

마그네슘 합금(AZ31B)용 친환경 수계 유·무기 하이브리드 내식코팅제 개발

채상열*, 정희록¹, 김정란, 남기우²
 (주)엔지텍, ¹부경대학교 학연협동기계공학과, ²부경대학교 재료공학과
 (schae@ngetech.com*)

Development of Eco-friendly Waterborne Organic / Inorganic Anti-corrosion coating materials for Magnesium alloy AZ31B

Sang Youl Chae*, Hee Rok Jeong¹, Jung Ran Kim, Ki woo Nam²
 NGETech Co. Ltd.,

¹Department of UR Interdisciplinary program of mechanical Engineering, Pukyong National University

²Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University
 (schae@ngetech.com*)

서론

마그네슘은 지구상에서 8번째로 풍부한 원소로 지표면을 구성하는 질량의 약 1.93%를 차지한다. 이 마그네슘은 다양한 분야에서 활발한 연구개발을 통한 우수성이 입증되어 그 활용도가 크게 증가하고 있는데, 이는 질량 대비 높은 강도 특성과 알루미늄의 2/3, 티타늄의 1/3, 철의 1/4에 해당하는 낮은 밀도(1.739 g/cm³)를 가짐으로서 경량화 소재로서의 수요가 증가하고 있기 때문이다. 뿐만 아니라 상용 소재로서의 마그네슘 합금은 전자파 차폐능, 치수안정성, 진동감쇠능 등 물리적 성질도 매우 우수하기 때문에 휴대용 개인 정보 단말기의 경량화 소재로의 적용 및 연비 향상과 지구 온난화 방지를 위한 이산화탄소 배출량 감소를 위한 자동차, 항공기 부품 소재 분야로의 적용을 위한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다.

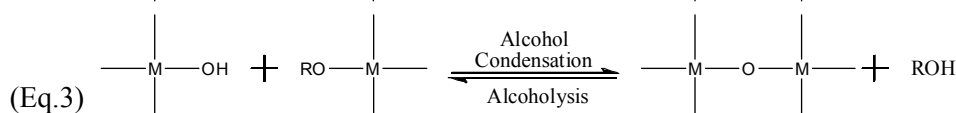
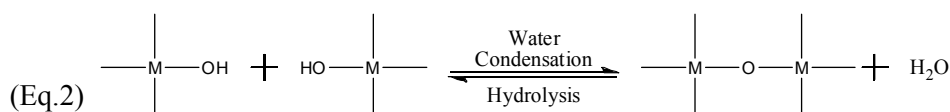
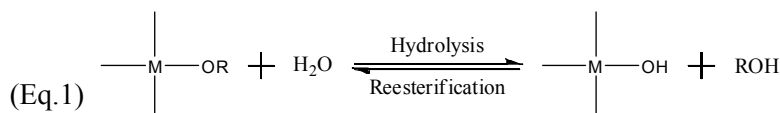
Metal	Corrosion potential [V _{nhe}]
Mg	-1.73
Mg-alloys	-1.67
Zn	-1.05
Al	-0.85
Stainless steel 316	-0.43

표 1. 3~6% NaCl 용액에서의 Corrosion potential

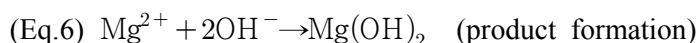
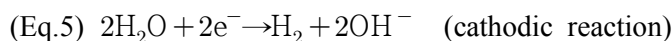
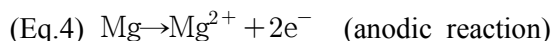
그러나 마그네슘 및 마그네슘 합금은 표 1과 같이 다른 경량 금속 소재에 비해 높은 전기 화학적 활성도를 가지고, 이로 인한 낮은 내식성은 다양한 분야에서 구조재로서의 적용에 제한적이다. 따라서 마그네슘 합금의 표면 안정성 및 내부식성을 향상시키기 위해 고분자 코팅, 수소화물 코팅, 화성처리, 양극산화, 플라즈마 전해법, 전기도금, 도장, CVD 및 PVD 등과 같은 다양한 코팅과 표면처리 기술이 제안되었다. 이러한 표면처리법의 대부분은 뛰어난 표면 보호 기능을 가지는 크롬 화합물을 사용하는 것이다. 이는 부식이 일어나는 활성화된 자리에서 크롬(IV) 이온이 불용성 크롬(III) 산화물을 생성함으로써 추가적인 부식이 일어나는 것을 방지하는 것이 핵심이다. 하지만 최근 크롬(IV) 이온이 발암성 물질로 분류되어 사용이 금지되었고 이를 대체할 물질 개발이 시급한 실정이다.

