한국박용기관학회지 제29권, 제1호, pp. 107~115, 2005. 1 (ISSN 1226-9549)
Journal of the Korean Society of Marine Engineers

알카리 수용액에서 Mg-Al 합금의 양극산화시 전류밀도와 양극산화 시간의 효과

김정일† · 장석기* · 김성종**

(원고접수일 : 2004년 10월 25일, 심사완료일 : 2004년 12월 22일)

Effects of Time and Current Density in Anodizing of Mg-Al Alloy in Alkaline Solution

Jeong-Il Kim† · Seok-Ki Jang* · Seong-Jong Kim**

Abstract : The effects on the formation of anodic oxide films on Mg-Al alloy (AZ91) in 1M-NaOH solution was investigated using parameters of current density and time during anodizing. The general tendency has been confirmed that the increase of anodizing time improves the corrosion resistance. It is considered that the formation of anodic oxide film was increased by increasing the applied current and the anodizing time to generate active dissolution reaction. In anodizing at constant current density, passivity potentials shifted to noble direction with increasing current densities. It was confirmed that oxygen quantity in anodic oxide films increased with anodizing time. The compact films above 4 mA/cm^2 were formed with the shape of an island in grooves at early stage and then grew with combination of the islands.

Key words : Anodic oxide film(양극산화피막), Mg-Al alloy (마그네슘-알루미늄 합금), Current density(전류밀도), Anodizing time(양극산화시간), Corrosion resistance(부식저항)

1. 서 언

마그네슘은 비중이 1.74로 알루미늄 합금의 2/3, 티타늄 합금의 1/3, 철의 1/4에 해당하여 상용 금속재료중 가장 가벼운 재료이고, 비강도(강도/비중)가 우수하므로 기존의 재료보다 적은 양으로도 요구되는 강도를 얻을 수 있다. 또한 용접성, 기계가공성 및 전자파 차폐성(EMI Shielding)이 우수하므로 휴대폰 등 전자기기의 외장 재료, 항공우주분야, 운송기기분야, 의료기기, 레져용품 등에도 각광을 받고 있다. 그러나 마그네슘은 전기화학적으로 대단히 활성이 큰 금속이기 때문에 부식이 쉽게 발생하여 실제 적용시 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다. 일반적으로 이를 해결하기 위한 방안으로는 양극산화, 도금, 페인팅, 화성처리 등이 시행되고 있다. 이들 중 양극산화 방법(프로

† 책임저자(목포해양대학교 기관시스템공학부), E-mail : kimji@mail.mmu.ac.kr, Tel : 061)240-7088
* 목포해양대학교 기관시스템공학부
** 목포해양대학교 기관시스템공학부

세스)은 수십 μm 이상의 두꺼운 피막 형성이 가능하여 우수한 내식성을 보유하고 있다. 이 때 사용되는 전해액으로는 Dow 17이나 HAE 등이 있으나 대부분 6가 크롬이 포함되므로 인해 인체에 유해하고 환경 친화적이지 못함은 물론 리사이클링의 어려움 등과 같은 여러 가지 단점을 가지고 있다. 따라서 마그네슘 및 마그네슘 합금의 양극산화시 크롬을 사용하지 않는 크롬 대체 연구가 시급한 상황이다[1-9].

따라서 지금까지의 연구에서 6가 크롬을 사용하지 않은 환경친화적인 방법으로 연구해 왔다. 그 내용은 AZ91 (Mg-Al합금)을 사용하여 활성용해 반응과 더불어 많은 $Mg(OH)_2$를 생성시키는 전위에서 양극산화한 후, 시간, 온도 및 용액 조건 등을 변수로 하여 봉공처리를 실시하였다[1, 9]. 그리고 Mg-Al 합금 위에 형성된 양극산화 필름 형성에 미치는 양극산화 전위, 정전위 양극산화 시간, 알루미늄 함량의 효과 등을 연구하였으며, 1M-NaOH 용액의 298 K의 온도에서 양극산화하는 동안 양극산화 피막 형성 메카니즘 등을 연구하였다[5, 6, 9]. 또한 AZ91 합금을 사용하여 일정 전위에서 양극산화 후 NaOH의 농도와 pH 그리고 알카리 용액을 변수로 하여 봉공처리를 실시하였으며, 생성된 피막은 SEM, EDX 그리고 전기화학적 방법으로 평가하였다[10].

따라서 본 연구에서도 6가 크롬을 사용하지 않은 환경친화적인 방법에 의한 연구의 일환으로 알카리 수용액에서 AZ91 시험편에 대한 양극산화시 전류밀도와 양극산화시간이 양극산화 피막 형성에 미치는 영향에 관해 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험을 위한 시험편은 AZ91 합금판을 사용하여 100 mm^2의 면적만 노출시킨 후 나머지 부분을 에폭시 레진으로 절연 피복시켜 제작하였다. 이와 같이 제작한 시험편을 에머리 페이퍼 2000번까지 연마한 후 아세톤으로 20분 동안 초음파 및 증류수 세척하고 드라이로 건조하였다.

