

AZ31 마그네슘 합금의 절삭가공과정에서의 부식거동

Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy during Machining

김재학* 권성은* 이승재*
Jae-Hak Kim Sung-Eun Kwon Seung-Jae Lee

Abstract

In the study, corrosion characteristics of AZ31 magnesium alloy under various environments exposed during machining (immersion in cutting oil, 5 % cutting oil aqueous solution and distilled water & contact with dissimilar metals, SPC4 and A5052-H32) were investigated. A corrosion test was performed AZ31 magnesium alloy was immersed in each electrolyte solution after contacting with each dissimilar metals, and the results were observed by an electron microscope. In immersion tests, corrosion of AZ31 magnesium alloy showed to be in the sequence of distilled water > 5 % cutting oil aqueous solution > cutting oil > air, and in the test of contact with dissimilar metals, corrosion showed to be in the sequence of SPC4 > A5052-H32 > AZ31. It can be concluded that to prevent corrosion during machining, AZ31 magnesium alloy must prevent contacting water and use magnesium alloy for raw material of Jig & Fixture.

Keywords : Magnesium Corrosion, AZ31 Magnesium Alloy, Machining, Cutting Oil, Galvanic Corrosion

1. 서론

마그네슘 합금은 지각의 2.5 %를 차지할 정도로 지구상 6번째로 풍부한 금속일 뿐 아니라, 저렴한 비용으로 100 % 재활용이 가능한 고효율의 경량재료로서 환경오염 또는 에너지의 문제의 해결 방안으로 전반적인 산업분야에서 많은 관심을 받고 있다. 또한, 마그네슘 합금은 밀도가 1.7 g/cm³으로 구조용 합금 중에서 가장 가볍고, 우수한 비강도, 비탄성 계수, 진동과 충격에 대한 흡진성, 전자파차폐성과 절삭성이 탁월하다^[1~5].

따라서, 마그네슘 합금의 이용은 특히 자동차 및 IT 산업 그리고 전기 전자 분야에서 각광을 받고 있을 뿐만 아니라, 최근 항공전자, 유도무기 등 방위 산업 분야에서도 사용 범위가 점점 확대되고 있다^[6~8]. 그러나 마그네슘 합금은 내식성이 낮고 경도 및 기계적 특성이 다른 금속보다 취약하여 사용 환경에 따라 제한을 받고 있다. 이 중에서도 높은 반응성에 의한 부식 특성은 마그네슘 합금이 넓은 분야에서 사용되는 데 가장 큰 걸림돌이 되고 있다^[9~14]. 마그네슘 합금의 부식은 마그네슘 기지와 기지에 존재하는 석출상 또는 불순물 사이에 갈바닉 전위가 형성되어 주로 발생하며, Fe, Ni, 그리고 Cu 등과 같은 불순물의 존재는 염수분위기하에서 마그네슘 합금의 내식성에 치명적인 악영향을 미친다^[15~17].

† 2012년 2월 9일 접수~2012년 4월 20일 게재승인

* (주)엘아이지넥스원(LIG Nex1)

책임저자 : 김재학(jhkim6@lignex1.com)

이와 같은 마그네슘 부식은 제품 가공 중에도 빈번히 일어나 제품의 품질 및 생산성을 떨어뜨리게 된다. 특히, 절삭가공의 경우 가공이 진행되는 동안 고정용 치공구와 같은 이종금속 및 절삭유와 같은 수용액에 장시간 노출되게 되므로 부식 발생율이 높다. 기존에 마그네슘 가공이 주물 및 판금 가공위주로 진행되고, 절삭가공이 꺼려진 이유이기도 하다. 제품 상태에서 발생하는 부식은 후처리 및 도장, PEO(Plasma Electrolytic Oxidation)등과 같은 표면처리를 통하여 방지할 수 있으나, 가공 중 발생하는 부식은 그 근본원인을 찾아 해결하는 방법이 최선이다.

따라서, 본 연구에서는 대표적인 절삭 가공용 마그네슘 합금인 AZ31을 이용한 전해질의 종류 및 이종금속 접촉에 따른 침지 실험을 진행하여 부식 정도를 분석함으로써, 가공 환경 요소들이 마그네슘의 부식 특성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다.

