

마그네슘 합금의 크리이프 거동에 표면처리가 미치는 영향

강대민[#] · 안정오¹ · 강민철²

The Effect of Surface Treatment on Creep Behaviors of Mg Alloy

Dae-Min Kang, Jung-O An, Min-Cheol Kang

(Received May 14, 2009)

Abstract

The apparent activation energy, the applied stress exponent, and rupture life have been measured from creep experiments over the range of 200°C to 220°C and the applied stress range of 64MPa to 94MPa. The materials were used AZ31 magnesium alloys treated by plasma electrolytic oxidation of 20μm and 40μm at surface to investigate the its influence on creep behavior, and creep tests were carried out under constant applied stress and temperature. The experimental results showed that the dipper the thickness of surface treatment the higher the activation energy and stress exponent. And the higher temperature and applied stress, the lower stress exponent and activation energy, respectively. Also the dipper the thickness of surface treatment the longer creep rupture time.

Key Words : Activation Energy, Stress Exponent, Creep Behavior, Rupture Life, Plasma Electrolytic Oxidation

1. 서 론

마그네슘은 우수한 비강도, 열전도도, 전기전도도, 전자 차폐성, 낮은 밀도를 가지고 있어 경량화 분야에 관심이 집중되고 있다[1~3]. 이러한 재료는 전자제품, 자동차 산업 등에 널리 이용되고 있고 각 적용분야에 맞게 합금비율을 다르게 하여 특수한 목적에 맞게 사용되고 있다. 그러나 마그네슘 합금은 내마모성과 같은 기계적 특성 및 내식성이 취약하여 제한을 받고 있으므로 이러한 단점을 보완하기 위해 표면처리와 같은 후 공정이 필요하고 특히 표면에 산화 피막 형성이 요구된다. 금속에 전해산화 처리를 하는 것을 에노다이징이라고 하는데 기존의 에노다이징은 마그네슘 표면에 다공성의 수산화피막을 형성시키므로 부식 방지 및 마모저항성이 좋지 않아 최근에 환경 친화적인 PEO(Plasma Electrolytic Oxidation) 처

리 기술이 쓰이고 있다. PEO 처리 기술은 1932년에 Gunterschuz에 의해 최초로 발표되었으며 1963년 미국의 Mil Specification에 의해 이 기술이 채택된 것으로 기존 경량금속재료에 주로 사용된 경질 피막방법인 양극산화법에 의한 표면처리 원리와 유사하고 금속표면에 플라즈마를 국부적으로 형성시켜 플라즈마에 의한 아크 에너지를 이용하여 산화막을 성장시킨다. 이렇게 하여 코팅층의 밀착력이 우수하고 코팅층의 두께를 5~200μm 정도로 조절 할 수 있어서 기공 및 크랙을 감소시켜 우수한 경도, 내식성, 내마모성, 열차폐성, 절연성, 내부식성 등이 요구되는 다양한 분야, 특히 비철재료의 표면특성향상에 혁신적인 표면처리 공정으로 알려져 있다[4~6].

한편 크리이프 특성에 대한 연구는 20세기 초 이래 크리이프 실험에 대한 고전적 연구를 시작으로 오랫동안 크리이프 거동과 파단에 대한 연

1. 부경대학교 기계공학부 대학원

2. 한국마그네슘 기술연구조합

교신저자: 부경대학교 기계공학부,

E-mail: dmkang@pknu.ac.kr

구가 상세히 이루어져 왔다. 이중 Lagneborg[7]는 회복 크리이프 이론을 현상학적 접근방식을 통하여 전위밀도의 온도와 응력의 의존성을 감안하여 이론식을 제시하였고 W. Blum[8]등에 의해 새로운 크리이프 저항합금인 AJ51 재료를 크리이프 실험한 결과 타 마그네슘 합금제보다 크리이프 저항이 매우 우수하다는 것을 확인하였으나 아직도 AZ31 마그네슘 합금의 크리이프 특성에 대한 연구는 매우 불충분한 실정이다.

본 연구에서는 고온에서 플라즈마 전해 산화법에 의해 표면처리한 AZ31 마그네슘 합금제의 크리이프 실험을 통하여 마그네슘 합금의 크리이프 거동 및 과단수명에 PEO 표면처리가 미치는 영향을 알아보하고자 한다.

