

MAO법을 이용한 산화피막처리에서 질산염 전해액성분 첨가에 따른 AZ31합금의 표면코팅 특성

조영희¹, 장경수¹, 박세희¹, 이호정¹, 이태행^{1*}
¹공주대학교 신소재공학부

Effects of Nitrate Electrolyte as the MAO process for Ceramic Coating treatments of AZ31 alloy

Young-Hee Cho¹, Kyong-Soo Jang¹, Sei-he Park¹, Ho-jeong Lee¹
and Tae-Haeng Lee^{1*}

¹Dept. of Advanced Material Eng., Kongju National University

요 약 MAO 법을 이용하여 전류밀도 4A/cm²조건에서 3종류의 전해액과 코팅시간에 따라 AZ31 마그네슘 합금을 산화 피막 처리하였다. 코팅시간이 길어짐에 따라 코팅층의 표면형상은 기공이 더욱 커지고, 표면에 균열이 발생하기도 하였다. 또한 코팅시간이 길어짐에 따라 코팅층의 두께와 경도(HV)값은 증가하였다. AZ31합금의 코팅층 상들은 MgO, Mg₂SiO₄ 그리고 MgAl₂O₄ 산화물로 이루어졌다. 산화코팅된 AZ31합금을 5% NaCl 용액에서 168시간동안 염수분무 시험결과 우수한 내식성을 나타냈다.

Abstract AZ31 Mg alloy were coated by Macro Arc Oxidation(MAO) with 3 types of electrolyte and various coating times at 4A/cm². The Surface morphology of coatings became lager pores and surface crack initiated as the coating time increased. The thickness and micro-hardness of coatings increased as the coating time increased. also. The phase of coatings on AZ31 alloy consisted of MgO, Mg₂SiO₄ and MgAl₂O₄ oxides. The salt spray corrosion resistance of coated AZ31 alloys revealed excellent corrosion resistance in 5% NaCl solution for 168hr.

Key Word : Micro Arc Oxidation; Magnesium Alloy; AZ31; Ceramic Coating; Electrolyte

1. 서론

마그네슘은 비중이 1.74인 경량금속으로 비강도, 비탄성율이 우수하고 진동 흡수성과 전자파차폐성이 뛰어나 자동차, 항공부품과 같은 수송용 재료에서부터 전기, 전자제품의 케이스 및 각종 부품으로 응용범위가 넓어지고 있으며, 최근에는 자동차부품의 경량화 추세에 따라 Air conditioner, Wheel, Bumper 등을 마그네슘으로 변경하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그렇지만 마그네슘의 여러 가지 양호한 기계적 특성에도 불구하고 내식성 및 가

공성이 떨어져 활용도가 제한되어 왔으며, 최근에는 가공 기술의 발달과 함께 내식성 향상을 위해 소재의 표면에 Anodizing 및 크로메이트 처리 등의 표면처리 기술을 이용하여 이상의 단점을 보완하여 왔다.[1] 그럼에도 불구하고 현재의 마그네슘 표면처리 방법은 표면 경화층 내부 기공들과 낮은 표면 경도값으로 인해 내식성 및 내마모성을 저하시키고, 표면 처리에 사용하는 강산 및 6가 크롬에 의한 유해성 등으로 많은 환경문제를 유발하는 단점을 가지게 되었다.[2]

따라서 최근에 이러한 문제점을 개선하기 위하여

이 논문은 공주대학교 학술연구비의 지원에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Tae-Haeng Lee

Tel: +82-10-8795-1094 email: thlee57@kongju.ac.kr

접수일 12년 09월 20일

수정일 12년 10월 08일

게재확정일 12년 10월 11일

MAO(Micro-Arc Oxidation)법을 이용하여 다양하게 연구되고 있으며, 세라믹코팅처리 공정 및 코팅층의 특성분석에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[3]

MAO공정은 전해조에서 고전압을 걸어 모재 표면에 전기화학적인 산화반응을 유도하여 치밀한 세라믹 코팅층을 모재 표면에 생성시키는 방법으로 기존 표면처리 기술보다 치밀한 코팅층을 얻을 수 있는 장점이 있다.[3,4] 근래에는 국내·외서 활발한 연구로 자동차용 피스톤부품과 임플란트와 같은 생체재료, 각종 전자기기 케이스 등의 시제품이 발표되고 있으나,[5] 아직까지도 명확한 표준과 생산시스템이 정립되지 않고 여러 가지 안이 제안되고 있다.

