

Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Ce의 영향

김 순 호 · 최 상 현 · 김 인 배

부산대학교 금속공학과

Effect of Ce content on the corrosion properties of Mg-Li-Al alloy

S. H. Kim, S. H. Choi, I. B. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

Effects of Ce content on the corrosion properties of Mg-8Li-2Al $\alpha+\beta$ two phase alloys were investigated by means of electrochemical polarization test and immersion test. The corrosion rates evaluated from the electrochemical polarization results were decreased about 5 times by addition of 1 wt% Ce. The weight loss and corrosion rate obtained from the immersion test were decreased also by increasing the Ce content.

This behavior can be explained as the Ce compounds located at α/β grain boundaries played a role of sacrificial anode. It was concluded that the addition of Ce increased the corrosion resistance of Mg-Li-Al two phase alloy.

1. 서 론

밀도가 1.74g/cm³인 Mg에 0.53g/cm³인 Li를 첨가한 Mg-Li계 합금은 밀도가 현재 항공기 구조재로 활발히 연구되고 있는 Al-Li계 경량재료의 절반에 지나지 않는 초경량재료일 뿐만 아니라 비강도와 비강성도 기존의 Mg-Al-X, Mg-Zn-X계 합금보다 높아서 항공기, 로켓, 미사일 등 우주항공용 구조재로서 혹은 잠수장비용 재료로서 활용가능성이 매우 높다.

HCP구조의 Mg에 BCC구조의 Li이 첨가되면 밀도가 감소할 뿐만 아니라 Mg의 결정구조가 변화한다. 즉, 5.5wt%Li 이하에서는 HCP구조의 α -Mg고용체 단상조직, 10.5wt%Li 이상에서는 BCC구조의 β -Li고용체 단상조직, 그리고 5.5~10.5wt%Li사이에서는 $\alpha+\beta$ 2상조직을 가진다. 이와 같이 Mg에 Li를 첨가함으로써 결정구조가

변화되면 슬립계의 수가 증가하고 Mg합금의 축비가 감소함으로써 냉간가공성이 상당히 개선된다.^{1,2,3)} 초기에는 β 단상인 Mg-Li합금이 주연구 대상이었지만, 제3원소(Al, Ag, Zn, Cd)를 첨가하여 MgLi₂X(X=Al, Ag, Zn, Cd)라는 석출경화상을 형성함으로써 강화된다는 사실이 밝혀진 후, 1960년대 NASA를 중심으로 여러 항공기업체에서 Mg-Li-Al합금개발을 활발히 추진하여 LA141A(Mg-14Li-1Al), LA91(Mg-9Li-1Al), LAZ933(Mg-9Li-3Al-3Zn) 등의 실용합금들이 개발되었다. 그러나 그 이후 Li이 고가이며 합금의 내식성, 용해문제 등으로 인해 다른 경량합금들에 비해 연구가 부진하였다.^{4,5,6,7)} Mg합금의 부식특성에 관한 연구는 1980년대 중반이후 주로 Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr, Mg-Ag계 합금을 대상으로 연구가 진행되고 있으며, 이들 합금을 급냉용고법으로 제조하거나 Zr, 희토류 원소를

첨가하여 내식성을 조사한 연구보고가 있지만,^{8, 9,10,11)} 아직 Mg-Li-Al합금의 내식성에 관한 연구 보고는 상대적으로 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 flux를 사용하지 않고 진공로에서 아르곤 가스 분위기하에 Li함량을 8wt%, Al함량을 2wt%, Ce이 주성분인 회토류원소를 1-2wt% 첨가한 Mg-8Li-2Al-XCe합금을 제조하여 전기화학적 분극시험 및 염수 침지시험 등을 행하여 Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Ce의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