2. 실험

2.1 시편과 실험조건

실험에 사용했던 재료는 AZ31 마그네슘 합금으로 Fig.1과 같이 지름 4mm, 표점거리 16.3mm의 시편을 제작하여 실험조건과 표면처리조건등을 일반적인 마그네슘합금의 사용온도와 크리이프 파단에 소요되는 시간, 그리고 산화물층이 두꺼울 경우 경도가 높고 표면취성을 유발하여 초기에 균열의 발생 및 전파가 진행될 가능성이 크기 때문에 각각 20, 40 μ m PEO 표면처리한 후 온도가 200~220 $^{\circ}$ C이고 응력이 64~94MPa인 조건에서 실험을 행하였다.

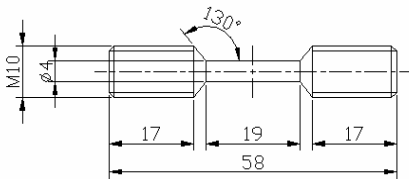


Fig. 1 Creep specimen

2.2 PEO 표면처리

마그네슘은 상용금속들 중 가장 화학적 활성이 큰 금속으로 일반적으로 표면처리하지 않을 경우 대기 중이나 용액 중에서 매우 빠르게 부식되는 특징을 나타내어 마그네슘 제품을 실용화하기 위해서는 제품의 표면을 부식저항성을 높이는 표면처리가 필요하다. 이러한 표면처리법중 플라즈마 산화법은 어려운 전처리공정 및 코팅처리에 인한

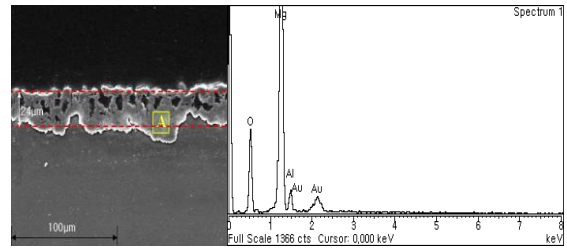


Fig. 2 SEM and EDS analysis of 20 μ m PEO process

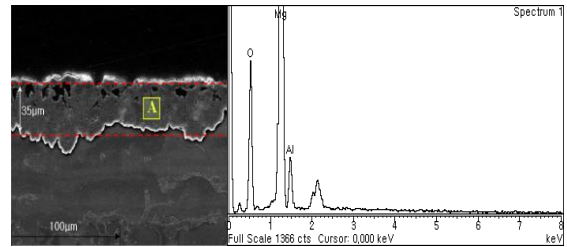


Fig. 3 SEM and EDS analysis of 40 μ m PEO process

높은 불량률과 특히 내마모성과 내부식 특성이 좋지 않는 기존의 방법을 개선한 것으로 고전압을 사용하여 알카리 전해액에서 플라즈마 아크에 의해 세라믹코팅이 형성된다. Fig. 2, 3 등은 AZ31 마그네슘 합금을 크리이프 시편 가공한 후 각각 깊이 20 μ m 와 40 μ m로 PEO 표면처리한 SEM사진과 EDS분석결과이다. 사진에서 표면층은 다공성 형태를 가지며 구성성분은 주로 MgO이나 일부 Al₂O₃도 발견됨을 알 수 있다.

2.3 크리이프 실험장치 및 방법

실험에 사용된 크리이프 시험기는 고려전기로에서 제작한 KF-CT-50으로 Fig. 4와 같이 크게 운용 소프트웨어(part1)와 크리이프 시험기(part2)의 두 부분으로 나눌 수 있다. part2는 다시 전기로, 신장계 및 부하부로 구성되며 전기로 내에서는 열전대, 전열선 그리고 내화재로 구성되어 있다. 노내 온도유지와 시편의 산화방지를 위해 잘 밀봉되어있고 로의 사용온도는 최고 1400 $^{\circ}$ C이다. 변형량을 측정하는 신장계는 컴퓨터와 직접 연결되어 실험 시 화면상에 데이터가 즉시 나타난다. 이때 아날로그 신호를 디지털 신호로 변환시켜주는 변환기에 의해 컴퓨터로 데이터가 전송된다.

