한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 25 No. 3, September, 1996
〈연구논문〉

AZ91 마그네슘합금의 부식거동에 미치는 $Mg_{17}Al_{12}$의 영향

조 상 희 · 서 원 찬 · 황 운 석
인하대학교 공과대학 금속공학과

Effects of $Mg_{17}Al_{12}$ on Corrosion Behavior of AZ91 Magnesium Alloy

Sang-Hee Jo, Won-Chan Seo, Woon-Suk Hwang
Dept. of Metallurgical Engineering, Inha University 402-751, Inchon

Effects of heat treatment and $Mg_{17}Al_{12}$ precipitates on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy were investigated in as-cast, homogenized(T4), and artificially-aged(T6) conditions in deaerated chloride solutions. The AZ91 alloy exhibits much better corrosion resistance in the T6 condition than in other two conditions. The open circuit potential of $Mg_{17}Al_{12}$ intermetallic compound is more noble than the Mg-3Al matrix of AZ91-T6 alloy. But, the galvanic coupling of $Mg_{17}Al_{12}$ and the Mg-3Al matrix seemed to have little effect on the corrosion of artificially-aged AZ91 alloy, as the effect of cathodic polarization of $Mg_{17}Al_{12}$ is smaller than that of Mg-3Al. From the result of the corrosion morphology investigation, filiform attack is preferential than pitting in AZ91-T6 alloy. The corrosion resistance of the AZ91-T6 alloy is increased by decreased Al content of matrix(3%Al instead of 9%Al) resulting from the precipitation of $Mg_{17}Al_{12}$. And $Mg_{17}Al_{12}$ precipitates play a role of physical barrier on the propagation of the filiform corrosion.

1. 서 론

마그네슘합금은 실용 합금중에서 밀도가 가장 작은 재료로서, 고 비강도, 고 비탄성, 그리고 우수한 주조성, 가공성, 방진성 등으로 인하여 최근 그 사용 추세가 증가하고 있다. 특히, 자동차등 수송장비의 경량화를 위해 알루미늄합금의 대체재로서 각광받고 있으며, 항공 우주재료분야에서도 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 마그네슘합금은 대기중에서는 내식성이 비교적 우수하나, 염화물이 존재하면 내식성이 크게 저하된다.[1~3]

마그네슘합금의 부식은 마그네슘기지와 기지에 존재하는 석출상 또는 불순물사이에 갈바닉 전지가 형성되어 주로 발생하며, Fe, Ni, 그리고 Cu등과 같은 불순물의 존재는 염수분위기하에서 마그네슘합금의 내식성에 치명적인 악영향을 미친다.[4~6] AZ91합금에 소량(0.5%이하)으로 첨가된 Mn은 내식성을 크게 향상시키는데, 이는 용탕중에 첨가된 Mn이 Fe와 결합하여 국부적인 음극으로 작용하는 Fe의 기능을 저하시키는데 기인된다.[7-8] 또한, AZ91 합금의 내식성은 열처리에 크게 의존하며,[9-11] 이는 시효처리시 입계를 따라 석출하는 $Mg_{17}Al_{12}$상의 양과 분포

에 관계되는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 AZ91합금의 부식거동에 미치는 $Mg_{17}Al_{12}$상의 영향을 조사하였다. $Mg_{17}Al_{12}$금속간화합물과 모상과의 갈바닉 부식시험을 수행하여 $Mg_{17}Al_{12}$상에 의한 갈바닉 부식의 영향을 조사하였다. 또한, $Mg_{17}Al_{12}$상의 존재에 따른 표면 부식형상의 차이와 $Mg_{17}Al_{12}$상 석출로 인한 기지에서의 Al농도 변화가 AZ91합금의 내식성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작과 시험액

주조한 AZ91합금을 가공하여 시험면적 0.95cm^2의 시험편을 제작하였다(주조재). 이 주조재를 420℃에서 16시간 동안 용체화처리하여 합금내의 석출상($Mg_{17}Al_{12}$)을 모재에 과포화고용시켜 용체화처리재(T4재)를 제작하였다. 또한, 시효처리재(T6)는 수냉한 후 170℃에서 48시간 시효처리를 하여 제작하였다. 실험에 사용된 AZ91합금 주조재의 정량분석결과를 Table 1에 나타내었다.