본 연구는 기존에 사용되고 있는 알칼리 전해액 중에서 질산염을 첨가하여 MAO 반응 특성이 양호하고, 내식성 및 외관이 깨끗한 세라믹 산화피막층을 얻는데 목적이 있으며,[3,7] 특히 현재 산업체에서 많이 생산되고 있는 아노다이징(Anodizing)용 DC 전원장치를 응용, 보안설계하여 주파수 제어가 가능하면서 MAO 실험에 적합한 Pulsed AC 전원장치를 제작하여 전압에 따른 시간 조건별 산화피막층의 변화와 특성을 검사하여 새롭게 응용할 수 있는 방안을 찾아보았다. 또한 일정한 전류밀도에서 알칼리 전해액과 질산염이 첨가된 전해액의 시편을 제조한 후 기계적 특성 및 내식성 실험을 통해 산화피막 특성에 대해 연구하였다.

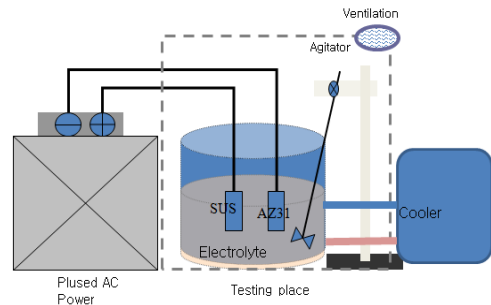
2. 실험방법

본 연구를 위해 상용 AZ31 합금(3.85% Al, 1.02%Zn, 0.55%Mn, 0.2%Fe and Mg balance) 판재를 준비하여 40x50x2mm로 각각 절단하고, 전처리과정으로는 알코올 중에 5분 동안 초음파 세척 한 후 열풍으로 건조하였다. 직경 2.4mm, 길이 15mm의 Pure Al Wire를 이용, 시편의 상부를 고정하여 반응용 Bath의 중앙에 고정시키고 SUS316 으로 음극 전극을 연결하였다. 전해액은 KOH(3g/L), KF(2g/L), Na₂SiO₃(5g/L)와 증류수로 구성되어 있으며, 첨가한 질산염 성분으로 NaNO₃(0.5g/L) 과 NaNO₂(0.5g/L)를 사용하였다.[4,12,13] 실험에 사용한 MAO 장치[그림 1]는 크게 전원발생장치, 전해조와 냉각장치로 구성되어 있으며 전해액은 냉각장치를 이용하여 20°C 이하로 제어시켜 실험을 실시하였다. Pulsed AC 전원을 400Voltage(100Hz)로 인가하여 4A/cm² 전류밀도를 유지하면서 5min, 10min, 15min 동안 반응하여 산화피막층 형성을 관찰하였다.

AZ31마그네슘 합금과 산화피막층 단면과 표면 형상

은 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 산화피막층의 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절분석기(XRD;Rigaku D/MAX 2500H)로 상분석을 하였다.

미소비커스경도기(Matsuzawa;MMT7)를 이용하여 25gf의 하중으로 산화피막층 단면의 경도를 측정하였으며, 산화피막층의 부식특성을 평가를 위해 5%NaCl, 168시간동안 35°C의 분위기에서 염수분부시험을 실시하였다.