합금용해는 진공유도로를 이용하여 Mg과 Al을 연강제 도가니에 미리 장입한 후 10^{-4} torr 정도의 진공도를 유지한 상태에서 아르곤 가스를 주입하면서 Mg과 Al이 모두 용해된 다음 Li을 용탕중에 장입하여 fluxless법으로 용해 주조하였다. 합금원소의 순도는 Mg 99.8%, Li은 99.9%, 그리고 Al은 99.9%의 과를 사용하였으며, Ce은 mischmetal로 첨가하였다. 이와 같이 제조된 시료는 편석이나 계재물 등의 화학적 불균일부를 제거하기 위해 Ce을 첨가하지 않은 시편은 643K에서 4시간, Ce을 첨가한 두 시편은 693K에서 4시간 동안 400mmHg의 아르곤 분위기하의 노내에서 균질화 처리를 하였으며 용해 주조된 시편의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of Mg-8Li-2Al-XCe alloys(wt%).

element specimen	Li	Al	Ce	La	Mg	micro structure
CO(Mg-8Li-2Al)	8.18	1.38	-	-	bal.	$\alpha+\beta$
C1(Mg-8Li-2Al-0.5Ce)	8.53	2.01	0.55	0.24	bal.	$\alpha+\beta$
C2(Mg-8Li-2Al-1Ce)	8.71	2.50	1.01	0.61	bal.	$\alpha+\beta$

2.2 열간압연 및 시효처리

균질화 처리된 7mm두께의 시편은 pass당 5%

의 압하율로 643K의 압연온도에서 50% 열간압연한 다음 수냉하였다. 그리고 각각의 시편을 실리콘 오일 베스에서 323K에서 10시간 시효 처리한 후 트리클로로에틸렌으로 초음파 세척하였다.

2.3 분극시험

Fig. 1은 potentiostat 장치 및 그 주변기기로서, EG & G Potentiostat/Galvanostat Model 273을 사용하여 컴퓨터로 제어하며 분극시험을 행하였다. working electrode는 전극반응면적이 0.95cm^2 이 되도록 하였고, 시편홀더는 plate형으로 테프론 가공하였으며, 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 폴리싱한후 아세톤으로 충분히 초음파 세척하였다. 분극시험은 실온(25°C)에서 완충용액이 아닌 0.03% NaCl 전해액을 사용하여 행하였으며, 실험시작 30분전에 Ar(99.99%)가스를 주입하여 전해액의 용존산소를 최소화하였다.

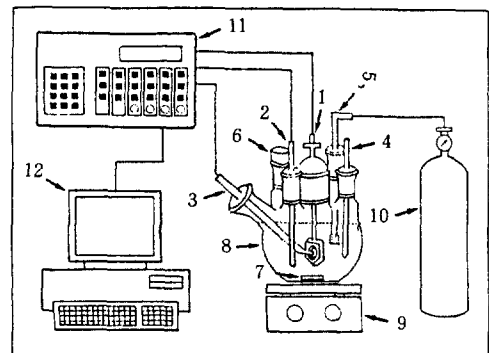


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical polarization experimental apparatus.

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

2.4 침지시험

C0, C1 및 C2 시편을 각각 17x15x2.5mm로 절단하여 #1500까지 연마하고 아세톤으로 세척

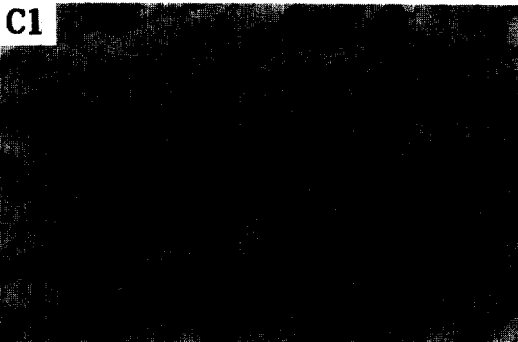
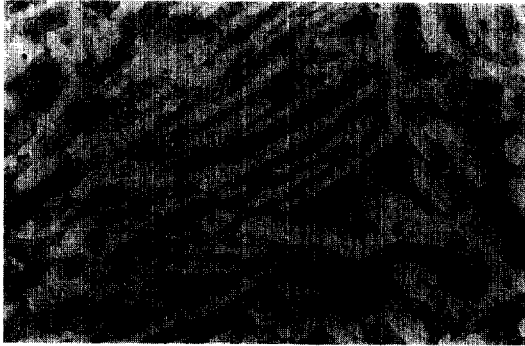


