

Mg-Li-Al 합금의 부식특성에 미치는 Zr의 영향

김 순 호 · 최 상 현 · 김 경 현* · 김 인 배
부산대학교 금속공학과, *한국기계연구소 내식재료실

Effect of Zr on the Corrosion Properties of Mg-Li-Al Alloy

Soon-Ho Kim · Sang-Hyun Choi · Kyung-Hyun Kim* · In-Bae Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National University, *Corrosion Resistant Materials Lab., KIMM

Effect of Zr on the electrochemical corrosion characteristics of Mg-Li-Al alloy has been investigated by means of potentiodynamic polarization study. The electrochemical behaviors were evaluated in 0.03% NaCl solution and the solution buffered with KH_2PO_4 , NaOH at room temperature. It was found that the addition of very small quantity of Zr (0.03wt%) in Mg-Li-Al alloy increased corrosion rates and amount of corrosion products and decreased the pitting resistance of the alloy. From the results it was concluded that Zr which is added to increase the strength of Mg-Li-Al alloy is harmful to corrosion properties of the alloy.

1. 서 론

Mg은 밀도가 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 으로서 밀도가 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 인 Al보다도 훨씬작다. 이러한 Mg에 밀도가 $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ 인 Li이 합금될 경우 밀도가 더욱 감소되어 16wt%의 Li이 첨가된 Mg-Li계 합금의 밀도는 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 이 되어 Al계 경량합금인 Al-Li계 합금비중의 절반에 지나지 않을뿐 아니라 비강도와 비강성도 Mg-Al-X, Mg-Zn-X계 합금보다 높고 진동흡수성이 우수한¹⁾ 초경량 재료가 됨으로서 자동차, 항공기, 고속열차 및 잠수장비용 재료로서 그리고 컴퓨터와 통신기기 부품에 이르기까지 그 활용가능성이 매우 크다.^{2,3,4)} Mg에 Li이 첨가되면 밀도를 감소시킬뿐 아니라 Mg의 결정구조가 변화된다. 즉 Li양이 5.5wt%까지는 α (HCP)상이나, 10.5wt%이상의 Li이 첨

가되면 β (BCC)상이 되고 5.5-10.5wt% Li의 범위에서는 $\alpha + \beta$ 의 2상구조를 갖는다. 이와같이 Li의 첨가에 따라 결정구조가 HCP에서 BCC로 변화됨으로서 slip계의 수가 증가하고 Mg합금의 축비가 감소함으로서 냉간가공성이 증대된다.^{2,5,6,7,8)}

이러한 Mg-Li합금의 연구는 초기에는 β 단상인 Mg-Li합금이 주연구 대상이었지만 제3원소 (Al, Ag, Zn, Cd)를 첨가하여 MgLi_2X (X=Al, Ag, Zn, Cd)의 석출경화상을 형성함으로서 강화된다^{9,10,11)}는 사실이 밝혀진 후, 1960년대 NASA를 중심으로 여러 항공기 업체에서 Mg-Li-Al합금개발을 활발히 추진하여 LA 141A(Mg-14Li-1Al), LA 91(Mg-9Li-1Al), LAZ 933(Mg-9Li-3Al-3Zn)등의 실용합금들이 개발¹²⁻¹⁵⁾되었다. 그러나 Mg-Li-Al합금은 알칼리 토류에 속하는 Mg이 원래 내식성이 안좋은데다 Mg보

다 더 활성적인 Li이 첨가됨으로서 대기 또는 염수환경에서 Li 고용체인 β 상영역이 상대적으로 불안정하여 순수 Mg에 비해 내식성이 떨어진다. 그리고 주강화상인 $MgLi_2Al$ 석출상이 150°C에서 단시간내에 과시효 되는등 고온강도 특성이 불량한 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 Zr이나 Si같은 고용점 금속을 첨가함으로써 조직을 미세화시키고 Al_3Zr , Mg_2Si 화합물을 석출시킴으로서 크리프특성을 개선시킨다는 연구 보고가 있다.^{6,16)}

이러한 연구동향과 관련하여 Zr의 첨가가 Mg-Li-Al합금의 내식성에 미치는 영향에 관한 연구보고는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 fluxless방법으로 진공로에서 아르곤가스 분위기에 Li함량을 8wt%, Al함금을 4wt% 정도로 한 Mg-Li-Al합금 및 0.03wt% 정도의 미량 Zr을 함유한 Mg-Li-Al-Zr합금을 제조하여 전기 화학적 분극시험을 수행함으로써 Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Zr의 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조 및 열처리