2. 실험 방법

가. 시편준비

본 시험에서는 대표적인 절삭용 마그네슘 합금인 AZ31합금을 사용하여 절삭유 농도 및 이종금속 접촉에 따른 가공 중 발생하는 부식특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. AZ31 마그네슘 합금의 성분규격을 Table 1에 나타내었다. 이종금속 접촉에 의한 갈바닉 부식의 영향을 보기 위해서 알루미늄(A5052-H32), 탄소강(SPC4)을 사용하였다.

1) 시험편의 형상 및 치수

시험편의 형상은 평판으로 하고, 치수는 두께 1.5 mm, 폭 50 mm, 길이 100 mm로 준비하며, 아세톤 세척제로 세척하였다.

나. 전해질 용액

수용성 절삭유(Blaser swisslube Blasocut strong 4000)

원액, 5 % 절삭유 수용액, 증류수 3가지 종류의 용액을 사용하였다. 수용성 절삭유(Blaser swisslube Blasocut strong 4000)의 주요구성물질의 성분비 및 물성치를 Table 2에 나타내었다. 절삭유 수용액의 농도는 실제 가공에서 사용되는 농도인 5 % 수용액을 적용하였다.

Table 2. Chemical composition & Physical Properties of cutting oil(Blaser swisslube Blasocut strong 4000)

		CAS No.
Chemical Compositions	Mineral oil	44 %
	Water	4 %
Physical Properties	Density(20 ℃)	0.99 g/cm ³
	Viscosity(40 ℃)	58 mm ² /s
	Ph	8.8~9.2

다. 부식시험

1) 시험환경조건

본 연구에서는 KS D 0306 규정에 따라 침지 시험을 하였다. 1 L의 용기에 마그네슘 AZ31시편과 알루미늄 A5052-H32, 탄소강(SPC4)을 면적비를 1:1로 하여 직접 접촉하여 대기(air) 중 및 전해질 용액에 72시간 침지하였다. 이때 사용한 액량은 시료 표면적 1 cm²당 25 ml를 기준으로 하였고 온도는 25 ℃를 유지하였다.

2) 시험방법

시험을 통해 확인하고자 하는 부식 요인을 제외하고 동일 조건에서의 부식 정도를 비교하기 위하여, 총 12쌍의 시편과 전해질 용액을 짝을 이뤄 각각의 조건에서 시험하였다. 이종 금속과 접촉에 의한 부식 영향을 알아보기 위해 AZ31 마그네슘 시편과 쌍을 이룬 각각의 이종금속 시편을 전해질 용액에 72시간 침지하여 시험하였다. 부식 정도를 비교하기 위해, 이종 금

Table 1. Chemical compositions of AZ31 alloys(wt%)

Compositions(%)										
Test item	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Ni	Ca	기타	Mg
AZ31	2.4~3.6	0.50~1.5	0.15~1.0	0.005 이하	0.10 이하	0.05 이하	0.005 이하	0.04 이하	0.30 이하	Balance

속과 접촉하지 않은 마그네슘 시편도 함께 시험하였다. 그리고 절삭유에 의한 부식 영향을 알아보기 위해 위에 소개한 3가지 전해질 용액을 사용하였으며, 이 또한 부식 정도를 비교하기 위해 전해질 용액이 없던 대기 중에서도 동일한 조건으로 시험을 한 후 부식의 정도를 비교하였다. 부식의 정도를 비교함에 있어서는 아래 Fig. 1의 표를 기준으로 적용하였다.

Quality	Rating	Change
Excellent	10	As Received (No Change)
--	9	Very Slight Change (Trace)
Very Good	8	Slight Change
Good	6	Moderate Change
Fair	4	Pronounced Change
Poor	2	Severe Change
Very Poor	0	Complete Failure

Notes: A rating of 9 on the Quality Scale indicates the first noticeable change. The intermediate numbers may be used when the effect is obviously somewhere between the other ratings.

Fig. 1. ASTM D 1654 Method B

3) 영상현미경 관찰

KS D ISO 11463 - 공식의 평가 규정에 따라 부식 시험에 사용된 시편의 부식 상태 및 기공을 관찰하였다. 시편의 표면을 브러시로 털어내고 세척제로 세척한 후, 영상현미경(EGVM-35B)을 이용하여 부식 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 시험 결과

위 시험방법에 따라 72시간의 침지시험이 끝난 시험편에 대한 육안 및 현미경 관찰 결과를 각각 Fig. 2 및 3에 나타내었다. Fig. 2-1, 3-1과 같이 AZ31 마그네슘 합금이 전해질 용액(절삭유)에 침지되지 않은 경우,

