<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 3, 2011.

doi: 10.5695/JKISE.2011.44.3.082

알카리성 인산-과망간산 용액을 이용한 AZ31 마그네슘 합금의 친환경 화성 처리 및 화성 피막의 특성 평가

김명환^a, 이만식^b, 곽삼탁^c, 문명준^{c*}^a부경대학교 화학공학과, ^b한국생산기술연구원, ^c부경대학교 공업화학과

Characteristics of Environmentally-Friendly Conversion Coating of AZ31 Magnesium Alloy by a Alkaline Phosphate-Permanganate Solution

Myung-Hwan Kim^a, Man-Sig Lee^b, Sam-Tag Kwag^c, Myung-Jun Moon^{c*}^aDepartment of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea^bKorea Institute of Industrial Technology [KITECH], Green Technology Center, Ulsan 681-802, Korea^cDepartment of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received March 12, 2011 ; revised June 27, 2011 ; accepted June 29, 2011)

Abstract

A uniform chromium-free conversion coating treated with an alkaline phosphate- permanganate solution was formed on the AZ 31 magnesium alloy. The effect of acid pickling on the morphology and on the corrosion resistance of the alkaline phosphate-permanganate conversion coating was investigated. The chemical composition and phase structure of conversion coating layer were determined via optical microscopy, SEM, EDS, XPS and XRD. Results show that the conversion coatings are relatively uniform and continuous, with thickness 1.8 to 2.4 μm . The alkaline phosphate-permanganate conversion coating was mainly composed of elements Mg, O, P, Al and Mn. The conversion-coated layers were stable compounds of magnesium oxide and spinel (MgAl_2O_4). These compounds were excellent inhibitors to corrosion. The electrochemical corrosion behaviors of coatings in 3.5 wt.% NaCl solutions were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization technique. EIS results showed a polarization resistance of 0.1 k Ω for the untreated Mg and 16 k Ω for the alkaline phosphate-permanganate conversion treatment sample, giving an improvement of about 160 times. The results of the electrochemical measurements demonstrated that the corrosion resistance of the AZ 31 magnesium alloy was improved by the alkaline phosphate-permanganate conversion treatment.

Keywords : AZ31, Magnesium alloy, Acid pickling, Conversion coating, Chromium-free

1. 서 론

마그네슘 합금은 비중이 알루미늄 합금의 2/3, 철강의 1/5 수준으로 현재까지 개발된 합금 중 가장 낮은 비중을 가지고 있으며, 여타 경량 재료와도 비교하여 손색이 없는 비강도 및 비탄성 계수를 가지고 있다. 특히 진동, 충격, 전자파에 대한 흡수성이 우수하며 전기전도도, 열전도도, 고온에서의 피로, 충격 특성이 우수하여 자동차 부품, 항공기 부품 및

일반 기계 부품, 전기 전자 부품, 레이저 용품 등 여러 분야에 다양하게 사용되고 있다. 특히 진동 감쇄성과 전자파 차폐 효과가 커 자동차 엔진의 실린더 헤드 커버, 노트북, 휴대폰 등의 케이스로도 널리 사용되고 있다^{1,2)}. 그러나, 마그네슘은 상용 금속들 중 가장 화학적 활성이 큰 금속으로 소재 금속이 직접 부식 환경에 노출되는 경우 대기 중이나 용액 중에서 매우 빠르게 산화되는 특성이 있다. 현재 국내외 마그네슘 합금의 부품 제조는 다이캐스팅 공정을 통한 부품 제조가 대부분이며, 판재를 사용하는 소성 가공 기술을 적용한 예는 매우 적고,