시효시 석출하는 $Mg_{17}Al_{12}$상의 역할을 조사하기 위해, Fig. 1과 같은 공정을 거쳐 $Mg_{17}Al_{12}$를 제작하였다. Mg55-Al45의 MAE60분말((주)창성분말)을 AZ91 주조재로 밀봉(canning)하고, 300℃ 진공중에서 가압성형하였다. 그 후 같은 온도에서 10:1의 압출비로 압출하여 봉상으로 제작하였다. 이 압출봉을 4~5㎜ 정도의 길이로 절단하여 5% HCl용액에서 20분 정도 유지하여 AZ91 주조재를 제거함으로써 $Mg_{17}Al_{12}$의 시험편을 제작하였다. 제작된 시험편은 X선회절분석법으로 확인하였다.

Mg-3Al 및 Mg-6Al은 순수한 마그네슘과 알루미늄을 전기로에서 용해하여 주조하였으며, 용해중 마그네슘의 기화를 방지하기 위하여 용제를 첨가하였다.

Table 1. Composition of AZ91 alloy (wt%)

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ca	Fe	Ni	Mg
8.05	0.62	0.17	0.05	0.015	0.002	0.004	0.001	bal

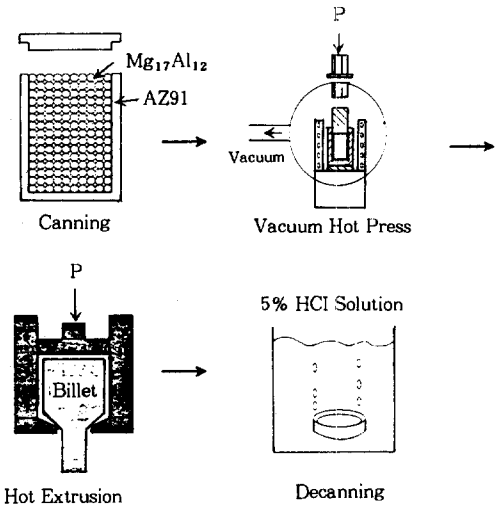


Fig. 1. Fabrication procedure of $Mg_{17}Al_{12}$ intermetallic compound.

시험용액은 5%NaCl 수용액을 사용하였고, 온도는 25℃로 유지하였다. 시험액은 1차증류와 이온교환수지를 거친 순수로 제작하였으며, Mg$(OH)_2$를 포화시켜 pH를 10.4(±0.2)로 고정하였다. 실험전 용액내의 용존산소를 제거하기 위하여 질소를 1시간 동안 용액내에 불어넣어 탈기하였고, 실험중에도 질소를 계속 공급하였다.

2.2 전기화학실험 및 표면관찰

전기화학실험은 EG&G사의 potentiostat/galvanostat MODEL 273A를 사용하였으며, 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE)을, 대극으로는 백금전극을 사용하였다. 시험편은 에폭시수지로 마운팅하여 제작하였으며 시험전에 표면을 에머리지로 #800까지 연마한 후, 증류수로 여러번 수세하고 건조하여 사용하였다.

동전위분극은 침지상태에서 전위가 안정화할 때까지 유지한 후, 10mV/min의 주사속도로 실시하였다. 정전위분극은 -1.57V(vs. SCE)에서 1

시간동안 전류의 변화를 측정하였으며, 또한 -1.50V(vs. SCE)로 분극시험을 하여 시간경과에 따른 시험편의 부식형상을 관찰하였다.