접촉 금속의 종류에 상관없이 부식 촉진은 관찰되지 않았다. 반면, 전해질 용액에 침지된 AZ31 마그네슘 합금의 경우 Fig. 2-2~4, 3-2~4에 나타난 바와 같이 표면 혹은 이종 금속과 접촉면에 많은 부식이 관찰되었다. 이 경우, AZ31 마그네슘 합금 표면이 많은 부식 생성물로 덮여 있었으며, 이러한 부식 생성물에 가려진 부분에는 공식(pitting)이 성장하고 있음을 현미경 관찰을 통해 쉽게 관찰 할 수 있었다. 이는 아마도 이온화 경향이 큰(부식 전위가 높은) 금속과 쌍을 이루게 됨으로써 AZ31 마그네슘 합금의 부식 전위가 임계공식전위(Critical pitting potential) 가까이로 이동하게 됨에 따라 공식 발생이 촉진된 것 같다.

나. 전해질 용액에 따른 마그네슘 부식 시험

전해질 용액의 종류에 따른 AZ31 마그네슘 합금의 부식 특성을 알아보기 위해 절삭유 농도를 다르게 하여 부식 시험을 행하였다. Fig. 4는 AZ31 마그네슘 합금과 이종 금속의 갈바닉 시험 결과 얻어진 전해질 종류와 부식 정도 사이의 관계 그래프이다.(부식의 정도는 ‘ASTM D 1654의 Method B’ 내식성 평가 기준에 따른 점수로 표시함.) 절삭유 원액보다 5 % 절삭유 수용액에서 더 심한 부식강도를 나타내었으며, 증류수에서 가장 심한 부식강도를 나타내었다. 전해질 용액에 침지하지 않고 대기 중에서 시험한 시편에서는 부식이 발생하지 않았다. 절삭유 원액에 침지한 시편은 육안으로는 약간의 변색만 확인이 되었으나, 영상현미경 관찰 결과 공식이 발견되었다. 증류수가 포함 된 용액에서는 육안으로도 확인 될 정도로 심한 부식이 진행되었다.

다. 접촉 금속에 따른 마그네슘 부식 시험

Fig. 4는 동일한 전해질 용액에서 접촉한 이종 금속의 종류와 부식 정도 사이의 관계 그래프이다. 전해질 용액에 의한 부식 및 이종 금속 접촉에 의한 갈바닉 부식을 포함하는 전체 부식은 전해질 용액에 상관없이 SPC4 강과 접촉 시 가장 많이 발생하였으며, A5052-H32 알루미늄 합금, AZ31 마그네슘 합금 순으로 부식 양이 감소하였다. 이는 시험 전 예상한 결과와 동일하게 갈바닉 전위차가 큰 금속의 순서대로 부식이 많이 진행되었음을 보여준다.

또한, 부식이 발생한 절삭유 원액에 침지된 시편 중, 이종 금속과 접촉하지 않은 AZ31 마그네슘 합금 시편의 경우에는 부식 발생이 미비하나(Fig. 3-2 (c)의 경우,