실험방법은 하중, 온도 및 시편의 각종 정보를 입력하고 시편을 풀 로드 에 연결한다. 그 다음 컨트롤 박스에서 실험할 온도와 시간을 세팅 후 실험을 시작하면 초기에 순간적인 탄성 변형이

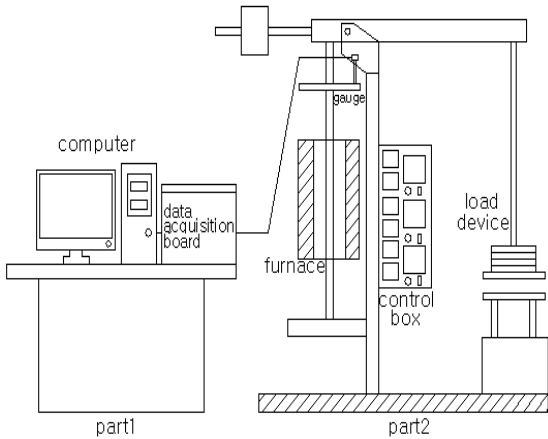


Fig. 4 Equipment for creep experiment

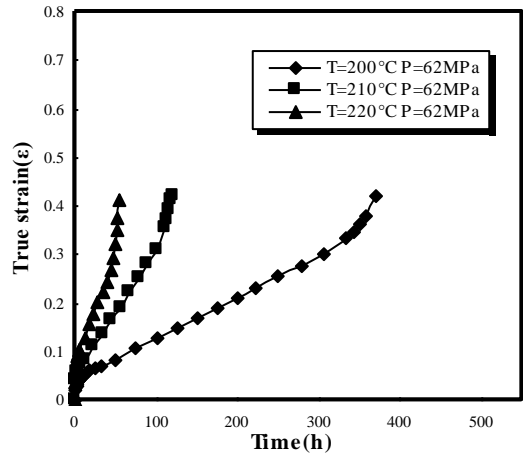


Fig. 5 Family of creep curves at 20µm PEO process

Table 1 Experimental creep date

Temp (°C)	Stress (MPa)	Rupture time (hr)	
		AZ31 Mg alloy	
		20µm PEO process	40µm PEO process
200	62	370.1	523.4
	78	74.0	76.5
	94	14.2	18.1
210	62	120.1	155.5
	78	29.1	36.7
	94	5.5	5.5
220	62	53.1	69.1
	78	15.7	14.4
	94	4.1	3.3

나타난 후 서서히 소성 변형이 일어나기 시작한다. 변형과 함께 시편의 단면적은 줄어들며, 변형에 의한 크리이프 곡선이 나타난다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 일정하중 크리이프 실험

정크리이프 실험은 PEO 표면처리한 AZ31마그네슘 합금을 이용하여 온도범위 200~220°C, 응력범위 62~94MPa에서 단계별로 실험을 실시하여 2단계 크리이프 속도와 파단수명을 측정하였다.

Fig. 5, 6은 각각 20µm와 40µm PEO 표면처리한 재료를 크리이프 실험 결과이고 Table 1은 각각의

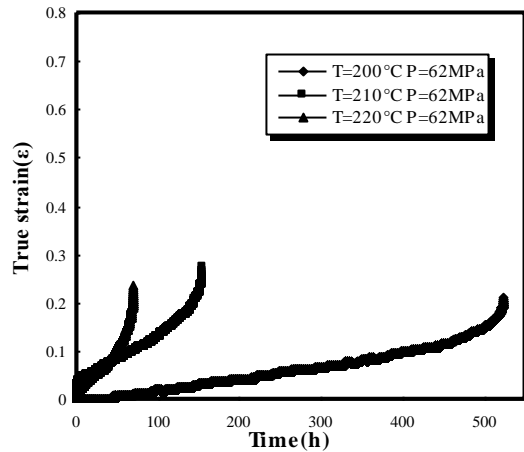


Fig. 6 Family of creep curves at 40µm PEO process

온도와 응력조건에서 20µm 및 40µm PEO 처리한 재료의 실험결과와 PEO 처리하지 않은 이전의 연구결과와 비교한 표이다. 여기서 보면 20µm와 40µm PEO 처리한 재료가 PEO 표면처리 하지 않은 재료보다 파단수명이 각각 1.33, 1.54배 더 크게 나타나 이는 PEO 처리가 부촉매 역할을 하여 활성화에너지 값을 높여 재료의 변형을 억제하기 때문으로 사료된다.