합금의 용해는 진공유도 용해방법에 의하여 flux의 사용에 따른 잔류염소에 의한 내식성의 감소를 방지하기 위하여 fluxless 용해방법으로 제조하였다. 용해과정은 Mg-Li-Al의 경우 Mg와 Al을 10^{-4} torr 정도로 진공시킨다음 아르곤가스를 주입하여 용해한 후 Li을 장입 최종 용해하였으며, Mg-Li-Al-Zr의 경우는 Mg-Zr 모합금을 이용하여 같은 방법으로 용해하였으나 Mg, Li, Al과 Zr의 용점 및 비중차이가 커서 1차 용해한 다음 시편을 거꾸로 위치시켜 2차 용해하는 방법으로 용해하였으며, 사용된 도가니는 boron nitride였다.

이와같이 제조된 시료는 편석이나 개재물등의 화학적 불균일부를 제거하기 위해 623K에서 1

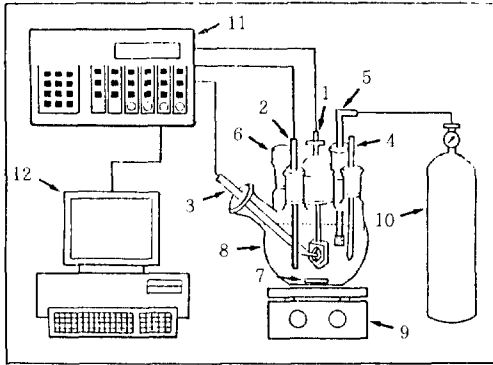
시간동안 균질화처리 후 실리콘 oil bath에서 348K에서 1시간동안 시효열처리를 행한후 트리클로로 에틸렌으로 초음파 세척하였다. 본 연구에 사용된 시편의 화학적 조성은 Table 1과 같으며, Mg-8.23wt% Li-4.02wt% Al을 A4, Mg-8.14wt% Li-3.93wt% Al-0.03wt% Zr을 Z1이라 명명하였다.

Table-1. Chemical compositions of Mg-Li-Al alloys (wt%)

Element Specimen	Li	Al	Zr	Mg	Microstructure
A4	8.23	4.02	-	bal.	$\alpha + \beta$
Z1	8.14	3.93	0.03	bal.	$\alpha + \beta$

2.2 분극시험 및 미세조직 관찰

Fig. 1은 potentiostat 장치 및 그 주변기기로서, EG & G Potentiostat/Galvanostat Model 273을 사용하여 컴퓨터로 제어하며 분극시험을 행하였다. working electrode는 전극반응 면적이 0.95cm^2 이 되도록 하였고, 시편홀더는 plate형으로 가공하였다. counter electrode는 탄소봉을, reference electrode는 saturated calomel electrode를 사용하였다. 본 시험에 사용된 시편은 직경 15mm, 두께 3mm의 원판형으로 제작하여 $0.3\mu\text{m}$ 의 Al_2O_3 연마제로 폴리싱한 후 아세톤으로 충분히 초음파 세척하였다. 분극시험은 실온(25°C)에서 $KH_2PO_4 \cdot NaOH$ 완충용액으로 pH7로 조정된 0.03% NaCl 전해액을 사용하여 행하였으며 Mg과 Li은 염소이온, 산, 염류가 존재하는 분위기에서는 매우 활성적인 원소이므로 실험시작 30분전에 Ar(99.9%)가스를 주입하여 전해액내의 용존산소를 최소화 하였다. 그리고 분극시험에서 전류밀도에 대한 전위의 변화를 나타낸 분극곡선으로부터 부식전위(E_{corr}), 분극 저항(R_p), 부식전류밀도(I_{corr}), 부식속도(mpy) 값을 계산하였으며 그부식표면을 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰하였다.



- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 1. working electrode | 7. magnetic stirrer |
| 2. counter electrode | 8. 6-neck flask |
| 3. reference electrode | 9. hot plate |
| 4. thermometer | 10. Ar gas |
| 5. gas bubbler | 11. potentiostat |
| 6. rubber cork | 12. personal computer |

Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical polarization experimental apparatus

2.3 XRD 분석

각 시료에서의 상분석과 격자정수를 측정하기 위하여 가속전압 30KV, 10mA의 조건에서 Cu target, Ni filter를 사용하여 X-선 회절시험을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열처리후의 미세조직

Fig. 2는 Mg-Li-Al 합금(A4)과 Mg-Li-Al에 Zr을 0.03wt% 첨가한 ZI 시편을 623K에서 1시간 균질화처리한 다음 348K에서 1시간 시효처리한 후의 광학현미경 조직으로서 밝은 영역의 α 상과 어두운 영역의 β 상의 $\alpha+\beta$ 2상 조직을 하고 있다는 것을 알수 있으며 미량이지만 Zr이 첨가됨으로서 조직이 미세화되었음을 볼수 있는데, 이러한 결과는 Zr이 주조과정에서 형성된 Al_3Zr 과 함께 조직미세화에 기여한 것으로 판단된다. Fig. 3은 균질화 처리한후 시효시킨 A4와 ZI시편의 XRD분석결과를 나타낸 것으로서

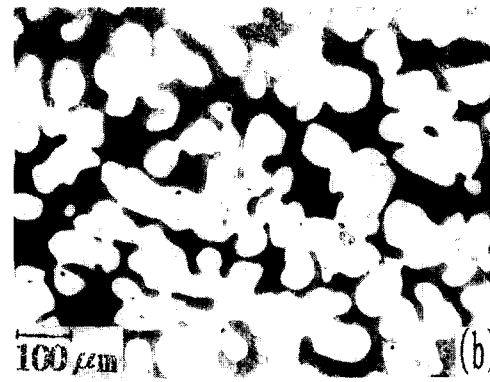
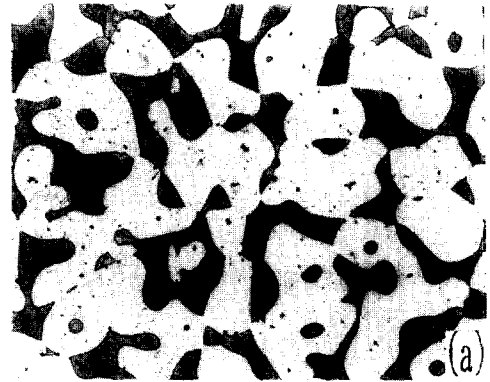


Fig. 2. Optical micrographs of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Zr solution treated at 623K for 1hr and aged at 348K for 1hr

두시편 모두 $MgLi_2Al$ 상이 석출되었으며 Zr을 첨가한 ZI시편에서는 Al_3Zr 의 존재가 확인되었다. 본 연구에서 채택한 시효처리조건은 $MgLi_2Al$ 의 석출이 일어나는 조건으로서²⁾ Al_3Zr 의 석출이 일어나는 시효조건(453K 2h정도)¹⁶⁾은 아니다. 따라서 XRD분석에서 확인된 Al_3Zr 은 시효에 의해서 석출이 일어났다기보다는 Al과 Zr의 강한 화합물 형성경향¹⁷⁾과 Zr의 용입문제로 인하여 행하게된 2차 재용해 처리과정에서 형성된 것으로 생각된다.

3.2 전기화학적 분석시험

Fig. 4는 $KH_2PO_5 \cdot NaOH$ 완충용액으로 pH7

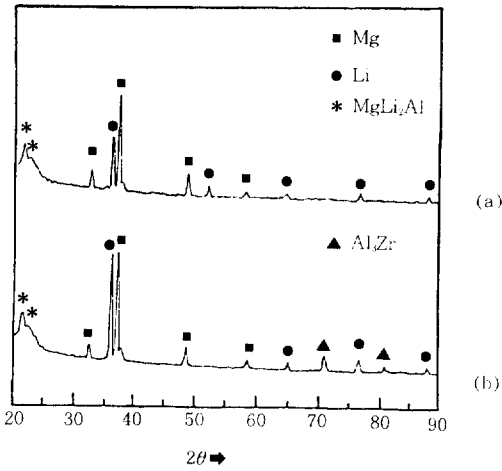


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Zr solution treated at 623K for 1hr and aged at 348K for 1hr