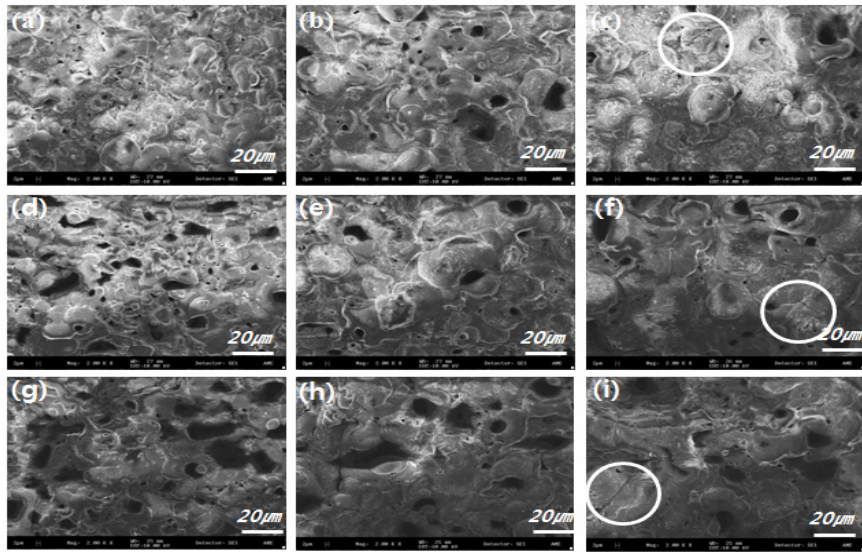
[그림 1] MAO 장비의 개략도

[Fig. 1] Schematic diagram of the MAO Equipment.

3. 결과 및 고찰

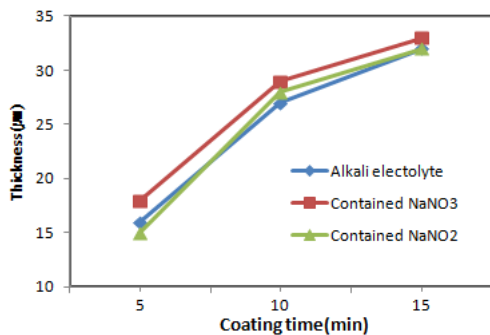
그림2는 전해액성분이 KOH(3g/L), KF(2g/L), Na₂SiO₃(5g/L)와 증류수로 구성되어 있는 혼합 전해액과 이에 질산염 성분인 NaNO₃(0.5g/L) 과NaNO₂(0.5g/L)를 첨가한 후 각각 5min, 10min, 15min 동안 4A/cm²의 전류밀도로 반응 했을 때의 산화피막 표면의 형상을 보여주고 있다.

산화피막 표면은 미세한 기공에서부터 분화구 모양의 매우 큰 기공까지 다양하게 분포하고 있으며 반응시간이 증가하면서 기공이 커지고, 크랙 발생량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히, Pancake 모양의 기공은 MAO반응을 설명하는 중요한 특징으로 자주 인용되고 있다.[3,6] NaNO₃(0.5g/L) 과 NaNO₂(0.5g/L)를 첨가한 전해액에서 보다 활발하게 반응이 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 그림2의 산화피막 표면에서의 분화구 모양의 큰 기공이 더 많은 것으로 확인할 수 있다. 이는 최근 보고된 연구에서 질산염이 첨가된 전해액에서 이와 같은 Discharge channel이 더 증가되는 것으로 발표된 것과도 일치한다.[7] 그림3은 산화피막층의 단면을 주사전자현미경(FE-SEM)사진을 이용하여 측정한 그림으로 반응시간이 증가함에 따라 산화피막층의 단면두께는 증가하고 있으며 전해액 성분에 따라 두께 변화는 크지 않은 것으로 나타났다.



[그림 2] 알카리 전해액(a:5min, b:10min, c:15min)과 질산염 첨가 전해액(d:5min, e:10min, f:15min), 아질산염첨가 전해액의 반응시간(g:5min, h:10min, i:15min)에 의한 MAO 처리한 표면형상

[Fig. 2] Surface morphologies of AZ31 Mg alloy after MAO treated in KOH(3g/L)+KF(2g/L)+Na₂SiO₃(5g/L) electrolytes at (a)5min, (b)10min, (c)15min and NaNO₃(0.5g/L) contained electrolytes at (d)5min, (e)10min, (f)15min and NaNO₂(0.5g/L) contained electrolytes at (g)5min, (h)10min, (i)15min



[그림 3] 반응시간에 따른 산화피막층 두께변화

[Fig. 3] Variations of thickness of coatings with increasing coating time(min)

이는 그림 4의 산화피막 단면 사진을 통해 보다 자세히 확인하였다.

