

---



---

 논문
 

---



---

## 플라즈마 전해 산화처리한 AZ91 주조마그네슘합금의 기계적 및 부식 특성에 미치는 전해질의 영향

김보식 · 이두형 · 장시영\*<sup>†</sup>

한국항공대학교 대학원, \*한국항공대학교 항공재료공학과

### Effect of Electrolyte on Mechanical and Corrosion Properties of AZ91 Cast Magnesium Alloy Coated by Plasma Electrolytic Oxidation Method

Bo-Sik Kim, Du-Hyung Lee, and Si-Young Chang\*<sup>†</sup>

Graduate Student, Korea Aerospace University, Gyeonggi-do 412-791, Korea

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

#### Abstract

The effect of electrolyte on mechanical and corrosion properties of AZ91 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO) method was investigated. The coating layers formed in the silicate and the aluminate electrolytes showed porous structures. The small pores were randomly distributed on the coatings formed in aluminate electrolyte while the coatings formed in silicate electrolyte showed much bigger pores. In the aluminate electrolyte, the coatings were composed of Mg, MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, whereas Mg, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> were identified in the coatings formed in silicate electrolyte. The hardness of coatings in the silicate electrolyte was higher than that of coating grown in the aluminate electrolyte. The AZ91 alloy coated in the silicate electrolyte had higher tensile strength and elongation than that coated in the aluminate electrolyte. In addition, the coatings formed in the silicate electrolyte showed much better corrosion resistance compared to the coatings formed in the aluminate electrolyte.

**Key words** : Plasma electrolytic oxidation, Electrolyte, AZ91 alloy, Hardness, Tensile Property, Corrosion resistance.

(Received September 26, 2009 ; Accepted October 17, 2009)

#### 1. 서 론

마그네슘합금은 알루미늄의 2/3, 타이타늄의 1/3, 철의 1/4정도로 가벼울 뿐만 아니라 전자과 차폐성, 우수한 진동흡수성, 비강도, 절삭성 등이 우수하다[1]. 그러나 마그네슘 합금은 기계적 및 부식 특성이 다른 금속보다 취약하여 사용에 제한이 많기 때문에 제조방법, 합금원소 첨가, 표면처리 등의 공정을 통한 특성 향상이 요구된다<sup>2)</sup>. 특히 최근에 이러한 단점을 보완하기 위해서 새로운 표면 처리 공정으로 알려져 온 플라즈마 전해 산화 (plasma electrolytic oxidation; PEO) 피막처리 기술이 연구되고 적용되기 시작하였다. 플라즈마 전해 산화 피막처리 기술은 기존 경량 금속재료에 주로 사용된 경질 피막방법인 양극산화법에 의한 표면처리 원리와 유사하지만, 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[3-4]. 이러한 플라즈마 전해 산화 피막처리 기술은 주로 Al 및 Ti 등의 비철재료의 표면특성 향상에 적용되고, 연구가 활발히 진행되고

있다[4-5]. 그러나 마그네슘 합금에 대한 플라즈마 전해 산화 피막처리에 관한 연구는 상대적으로 미흡하며, 그 특성 또한 명확하게 규명되지 않고 있다. 특히 플라즈마 전해 산화 피막의 특성은 시간, 전류 인가비, 전해질 등과 같은 공정 변수에 크게 영향을 받는다. 본 연구 그룹에서는 피막처리 시간 및 전류 인가비가 피막특성에 미치는 영향에 관하여 보고한 바 있다<sup>6-7)</sup>. 이에 본 연구에서는 상용 주조 마그네슘 합금인 AZ91을 이용하여 두 종류의 다른 조성을 갖는 전해질 용액 내에서 플라즈마 전해 산화 처리를 한 후 생성된 피막층의 미세조직을 평가하고 기계적 및 부식 특성을 분석하여 전해질이 피막 생성 및 특성에 미치는 영향을 명확히 하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 AZ91 합금의 조성을 Table 1에 나타내었다. 플라즈마 전해 산화 피막처리를 위해 AZ91 합금을 25 mm × 25 mm × 1 mm의 크기로 준비하여 아세톤과 증류수로 세척 하였다[8]. 플라즈마 전해 산화 피막처리는 AZ91 합금과 STS316L 스테인레스강을 각각 양극과 음극으로 사용하여

<sup>†</sup>E-mail : sychang@kau.ac.kr

Table 1. Chemical composition of AZ91 alloy.