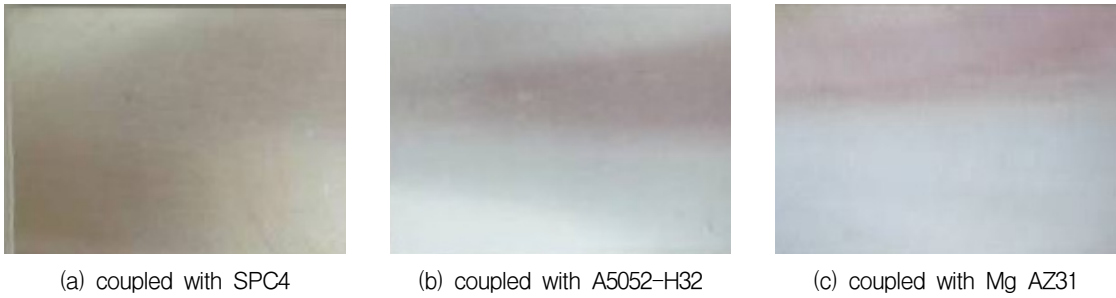


Fig. 2-1. Corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in air

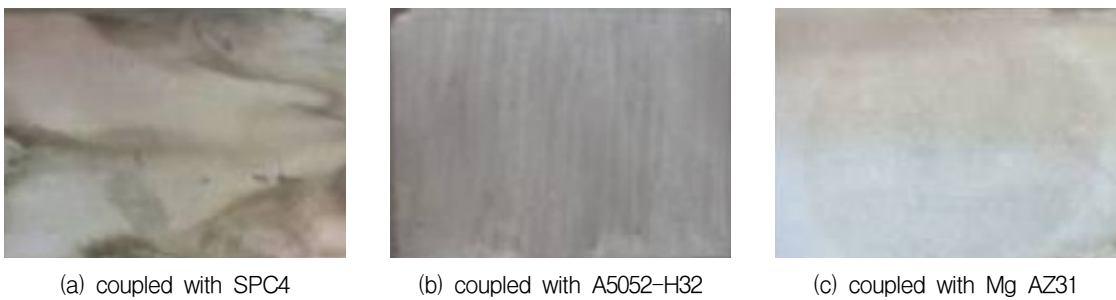


Fig. 2-2. Corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in cutting oil

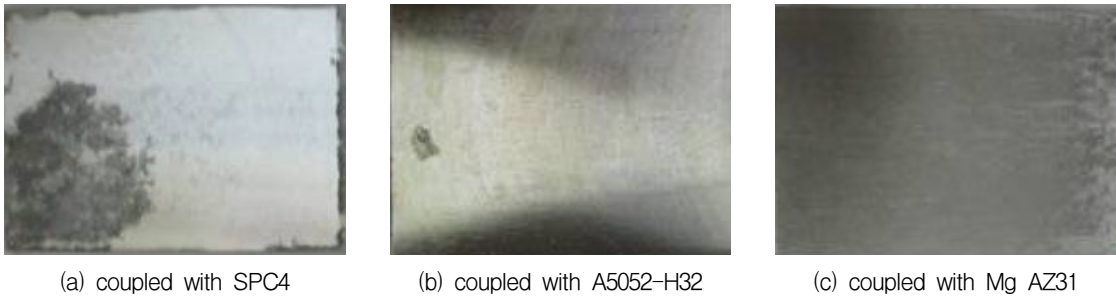
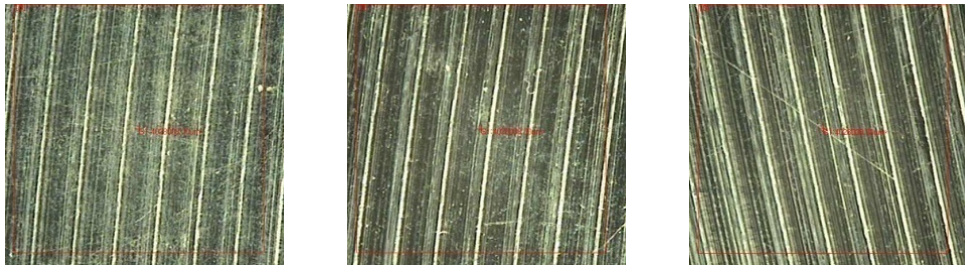


Fig. 2-3. Corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in 5 % cutting oil aqueous solution



Fig. 2-4. Corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in distilled water

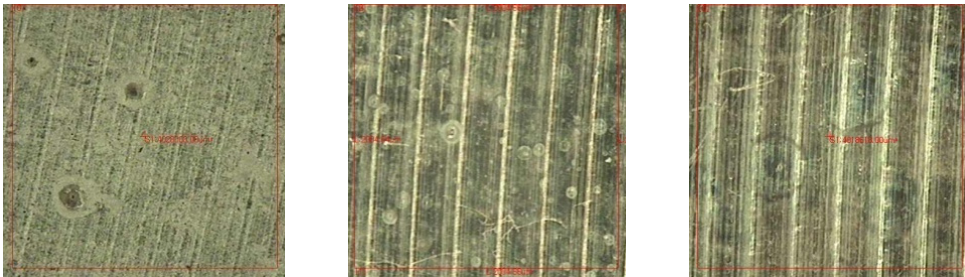


(a) coupled with SPC4

(b) coupled with A5052-H32

(c) coupled with Mg AZ31

Fig. 3-1. Electron micrographs(x100) corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in air