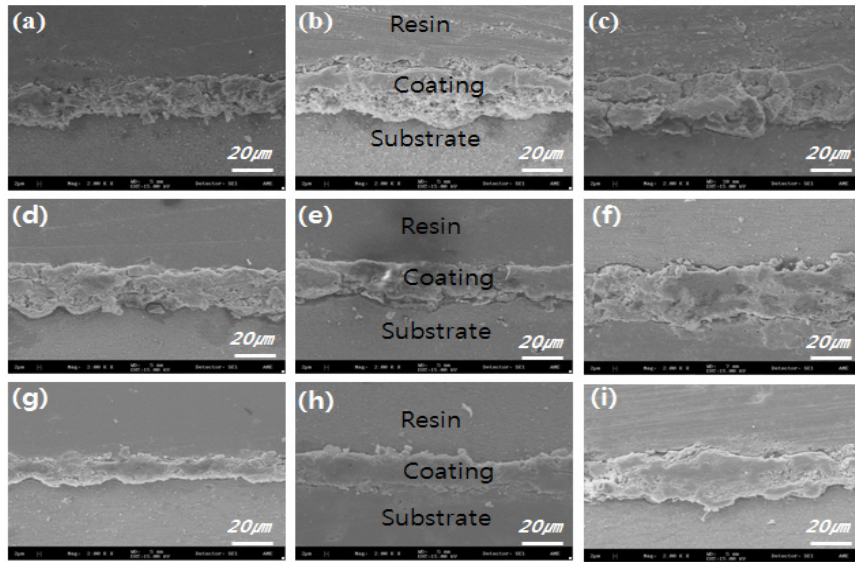
질산염이 첨가된 전해액과 산화피막층 형성에 대한 두께 변화는 크지 않은 것으로 판단된다.

산화 피막층 단면에서 외각층으로 갈수록 기공과 크랙 등에 의한 불규칙한 면이 모두에서 관찰되었다.

이와 같은 기공은 산화피막층의 내구성, 경도 등 여러 가지 특성에 중요한 인자로 자리잡고 있다.[8]

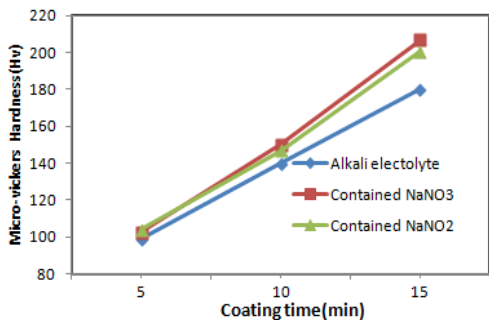
그림 5는 MAO 처리후, 마그네슘 표면으로 부터 10 μ m 인 지점의 비커스경도값을 측정한 그림이다. 최외각층은 기공 및 크랙 등에 의해 영향을 받기 쉽기 때문에 피막층의 내부의 조밀층에서 경도값을 비교한 것으로 질산염이 첨가된 전해액에서 반응시간에 관계없이 다소 높게 나타났다. 특히, MAO를 통해 15분 동안 반응 했을때에 NaNO₃(0.5g/L) 첨가된 전해액은 207Hv, NaNO₂(0.5g/L) 첨가된 전해액은 201Hv, 질산염이 첨가되지 않은 알카리 전해액은 180Hv의 비커스 경도값을 나타냈다. 이는 전해액 내에서 질산염 성분이 단단한 특성을 가지는 Mg산화물의 형성에 도움을 주는 것으로 판단되며, 마그네슘의 표면경도 향상은 내식성과 내마모성 향상에 영향을 미치고 있다.

전해액 중의 질산염과 알카리 성분에 따라 산화피막층을 구성하는 결정구조를 XRD를 통해서 확인하였으며, 각각의 전해액에 따른 결정구조와 성분을 그림6과 같이 보여주고 있다. 알카리 전해액에서 400V(100Hz), 4A/cm² 전압을 인가하여 (a)5min, (b)15min동안 반응 했을 때와 NaNO₃(0.5g/L) 첨가된 전해액에 (c)15min동안, NaNO₂(0.5g/L) 첨가된 전해액은 (d)15min동안 반응했을 때 산화피막의 결정구조를 보면 주로 Mg, MgO, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄로 구성되어있는 것으로 확인할 수 있다.