*Corresponding author. E-mail : mjmoon@pknu.ac.kr

합금 조성의 영향을 많이 받는다. 마그네슘 합금 부품의 제조시에 판재를 사용한 성형 기술을 적용하는 경우 다이캐스팅 공정에 대비하여 후처리 비용은 50% 이상, 부품 생산 단가는 20% 이상 절감 가능하며, 불량률은 8% 이하로 관리가 가능하다. 또한 부품 생산시 단조 기술을 사용하는 경우 재료 회수율 95% 이상, 후 가공 공정 생략 가능 및 원소재의 특성 차이로 인한 제품의 강도 및 인성이 증대되는 장점이 있다. 그러나 소성 가공에 사용되는 마그네슘 합금 판재의 경우 다이캐스팅용 합금과는 조성이 달라 기존의 다이캐스팅용 합금의 표면 처리 방법과 동일한 방법으로는 표면 처리가 불가능한 상태이며, 이에 따라 마그네슘 판재에 대한 표면 처리 방법의 개발이 절실히 요구된다. 지금까지 마그네슘 합금의 표면 처리에 대한 연구 대부분은 AZ91 마그네슘 합금에 대한 표면 처리 방법에 대한 것으로 Zhao 등³⁾은 AZ91D 합금에 대한 phosphate - permanganate 피막에 대해, Zhang, Gu 등^{4,5)}은 AZ91D 합금에 대한 무전해 니켈 도금에 대해 Ishizaki 등⁶⁾은 AZ31 소재에 대한 magnesium - phosphate 처리에 대한 연구를 하는 등의 마그네슘 합금에 대한 다양한 표면처리 방법이 연구되고 있다. 한편, 마그네슘 판재로 가공하여 주로 쓰이는 합금인 AZ31(Al 9 wt%, Zn 1 wt%의 합금)은 기계적 강도가 높고 성형이 비교적 쉽기 때문에 press 공법에 의한 대량 생산에 적합하며 다이캐스팅법이 적용되는 AZ91 마그네슘 합금과 비교해 많은 장점을 가지고 있으나, 표면 처리의 어려움이 있어 사용에 제약을 받으므로 이의 표면 처리에 대한 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

본 연구에서는 마그네슘 합금에 대한 일반적인 표면 처리 공정인 물리적 연마 → 탈지 → 화성 처리 → 건조의 공정을 거치는 과정에서 AZ31 마그네슘 합금 표면의 산화막을 제거하는 화성 처리 전 단계인 산 처리(acid pickling) 과정에서 사용되는 산의 종류에 따라 달라지는 화성 피막의 형상 변화, 조성의 변화 및 부식 특성 변화를 조사하였으며, AZ31 마그네슘 합금에 대해 Cr^{6+} 를 사용하지 않는 친환경적인 인산-과망간산 화성 처리 방법을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 인산-과망간산 화성 처리 시편의 작성

AZ31 마그네슘 합금으로 0.6 mm의 두께를 갖는 판재를 50 mm×60 mm의 크기로 잘라 시험편으로 사용하였으며, 표 1에 시험에 사용한 AZ31 마그

Table 1. Composition of AZ 31 magnesium alloy by EDS analysis (wt.%)

Al	Zn	O	Mg
2.75	0.92	2.60	Balance

Fig. 1. Chemical conversion process for AZ31 magnesium alloys.

네슘 합금의 성분 분석 결과를 나타내었다. 모든 시험편은 그림 1에서 보는 바와 같이 먼저 SiC 연마지 #2000으로 연마하여 소재 표면에 부착된 산화물, 오염물 등을 1차로 제거하였으며, 이후 알칼리 세정, 산 처리, 화성 처리 그리고 열풍에 의한 건조 공정 순으로 처리하였다. 그리고 각 공정의 사이에는 순수(D.I. Water)로 10초간 3회에 걸쳐 충분히 세척하여 이전 공정의 잔류 용액이 후 공정에 영향을 주지 않도록 제거하였다. 각각의 공정 용액에 시편을 침적하는 처리 방법을 통해 화성처리 시편 제작을 진행하였으며, 표 2에 인산-과망간산 화성 처리 각 공정에서 사용한 약품의 농도 및 처리 조건을 나타내었다.