이론

졸-겔 공정은 Eq.1~3와 같이 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)와 같은 유기금속화합물 전구체의 가수분해 및 축합 반응을 이용하여 무기 또는 유/무기 하이브리드 고분자를 사용하는 공정으로 매우 유망한 친환경 대체 공정 중 하나이다. 졸-겔법을 이용한 코팅 공정은 스프레이 코팅법, 침지 코팅법, 롤 코팅법 및 스핀 코팅법 등 다양한 코팅 기법에 적용이 가능하고 금속 또는 금속 산화물 표면에 공유결합을 형성함으로써 매우 높은 부착성을 가진다. 또한 졸-겔에 의해 생성되는 망상구조에 특수한 기능을 가진 기능성 유기화합물 그룹을 도입하여 다양한 기능성 구현이 가능하다.



마그네슘 표면에서 발생하는 부식반응은 다음 Eq.4~7과 같이 나타낼 수 있다.



마그네슘 합금의 표면처리를 통한 내식성을 향상시키기 위해 TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 등 다양한 금속 산화물을 부식 억제제로 혼합한 졸-겔 코팅법에 관한 다양한 연구결과가 보고되었다. 본 논문에서는 마그네슘 합금과의 내식 코팅제의 부착성 향상을 위한 표면 전처리 공정 및 유기금속화합물 전구체 선정, TTIP(Titanium tetra-isopropoxide)의 변형 화합물을 부식 억제제로 첨가한 내식코팅제 합성을 실시하였다.

실험

1. 마그네슘 합금의 전처리 공정

마그네슘 표면의 유기 불순물을 제거하고 표면 활성화를 위해 유기용매 세척과 산세척을 실시하였다. 유기용매 세척은 아세톤(Sigma Aldrich)을 이용하여 5분간 초음파 세척을 실시한 후 Dry-air로 1차 건조 후 60°C 건조기에서 30분간 완전히 건조하였다. 산세척에는 10 wt.% 초산(Acetic acid, JUNSEI), 3 wt.% 질산(Nitric Acid, YAKURI), 20 wt.% 인산(Phosphoric acid, TCI) 및 12wt.% 불산(Fluoric acid, JTB)을 이용하여 세척하였고 이들 간의 차이를 조사하였다. 그리고 불산 농도에 따른 마그네슘 표면 변화와 침지 시간에 따른 표면 변화를 관찰하였다. 표면 산세척 유무에 따른 내식성 평가를 KS D 9502 염수 분무 시험(중성, 아세트산 및 캐스 분무 시험)에 따라 진행하였다.

2. 유기금속화합물 전구체 선정

표면 전처리 과정을 거친 마그네슘 합금 표면에 부착성이 높은 유기금속화합물을 선정하기 위해 TEOS(Tetraethyl orthosilicate, EVONIK), GPTMS(3-glycidoxypropyl trimethoxysilane, EVONIK), APTMS(aminopropyl trimethoxysilane, EVONIK) 및 MTMS(methyl trimethoxysilane, EVONIK)를 전구체로 하는 알콕시-졸을 합성하였고, 졸-겔 반응을 통한 표면 코팅을 실시하였다. 표면 코팅된 마그네슘 합금의 내식평가는 KS D

9502 염수 분무 시험(중성, 아세트산 및 캐스 분무 시험)과 5% 염수 침지법을 통하여 진행하였고 시간에 따른 표면 부식 정도를 관찰하였다.

3. 부식 억제제 첨가

부식 억제제로는 TTIP를 전구체로 이용하여 TAP(Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate))를 합성하였다. 실험 2에서 합성된 알콕시-졸과 TAP를 일정비율(10 : 1 ~ 5 : 1)로 혼합하여 내식 코팅제를 합성하였다. 합성된 내식 코팅제를 마그네슘 합금(AZ31B, POSCO)에 스프인코팅법을 이용하여 표면 코팅을 실시하였고 150℃ 건조기에서 10분간 건조 후 KS D 9502 염수 분무 시험(중성, 아세트산 및 캐스 분무 시험)과 5% 염수 침지법을 통하여 내식평가를 진행하였다.

결과 및 토론

1. 마그네슘 합금 표면의 전처리

마그네슘 합금의 표면 전처리 기법에는 수많은 방법이 있다. 그 중에서 산 세척은 표면에 단단히 결합되어 유기용매나 알칼리용매에 용해 또는 세척되지 않는 모래알이나 철가루 등의 이물질들을 가장 효과적으로 제거할 수 있는 방법이다. 마그네슘 합금의 표면 산처리 결과는 다음 표 2와 같다.

Acid	Time(second)	Result (color / appearance)
Acetic acid (CH ₃ COOH 10 wt.%)	30	Dark gray
Nitric acid(HNO ₃ 3.0 wt.%)	30	Metallic
Phosphoric acid(H ₃ PO ₄ 20 wt.%)	30	Dark gray
Fluoric acid(HF 12 wt.%)	30	Metallic

표 2. 마그네슘 합금 표면 산 처리 결과

초산과 인산에서는 과량의 수소 기포가 지속적으로 발생하며 마그네슘 표면의 색상이 검게 변하였고 질산에서는 소량의 기포가 지속적으로 발생하지만 색상변화는 크지 않았다. 반면 불산에서는 초기 20초 가량 수소 기포가 발생하였고 그 후는 더 이상 발생하지 않았고 표면 색 변화도 크게 나타나지 않았다. 불산의 농도에 따른 마그네슘 합금의 표면 변화를 시간대별로 측정하여 그 결과를 표 3에 나타내었다.