3.2 크리이프 변형속도의 응력과 온도의존성

크리이프 변형속도는 파단수명과 함께 공업적인 응용의 관점에서 아주 중요한 자료로서 크리이프가 열적 활성화 과정임을 고려할 때 아래식

(1)와 같은 Arrhenius 형태의 속도식으로 표현된다.

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

A는 상수, Qc는 활성화에너지, R은 일반기체상수, n은 응력지수, 그리고 T는 절대온도이다.

식(1)에서 표시되어 있는 항으로 활성화에너지와 응력지수는 크리이프 변형을 지배하는 변형기구를 예측하는데 주요한 인자가 되고 이 중 응력지수는 식(1)에서 온도항을 일정하게 하여 다음의 식(2)를 이용하였다.

$$n = \frac{\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1}{\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1} \quad (2)$$

여기서 σ_1, σ_2 는 각각 정상크리이프 속도 $\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2$ 에서의 부가응력을 나타낸다.

Fig.7 은 온도범위 200~220°C 에서 응력지수 값을 구하기 위해 크리이프 속도와 부가응력 사이의 관계를 나타낸 것으로 측정된 n 값을 Table2 에 나타내었다. 여기서 보면 n 값은 20 μ m 및 40 μ m PEO 표면처리한 조건에서의 결과는 각각 약 7.35 및 8.81 로 나타나 이것은 표면처리 하지 않은 조건에서 구한 값 5.85 보다 크게 나타났고 또한 PEO 표면처리된 깊이가 클수록 n 값도 증가하였다.

Fig.8은 온도에 따른 응력지수 값의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 보면 응력지수는 온도가 증가함에 따라 감소함을 나타내었고 20 μ m 및 40 μ m PEO 표면처리한 경우에 대해 결과식은 각각 다음 식(3), (4)와 같이 나타 내었다.

즉,

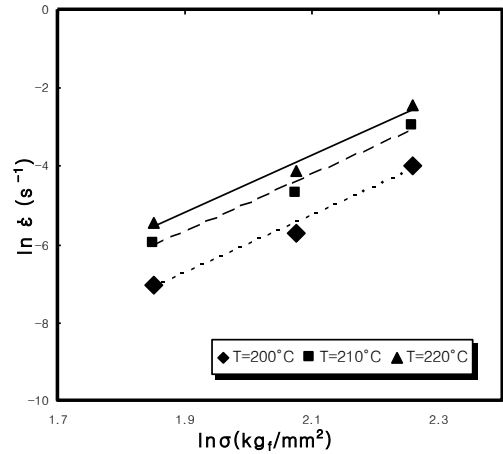
$$n = -0.0085T + 11.459 (20\mu\text{m PEO process}) \quad (3)$$

$$n = -0.008T + 12.671 (40\mu\text{m PEO process}) \quad (4)$$

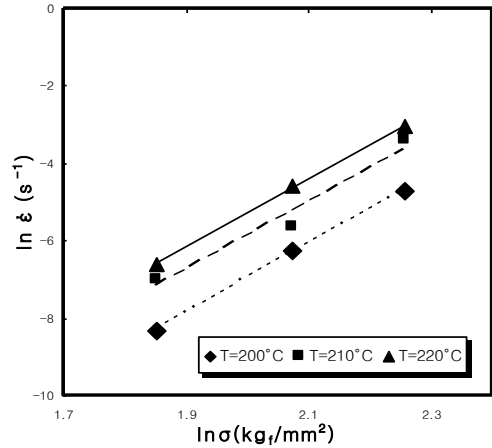
가 된다.