Fig. 2 Optical microstructure of Mg-Li-Al alloys. (C0) Mg-8Li-2Al (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce

하여 10⁻⁵g까지 무게를 재었다. 그리고 충분히 교반된 0.1%NaCl용액조에 나일론 실로 매달아 넣어 실온에서 6일간 연속침지를 행하였다. 각각 24, 48, 72 및 144시간 침지한 시편을 흐르는

은수로 충분히 세척하여 알코올로 건조시킨후 정확한 무게감량(mg/mm²)과 평균부식속도(mils/year)를 계산하였다.¹²⁾

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열처리후의 미세조직 및 XRD분석

Fig. 2는 Mg-Li-Al합금(C0)과 Mg-Li-Al에 Ce을 0.55wt% 첨가한 C1 및 1.01wt% 첨가한 C2 시편을 50% 열간압연후 323K에서 10hr 시효처리한 광학현미경 조직으로서 세가지 시편 모두 밝은 영역의 α상과 어두운 영역의 β상의 α+β 2상 조직을 하고 있으며, Ce첨가에 따라 α상의 형상이 편타원형에서 등방성에 가까운 형태로 변하고 있고, β상내에 미세한 결정립이 형성된다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 C0, C1 및 C2시편의 XRD 분석결과로서 MgLi₂Al석출상이 전시편에 공통적으로 존재한다는 것을 알 수 있으며, Ce을 첨가한 C1 및 C2시편에서는 Mg₁₂Ce석출상으로 확인된 Ce석출물이 존재한다는 것을 알 수 있다.

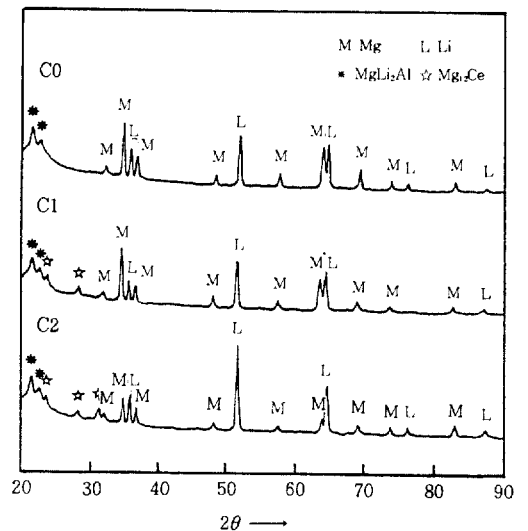


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of Mg-Li-Al alloys. (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce.

3.2 전기화학적 분극시험

Fig. 4는 C0, C1 및 C2시편에 대해 0.03%NaCl 용액에서 전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)변화에 따른 전위의 변화를 측정된 것으로서, Ce을 첨가하지 않은 C0시편에 비해 Ce을 첨가한 C1 및 C2시편에서 높은 부식전위값을 나타내었으며 활성화 영역도 상당히 감소하였다는 것을 알 수 있다.

그리고 Fig. 4의 분극곡선으로부터 부식속도(mpy)를 계산한 결과(Table 2), C0는 30.84mpy, C1은 10.90mpy 그리고 C2는 6.11mpy가 얻어졌

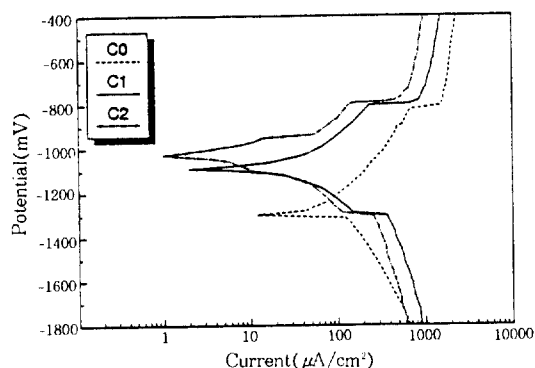


Fig. 4. Anodic and cathodic polarization curves of Mg-Li-Al alloys in a deaerated 0.03%NaCl solution (pH 7.8→9.5). (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce.