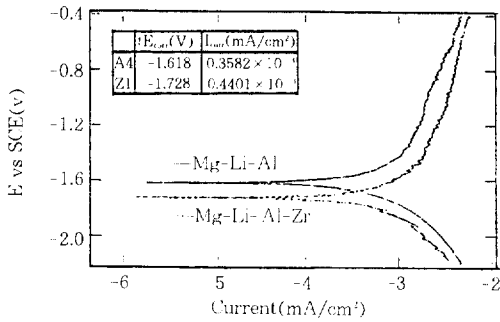


Fig. 4. Potentiodynamic polarization of Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Zr in a deaerated 0.03% NaCl buffered with $KH_2PO_4 \cdot NaOH$ (PH 7.00)

로 고정된 0.03% NaCl 전해액에서 Mg-Li-Al (A4) 합금과 Mg-Li-Al에 Zr을 0.03wt% 첨가한 ZI 시편에 대해서 전류밀도에 따른 전위의 변화를 측정된 결과로서 A4시편의 부식전위가 ZI시편에 비해서 높게 나타난 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Zr 첨가가 Mg-Li-Al합금의 부식을 촉진시킨다는 것을 의미한다. Fig. 5는 buffer 용액을 사용하여 potentiodynamic polarization



Fig. 5. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Zr after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl buffered with $KH_2PO_4 \cdot NaOH$ (PH7.00)

test를 행한 후의 부식표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서 두시편 모두 화학적으로 불안정한 결정입계를 따라 pits가 형성되었으며 Zr을 첨가한 ZI시편의 경우가 더 많은 양의 pits가 형성된 것으로 보아 Zr이 Mg-Li-Al 합금의 부식을 가속화 시킨다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 Zr의 영향을 다른 방법에 의하여 조사하기 위하여 buffer 용액을 사용하지 않고 0.03% NaCl 용액에서 potentiodynamic polarization test를 행한후 그 부식표면을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 것이 각각 Fig. 6과 Fig. 7로서 광학현미경 사진인 Fig. 6에서 보면 두 시



Fig. 6. Optical micrograph showing corrosion morphology of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Zr after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl solution

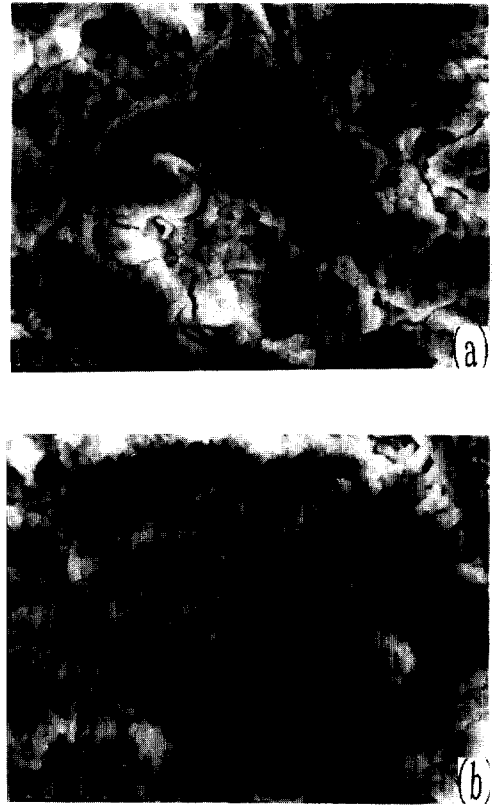


Fig. 7. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Zr after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl Solution

편. 모두 부식생성물을 나타내었는데 A4시편에서는 부식생성물이 β 상 영역에 국한되어 형성된 반면에 Z1시편에서는 β 상 영역에서 뿐만 아니라 α 상 영역을 가로질러 부식생성물이 형성되어 있으며 부식생성물의 양도 많은 것을 알 수 있다. 주사전자현미경사진인 Fig. 7에서는 Fig. 5에서와 같이 A4시편에 비해 Zr을 첨가한 Z1시편이 국부적으로 깊고 미세한 pit들이 많이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며 이러한 결과는 Zr이 Mg-Li-Al 합금의 부식특성에 유해하다는 것을 재 입증한 것이다. 또한 Fig. 8에서 buffer 용액을 사용하여 전해시간에 따른 부식전위의 변화를 조사하여 본 결과에서도 A4시편의 부식