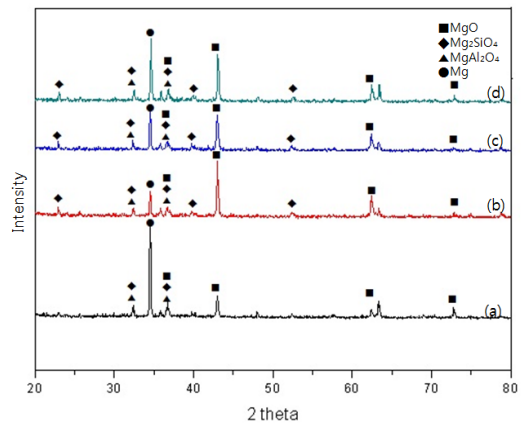
[그림 4] 알카리 전해액(a:5min, b:10min, c:15min)과 질산염 첨가 전해액(d:5min, e:10min, f:15min), 아질산염첨가 전해액의 반응시간(g:5min, h:10min, i:15min)에 의한 MAO 처리한 단면조직

[Fig. 4] Cross sections of AZ31 Mg alloy after MAO treated in KOH(3g/L)+KF(2g/L)+Na₂SiO₃(5g/L) electrolytes at (a)5min, (b)10min, (c)15min and NaNO₃(0.5g/L) contained electrolytes at (d)5min, (e)10min, (f)15min and NaNO₂(0.5g/L) contained electrolytes at (g)5min, (h)10min, (i)15min



[그림 5] 반응시간에 따른 산화피막층의 경도변화
[Fig. 5] Variations of microhardness of coatings with increasing coating time(min)

모재인 Mg 이외에 마그네슘합금의 MAO 반응에서 주로 생성되는 세라믹성분이 나타났으며,[9] MgAl₂O₄ 는 실험시편으로 사용한 AZ31 마그네슘 합금판재를 연결한 알루미늄(Al) 와이어가 일부 용해, 산화피막층을 형성할 때 반응한 것으로 보인다.

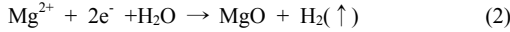


[그림 6] 알카리전해액(a:5min, b:15min)과 질산염첨가 전해액(c:15min), 아질산염첨가 전해액(d:15min)으로 제조한 산화피막층의 XRD패턴

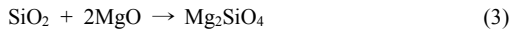
[Fig. 6] XRD patterns of AZ31 Mg alloy after MAO treated in KOH(3g/L) + KF(2g/L) + Na₂SiO₃(5g/L) electrolytes at (a)5min, (b)15min and NaNO₃(0.5g/L) contained electrolytes at (c)15min and NaNO₂(0.5g/L) contained electrolytes at (d)15min

MAO 반응 중에 일어나는 다양한 현상 즉, 전기분해, 시료 용해, 플라즈마 방전, arc발생, 가스발생 등에 의해

양극시편에 Mg산화물이 생성하게 되는 것이다. 주요 Mg산화물의 형성기구는 다음과 같다.[4]

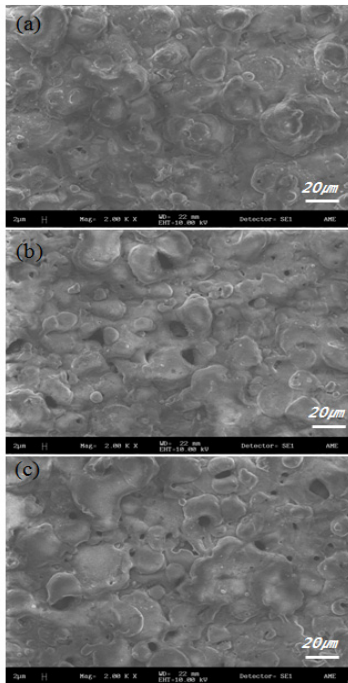


SiO₂는 MAO 반응 시에 전극표면에서 발생하는 arc 열에 의해 형성되는 것으로 보고되어 있으며^[10] Mg₂SiO₄는 SiO₂와 MgO가 반응하여 양극 표면에 나타나게 된다.[11]



질산염이 첨가된 전해액에서 MgO와 Mg₂SiO₄ XRD 분석결과 다소 높은 Intensity를 가지며 이는 경도값에 영향을 미친것으로 판단된다.

그림7은 알카리 전해액중에 400V(100Hz), 4A/cm² 전압을 인가하여 5분 동안 반응한 시료(a)와 NaNO₃(0.5g/L) 첨가된 전해액에 5분 동안 반응한 시료(b), NaNO₂(0.5g/L) 첨가된 전해액은 5분 동안 반응한 시료(c)의 염수분무 시험 결과로 모든 시료에서 부식특성이 양호한 것을 확인할 수 있었다.