Table 2. Corrosion properties of Mg-Li-Al alloys in a deaerated 0.03%NaCl solution(pH 7.8→9.5). Mg-8Li-2Al(C0) Mg-8Li-2Al-0.5Ce(C1) and Mg-8Li-2Al-1Ce(C2)

	A	d	E. W.	E _{corr.}	I _{corr.}	C. R.
	cm ²	g/cm ³	g	V	μA/cm ²	mpy
C0	0.95	1.65	10.87	-1.27	34.28	30.84
C1	0.95	1.69	10.85	-1.09	12.45	10.90
C2	0.95	1.73	10.84	-1.04	7.16	6.11

A : area

d : density

E. W. : equivalent weight

E_{corr.} : corrosion potential

I_{corr.} : corrosion current density

C. R. : corrosion rate

으며, Ce첨가량이 증가함에 따라 부식속도가 감소하였으며, 특히 C2시편은 C0시편에 비해 약 5 배 정도 감소하였다. 이러한 결과는 Ce첨가량 Mg-Li-Al합금의 내식성을 개선시킨다는 것을 의미한다. Fig. 5는 분극시험후 그 부식표면을

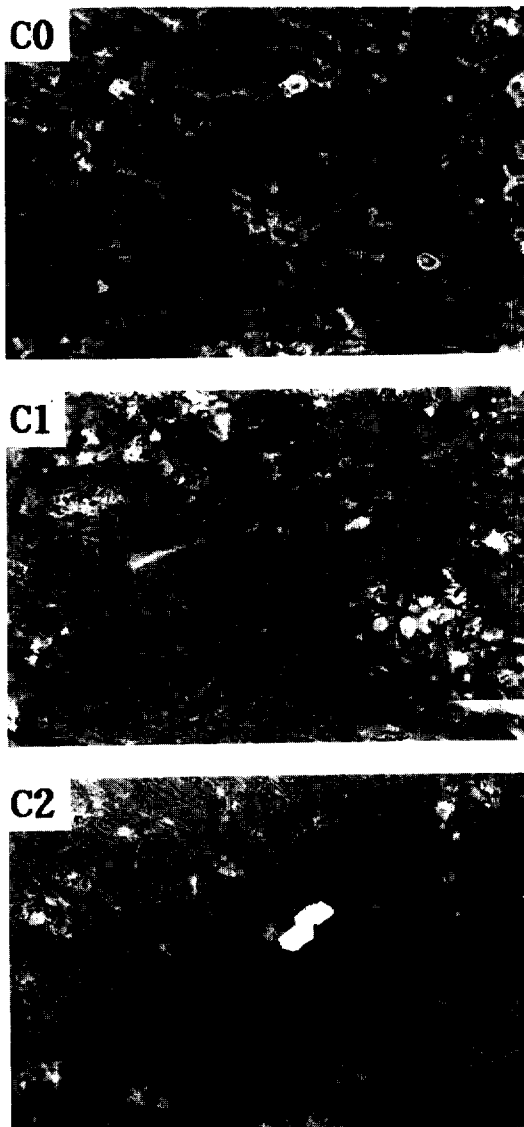


Fig. 5. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03%NaCl solution. (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce

주사전자현미경으로 관찰한 것으로서, Ce을 첨가하지 않은 C0시편에 비해 Ce을 첨가한 시편의 경우가 부식반응이 일어난 면적과 부식반응 깊이가 감소되었으며 Ce첨가량이 많은 C2시편의 경우에는 부식반응이 크게 억제되었음을 알