Element	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	other	Mg
wt%	8.7	0.8	0.12	0.02	0.0045	<0.001	0.0056	<0.0067	Bal.

60 Hz의 교류 전력을 공급하였으며, 양과 음의 전위 펄스를 1 초간 60회 인가(C1) 한 후에 음 전위 펄스를 0.2초간 12회 합금에 인가(C2) 하였다[9]. 인가된 C1과 C2의 전류는 각각 2.7 A와 2.3 A (C1:C2=100:85)이며, 전류밀도는 20 A/dm<sup>2</sup>로 일정하게 인가하였고, 5 g/L NaOH + NaAlO<sub>2</sub>의 Aluminate계 전해질과 5 g/L KOH + Water glass (2Na<sub>2</sub>2SiO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)의 Silicate계 전해질에서 각각 50분간 피막을 성장시켰다. 피막처리 후 주사전자현미경(SEM)으로 피막 층의 표면과 단면을 관찰하였으며, 피막의 두께와 표면의 기공도를 Image analyzer로 분석하였다. 또한, 피막처리 후 형성된 산화피막의 성분은 에너지 분산 X선 분광기(EDS)와 X선 회절분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 산화피막의 기계적 특성을 평가하기 위하여 비커스 미세경도기를 사용하여 10초간 50 g의 하중을 가한 후 미세경도를 측정하였고, 8.3 × 10<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>의 변형속도 하에서 인장시험을 실시하였다. 피막층의 내식성 평가를 위해 3.5% NaCl용액에서 전기화학적 부식 실험을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 AZ91 합금 피막의 표면을 SEM으로 관찰한 사진과 표면 기공분율을 측정된 결과이다. 피막의 표면은 다공성의 미세구조를 보이며, 화산분화구와 같은 모양의 구멍과 크랙들이 무질서하게 분포되어 있다. 이러한 다공성 구조는 일반적인 산화피막의 특징으로 알려져 있다[10-11]. Silicate계 전해질에서 형성된 피막은 큰 기공과 균열을 가진 반면에 aluminate계 전해질에서 형성된 피막은 기공이 작고 넓게 분산되어 있는 것을

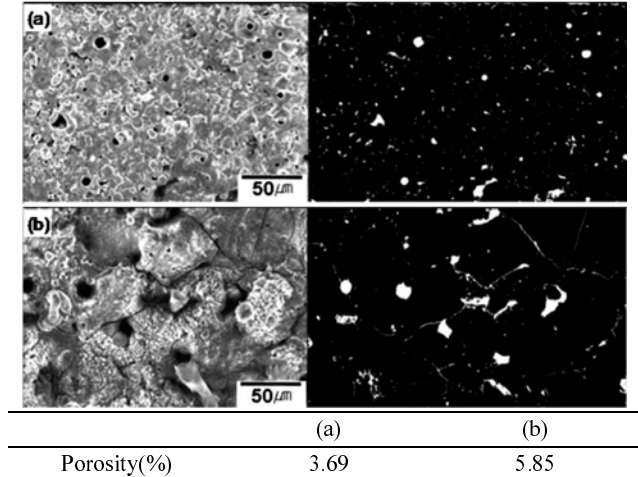


Fig. 1. Surface morphologies of coatings formed in the (a) aluminate and (b) silicate electrolytes.

확인할 수 있다. 또한, silicate계 전해질에서 형성된 피막은 aluminate계 전해질에서 형성된 피막보다 높은 표면기공분율을 나타내었다.

Fig. 2는 aluminate계 전해질과 silicate계 전해질에서 피막처리한 AZ91 합금 피막의 단면 형상 및 EDS 분석 결과이다. 각 피막의 단면은 상대적으로 기지와 가까운 조밀층과 다공성 조직을 나타내는 표면쪽의 다공층으로 구분된다. 또한, 피막표면 및 산화피막과 기질의 경계면은 매우 불균일하여 고르지 못한 두께를 나타내었다. Silicate계 전해질에서 피막처리한 AZ91 합금 피막의 다공층은 큰기공과 불균일한 피막특성을 보