2.2 분석

AZ31 마그네슘 합금을 화성 처리한 시편의 표면에 대한 분석은 scanning electron microscopy (SEM; HITACHI S-2400), energy dispersive X-ray

Table 2. Bath composition and operating conditions of chemical conversion AZ31 magnesium alloy sheet

Process	Operation	Composition of bath	Conc. (g/l)	Temp. (°C)	Time(s) of immersion
1	Alkaline cleaning	Sodium hydroxide	40	50	60
		Triton X-100	1		
2	Acid cleaning (pickling)	Oxalic acid	10	25	30
		HCl / HF	2.5 / 2.5	25	30
3	Chemical conversion	Potassium permanganate	30	50	180
		Sodium phosphate tribasic	20		
		Sodium hydroxide	60		

spectroscopy (EDS; Kevex Ltd. SIGMA) 및 X-ray diffractometry (XRD; PHILLIPS X'Pert-MPD System) 를 사용하여 화성 피막의 형태, 구성 원소의 조성, 피막의 결정 구조 등을 분석하였다. 화성 피막 표면의 구성 성분 분석을 위해 X-ray photoelectron spectrometer (XPS; Thermo VG Scientific Co. MultiLab 2000)를 이용하였으며, Mg-K α target ($h\nu = 1253.6$ eV)으로 조사되었으며, 각각의 구성 원소에 대한 결합에너지(binding energy, eV)를 스캔 속도 0.1 eV/sec로 하여 측정하였다. 화성 피막의 두께, 단면 형상 등에 대한 분석을 위해 화성 처리된 시편을 polyester 수지에 수직 방향으로 몰딩하여 고

정하고 경면 연마한 후 광학 현미경(OLYMPUS, BX60F)을 이용하여 화성 피막의 단면을 분석하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

AZ31 마그네슘 합금의 화성 처리 피막에 대한 전기화학적 평가에 의한 부식 특성은 25°C의 3.5 wt% NaCl 수용액에서 화성 피막의 노출 면적을 1 cm²로 하여 potentiodynamic polarization curve를 측정하였다. 이 전기화학적 시스템의 구성을 위해 기준 전극은 은/염화은 전극(Ag/AgCl)을 대극으로는 백금(Pt)망 전극을 사용하였다. 동전위 분극 시험은 EG&G사의 PARSTAT 2273 potentiostat 장치를 이용

Fig. 2. Surface morphology of AZ31 magnesium alloys processed by acid pickling for 30s at the ambient temperature: (a) 0.5 wt% oxalic acid $\times 200$, (b) 0.5 wt% oxalic acid $\times 1,000$, (c) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid $\times 200$, (d) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid $\times 1,000$.

하여 0.166 mV/sec의 주사 속도로 개방 회로 전위의 -250 mV 아래부터 기준 전극 기준으로 +250 mV까지 양극 분극 곡선을 측정하고 평가하였다. 부동태 피막의 저항 크기를 측정하기 위해 PARSTAT 2273 potentiostat 장치를 이용하여 electrochemical impedance spectroscopy(EIS)로 주파수 범위는 10 mHz에서 100 kHz 사이에서 행하고, 진폭은 ± 10 mHz의 값으로 사인파의 전위를 인가하여 측정하였다¹⁰⁾.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 화성 피막의 형상