Table 2 Stress expont and activation energy

	AZ31 Mg alloy		
	No PEO process	20 μ m PEO process	40 μ m PEO process
Stress expont	5.85	7.35	8.81
Activation energy	145.22	152.14	163.79



a. AZ31 Mg alloy at 20 μ m PEO process



b. AZ31 Mg alloy at 40 μ m PEO process

Fig. 7 Stress-dependent of creep rate

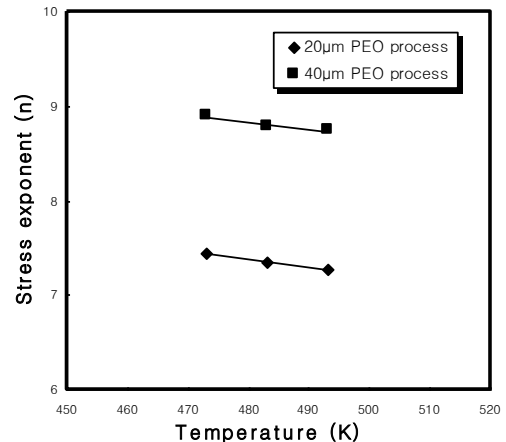
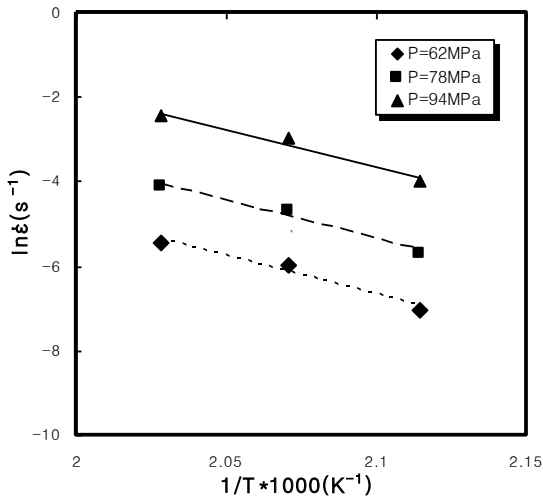
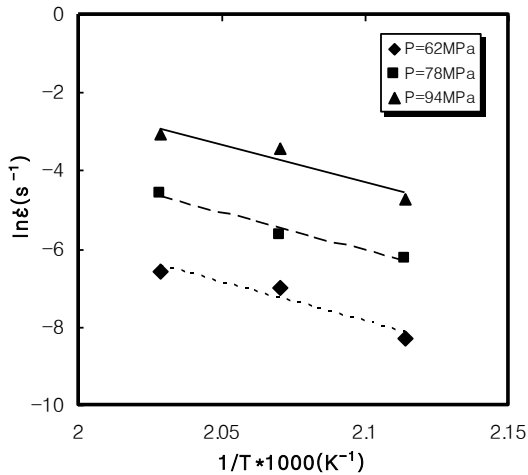


Fig. 8 Relation between stress exponent and temperature



a. AZ31 Mg alloy at 20µm PEO process



b. AZ31 Mg alloy at 40µm PEO process

Fig. 9 Creep rate vs. the inverse of temperature

활성화에너지 값은 식(1)에서 부가응력을 일정하게 두어 식(5)에 의하여 계산되었다.

$$Q_c = \frac{R \ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (5)$$

여기서 $\dot{\epsilon}_1$ 및 $\dot{\epsilon}_2$ 는 각각 T_1 , T_2 에서의 크리이프 속도이다. Fig.9는 PEO 표면처리한 AZ31 마그네슘재의 활성화에너지 값을 구하기 위하여 크리이프 속도와 온도사이의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 활성화에너지는 이 그래프의 기울기와 일반기체상수(R)의 곱에 의해 구하고 결과는 Table 2에 표

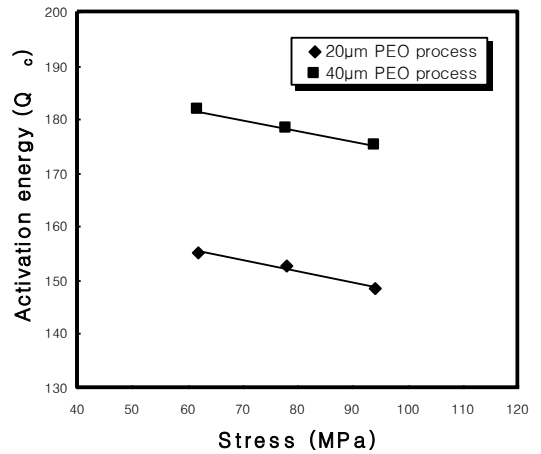


Fig.10 Relation between activation energy and temperature

시하였다.