양극산화 시험시 대극으로는 백금전극을, 기준전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 실험중 사용된 NaOH 용액은 교반기를 사용하여 유동시켰다. AZ91에 대하여 실시한 양극산화 조건은 여러 전류밀도(1, 4, 8, 9 및 10 mA/cm^2)에서 시행하였다. 이 중 1, 4, 8 및 9 mA/cm^2의 전류밀도에서는 1M-NaOH 용액내에서 600초 동안 양극산화를 실시하였다. 또한 정전류 양극산화 실험에서 시간의 효과를 알아보기 위하여 10 mA/cm^2에서 300, 600, 1800 및 3600초 동안 실시하였다. 이상과 같은 방법으로 생성된 양극산화피막의 표면 성상은 주사전자현미경(SEM)과 원소조성분석기(EDX)로 관찰하였으며, EDX에 의한 성분분석은 여러 부위에서 수차례 분석하여 평균을 구하였다. 또한 이들 피막에 대한 내식성은 298 K중 0.1 $kmol/m^3$ Na_2SO_4와 0.017 $kmol/m^3$ NaCl 용액 조건에서 포텐쇼스태트(Potentiostat)에 의해 전기화학적 양극분극 시험을 실시하여 평가하였다. 이때 인가한 주사속도는 2 mV/s였다. 또한 양분극 경향을 구체적으로 비교하기 위하여 전류밀도가 0.1 mA/cm^2에 상응하는 전위를 기준부식전위로 정의하여 상호 비교하였다.

3. 실험결과와 고찰

3. 1. 전기화학적 실험

Fig. 1은 1M-NaOH 용액에서 1, 4, 8 및 9 mA/cm^2의 정전류 인가에 의한 양극산화 중 시간경과에 따른 전위변화를 보여주고 있다. 여기서 1 mA/cm^2인 경우는 초기 최대 전위가 대략 2.5V 정도의 전위까지 급격히 상승한 후 일정하게 진행되는 안정된 전위를 나타냈다. 이 시험중에는 시험편 표면 전체에서 소량의 O_2 가스를 관찰할 수 있었고, 시험 종료 후에는 육안 관찰을 통해서도 피막 형성을 확인할 수 있었다. 또한 4 mA/cm^2의 경우는 초기부터 높은 전위를 나타낸 후 서서히 전위가 저하하면서 안정된 값을 나타냈으나 최대 피크 전위는 대략 2.88 V 정도로 높게 나타났다. 반면, 8과 9 mA/cm^2인 경우는 초기부터 매우 높은 전위를 나타냈다. 이것은 1과 4 mA/cm^2인 경우에 비해 높은 전류밀도 공급으로 인하여

시험편 표면의 활성용해 반응($Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$)이 보다 활발하게 진행되었기 때문으로 사료된다. 전체적으로 살펴보면, 전류밀도가 상승함에 따라 전위는 상승하였으며 어느 일정 전위에서 피크를 나타낸 후 점차 안정되어간다는 사실을 알 수 있었다. 이것은 일정 시간 양극산화 후 피막이 형성된 결과에 기인되는 것으로 사료된다. 여러가지 전류밀도에서 1M-NaOH 용액중 600초동안 양극산화 후 전위를 비교한 결과, 1, 4, 8과 9 mA/cm^2인 경우 각각 1.993, 2.117, 2.196 및 2.249 V(SSCE)로 나타났다. 1 mA/cm^2 미만에서는 전위의 변화 폭이 크게 나타났는데 이는 피막이 부분적으로 극히 소량 형성되었기 때문인 것으로 사료되며, 육안 관찰을 통해서는 거의 피막이 형성되지 않았음을 알 수 있으므로 본 연구에서는 연구 대상에서 제외 하였다. 1 mA/cm^2인 경우는 얇은 피막이 전 부위에 걸쳐 형성되었으므로 대체로 높은 전위를 나타낸 것으로 사료된다. 4 mA/cm^2 이상에서는 거의 유사한 전위를 나타냈으며, 전류밀도가 상승함에 따라 서서히 전위가 상승해 감을 알 수 있다. 각 전류에서 전위가 큰 차이를 나타내지 않은 것으로 보아 시험편 표면에 다소 안정된 피막이 형성된 것으로 사료된다. 이는 니오비움 용액 중에서 양극산화한 경우와 마찬가지로 산용액에 침지하였을 경우 양극산화 피막의 두께가 증가함에 따라 전위는 직선적으로 증가한다는 보고가 있다[11-12].