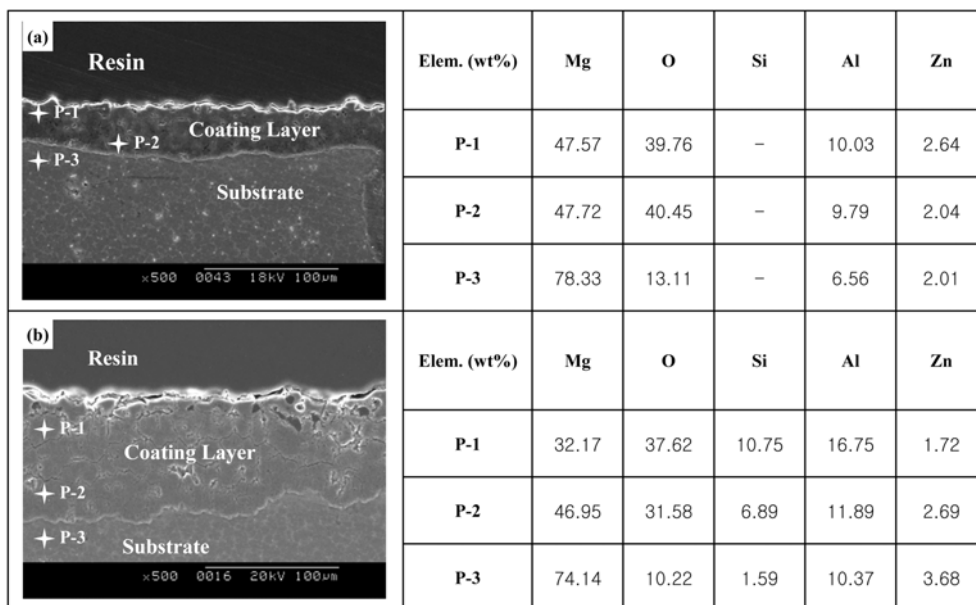


Fig. 2. Cross section morphologies and EDS analyses of coatings formed in the (a) aluminate and (b) silicate electrolytes.

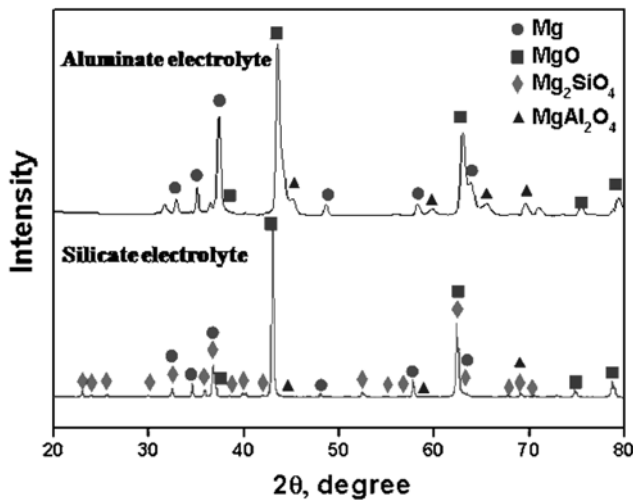


Fig. 3. XRD patterns of coatings of AZ91 alloy formed in the aluminate and silicate electrolytes respectively.

이며, 특히 조밀층은 aluminate계 전해질에서 피막처리한 피막층보다 두꺼운 것을 확인 할 수 있었다. 각각 다공층(P-1), 조밀층(P-2) 그리고 모재(P-3)에서 EDS 분석을 한 결과, Mg, O, Al 과 Zn 는 양쪽 피막층 모두에서 측정되었으나 Si는 silicate계 전해질에서 피막처리된 피막에서만 발견되었다. 검출된 Si는 silicate계 전해질로부터 공급된다. 이상의 결과로 aluminate계 전해질에서 피막처리한 피막에는 Mg와 Al관련 산화물, silicate계 전해질에서 피막처리한 피막에는 Mg, Al, Si 관련 산화물이 형성되었음을 알 수 있다.