HF concentration	1 min after	3 hr after	24 hr after
12 wt.% HF	metallic	black	metallic
24 wt.% HF	metallic	dark gray	light gray
36 wt.% HF	metallic	light gray	dark gray
48 wt.% HF	metallic	metallic	black

표 3. 불산 농도별 산세척에 따른 마그네슘 합금의 표면 변화

불산 농도에 따른 마그네슘 합금 표면 처리 결과 농도가 낮을수록 빠른 흑변이 일어나고 일정 시간이 흐른 후 다시 금속 본연의 색을 띠었다. 반면 불산의 농도가 높을수록 장시간에 걸쳐 서서히 흑변이 발생하였고 금속 본연의 색을 가지지 못하였다. 이는 마그네슘 표면에서 Mg(OH)_{2-x}F_x를 형성하면서 OH와 F의 비율이 변하면서 나타나는 현상으로 판단된다. 본 논문에서는 12% HF를 사용하여 추가적인 수소 기포가 발생하지 않는 1분간의 산세척을 실시하여 진행하였다.

2. 유기금속화합물 전구체 선정 결과

실리케이트 졸로 TEOS, GPTMS, APTMS, MTMS를 전구체로 사용하여 마그네슘 표면에서의 부착성과 내식성을 평가하였다. 그 평가 결과는 다음 표 4과 같다.

전구체	부착성(X-cut Test)	내식성(KS D 9502)	액 안정성(60°C 보관)
TEOS	2B(다소 낮음)	1 hour	3 day(다소 높음)
GPTMS	5B(매우 높음)	3 hours	1 week 이상(매우 높음)
APTMS	3B(다소 낮음)	1.5 hours	3 hours (매우 낮음)
MTMS	0B(불량)	0.5 hour under	1 hours (매우 낮음)

표 4. 전구체 종류별 부착성, 내식성 및 액 안정성 평가

마그네슘 합금 표면과의 부착성은 에폭시 그룹을 가진 GPTMS가 가장 우수하였고 아미노 그룹을 가진 APTMS가 다음 순으로 우수하였다. 메틸 그룹을 가진 MTMS는 매우 낮은 부착성을 나타내었고 안정성도 매우 낮게 나타났다. GPTMS가 가장 높은 부착성을 나타내는 이유는 그림 1에서 보듯이 에폭시 그룹과 마그네슘 합금간의 공유결합 형성과 긴 체인에 의한 복잡한 망상구조를 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

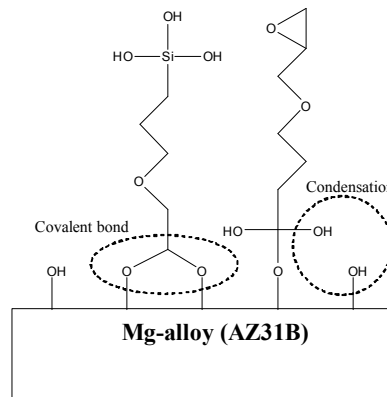


그림 4. GPTMS의 결합구조

3. 부식 억제제 첨가에 따른 내식 평가 결과

부식 억제제로 TAP를 GPTMS 졸에 일정비율로 혼합하여 부착성, 내식성 및 용액 안정성을 평가하였고 그 결과는 다음 표 5와 같다.

TAP : GPTMS	부착성(X-Cut Test)	내식성(KS D 9502)	액 안정성(60°C 보관)
1 : 10	5B	24 hours	1 week 이상
1 : 8	5B	24 hours	
1 : 6	5B	48 hours	
1 : 4	5B	48 hours	
1 : 2	3B	48 hours	

표 5. TAP 첨가량에 따른 부착성 및 내식성 평가

5% 염수분무 시험결과 TAP : GPTMS 졸 혼합 비율이 1 : 2 ~ 1 : 6에서 48시간 이상 내식성을 나타내었고 TAP 함량이 낮은 비율에서는 내식성이 하락하였다. 하지만 TAP 함량이 매우 높을 경우 표면이 깨어지기 쉬운 상태가 되고 부착성이 하락하였다.

참고문헌

1. Y. Kojima, Mater. Sci. Forum 350-351 (2000) 3.
2. J.E. Gray et al, J. alloys Comp. 336 (2002) 88-113
3. R. Supplit et al, Corrs. Sci. 49 (2007) 3015-3023
4. A. Duran et al, Sol-Gel Science and Technology, Vol. III, Kluwer Academic Publishers, 2005 399