여기서 보면 20µm 및 40µm PEO 표면처리한 조건의 활성화에너지값은 각각 152.14, 163.79kJ/mol로서 PEO 표면처리 하지 않은 재료의 활성화에너지 145.22kJ/mol보다 크게 나타났고 40µm PEO 표면처리한 재료가 20µm PEO 표면처리한 재료보다 크게 나타났다.

Fig.10은 PEO 표면처리된 AZ31 마그네슘재에 대해 활성화에너지와 응력사이의 관계를 나타낸 것으로 응력이 증가할수록 활성화에너지는 감소하였고 결과식은 다음과 같다. 즉 20µm 및 40µm PEO 표면처리된 경우에 대해 결과식은 각각 다음 식(6), (7)과 같다.

$$Q_c = -0.206\sigma + 11.459(20\mu\text{m PEO process}) \quad (6)$$

$$Q_c = -0.202\sigma + 194.13(40\mu\text{m PEO process}) \quad (7)$$

가 된다.

여기서 응력이 증가할수록 활성화에너지가 감소하는 것은 외부응력이 크리이프 변형을 저지하는 장해를 낮게 하기 때문으로 추측된다.

3.4 크리이프 파단수명

단시간 크리이프 실험 결과로서 장시간 수명 예측을 위해 Larson-Miller Parameter(LMP)를 이용하였다. 이러한 LMP는 크리이프 변형의 속도식 또는 파단시간식을 변형하면 구할 수 있다. 즉, 식(1)과 식(8)로 표현되는 크리이프 변형속도와 파단수명의 관계식에서 식(9)로 표현된다.

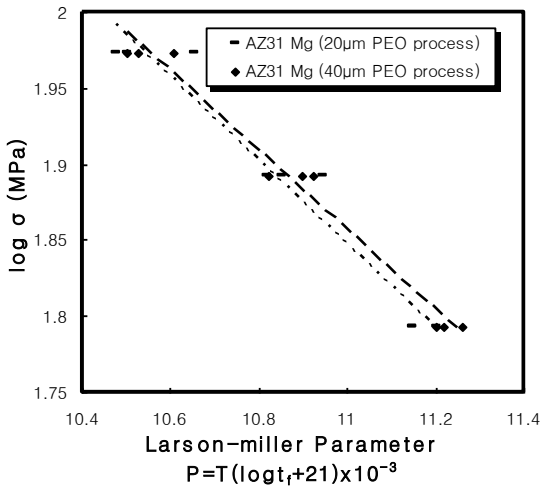


Fig.11 Relationship between LMP and stress

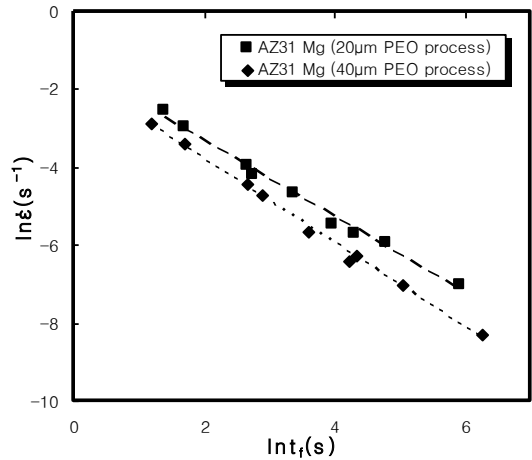


Fig.12 Relation between rupture life and temperature

즉,

$$\dot{\epsilon}_s \cdot t_f = C \quad (8)$$

$$t_f = A \exp(B/T) \quad (9)$$

이고 여기서 A, B, C는 상수이다.

식(9)에서 양변에 대수를 취하면 식(10)이 된다.

$$\ln t_f = \ln A + B/T \quad (10)$$

$$LMP = f(\sigma) = T(\ln t_f + K) \quad (11)$$

식(10)은 식(11)로 표현되어 우측의 $T(\ln t_f + K)$ 항을 LMP 라고 한다.