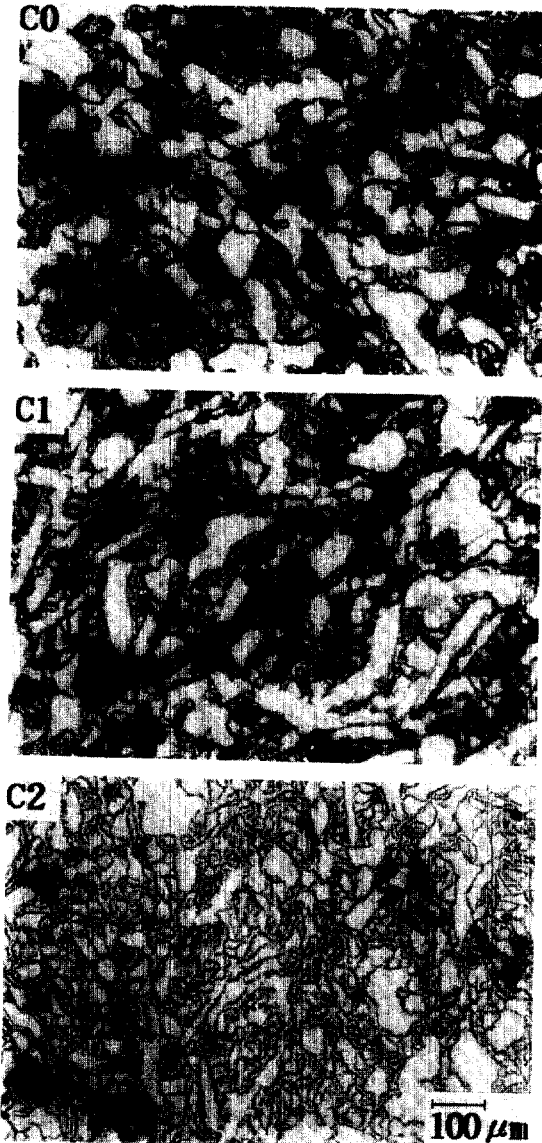


Fig. 6. Optical micrograph showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03%NaCl solution. (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce.

수 있으며 이러한 결과는 Fig. 4의 분극시험 결과와 잘 일치한다. Fig. 6은 그 부식표면을 광학현미경으로 관찰한 것으로서, C0 및 C1시편에서는 부식생성물이 β 상뿐만 아니라 α 상 결정립에서도 형성되어 있는 양상을 보이는 반면에 C2시편에서는 부식생성물이 입계영역에서만 형성되어 있으며, 부식반응 면적도 크게 감소되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Ce이 첨가됨으로서 β - β , β - α 간의 부식보다는 β -Mg₁₂Ce 입자사이의 부식반응을 유도하여 β 영역에서의 거시적인 부식이 억제되었기 때문이라고 생각된다. 희토류 원소의 Mg합금의 부식특성에 관한 긍정적인 효과는 급냉응고법으로 제조한 Mg-Zn-Zr-XRE 합금에 대한 분극시험에서 미량의 희토류원소첨가로 인한 준부동태효과를 확인한 Froese의 연구보고와 Mg-Ag-RE합금에 대한 salt spray test에서 RE화합물 입자들의 결정립미세화로 무게감량을 줄인 Albright의 연구보고에서도 확인한 바 있다.^{13,14)} Fig. 7, 8은 Ce을 함유한 C1 및 C2시편의 부식표면을 EDS로 정량 분석한 것으로서 공통적으로 미세한 피트부분인 A영역에서 Ce이 검출된 반면, 부식이 덜 진행한 B영역에서는 Ce이 검출되지 않았다. 이러한 Fig 7, 8의 결과와 Fig. 6의 C2시편상에서 거의 입계부식만이 나타난다는 결과를 종합해 볼때 α , β 상 경계영역에 존재하는 Ce화합물들이 α 상보다 더 활성적이어서 우선적으로 부식 되는 희생양극 역할을 하였기 때문이라고 생각된다. 따라서 Ce을 첨가한 경우가 Ce을 첨가하지 않은 경우에 비해 부식전위값이 높고 부식속도는 감소되는 결과를 나타낸다.