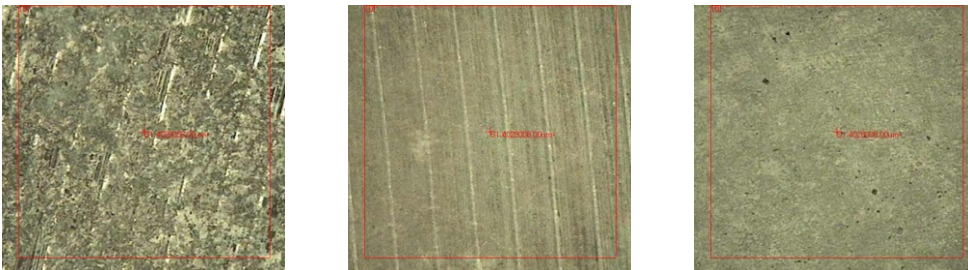


(a) coupled with SPC4

(b) coupled with A5052-H32

(c) coupled with Mg AZ31

Fig. 3-2. Electron micrographs(x100) corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in cutting oil

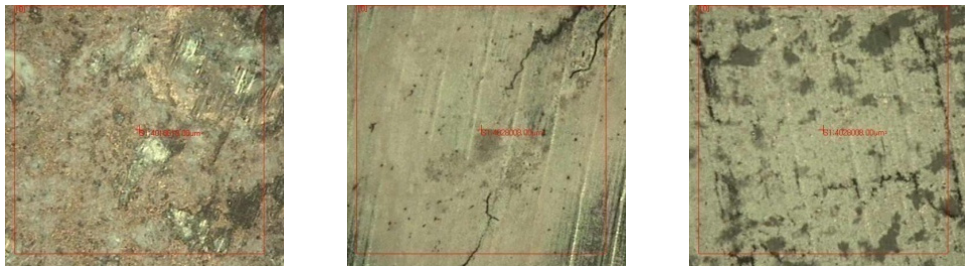


(a) coupled with SPC4

(b) coupled with A5052-H32

(c) coupled with Mg AZ31

Fig. 3-3. Electron micrographs(x100) corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in 5 % cutting oil aqueous solution



(a) coupled with SPC4

(b) coupled with A5052-H32

(c) coupled with Mg AZ31

Fig. 3-4. Electron micrographs(x100) corroded surfaces of AZ31 Mg after immersion test for 72 hour in distilled water

공식이 발생한 부분만 확대하여 공식이 크게 보이나, 실제 Fig. 2-2 (c)에서 보는 바와 같이 시편 전반적으로 부식이 거의 발생하지 않았다) 이중 금속과 접촉한 시편에는 부식이 발생한 것을 확인하였다.

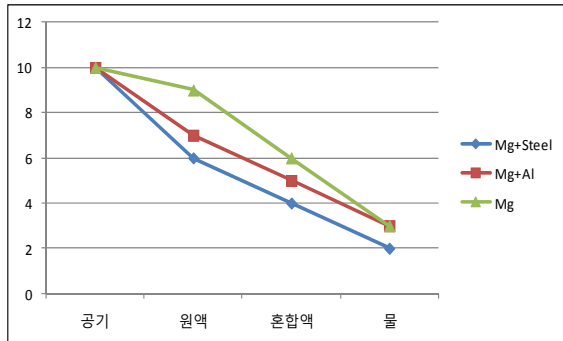
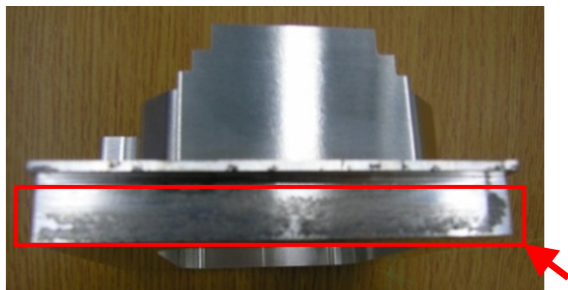
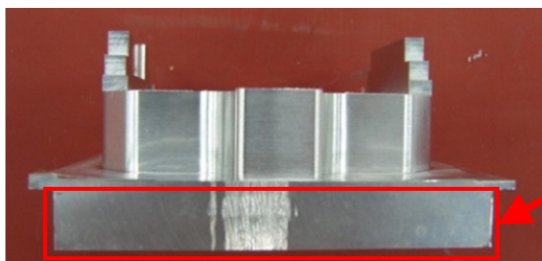


Fig. 4. Relationship between corrosion rate by Method B of 'ASTM D 1654' and immersion solution