Fig.11는 20μm와 40μm PEO 표면 처리된 AZ31 마그네슘 합금재에 대해 응력과 LMP 사이의 관계를 나타낸 것으로 결과는 각각 식(12), (13)에 나타내었고 파단수명은 40μm 및 20μm PEO처리, 그리고 PEO 표면처리 하지 않은 재료 순으로 크게 나타났다.

$$\ln \sigma = -0.276 \cdot T(\log t_f + 21) \cdot 10^{-3} + 4.883 \quad (12)$$

$$\ln \sigma = -0.260 \cdot T(\log t_f + 21) \cdot 10^{-3} + 4.720 \quad (13)$$

Fig.12는 각각 20μm 및 40μm PEO 처리한 재료에 대한 크리이프 속도와 파단수명 사이의 관계를 나타낸 것으로 정상크리이프 속도와 파단시간과의 관계를 나타낸 그래프이다. 가로축을 파단시간, 세로축을 정상크리이프 속도로 두면 서로 선

형적으로 반비례함을 알 수 있고 파단시간과 크리이프 속도와는 곱은 일정한 상수 값으로 나타난다. 정상크리이프 속도와 파단시간과의 관계는 다음과 같다.

$$\ln \dot{\epsilon} = -0.989 \ln t_f - 1.334 \quad (14)$$

$$\ln \dot{\epsilon} = -1.083 \ln t_f - 1.612 \quad (15)$$

4. 결 론

이상과 같이 PEO 표면처리한 AZ31 마그네슘 합금재를 이용하여 200~220°C에서의 크리이프 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 20μm, 40μm PEO 처리한 AZ31 마그네슘 합금재의 응력지수 값은 7.35, 8.81로 나타났고 활성화에너지는 각각 152.14, 163.79kJ/mol로 나타났다.

(2) 20μm 및 40μm PEO 처리한 AZ31 마그네슘재의 응력지수값과 활성화에너지 값은 PEO 표면처리 하지않은 재료보다 크게, 그리고 PEO 표면처리 길이가 깊을수록 크게 나타났다. 또한 측정된 활성화에너지와 응력지수값에 의해 적용 조건에서의 크리이프 변형기구는 전위상승으로 추측된다.

(3)파단시간과 크리이프속도와의 관계는 모두 선형적으로 반비례하고 PEO처리시간이 길수록 기울기 값은 감소하는 경향을 보였다..

(4) 20μm 및 40μm PEO 처리된 합금재에서의 크리이프 파단수명은 PEO 처리 하지 않은 합금재보다 길게 나타났고 PEO 표면처리 길이가 깊을수록 크게 나타났다. 또한 20μm 및 40μm PEO 표면처

리한 재료의 LMP의 결과는 각각 $\ln \dot{\epsilon} = -0.989 \ln t_f - 1.334$ 및 $\ln \dot{\epsilon} = -1.083 \ln t_f - 1.612$ 으로 나타났다.

(5)PEO 표면처리는 AZ31마그네슘합금재의 고온 크리이프 저항성을 향상시키는 주요한 인자가 되고 다양한 실험조건에 따른 실험결과의 토대로 최적 표면처리 조건의 설정이 필요할 것으로 사료된다.

후 기

이 논문은 2008학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임(PK-2008-044).

참 고 문 헌

[1] O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, 1999, J. Electrochem. Soc. 146, p. 1757.

- [2] O. Khaselev, D. Weiss, J. Yahalom, 2001, Corrosion. Sic. 43, p. 1295.
- [3] D. M. Kang, et. al., Prediction of Creep Deformation and Short Time Rupture Life of AZ31 Magnesium Alloy below $0.5T_m$, Trans. of Materials Processing, Vol. 17, No. 8, p. 558.
- [4] H. Guo, M. An, S. Xu, H. Huo, 2006, Mater. Lett., 60, p. 1538.
- [5] H. Y. Hsiao, H. C. Tsung, W. T. Tsai, 2005, Surf. Coat. Tech., 199, p. 127.
- [6] D. P. Barbosaa, G. Knörrschilda, H. P. Strunkb, 2003, Mater. Res., 6, p. 103.
- [7] R. Lagneborg, 1969, J. of Met. Sci., p. 127.
- [8] W. Blum, et.al, 2003, Creep Resistance and Creep Kinetics of Mg-alloys, Preceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and Their Applications, pp. 62~67.