$Mg_{17}Al_{12}$상의 갈바닉효과는 AZ91 시효처리재의 모재의 조성에 해당하는 Mg-3Al합금과 $Mg_{17}Al_{12}$의 갈바닉쌍을 형성하여, 각각 10%, 25%, 50%, 100%로 면적비를 변화시켜 갈바닉전류와 갈바닉전위를 측정하여 분석하였다. AZ91의 주조재, 용체화처리재(T4), 및 시효처리재(T6)의 부식양상은 분극시험과 동일한 조건으로 침지한 후 수십 초에서 12시간까지의 부식진행과정과 부식형상을 관찰하여 조사하였다.

미세조직관찰용 시편은 표면을 1㎛ 다이아몬드 페이스트까지 연마한 후, 에틸렌글리콜 75㎖ + 질산 1㎖ + 증류수 24㎖ 조성의 에칭액으로 에칭하였으며, 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주조재, 용체화처리재(T4) 및 시효처리재(T6)의 부식전위

Fig. 2에 탈기된 5%NaCl 용액에서의 주조재, 용체화처리재 및 시효처리재의 시간에 따른 침지전위의 변화를 나타내었다. 세 재료 모두 유사한 거동을 보여 침지후 약 30분 정도 경과후에는 전위 변화없이 거의 일정한 값을 나타낸다. 용체화처리재는 -1.62V로 제일 낮은 침지전위를 나타낸 반면에, 시효처리재는 -1.59V로 제일 높은 침지전위를 나타내었다. 이러한 부식거동은 동전위분극시험에서도 나타나는데, 시효처리재의 애노드전류밀도는 용체화처리재나 주조재에 비해 작은 값을 나타내었다.

열처리에 따라 내식성에 차이가 나타나는 이유는 세 합금의 미세조직과 관련되어 있다. AZ91합금의 열처리에 따른 미세조직의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 주조재(Fig. 3(a))의 경우 합금내의 알루미늄은 일부 기지내에 고용되며,

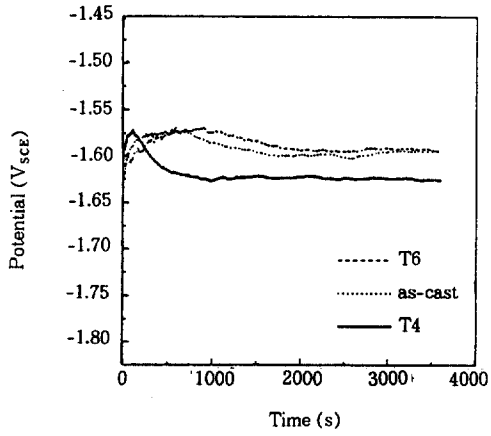
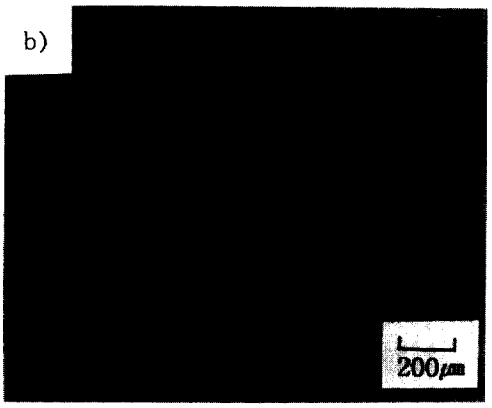


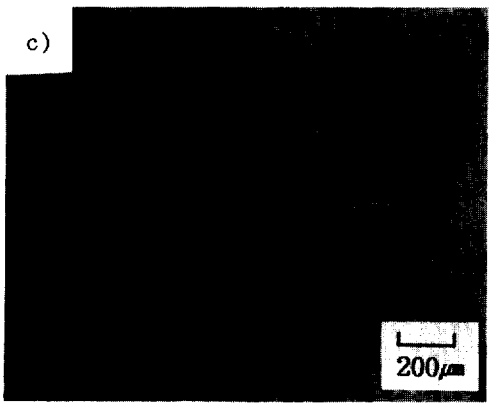
Fig. 2. Variation of the open circuit potential of AZ91 alloy as a function of time in deaerated 5% NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ at 25℃.