산 처리에 사용된 산의 종류에 따라 산처리 후 AZ31 마그네슘 합금 판재의 외관 색상이 다소 다른 것으로 나타났으며, 옥살산을 사용하여 산 처리한 시편은 밝은 금속 광택을 염산/불산의 혼합산으로 산 처리한 시편은 회색을 띠는 다소 어두운 색상을 나타내었다. 이는 산에 의해 에칭된 AZ31 마그네슘 합금 판재의 표면 조도의 차이에 의한 것으로 알려져 있다^{7,8)}. 그림 2는 AZ31 마그네슘 합금의 산 처리 상태에서의 소재 표면에 대한 200배, 1,000배 배율의 전자 현미경 사진을 보여준다. 육안으로 회색을 띠는 다소 어두운 색상을 나타내는 염산/불산의 혼합산으로 산 처리한 시편에서는 부분적인 공식의 형태가 관찰되는데, 이는 Elsentriecy 등⁹⁾에 의한 연구에서처럼 마그네슘 합금의 성분 중에서 마그네슘 rich 영역인 α 상이 양극을 띠며, 알루미늄 rich 영역인 β 상($Mg_{17}Al_{12}$)이 음극을 형성하는 갈바니 전지가 형성되어 양극 영역인 마그네슘이 상대적으로 많이 존재하는 영역에서 부식이 촉진되어 공식의 형태로 나타난 것으로 사료된다. 또한 소재 표면에 부분적인 공식이 발생함에 따라 표면의 조도가 높아진 것을 SEM 사진으로 확인할 수 있었다. 그림 3은 AZ31 마그네슘 합금의 인산-과망간산 화성 처리 피막의 단면 촬영 사진으로 피막은 1.8~2.4 μm 의 두께로 형성되었고, 염산/불산의 혼합산으로 산 처리한 시편에서는 소재 표면의 부분적인 공식의 형태를 화성 피막 단면 촬영 사진에서도 확인할 수 있었다. 그림 4는 화성 피막에 대한 1,000배 및 5,000배 배율의 전자 현미경 사진을 나타내었으며, 이전에 발표한 연구¹⁰⁾ 결과인 산성의 인산-과망간산 화성 피막 용액으로 처리한 것과는 달리 본 연구에 사용된 알칼리성 인산-과망간산 화성 피막 용액에서 처리된 화성 피막의 표면에서는 망상 구조의 균열이 관찰되지는 않는다. 이는 OH^- 이온이 상대적으로 많은 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리 용액에서의 마그네슘 산화

Fig. 3. The cross-sectional microstructure of AZ31 magnesium alloys conversion coating: (a) 0.5 wt% oxalic acid, (b) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid.

반응은 식 (1)에서와 같이 수소 gas의 발생을 동반하지 않음으로 인해 피막 생성 반응 중에 수소의 이탈이 산성의 인산-과망간산 화성 처리액보다 현저히 감소하는 것에 따른 것으로 사료된다¹¹⁾.

3.2 화성 피막의 조성

표 3은 AZ31 마그네슘 합금의 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리 피막에 대한 EDS 분석 결과 피막의 주된 구성 성분은 Mg, O, P, Al 그리고 Mn으로 나타났다. EDS 분석 결과 알칼리성 인산-과망간산 화성 피막 성분의 대부분은 AZ31 마그네슘 합금 구성 원소의 산화물로 구성되어 있으며, 이는 용액 내에 존재하는 산화제에 의해 마그네슘 합금의 표면에 내식성을 갖는 MgO , Al_2O_3 등의 산화막이 화성 피막의 주된 성분으로 형성되는 것으로 생각된다¹²⁾. 또한 화성 피막의 구성 원소는 wide scan의 XPS 분석에서도 Mg, O, K, Al 그리고 Mn이 검출되어 EDS 분석 결과와 일치함을 보였고, 그림

Fig. 4. SEM images of AZ31 magnesium alloys conversion coating : (a) 0.5 wt% oxalic acid, $\times 200$ (b) 0.5 wt% oxalic acid, $\times 1,000$ (c) 0.5 wt% oxalic acid, $\times 5,000$ (d) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid, $\times 200$ (e) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid, $\times 1,000$ (f) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid, $\times 5,000$.