3.3 침지시험

Fig. 9는 0.1%NaCl용액(pH 3.4)에 C0, C1 및 C2시편을 6일간 연속침지하여 매 24시간마다 측정된 무게로부터 침지시간에 대한 무게감량변화를 나타낸 것으로서, Ce첨가량이 증가함에 따라 weight loss가 감소하는 경향을 보이고 있

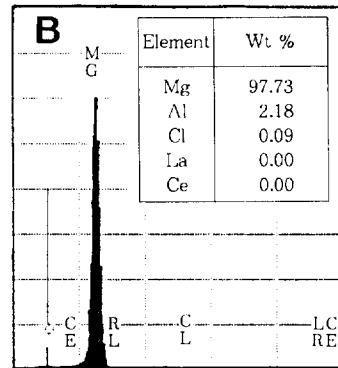
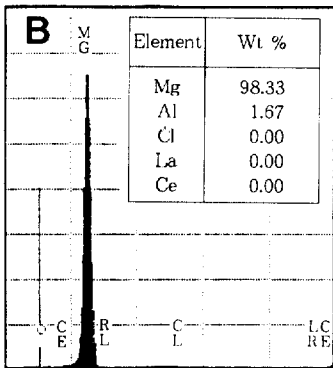
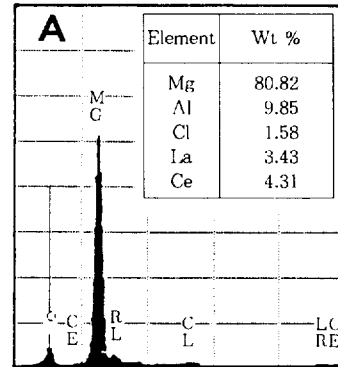
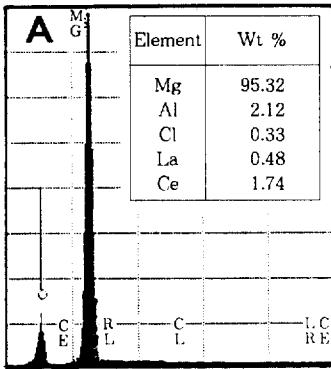


Fig. 7. Energy dispersive spectroscopy analysis on the corroded surface of Mg-8Li-2Al-0.5Ce.

Fig. 8. Energy dispersive spectroscopy analysis on the corroded surface of Mg-8Li-2Al-1Ce.

며 144시간 침지후 C2시편이 C0시편에 비해 4배정도 weight loss가 감소하였다. Fig. 10은 침지 시간에 따른 weight loss값으로부터 부식속도 (mpy)를 계산한 결과를 나타낸 것인데, 여기에서도 C0시편은 침지 시간에 따라 부식 속도가 급격히 증가하는 경향을 나타낸 반면, C2시편은

72시간 경과후부터는 0.5mils/year 이내로 더 이상 부식속도가 증가하지 않았다. 이로 보아 침지시험에서도 분극시험결과와 같이 Ce첨가량이 증가함에 따라 내식성이 향상된다는 것을 알 수 있다. Mg보다 Li이 Cl이온과의 화학적 반응성이 높기 때문에 수용액내의 염소이온들이 α 상

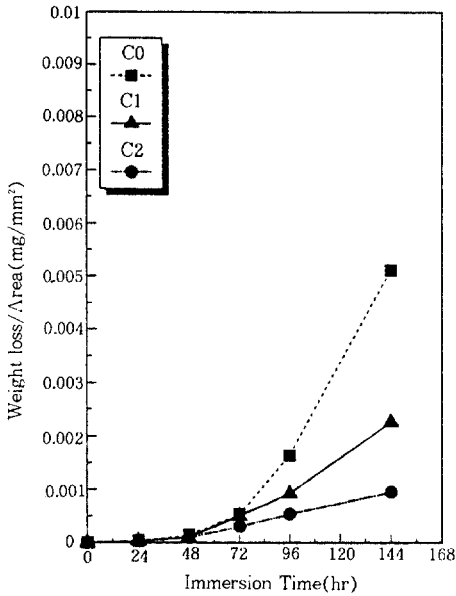


Fig. 9. Weight loss of Mg-Li-Al alloys in 0.1%NaCl solution at room temperature. (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce.