(a) Corrosion in machining with cutting oil



(b) No corrosion in machining without cutting oil

Fig. 5. Contact surface with dissimilar metal during machining

이런 결과로 보아 가공 중 발생한 마그네슘 합금 부식에 이중 금속과의 접촉보다 절삭유 수용액이 더 큰 영향을 미치고 있으며, 절삭유 수용액 중 절삭유 원액

보다 증류수에 의한 영향이 더 큰 것으로 판단된다. Fig. 5와 같이 동일조건에서 실제 가공한 제품에서도 절삭유를 공급한 습식 가공 (a) 시 이중 금속인 치공구와 접촉면에서 부식이 발생하였으나, 절삭유를 공급하지 않은 건식 가공 (b)에서는 부식이 발생하지 않음을 알 수 있다.

4. 결론

절삭유 수용액에서의 AZ31 마그네슘 합금과 이중 금속 사이의 부식 시험 결과 및 분석한 내용을 요약하면 다음과 같다.

1. 절삭유 수용액 혹은 증류수와 접촉하지 않은 시편에서는 부식이 발생하지 않았다. 가공 중 부식 발생이 절삭유 수용액 및 증류수에 의해 발생하였다는 것을 의미한다.
2. 절삭유 원액에서 시험한 결과로부터 가공 중 발생한 부식에 절삭유가 미치는 영향은 낮으며, 수용액의 물에 의한 부식 영향이 큰 것으로 판단된다.
3. 가공 중 이중금속과 접촉에 의한 갈바닉 부식의 영향은 낮으나, 절삭유 수용액과 같은 전해질 용액에 노출이 되면 부식 발생이 촉진되는 것으로 판단된다.
4. 가공 중 발생하는 마그네슘 부식을 방지하기 위하여
 - 1) 절삭유와의 접촉을 배제한 건식가공이 가장 좋으며, 건식 가공이 불가능한 제품의 경우, 수분과의 접촉을 배제한 지용성 절삭유 사용으로 어느 정도 완화시킬 수 있을 것으로 판단된다.
 - 2) 가공 시 사용되는 치공구의 재질을 동질의 금속 혹은 갈바닉 전위차가 낮은 금속을 사용하여 제작 시 갈바닉 부식을 완화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

References

[1] E. F. Emley, "Principles of Magnesium Technology",

- Pergamon Press, London 1966.
- [2] D. G. Lee, *Composite Materials Mechanics and Forming*, Seongandang, 1993.
- [3] "Magnesium and Magnesium Alloys", *ASM Specialty Handbook*, pp. 3~11, 1999.
- [4] Y. Kozima, "Handbook Advanced Magnesium Technology", *The Japan Magnesium Asso*, pp. 55~70, 2000.
- [5] H. I. Kaplan, *Proc. 59th Int. Magnesium Asso*, pp. 1~6, 2000.
- [6] N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi, *Electrochemical Acta.*, Vol. 35, pp. 555~561, 1990.
- [7] Egil Gulbrandsen, Johan Tafto, Arne Olsen, *Corrosion Science*, 34, pp. 1423~1440, 1993.
- [8] O. Lunder, J. E. Lein, S. M. Hesjevik, T. Kr. Aune, *Nisancioglu, Corrosion*, Vol. 45, pp. 741~748, 1989.
- [9] C. D. Lee, C. S. Kang, K. S. Shin, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* Vol. 39, p. 78, 2001.
- [10] J. J. Jeon, S. W. Lee, B. H. Kim, B. G. Park, Y. H. Park, and I. K. Park, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, Vol. 46, p. 304, 2008.
- [11] N. J. Park, J. H. Hwang, and J. S. Roh, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, Vol. 47, p. 1, 2009.
- [12] E. Aghion, B. Bronfin, and D. Elezer, *J. Mater. Process. Tech.*, Vol. 117, p. 381, 2001.
- [13] J. E. Gray and B. Luan, *J. Alloys Compd.*, Vol. 336, p. 88, 2002.
- [14] G. T. Bae, J. H. Bae, D. H. Kang, N. J. Kim, *Met. Mater. Int.* Vol. 15, p. 1, 2009.
- [15] O. Lunder, J. E. Lein, S.M. Hesjevik, T. Kr. Aune, *Nisancioglu, Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 45, pp. 331~340, 1994.
- [16] G. L. Maker, J. Kruger, *International Materials Reviews*, Vol. 38, pp. 138~153, 1993.
- [17] S. Morozumi, *KEIKINZOKU*, Vol. 36, pp. 453~459, 1986.