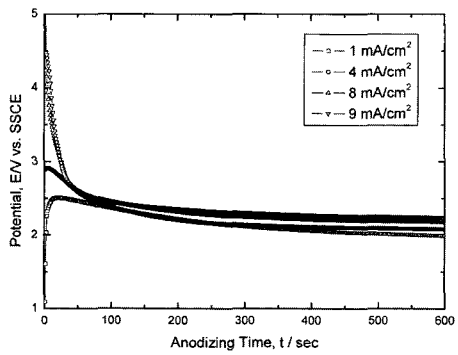

Fig. 1 Variation of potential with anodizing time in anodizing for 600s at various constant current density in 1M-NaOH solution

또한 양극산화 피막의 전위는 양극산화 시간 경과에 따라 직선적으로 증가한 후 평형상태를 나타낸다. 이는 금속과 피막의 계면에서 피막성장과 피막/전해질에서 용해반응의 동적 평형상태가 형성되기 때문으로 사료된다[13].

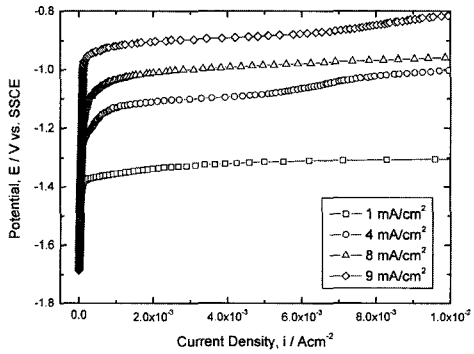

Fig. 2 Comparison of anodic polarization curve after anodizing for 600s in 1M-NaOH solution. The solution for anodic polarization test was 0.017 M-NaOH solution containing 0.1 M-Na_2SO_4

Fig. 2는 여러 전류에서 양극산화를 실시한 시험편의 양분극 곡선을 나타내고 있다. 양분극 경향 측정시 사용된 조건은 298 K중 0.1 $kmol/m^3$ Na_2SO_4와 0.017 $kmol/m^3$ NaCl 용액 조건에서 실시하였다. 1 mA/cm^2의 정전류시험을 실시한 경우는 부동태 형성 전위 이후에 급격한 전류밀도의 상승을 나타냈으며 4, 8과 9 mA/cm^2의 경우는 보다 높은 전위에서 다소 완만하게 전류 밀도가 상승하는 경향을 나타냈다. 1, 4, 8 그리고 9 mA/cm^2인 경우 급격히 전류밀도가 상승한 전위는 각각 -1.40 V, -1.15 V, -1.04 V 그리고 -0.94 V로 나타났다. Fig. 1에서 1 mA/cm^2의 경우는 다소 높은 전위를 나타냈으나 양분극 곡선에서는 4 mA/cm^2 이상과 내식성에서 큰 차이를 나타냈다. 그 이유는 피막이 전체적으로 형성되었으나 얇게 형성되어 양분극 시험시 피막의 일부가 쉽게 용해되며, 파괴된다. 일단 파괴된 부위에서 집중적으로 전류가 흘러 내식성에 차이가 나타난 것으로 사료된다. 정전류 양극산화 시험시 전류가 상승함에 따라 양호한 내식특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 전류밀도가 상승할수

록 시험편 표면의 용해반응에 의해 생성된 양극산화 피막 형성이 진전되어, 생성된 피막은 모재에 비해 내식특성을 갖기 때문에 전위가 상승하는 것으로 사료된다. 또한 생성된 양극산화 피막이 내식성을 갖는 이유는 인가된 전류밀도 상승에 따라 보다 강한 활성용해 반응($Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$)이 발생하여 NaOH 용액내에 있는 OH와 결합하여 $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$가 많이 형성되며, 전류 밀도 증가에 따라 전위와 온도가 증가하여 $Mg(OH)_2$의 일부는

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \quad (1)$$

의 반응에 의해 피막이 형성되거나

$$Mg(OH)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 1/2O_2 + H_2O + 2e^- \quad (2)$$

의 반응이 발생하여 산소가 발생한 것으로 사료된다. 또한 MgO나 $Mg(OH)_2$의 존재는 XRD 분석을 통해서 확인한 바 있다[5, 6, 7].