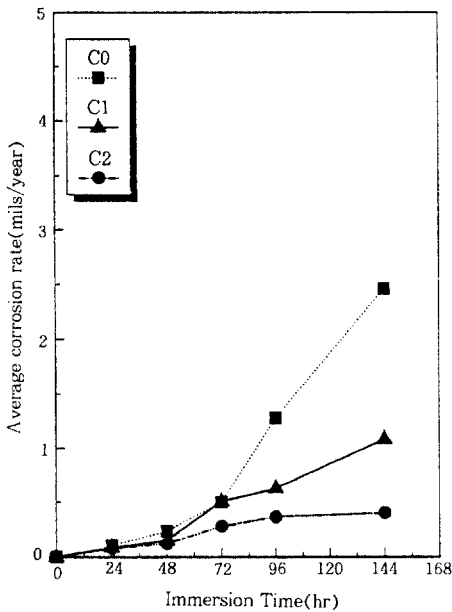


Fig. 10. Average corrosion rate of Mg-Li-Al alloys in 0.1%NaCl solution at room temperature. (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce.

보다는 Li고용체인 β상과의 반응이 더욱 활발히 일어나게 된다. C0시편은 Ce을 첨가한 C1 및 C2시편에 비해 상대적으로 β결정립이 조대하여 염화물의 성장과 붕괴가 아무런 장벽없이 활발히 진행하게 된다. 그러나 C1 및 C2시편의 경우 β결정립이 미세화되어 조대한 염화물을 형성하

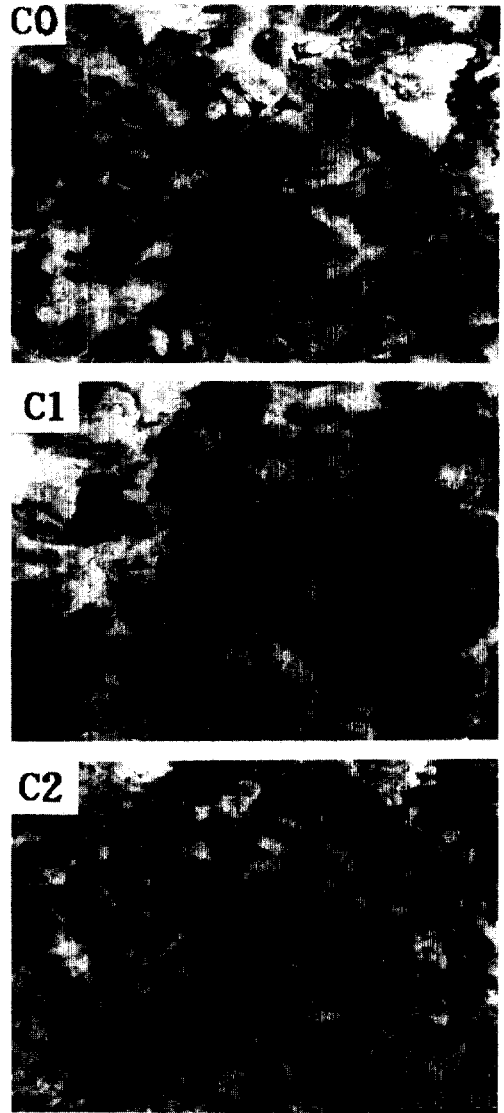


Fig. 11. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after 96hr in 0.1%NaCl solution. (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce.

지 않고 부식이 국부적으로 심하게 진행되기 보다는 비교적 균일하게 진행되어 침지시간에 따라 부식속도가 증가하지 않은 것으로 생각된다. Fig. 11은 96시간 침지후의 부식표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서 세가지 시편 모두 공통적으로 전체표면에 걸쳐 크고 작은 염화물, 피트들이 형성되어 있지만, Ce첨가량이 증가함에 따라 부식표면에 형성된 염화물의 크기와 피트의 크기가 상당히 억제되어 있는 것을 알 수 있었으며, 144시간 침지후 각각의 시편의 부식 생성물들의 XRD분석 결과를 Fig. 12에 나타내었는데 모두 $Mg(OH)_2$ 및 $MgCl_2$ 의 두가지 성분으로 밝혀졌다.