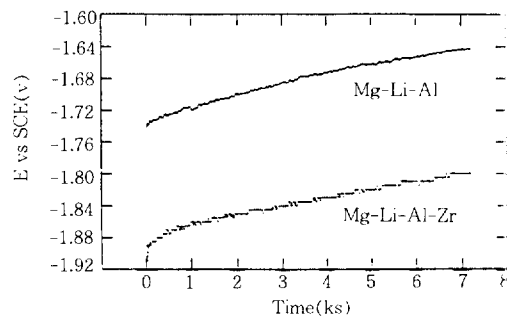


Fig. 8. Ecorr. vs. time behavior of Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Zr in a deaerated 0.03% NaCl buffered with $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$ (PH7.00)

전위의 곡선이 Zr을 첨가한 ZI 시편에 비해 전체적으로 0.1V정도 높게 나타났는데 이것은 Zr을 첨가한 ZI의 경우가 A4보다 부식저항이 낮다는 것을 의미하며 Fig. 4의 결과와 일치한다.

이와 같이 극미량의 Zr을 첨가하더라도 Mg-Li-Al 합금의 부식특성에 나쁜 영향을 미치는 이유는 Zr이 첨가되어 결정립이 미세화되면 화학적으로 불안정하고 고 에너지부인 결정입계의 면적이 증가하여 그에 따른 단위면적당의 부식 site의 면적이 증가하기 때문이라는 점과, Al_3Zr 의 석출물을 형성하게 됨으로써 Li, Mg보다 passive한 Al의 양이 상대적으로 감소되어 부식이 촉진되는 것등을 생각할수 있겠다.

4. 결 론

Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Zr의 영향을 전기화학적 분극시험에 의하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Potentiodynamic 분극시험결과 Zr을 첨가한 Mg-Li-Al-Zr합금의 부식전위가 Mg-Li-Al합금의 부식전위보다 낮았다.

2. Mg-Li-Al-Zr합금의 경우가 Mg-Li-Al합금의 경우보다 부식생성물의 분포 범위가 넓었으며 생성량도 많았다.

3. 전해시간에 따른 부식전위의 변화는 Mg-Li-Al-Zr합금에 비해 Mg-Li-Al합금의 부식전위가 전해시간 전체에 걸쳐서 0.1V정도 높은 값을 나타내었다.

이상의 결과를 종합하면 Mg-Li-Al합금에 미량이지만 Zr이 첨가됨으로서 Mg-Li-Al합금의 내식성이 감소된다. 따라서 Mg-Li-Al의 강도특성의 향상을 목적으로 첨가하는 Zr의 첨가량에 대해서는 적절한 양의 조정이 필요하다.

참 고 문 헌

1. Charlie R. Brooks : Heat Treatment, Struct-

ure & Properties of Nonferrous Alloys, American Society for Metals, p. 253. (1982).

2. M. C. Kang, S. H. Kim, H. Y. Jeong, J. M. Lee, K. H. Kim, I. B. Kim : Korean Journal of Materials Research Vol. 2, No. 6, p. 389, 393 (1966).
3. R. K. Wyss : *Advances in Magnesium alloys and Composites* 25 (1988).
4. Shotaro Morozumi : J. Japan Inst. Light Metals, Vol. 36, 453 (1986).
5. A. Ahmadich and I. E. Dorn : Trans. AIME Vol. 233 p. 1130 (1965).
6. Shigenori Hori and Wataru Fujitani J. Japan Inst. Light Metals Vol. 40 p.285 (1990).
7. Tadakazu Ohnishi and Taichiro Ito J. Japan Inst. Light Metals Vol. 40 p.285 (1990).
8. B. I. Ovechkin and Z. A. Yeremina : Fiz. Metal. Metalloved Vol. 26, p.137 (1968).
9. J. H. Jackson, P. D. Frost, A. C. Loonam, L. W. Eastwood, and C. H. Lorig, *Metall. Trans.*, 149 (1949).
10. W. R. D. Jones and G. V. Hogg, *J. Inst. Met.*, 85, 255 (1965).
11. A. Alamo and A. D. Banchik, *J. Mat. Sci.*, 15, 222 (1980).
12. R. J. Jackson and P. D. Frost, NASA SP-5068 (1967).
13. J. C. McDonald, *Trans. ASM*, 61, 505 (1968).
14. J. C. McDonald, *Inst. Met.*, 97, 353 (1969)
15. J. C. McDonald, *J. Inst. Met.*, 99, 24 (1971).
16. P. K. Singh and R. S. Mishra : *Scripta Metallurgica and Materialia*, 24, 451-456 (1990).
17. R. K. Singh, Unpublished Research, D. M. R. L. (1989).