한편, XRD를 이용하여 aluminate계 전해질과 silicate계 전해질에서 산화처리한 AZ91 합금 피막에 생성된 상분석 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Aluminate 전해질에서 형성된 피막층에서는 Mg, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 검출되고, silicate 전해질에서는 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>가 추가적으로 검출되어 최종 생성 산화물은 aluminate계 전해질의 경우에는 MgO와 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, silicate계 전해질의 경우에는 MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로 확인되었다. 이와 같은 산화물은 플라즈마 전해 산화 피막처리에 의해 발생하는 플라즈마 아크가 Mg 합금과 전해질을 구성하는 원소와 산소간의 복잡한 화합물 생성 반응을 일으켜 기지표면에 생성된다[12]. 플라즈마 전해 산화 피막처리 시 형성되는 피막

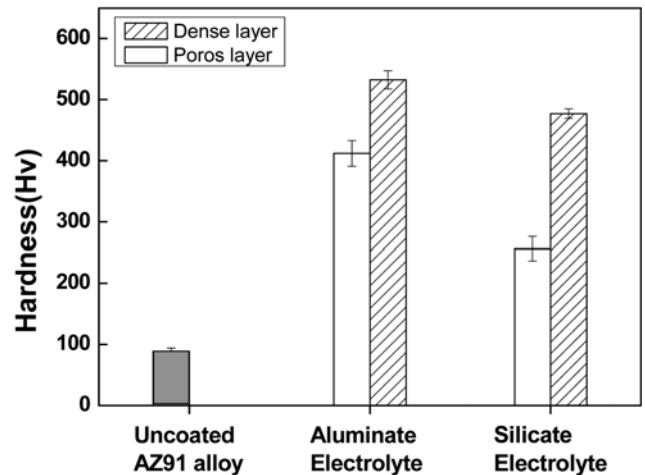


Fig. 4. Hardness of coatings on AZ91 alloy.

의 상을 결정하는 가장 중요한 요인은 모재와 전해질 용액을 구성하는 원소의 종류이며, 이것에 의해 Mg합금 표면에 형성되는 피막을 구성하는 상의 종류가 결정된다. 즉, Silicate계 전해질에서 피막처리한 피막에서 검출된 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>는 전해액이 분해함으로써 공급된 Si으로부터 형성되고, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 AZ91 합금으로부터 공급된 Al로부터 형성된다. 반면 aluminate계 전해질에서 생성된 Mg<sub>2</sub>AlO<sub>4</sub>는 AZ91 합금 및 전해액의 분해로 인하여 생긴 Al로부터 형성된다고 생각된다.

AZ91 합금 피막의 조밀층과 다공층의 단면 경도를 Fig. 4에 나타내었다. AZ91 합금은 약 90 Hv의 경도를 나타내나, 산화처리 후 피막의 경도는 조밀층에서 약 500 Hv 이상을 나타내었다. 또한 이러한 조밀층의 경도는 다공층보다 100~200 Hv정도 높았으며 이것은 다공층이 많은 기공을 가지고 있기 때문이라고 생각된다. 한편, aluminate 전해질에서 피막처리한 AZ91 합금 피막은 silicate계 전해질의 경우보다 조밀층과 기공층 모두에서 더 높은 경도를 보였다. 이것은 두 조밀층의 미세조직이 거의 유사하고, 일반적으로 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>는 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 낮은 경도를[13] 갖는 것을 고려하면 EDS 및 XRD 결과에서 보듯이 피막 구성성분의 영향이라고 생각된다.

Fig. 5는 전해질 종류에 따른 인장강도, 항복강도 그리고 연신율을 나타낸 것이다. 피막처리 전 AZ91 합금은 피막처리한

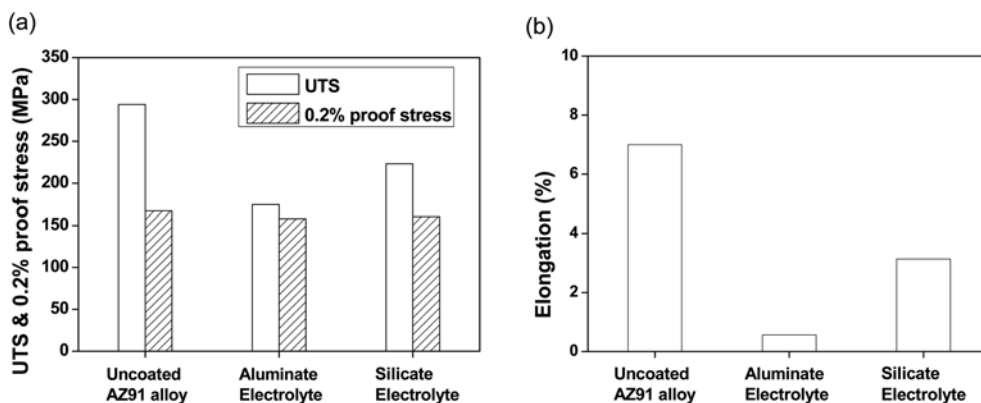


Fig. 5. (a) Tensile strength, 0.2% proof stress and (b) elongation of the coated AZ91 alloy.