Table 3. Composition of conversion coating of AZ31 magnesium alloy by EDS analysis (wt.%)

Elements	Mg	O	Al	Zn	P	Mn	S	Ca	Total
Acid cleaning									
Oxalic acid	86.24	10.48	2.62	0.66	-	-	-	-	100
HCl / HF	69.30	26.38	2.51	0.63	0.52	0.30	0.20	0.16	100

5에 나타내었다. 그림 6에 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리된 AZ31 마그네슘 합금의 화성 피막층에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. OH⁻ 이온의 농도가 높은 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리 용액에서는 음극 영역과 pH가 높아짐으로 인해 피막 내

부의 망간 화합물로 Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnOOH 등이 생성되는 것으로 보고되고 있으나¹¹⁾ 본 연구에서는 확인되지 않았다. 그러나 AZ31 마그네슘 합금 판재의 주된 성분인 마그네슘을 제외한 피크를 해석함으로써 화성 피막에 대한 결정 구조를 해석할 수

Fig. 5. XPS analyses of alkaline phosphate-permanganate conversion coated AZ31 magnesium alloy: (a) 0.5 wt% oxalic acid, (b) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid.

Fig. 6. XRD Patterns of conversion coated AZ31 magnesium alloy: (a) 0.5 wt% oxalic acid (b) 0.25 wt% hydrochloric acid + 0.25 wt% hydrofluoric acid (c) untreated.

있었으며, 형성된 피막 성분 중에 MgO , $K_2Mn_2O_3$, $MgAl_2O_4$, $Mg_{0.36}Al_{2.44}O_4$ 등이 부분적으로 포함되어 있음을 확인할 수 있었다¹³⁾. 특히 생성된 MgO , $MgAl_2O_4$ 와 같은 산화물은 피막의 내식성을 향상시키는 화성 피막의 주요 구성 성분으로 알려져 있다¹¹⁾.

3.3 전기화학적 특성 분석

그림 7과 표 4는 상온 25°C의 3.5% NaCl 용액에서 여러 가지 산으로 처리한 후 알칼리성 인산-과망간산 화성 피막이 형성된 AZ31 마그네슘 합금 판재의 동전위 분극 시험의 결과를 나타내었다. 산 처리 종류에 따라 화성 피막의 부식 전류 밀도가 다르게 나타났으며, 옥살산으로 산 처리한 후 화성 처리를 한 경우의 타펠 분석에 의한 부식 전류 밀도는 $8.152 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 이고, 염산+불산의 혼산으로

Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of conversion coated AZ31 magnesium alloy.

Table 4. Result of potentiodynamic polarization test

Acid cleaning	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm^2)
Untreated	-1.485 / Ag/AgCl	4.423×10^{-5}
Oxalic acid	-1.519 / Ag/AgCl	8.152×10^{-6}
Hydrochloric acid + Hydrofluoric acid	-1.508 / Ag/AgCl	1.519×10^{-6}

Fig. 8. EIS plots of alkaline phosphate-permanganate conversion coated AZ31 magnesium alloy: (a) Nyquist diagram, (b) Bode diagram.

산 처리한 후 화성 처리를 한 시편의 부식 전류 밀도는 $1.519 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 으로 측정되었다. 또한 화성 처리되지 않은 소재의 부식 전류 밀도가 $4.423 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 로 화성 처리한 소재 보다는 10배 이상 높아 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리 용액에서 처리한 화성 피막도 앞서 발표한 산성 용액에서의 인산-과망간산 화성 처리¹⁰⁾와 마찬가지로 AZ31 마그네슘 합금 소재를 부식 환경으로부터 보호하는데 사용될 수 있는 것으로 사료된다. 그림 8에는 AZ31 마그네슘 합금 소재의 화성 피막에 대한 EIS 측정을 통해 얻은 nyquist와 bode plot를 나타내었다. 시험 결과 동전위 분극 시험에서 측정된 부식 전류 밀도의 결과 값으로 해석할 수 있는 화성 피막의 내식성 향상과 일치하는 경향으로 화성 피막의 분극 저항값도 높아지는 경향으로 나타났다. 이는 동전위 분극 시험의 결과와 마찬가지로 화성 피막 전 처리한 산의 종류에 따라 생성되는 화성 피막의 내식성이 변화하는 것으로 해석할 수 있으며, 특히 옥살산 처리 후 화성 피막을 실시한 경우에 내식성의 증가가 큰 것으로 보인다. 따라서 알칼리성 인산-과망간산 화성 피막은 AZ31 마그네슘 합금 소재를 부식 환경으로부터 보호하는 목적의 처리 방법으로 사용될 수 있으며, 특히 옥살산 처리 후 화성 피막을 실시하는 경우 더욱 효과적인 AZ31 마그네슘 합금 소재의 부식 방지 처리 방법으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