내식성을 구체적으로 비교하기 위해서 각 조건에서 전류밀도가 0.1 mA/cm^{2}일 때의 전위를 기준 부식전위로 하여 상호 비교한 결과, 공급전류 1 mA/cm^{2}인 경우의 기준 부식전위는 -1.444 V를 나타냈으나, 4 mA/cm^{2}인 경우는 급격히 상승하여 -1.256 V를 나타냈으며, 8 mA/cm^{2}와 9 mA/cm^{2}인 경우는 각각 -1.240 V, -1.181 V를 나타냈다. 공급전류가 증가함에 따라 보다 치밀한 양극산화 피막을 형성하여 기준 부식전위가 상승하여 부식저항성이 증대되었음을 알 수 있었다. 알루미늄과 알루미늄 합금의 경우에도 마찬가지로 전류밀도의 증가에 따라 시간-전위 곡선은 거의 직선적으로 증가하여 내식성이 개선되었다는 보고도 있다[14]. 또한 전류밀도가 증가함에 따라 전위와 양극산화 피막의 형성 속도가 증가하여 내식성이 향상된다[15-19].

지금까지의 연구결과에서 정전류 양극산화시험에서 전류밀도가 높을수록 전위는 상승하여 부식저항성이 향상된 것으로 사료된다. 따라서 전류밀도가 조금 높은 10 mA/cm^{2}로 일정하게 유지한 후 양극 산화 시간을 변수로 하여 형성된 피막 특성에 관해 고찰하고자 한다.

Fig. 3에서는 1M-NaOH 용액에서 10 mA/cm^{2}로 정전류 양극산화를 실시한 경우 시간 경과에 따른 전위 변화를 나타내고 있다. 8~9 mA/cm^{2}에서 관찰 할 수 있듯이 침지 초기에는 4.28 V정도로 매우 높은 전위를 나타낸 후 양극산화피막의 생성으로 인하여 시간 경과에 따라 전위는 비방향으로 이행하다가 50초 전후에서 서서히 전위가 안정되기 시작하여, 300초 전후에 피막의 생성과 용해의 동적평형 상태를 이루어 안정된 피막의 형성으로 거의 일정한 전위를 나타냈다. 또한 10 mA/cm^{2}로 양극 산화시 시간에 따른 전위의 변화를 관찰한 결과, 양극 산화 시간이 300초, 600초, 1800초와 3600초인 경우 시험 종료 후의 평균 전위는 각각 2.378 V, 2.353 V, 2.297 V 그리고 2.306 V로 거의 유사한 값을 나타냈다. 그래프에서 관찰한 바와 같이 대략 300초 정도에서 안정된 전위를 나타냈으므로 시험 종료 후의 전위는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이는 아주 얇은 피막일지라도 거의 전체적으로 양극산화 피막이 형성되었기 때문으로 사료된다.

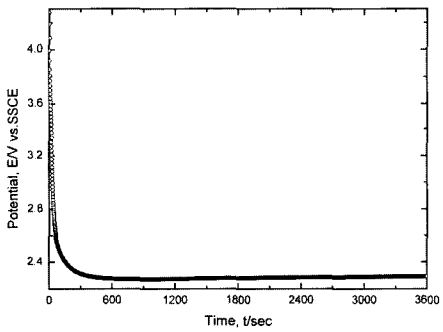

Fig. 3 Variation of potential with time in anodizing for 3600s at 10 mA/㎠ in 1 M-NaOH solution

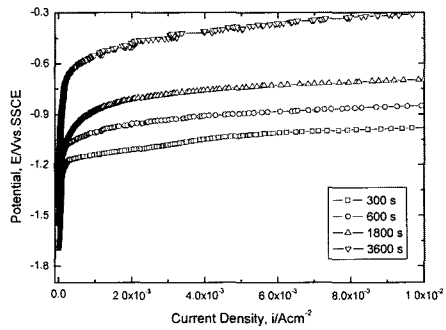

Fig. 4 Comparison of anodic polarization curve at various anodizing time

Fig. 4는 1M-NaOH 수용액에서 10 mA/cm^{2}로 정전류 양극산화를 실시하였을 경우 양극 산화 시간에 따른 양분극 곡선을 나타내고 있다. 양극 산화시간이 증가함에 따라 부동태 전위 이후의 전류밀도 경향은 300초와 같이 짧은 시간의 경우에는 급격히 증가한 반면 600초 이후에는 시간 경과에 따라 양호한 양극산화 피막의 형성으로 인하여 완만하게 상승하였으며, 양극산화시간이 300초, 600초, 1800초 그리고 3600초인 경우 전류밀도가 급격히 상승한 전위는 각각 -1.170 V, -1.085 V, -0.910 V 그리고 -0.540 V를 나타냈다. 300초와 같은 짧은 양극산화 시간의 경우 급격히 전류밀도가 상승한 이유는 부식용액에 포함된 Cl^- 이온에 의하여 부동태 피막이 파괴되어 이때 양극산화 피막이 엷게 형성되었기 때문에 독자적으로 자기수복(Self-repairing) 기능을 갖지 못한다. 따라서 피막이 파괴된 부위에서 집중적으로 전류가 흘러 전류밀도는 급격히 상승한 것으로 판단된다. 이에 반해 시간이 증대된 경우는 짧은 시간에 비해 치밀한 양극산화피막이 형성되어 일시적으로 생긴 피팅과 같은 부동태 피막의 파괴는 어느 정도의 자기수복 기능을 발휘할 수 있어 완만한 전류밀도의 상승을 보인 것으로 사료된다. 전체적인 경향은 양극산화시간이 증가할수록 보다 양호한 내식특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있는데 이는 활성용해 반응을 일으킬 수 있는 시간증대로 인하여 생성된 양극 산화 피막의 증대는 물론 보다 치밀하고 두꺼운 피막이 형성되었기 때문으로 사료된다.