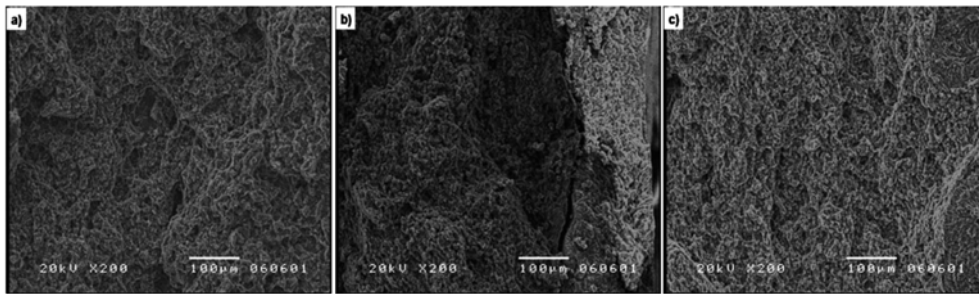


Fig. 6. Fracture surfaces of (a) the uncoated AZ91 alloy and the coated AZ91 alloy in the (b) aluminate and (c) silicate electrolytes.

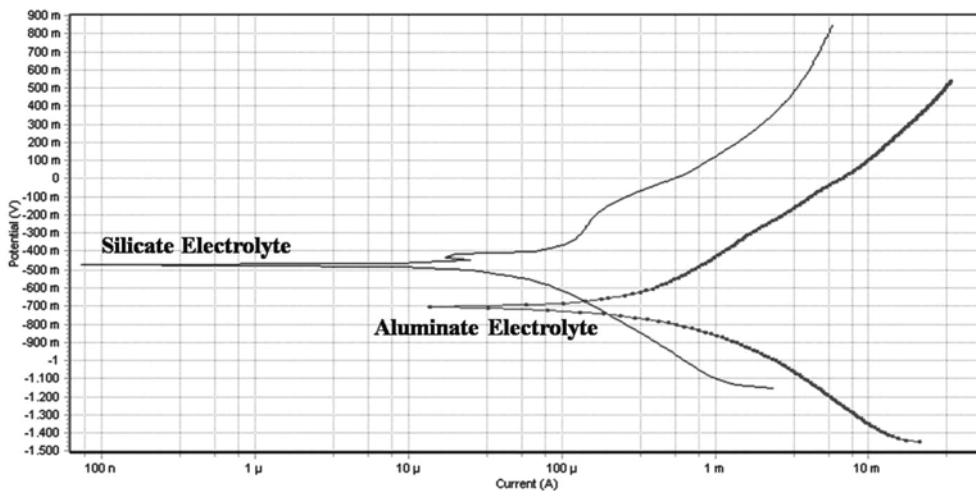


Fig. 7. Polarization curves for the coated AZ91 alloy in 3.5% NaCl solution.

AZ91 합금보다 높은 인장강도와 연신율을 보인다. 이것은 피막처리한 AZ91 합금은 많은 불균일한 기공과 크랙을 갖는 다공성 층을 포함하고 있고 이러한 기공과 크랙의 다공성 조직은 인장시 우선적으로 국부적인 응력 집중원이 될 수 있기 때문이다. 그러나 일반적으로 모재 결정립내의 전위운동에 기인하여 생기는 응력집중에 영향을 받는 0.2% 내력은 거의 차이가 없었다. 또한 silicate계에서 피막처리한 피막은 aluminate계 전해질에서 피막처리한 것보다 높은 인장강도와 연신율을 나타내었다. 일반적으로 PEO 피막처리한 시료의 파괴는 불균일한 피막층에 국부적 응력집중으로 생긴 크랙이 피막층을 통하여 모재로 전파하여 일어난다. 따라서 Fig. 1에서 알 수 있듯이 표면 기공도는 높지만 응력집중원이 되는 기공의 수가 적으며 더 두꺼운 피막층을 갖는 silicate계 전해질의 경우에 높은 인장강도와 연신율을 보였다고 생각된다.

