 않고 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 이 외에 전해질의 농도 변화에 대해서도 절연파괴전압의 변화를 관찰한 결과 전해질의 농도가 두꺼울수록 절연파괴

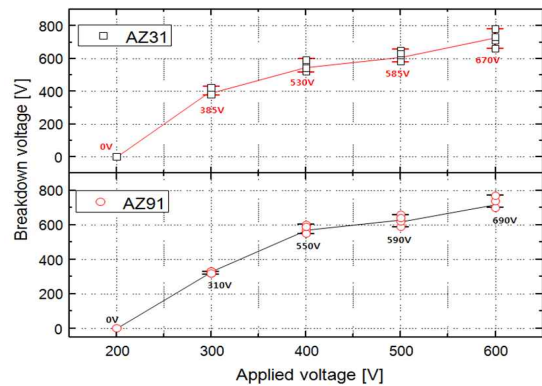


Fig. 7. Effect of applied voltage on breakdown voltage of PEO coating layer, treated in 2.0% Na-P electrolyte, for 5 min.

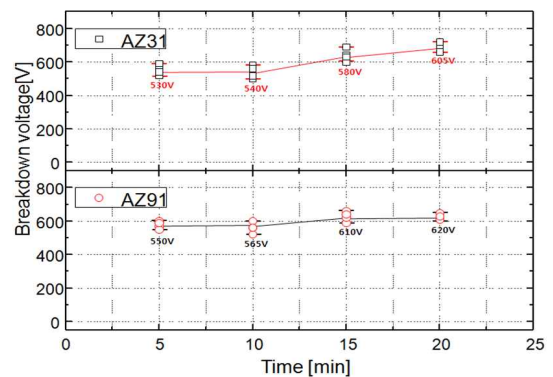


Fig. 8. Effect of PEO processing time on breakdown voltage of PEO coating layer, treated at 400 V in 2.0% Na-P electrolyte.

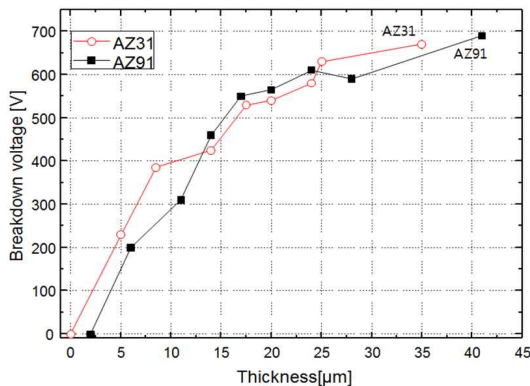


Fig. 9. Correlation between thickness of PEO layer and breakdown voltage.

전압이 증가하며, 이런 결과 역시 앞서 두께변화의 결과를 고려하여 볼 때 절연피막의 두께가 증가할수록 절연파괴전압도 커진다는 것을 알 수 있었다.

그림 9는 두께와 절연파괴전압을 나타낸 것이다.

4. 결론

Mg계의 경량합금인 AZ31과 AZ91의 표면을 Na-P 및 Na-Si계 전해질을 주성분으로 하는 전해액 내에서 PEO 처리하여 표면 결정상과 피막 두께 및 조도를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PEO 전해액의 농도가 짙어질수록 피막 두께가 성장하였으며, 피막의 두께가 두꺼워 질수록 표면조도가 거칠어지는 경향을 관찰할 수 있었다.
2. Na-Si계 전해액을 사용하여 500 V의 전압으로 PEO 처리한 경우 MgO 결정상 이외에 전해질로 첨가한 Si성분이 포함된 Mg_2SiO_4 상이 산화피막의 표면에서 관찰되었다.
3. 산화피막의 절연파괴전압은 인가전압이 높을수록, 전해질의 농도가 높을수록 커지는 경향을 나타내었으며, 이는 산화피막의 두께 증가에서 비롯된 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 인천대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. J. Dowey, *Surface and Coatings Technology*, **122**, 73 (1999). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)]
- [2] B. L. Mordike, and T. Ebert, *Materials Science and Engineering*, **A302**, 37 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4)]
- [3] H. F. Guo, M. Z. An, S. Xu, and H. Huo, *Thin Solid Films*, **485**, 53 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.050>]
- [4] H. F. Guo, and M. Z. An, *Applied Surface Science*, **246**, 229 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.031>]
- [5] R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *Corrosion Science*, **50**, 1744 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.002>]
- [6] A. V. Timoshenko, and Y. V. Magurova, *Surface and Coatings Technology*, **199**, 135 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.036>]
- [7] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou, and T. Xu, *Applied Surface Science*, **252**, 345 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.007>]
- [8] Q. Cai, L. Wang, B. Wei, and Q. Liu, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 3727 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.05.039>]
- [9] H. Y. Hsiao, H. C. Tsung, and W. T. Tsai, *Surface and Coatings Technology*, **199**, 127 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.010>]
- [10] S. Verdier, M. Boinet, S. Maximovitch, and F. Dalard, *Corrosion Science*, **47**, 1427 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.038>]
- [11] Y. G. Ko, E. S. Lee, and D. H. Shin, *Journal of Alloys and Compounds*, **586**, S357 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.015>]
- [12] Y. Ma, H. Hu, D. Northwood, and X. Nie, *Journal of Materials Processing Technology*, **182**, 58 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.07.007>]
- [13] H. F. Guo, M. Z. An, H. B. Huo, S. Xu, and L. J. Wu, *Applied Surface Science*, **252**, 7911 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.067>]
- [14] D. K. Lee, Y. H. Kim, H. Park, U. C. Jung, and W. S. Chung, *Journal of Korea Institute Surface Engineering*, **42**, 3 (2009).