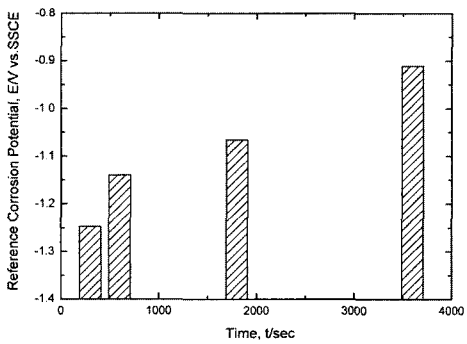

Fig. 5 Comparison of reference corrosion potential at various anodizing time

Fig. 5는 양분극곡선에서 전류밀도 0.1 mA/cm^{2}에 상응하는 전위(기준 부식전위)를 상호 비교하였다. 300초 동안 양극 산화한 경우 기준 부식전위는 -1.247 V였으며, 600초 이후에는 시간 변화에 따라 거의 직선적으로 부식 전위가 귀방향으로 이행했음을 알 수 있었으며, 3600초 경과한 후 기준 부식 전위는 -0.991 V로 아주 높은 부식 전위를 나타냈다. 본 실험을 통해서 정전류 양극산화시 양극산화 시간이 증대함에 따라 내식성이 개선되었음을 알 수 있었다. 김 등의 연구[9]에서 Mg-15 mass% Al 합금을 3 V에서 600초 동안 1M-NaOH 용액에서 양극산화 시간 변수에 따라 양극산화피막을 생성시킨 시험편에 대하여 양분극 경향을 통해 내식성을 평가하였다. 그 결과 600초 동안 양극 산화를 실시한 경우 치밀한 피막이 형성되지 않았으며, 급격한 전류밀도의 상승은 -1.2 V정도에서 발생했는데 그 이유는 α상(Mg) 위에 형성된 양극산화피막이 치밀하지 않았기 때문이었다. 그래서 1800초 동안 양극산화를 실시한 결과, α상 위에 형성된 피막은 600초인 경우에 비해 치밀하였으며, 전류밀도의 급격한 상승은 -0.4 V의 전위에서 발생하였다. 따라서 양극산화 시간이 증대되어 보다 치밀하고, 두꺼운 피막이 형성되어 내식성이 향상된 것으로 판단된다.

또한 순수한 알루미늄의 경우 알카리 용액에서 양극산화시 양극산화 시간이 증가함에 따라 피막 형성 전위가 증가하며, 전위-양극산화 시간의 곡선에서 피막 형성 전위의 기울기는 양극전류밀도가 증가함에 따라 증가한다. 이에 반해 NaOH에서 양극산화를 실시할 경우, NaOH의 농도에 무관하게 양극산화 피막의 형성 전위는 양극산화 시간에 따라 안정상태의 영역에서는 거의 같은 속도를 보여 주었다[20].

3.2 표면 분석

다음은 양극산화 프로세스에 의해 형성된 피막을 SEM과 EDX를 이용하여 분석 평가하였다.

Fig. 6은 9 mA/cm^{2}에서 600초동안 정전류 양극산화후 표면사진을 보여주고 있다. 피막형성과정을 설명하기 위해 EDX에 의한 미세부위별 성

분분석을 통해 분석하였다. 사진위에 3 부위를 표기하였는데 여기서 (1)은 흰 부분으로 양극산화피막이며, (2)는 홈 부위, 그리고 (3)은 홈이 없는 표면을 의미한다. 각 시편에서 3 부위를 EDX를 이용하여 수차례 미세부위별로 성분을 분석하여 각 성분별 평균을 Table 1과 2에서 상호 비교하였다. 성분의 종류는 Mg-Al 합금이므로 Mg과 Al을 선정하였으며, 그 외 모재중 포함된 성분중 Zn이 많으므로 선정했다. 그리고 생성된 피막은 $Mg(OH)_2$와 MgO가 주류를 이루므로 O를 선정하여 상호 비교하였다. 여기서 O의 양 증가는 양극산화피막이 많이 형성되었음을 의미하기 때문에 O의 양은 피막형성 해석에 매우 중요한 자료인 것으로 판단된다.