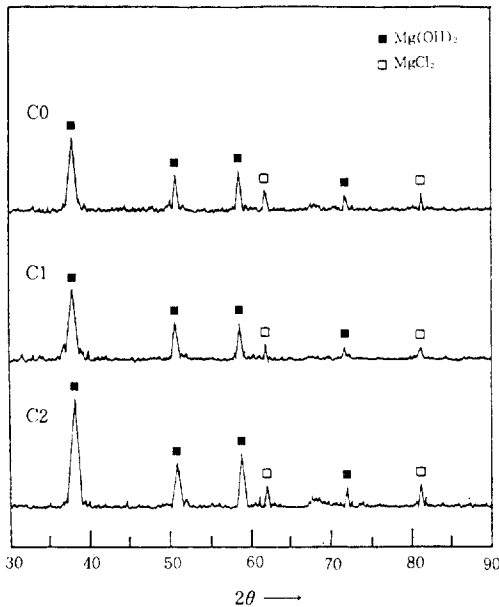


Fig. 12. X-ray diffraction analysis of the corrosion products of Mg-Li-Al alloys. (C0) Mg-8Li-2Al, (C1) Mg-8Li-2Al-0.5Ce and (C2) Mg-8Li-2Al-1Ce.

4. 결 론

Mg-8Li-2Al합금의 부식특성에 미치는 Ce의 첨가영향을 전기화학적 분극시험 및 침지시험을 행하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 전기화학적 분극시험

1) Ce첨가량이 증가함에 따라 활성화 영역이 감소하였으며 부식전위가 증가하였다.

2) Ce이 1.01wt% 첨가된 경우가 Ce이 첨가되지 않은 경우에 비해 부식속도가 약 5배 정도 작았다.

나. 침지시험

1) Ce첨가량이 증가함에 따라 weight loss 및 부식속도가 감소하였다.

2) Ce이 첨가되지 않은 합금의 부식속도는 침지시간에 따라 급격히 증가하였지만 Ce이 1.01wt% 첨가된 합금은 72시간 경과후부터 더 이상 증가하지 않았다.

3) α , β 결정입계에 존재하는 Ce화합물들이 희생양극 역할을 한 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1994년도 학술진흥재단의 지방대 육성 학술연구조성비에 의하여 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Charlie R. Brooks : Heat Treatment, Structure & Properties of Nonferrous Alloys, American Society for Metals, p. 253 (1982).
2. M. E. Drits : Metallovedeniye Splvov Legkikh Metallov, V. I. Dobatkin, ed. Nauka, Moscow, USSR, p. 171 (1970).
3. M. E. Drits, Z. A. Sviderskaya and V. F. Trokhova : Tsvetnye Met., **10**, 77 (1966).
4. A. Alamo and A. D. Banchik : J. Mat. Sci., **15**, 222 (1980).
5. R. J. Jackson and P. D. Frost : NASA SP-5068 (1967).
6. C. McDonald : Trans. ASM, **61**, 505 (1968).

7. J. C. McDonald : J. Inst. Met., **97**, 353 (1969).
8. Principles of magnesium technology : Pergamon Press, Oxford, p. 670 (1966).
9. C. F. Chang, D. Raybould and A. Brown : Metal power Review, Vol. **41**, pp. 301 (1986).
10. F. Hehmann and H. Jones : Materials Research Soc., p. 259 (1986).
11. P. J. Meschter : Met. Trans., Vol. **18A**, p. 347 (1987).
12. G 31, Annual Book of ASTM Standard, ASTM, Philadelphia.
13. Robertson and F. H. Froes : "Rapidly Solidified Magnesium Alloys Containing Rare Earth Additions", Advances in Magnesium Alloys and Composites Edited by Henry G. Paris, p. 77 (1988).
14. D. I. Albright : "Relationship of Microstructure and Corrosion Behavior in Magnesium Alloy Ingots and Castings", Advances in Magnesium Alloys and Composites Edited by Henry G. Paris, p. 57 (1988).