AZ31 마그네슘 합금 소재에 대한 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리 시험 결과 Mg, O, P, Al 그리고 Mn이 피막의 주된 구성 성분임을 알 수 있었으며, 화성 피막에서 EDS로 분석된 일부 원소는 모재로부터 기인한 것으로 사료된다. 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리 전 산처리에 사용되는 산의 종류에 따라 소재 표면이 에칭되는 정도가 달라지며, 이에 따라 형성되는 화성 피막의 색상과 형상이 달라지는 것을 알 수 있었다. 알칼리성 인산-과망간산 화성 피막 용액에서 화성 처리한 AZ31 마그네슘 합금 소재 위에 형성된 화성 피막은 피막의 표

면에서 망상 구조 형태의 균열이 현저하게 관찰되지는 않았고, 이는 화성 처리에 사용된 화성 처리액의 pH가 알칼리성이 되면서 소재 표면의 에칭 및 화성 피막 생성 시에 발생하는 수소 gas 량이 현저히 감소한 것에 기인한 것으로 사료된다. AZ31 마그네슘 합금 소재에 대한 알칼리성 인산-과망간산 화성 피막의 전기화학적 특성 분석 결과 화성 처리 전 옥살산으로 산 처리한 후 화성 처리를 한 경우의 부식 전류 밀도가 $8.152 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 이며, 분극 저항값은 최고로 높은 것으로 나타났으며, 이 결과로부터 AZ31 마그네슘 합금 소재를 부식 환경으로부터 보호하는 방법의 하나로 알칼리성 인산-과망간산 화성 처리법이 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. M. Avedesian, H. Baker, Magnesium and Magnesium Alloy, ASM Specialty Handbook (1999) 12.
2. A. Atrens, G. L. Song, Adv. Eng. Mater., 1 (1999) 11.
3. M. Zhao, S. Wu, J. Luo, Y. Fukuda, H. Nakae, Surface & Coatings Tech., 200 (2006) 5407.
4. W. Zhang, Z. He, Z. Jiang, J. Lian, Surface & Coatings Tech., 201 (2007) 4594.
5. C. Gu, J. Lian, G. Li, L. Niu, Z. Jiang, J. of Alloys and Compounds, 391 (2005) 104.
6. T. Ishizaki, I. Shigematsu, N. Saito, Surface & Coatings Tech., 203 (2009) 2288.
7. U. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K. Kainer, Corros. Sci., 51 (2009) 2544.
8. U. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, K. Kainer, Corros. Sci. 52 (2010) 2143.
9. H. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno, Surface & Coatings Tech., 202 (2007) 532.
10. M. H. Kim, S. T. Kwag, M. J. Moon, J. Kor. Surf. Eng., 43(2) (2010) 73.
11. K. Chong, T. Shih, Mater. Chem. Phys., 80 (2003) 191.
12. Denny A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, (1999) 199.
13. A. A. Abdel, J. Mater. Sci., 43 (2008) 2947.
14. M. Zhao, S. Wu, P. An, J. Luo, Mater. Chem. Phys., 103 (2007) 475.