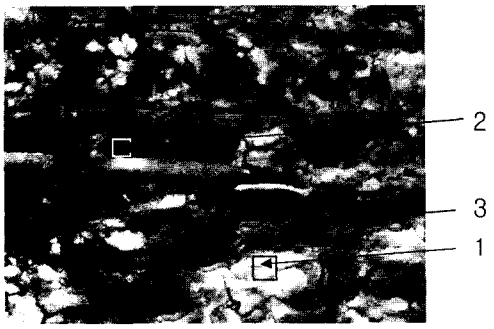

Fig. 6 SEM photographs after anodizing at current density of 9 mA/㎠ in 1 M-NaOH solution

먼저 Table 1은 1M-NaOH 수용액에서 1, 4, 8과 9 mA/cm^2로 정전류 양극산화를 10분간 실시한 경우의 각 성분을 부위별로 EDX에 의해 관찰한 결과를 보여주고 있다. 1 mA/cm^2의 경우 표면 부위 (3)에서는 Al과 Zn은 거의 모재수준으로 나타났으므로 피막이 거의 형성되지 않은 것으로 판단된다. 1 mA/cm^2인 경우는 흰 부분 (1)에서 O가 가장 많이 검출되었으므로 양극산화 피막이라 할 수 있다. 그 다음은 홈부분 (2)으로 나타났는데 이는 표면보다 더 많은 피막 생성을 유추할 수 있다. 또한, 4 mA/cm^2인 경우에서는 흰색 (1)에서 1 mA/cm^2에 비해 현저한 산소의 피크가 관찰되었으며, Al과 Zn은 소량만 관찰되었는데 이는 Mg과 O의 결합인 양극산화 피막이 형성되어 모재를 커버했기 때문으로 판단된다. 그리고 홈 (2)가 표면 (3)에 비해 산소는 많고, Al과 Zn이 적게 나타나는 것으로 보아 피막의 핵생성은 홈에서부터 시작되는 것으로 사료되며, 표면에서는 Al과 Zn이 많이 검출된 이유는 모재의 일부가 노출되었기 때문이다.

8 mA/cm^2~9 mA/cm^2인 경우는 4 mA/cm^2와 거의 유사한 경향을 보였다. 8 mA/cm^2일때 산소의 피크는 흰 부분 (1)에서 현저하게 크게 나타났으며, Al과 Zn은 거의 검출되지 않았다. 이는 거의 전 부위에 걸쳐 양극산화 피막이 형성되었다는 증거라 할 수 있다. 홈 (2)는 43.7 wt %의 산

Table 1 Results of EDX analysis after anodizing for 600 sec at various current densities in 1M-NaOH solution (wt %).

		Mg	O	Al	Zn
1 mA/cm^2	1	70.0	26.8	3.12	0
	2	81.9	20.5	7.04	0.5
	3	74.9	17.0	7.74	0.99
4 mA/cm^2	1	48.8	46.2	5.03	0
	2	66.7	26.6	6.4	0.28
	3	78.2	14.5	6.97	0.99
8 mA/cm^2	1	39.6	57.2	3.23	0
	2	50.8	43.7	5.27	0.23
	3	75.2	16.1	7.98	0.68
9 mA/cm^2	1	28.2	70.6	1.23	0
	2	61.9	35.9	2.21	0
	3	67.0	25.1	7.56	0.41

소양을, 그리고 5.27 wt %의 Al의 양을 보여 주었으며 반면에 Zn은 거의 검출되지 않았다. 전체적으로 1 mA/cm^{2}에서는 얇은 피막이 전체적으로 형성된 반면, 4 mA/cm^2 이상에서는 1 mA/cm^{2}에 비해 보다 치밀한 피막이 형성되는데 초기에 피막이 아일랜드 형태로 성장하고, 성장된 아일랜드와 아일랜드가 결합해가며 성장되는 것으로 사료된다.

다음은 10 mA/cm^{2}의 전류밀도로 일정하게 유지한 후 양극산화 시간을 변수로 할 경우 피막의 표면형상과 그 특성에 관해 고찰하였다.