[그림 7] MAO처리한 AZ31합금의 염수분무시험후의 표면형상

[Fig. 7] Surface morphologies of AZ31 Mg alloy on salt spray test(5%NaCl, 168hour, T.C.: 35℃)

4. 결론

알카리 및 질산염을 첨가한 전해액을 이용하여 AZ31 마그네슘 합금의 산화피막 형성에 대한 거동 및 기계적 특성, 내식성 테스트를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

질산염 NaNO₃(0.5g/L)와 NaNO₂(0.5g/L)가 첨가된 전해액에서 기존 알카리 전해액에 비해 산화피막층의 두께는 증가하지 않았지만, 활발한 반응과 함께 알카리 전해액보다 더 큰 경도값을 나타내고 있으며, 이는 XRD실험을 통해 산화피막층에 생성된 MgO, Mg₂SiO₄로 확인할 수 있었다. 알카리 및 질산염첨가 전해액 모두에서 산화피막층 표면에 크랙 및 기공이 관찰되었지만 염수분무시험 결과 400V(100Hz), 4A/cm² 전압을 인가하여 5분 동안 반응하여 제조한 MAO 시료에서도 부식 없이 견고한 산화피막층을 유지하고 있었다.

References

- [1] M.A. Gonzalez-nunez, C.A.Nunez-lopez, P.Skeldon, G.E.Thompson, H.Karimzadeh, P.Lyon, T.E.Wilks, Corros. Sci. 37, 1763-1772, 1995.
- [2] M.Shahid, et all J.Mater.Sci. 32, 3775-3781, 1997
- [3] A.A.Voevodin, et al., Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro arc discharge treatment, Surf. Coat. Technol. 516, 86-87, 1996.
- [4] A.L.Yerokhin, X.Nie, A.Leyland, A.Matthews and S.J.Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf.Coat. Technol. 122, 73-93, 1999.
- [5] <http://www.keronite.co.uk/>
- [6] A.L Yerokhin, A.A.Voevodin, V.V. Lyubimov, J. Zibinsk, M. Donley, Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surfaced layers for tribotechnical purposes on Al alloys, Surf. Coat. Technol, 110, 140-146, 1998.
- [7] Kai Wang, S.S. Byeon, B.H. Koo, "Nitrogen inducing effect on preparation of AlON-Al₂O₃ coatings on Al6061 alloy by EPP", Surf.Coat.Technol. 205, S11-S14, 2010.
- [8] J.A.Curran and T.W.Clyne, Prosisty in plasma electrolytic oxide coatings, Acta Materialia 54, 1985-1993, 2006.
- [9] C.Blawert, W.Dietzel, E.Ghali, G Song, Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments. Adv. Eng. Mater., 8, 511, 2006.
- [10] V.Brass, S.Xia, R.Yue, G.Richard, Rateick Jr.,

"Characterization of oxide films formed on mg-based WE43 alloy using AC/DC anodization in silicate solutions, J. Electrochem. Soc., 151, B1-10, 2004.

- [11] H.F.Guo, M.Z.An, H.B.Huo, S.Xu, L.J.Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on mg alloys by MAO in alkaline silicate solutions, Appl. Surf. Sci., 252, 7911-7916, 2006.
- [12] L.Chai, X.Yu, Z.Yang, Y.Wang, M.Okido, Corrosion Science, 50, 3274, 2008.
- [13] S.S.Byeon, K.Wang, Y.G.Jung, B.H.Koo, Surf. Coat. Technol. 204, 3196-3199, 2010.

조 영 희(Young-Hee Cho)

[정회원]



- 2011년 2월 : 공주대학교 대학원 재료공학과 박사과정
- 2010년 3월 ~ 현재 : 하나에이엠티(주) 기술연구소 근무

<관심분야>
경량소재, 분말야금

장 경 수(Kyong-Soo Jang)

[준회원]



- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 4학년 재학

<관심 분야>
경량소재, 분말야금

박 세 희(Sei-he Park)

[준회원]



- 2009년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 4학년 재학

<관심분야>
경량소재, 재료평가

이 호 정(Ho-jeong Lee)

[준회원]



- 2009년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 4학년 재학

<관심분야>
경량소재, MAO

이 태 행(Tae-Haeng Lee)

[정회원]



- 1990년 8월 : 충남대학교 금속공학과(공학박사)
- 1991년 6월 ~ 1993년 2월 : 공업진흥청(현 중기청) 근무
- 1993년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>
비철금속, 분말야금, 경량소재