Fig. 6은 전해질에 따른 파면의 미세조직을 나타낸다. 모든 시편의 모재 파면은 전형적인 ductile 파면을 보여주고 있으나 피막처리한 시편에서는 파면의 dimple 조직이 줄어들고 brittle한 파면으로 바뀐다. 특히 낮은 인장강도와 연신율을 보이는 aluminate계 전해질의 경우에는 매우 brittle한 벽개파면에 가까운 바뀐 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 aluminate계 전해질과 silicate계 전해질에서 피막처리한 AZ91 합금을 3.5% NaCl 용액에 침전하여 측정된 전기화학적 부식 특성을 보여준다. Silicate계 전해질에서 피막처리

한 AZ91 합금 피막이 aluminate계와 비교하여 높은 부식전위와 낮은 전류밀도를 나타내어 더 우수한 부식특성을 보였다. 또한 피막층의 두께가 두꺼울수록 내식성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 구성성분의 차이보다는 silicate계 전해질의 경우가 보다 두꺼운 조밀층 피막구조를 갖기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

플라즈마 전해 산화 시 전해질이 AZ91 마그네슘 합금의 피막 형성 및 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 피막의 표면은 다공성의 미세구조를 보이며, aluminate계 전해질에서 피막처리한 피막층은 작은 기공이 피막층에 분포된 반면에 silicate계 전해질에서 피막처리한 피막층은 큰 기공을 보였다. 한편 silicate의 경우 두꺼운 피막을 얻을 수 있었고, 특히 조밀층의 두께가 훨씬 두꺼웠다. Aluminate계 전해질을 사용한 경우 피막은 MgO와 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 산화물로 형성되었으나, silicate계 전해질에서 피막처리한 피막은 MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 와 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 산화물로 이루어졌다. Aluminate계 전해질에서 피막처리한 AZ91 합금의 피막은 조밀층과 기공층 모두에서 silicate의 경우보다 더 높은 경도를 보였으나 오히려 낮은 인장강도와 연신율을 나타내었다. 3.5%NaCl 용액에서 전기화학적 부식 실험을 수행한 결과, silicate계 전해질에서 피막처리한 피막층에서

더 높은 부식전위와 낮은 전류밀도를 나타내어 우수한 내부식성을 보였다.

### 참고문헌

- [1] Y. Kojima: Handbook of Advanced Magnesium Technology (Kallos Publishing, Tokyo 2000).
- [2] E. F. Emley: Principles of Magnesium Technology (Pergamon Press, London 1966).
- [3] A. L. Yeroklin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey: Surf. Coat. Tech., "Plasma electrolysis for surface engineering", 122 (1999) 73-93.
- [4] A. L. Yeroklin, X. Nie, A. Leyland and A. Matthews: Surf. Coat. Tech., "Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy", 130 (2000) 195-206.
- [5] Y. J. Guan, Y. Xia and Guang Li: Surf. Coat. Tech., "Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO", 202 (2008) 4602-4612.
- [6] S. Y. Chang, Y. L. Kim and Y. D. Kim: J. Kor. Foundrymen's Soc., "Microstructure and Corrosion Properties of AZ91D Magnesium Alloy treated by Plasma Electrolytic Oxidation", 28 (2008) 20-24.
- [7] S. Y. Chang, Y. L. Kim, B. H. Song and J. H. Lee: Solid State Phenom., "Effect of Current Ratio on Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Mg-Al Alloy", 124-126 (2007) 767-770.
- [8] M. M. Avedesian and H. Baker: ASM specialty handbook, magnesium and magnesium alloys (ASM International, Ohio 1999).
- [9] Y. L. Song, Y. H. Liu, S. R. Yu, X. Y. Zhu and Q. Wang: Appl. Surf. Sci., "Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance", 254 (2008) 3014-3020.
- [10] J. Liang, B. Guo, J. Tian, H. Liu, J. Zhou and T. Xu: Appl. Surf. Sci., "Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy", 252 (2005) 345-351.
- [11] J. A. Curran, T. W. Clyne: Surf. Coat. Tech., "The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium and magnesium", 199 (2005) 177-183.
- [12] Q. Dong, L. Xiao and Q. Luo: Mater. Sci. Forum, "Preparation of Ceramic Membrane by Micro Arc Oxidation on Mg-Alloy", 488-489 (2005) 677-680.
- [13] MatWeb. Hardness of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Available from: <http://www.matweb.com>. Last accessed : 23 October 2009.