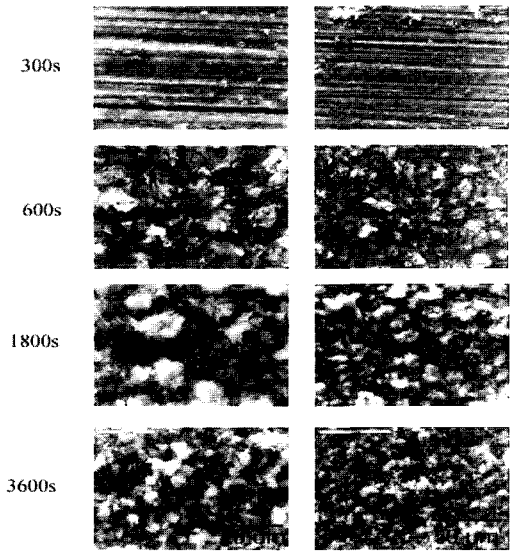

Fig. 7 SEM photographs with anodizing time at current density of 10 mA/㎠ in 1 M-NaOH solution

Fig. 7은 1M-NaOH 수용액에서 10 mA/cm^{2}의 전류밀도로 양극산화를 실시한 경우 양극 산화 시간에 따른 SEM 사진을 보여주고 있다. 10 mA/cm^{2}에서 300초동안 양극산화를 실시한 경우 표면과는 큰 차이가 없으나 대체적으로 홈을 따라 부분적으로 핵 생성에 의해 피막이 형성되기 시작하여, 600초가 경과한 후에는 여러 부위의 홈에서 핵 생성이 증대되었으며, 홈에서 성장된 피막은 점차 주위의 표면으로 확장되어 가는 것으로 사료된다. 1800초 경과한 후에는 거의 대부분의 표면에서 피막이 형성되었으며, 3600초 경과한 후에는 간혹 마이크로 크랙같이 보이나 이는 피막과 피막사이의 홈이므로 전 표면에서의 피막 형성은 물론 보다 두껍고 치밀한 피막이 형성되었음을 관찰할 수 있다.

Table 2에 10 mA/cm^{2}에서 300초, 600초, 1800초와 3600초 동안 양극산화시 EDX에 의해 분석한 성분을 상호 비교하였다.

특히 산소는 흰 부분에서 월등히 큰 값을 보였으며, 홈 부분 (2)에서는 표면 (3)에 비해 약간 높은 값은 나타냈다. 300초와 600초의 경우 활성용해반응에 의해 표면과 큰 차이는 없으나 홈에서부터 핵생성이 시작된 것으로 사료되며, 피막 (1)에서의 산소양은 가장 높은 반면, 홈 (2)가 표면 (3)에 비해 높게 나타났다. 이에 반해 표면 (3)에서는 Mg 양이 많이 검출되었으나, 산소는 다른 부위에 비해 적게 검출되었으며, Al이 많이 검출된 것으로 보아 모재가 일부 노출된 것으로 사료

Table 2 Results of EDX analysis after anodizing for 300, 600, 1800 and 3600 sec at 10 mA/cm2 in 1M-NaOH solution.

		Mg	O	Al	Zn
300 sec	1	27.6	71.4	1.02	0
	2	60.5	35.7	3.80	0
	3	60.3	34.7	4.72	0.34
600 sec	1	27.4	71.4	1.26	0
	2	42.4	56.4	1.28	0
	3	52.6	45.3	2.11	0.99
1800 sec	1	27.5	70.6	1.81	0.16
	2	34.4	63.0	2.69	0
3600 sec	1	25.5	74.5	0	0
	2	31.0	63.6	4.80	0.61

된다. 1800초와 3600초에서는 600초 이하에 비해 나타난 차이는 전체적으로 산소의 양이 증가되었다는 사실을 알 수 있었다. 이는 대부분 모재의 노출이 없는 MgO와 $Mg(OH)_2$의 결합이 증대되어 거의 모든 부분에서 피막이 형성되었음을 의미한다. 양극산화시간을 변수로 양극산화하였을 경우 전체적인 경향은 양극산화피막에서 산소는 시간이 경과할수록 많아졌으므로, 즉 피막내에는 주로 MgO나 $Mg(OH)_2$가 존재하여 피막 생성양이 많아진 것을 SEM 관찰과 EDX에 의한 성분분석으로 확인할 수 있었다. 3600초의 양극산화 피막의 경우 Al과 Zn은 전혀 검출되지 않았으며, 타 부위에서는 소량 나타났으므로 모재 전 부위에 걸쳐 완전한 피막이 형성되어 모재는 거의 노출되지 않았다고 할 수 있다. 이러한 이유로 인하여 내식성은 양극시간변화에 따라 거의 직선적으로 향상된 것으로 사료된다.

4. 결 론

알카리 수용액에서 Mg-Al 합금의 양극산화시 전류밀도와 양극산화 시간의 효과에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

내식성이 뛰어난 치밀한 양극산화 피막의 형성은 활성용해반응을 발생하는 양극산화 시간과 전류밀도의 증대에 따라 증가한 것으로 사료된다. 정전류 양극산화후 내식성 평가를 위한 양분극곡선에서, 부동태 후의 전위는 양극산화시 전류밀도와 양극산화 시간이 증가함에 따라 증가하였다. 양극산화 시간을 변수로 하여 실시한 결과 양극산화 시간이 증가함에 따라 양극산화 피막에서 산소의 양은 증가하였으며, SEM과 EDX 분석 결과 많은 피막 생성을 확인하였다. 양극산화피막의 핵생성은 홈부위에서 용해반응에 의해 초기에 아일랜드 형태로 성장하여, 성장된 아일랜드와 아일랜드가 결합해 가며 성장되는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

[1] Kim. S. J., Okido. M., The Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No. 4, 2004.

[2] Kim, S. J., Zhou, T., Ichino, R., Okido, M.,Tanikawa, S, Metals and materials international, Vol. 9, No. 2, 207, 2003.

[3] Kim, S. J., Hara, R., Ichino, R.,Okido, M., Wada, N., Materials Transactions, Vol. 44, No. 4, 782, 2003.

[4] Y. Mizutani, Seong-Jong Kim, R. Ichino, M. Okido, Surface and coatings Technology, Vol. 167-179, 143, 2003.

[5] Seong-Jong Kim, M. Okido, Y. Mizutani, R. Ichino, S. Tanikawa, S. Hasegawa, Materials Transactions, Vol. 44, No. 5, 1036, 2003.

[6] Seong-Jong Kim, R. Ichino, and M. Okido, Yazawa international symposium, Metallurgical and materials processing : Principles and technologies, Aqueous and electrochemical processing, The minerals, metals and materials society(TMS), Vol. 3, 31, 2003.

[7] Y. Mizutani, Seong-Jong Kim, R. Ichino, M. Okido, S. Hasegawa, S. Tanikawa, Japan Institute of Light Metals 102nd Annual Meeting Proceeding, 179, 2002.

[8] Y. Mizutani, Seong-Jong Kim, R. Ichino, M. Okido, Frontiers of Surface Engineering 2001 (6^{th} ASFF, AEPSE 2001, 5^{th} APIC, and 4^{th} JKSPTFT) Conference and Exhibition, Nagoya Japan, p. 178, 2001.

[9] Seong-Jong Kim, Seok-ki Jang, Jeong-Il Kim, Journal of the Korean society marine engineers, Vol. 28,

No. 2, 300, 2004.
[10] Seong-Jong Kim, Seok-ki Jang, Jeong-Il Kim, Journal of the Korean society marine engineers, Vol. 28, No. 5, 423, 2004.
[11] M. B. J. G. Freitas, C. Eiras, L. O. S. Bulhoes, Corrosion Science, Vol. 46, 1051, 2004.
[12] Sung-Mo Moon, Su-Il Pyun, Electrochimica Acta, Vol. 43, 3117, 1998.
[13] V. Moutarlier, M. P. Gigandet, J. Pagetti, B. Normand, surface & coatings technology, Vol. 182, 117, 2004.
[14] S. Gudic, J. Radosevic, D. Krpan-Lisica, M. Kliskic, Electrochimica Acta, Vol. 46, 2515, 2001.
[15] I. A. Ammar, M. W. Khalil, Electrochimica Acta, Vol. 16, 1379, 1971.
[16] I. A. Ammar, M. W. Khalil, Electrochimica Acta, Vol. 16, 1601, 1971.
[17] I. A. Ammar, A. Saad, J. Electroanal. Chem. Vol. 30, 395, 1972.
[18] I. A. Ammar, A. Saad, J. Electroanal. Chem. Vol. 34, 159, 1972.
[19] B. Lovrecek, M. Metikos-Hukovic, J. Electroanal. Chem. Vol. 106, 127, 1980.
[20] Sung-Mo Moon, Su-Il Pyun, Electrochimica Acta, Vol. 44, 2445, 1999.

저 자 소 개

김정일 (金正一)

1967년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1982년 한국해양대학교 대학원 박용기관학과 졸업(석사), 1993년 한국해양대학교 대학원 선박기계공학과 졸업(박사), 2001년 Ohio state university 객원교수, 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.

장석기 (張石基)

1973년 한국해양대학교 기관공학과 졸업, 1988년 전남대학교 대학원 기계공학과 졸업(박사), 1998. 1~1999년 2 University of South Carolind 연수 현재 목포해양대학교 기관시스템공학부 교수

김성종 (金晟鍾)

1991. 2 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 1997. 8 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(석사), 2001. 2 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(박사), 2001. 3~2002. 3 일본 나고야대학 이공과학종합연구센타 초빙연구원. 2002. 4~2003. 8 일본 학술진흥회(JSPS) 외국인 특별연구원, 현재-목포해양대학교 기관시스템공학부 교수.