나머지는 결정립계를 따라 석출상인 β상 ($Mg_{17}Al_{12}$)을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 고용체내의 알루미늄은 수지상 응고로 인해 마그네슘 기지내에 불균일하게 분포한다. 알루미늄의 농도는 수지상 내부에서의 수 퍼센트로 부터 결정입계 부근에서는 10%이상까지 분포하며, β상 부근에서도 Al농도가 높은 것으로 보고되어 있다.[4] 주조재를 용체화처리(T4)한 Fig. 3(b)에서는 β상은 기지내에 용해되어 균일하게 분산된다. 조직내에 어둡게 보이는 입자는 Al-Mn-Fe계 금속간화합물이다. Fig. 3(c)의 시효처리재(T6)에서는 결정립계를 따라 불연속적으로 석출된 β상을 관찰할 수 있다. AZ91합금내의 Si는 Mg_2Si 상으로 존재하며 AlMnFe계 화합물과 함께 기지합금에 보다 귀한 전위를 나타내어, 이와같은 금속간화합물주위에서 AZ91 합금의 부식이 우선적으로 발생한다. 그러나, 그 형상이나 분포양상은 열처리 조건에 의해 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다.[4] 따라서, 열처리에 따른 AZ91 합금의 부식거동의 차이는 β상의 석출 및 분포양상과 이에의한 기지내의 Al 농도변화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 또한, AZ91합금의 부식전위는 용체화처리재, 주조재, 시효처리재의 순서로 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출상의 양에

(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Microstructure of AZ91 (a) As-Cast, (b) T4, (c) T6

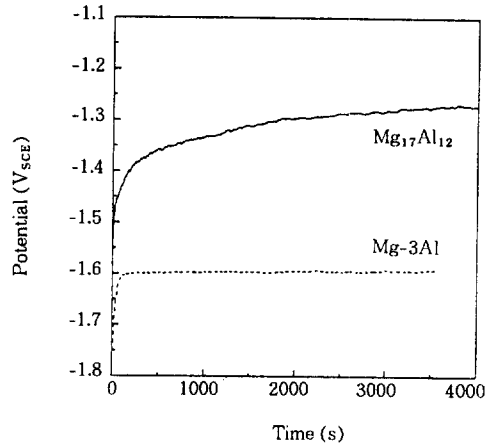


Fig. 4. Variation of the open circuit potential of $Mg_{17}Al_{12}$ and Mg-3Al as a function of time in deaerated 5%NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ at 25℃.

비례하여 상승하였다.

3.2 β상의 갈바닉 효과

AZ91합금을 시효처리하면 Al농도가 45% 정도인 $Mg_{17}Al_{12}$상의 석출로 인해 모재내의 Al농도는 8~9%에서 3%정도로 감소한다.[10] $Mg_{17}Al_{12}$와 모재의 조성인 Mg-3Al의 침지전위 측정결과를 Fig. 4에 나타내었다. β상의 침지전위는 -1.28V로 모재(Mg-3Al)의 -1.59V에 비해 0.3V 정도 침지전위가 높다. 따라서 두 상이 갈바닉쌍을 형성할 때, β상은 캐소드로 작용한다. Fig. 5는 β상과 Mg-3Al간의 면적비를 1:1로하여 실시한 갈바닉 부식시험결과인데, 4mA/cm^2정도의 갈바닉전류가 흐르고 있음을 알 수 있다.

시효처리재에서 $Mg_{17}Al_{12}$상의 이론 최대부피분율은 약 15%정도이며, 본 실험에서 사용한 시효처리재중의 $Mg_{17}Al_{12}$상은 미세조직사진을 영상분석한 결과 10~11%정도의 면적분율을 나타내었다. 이와 같은 $Mg_{17}Al_{12}$상과 모재사이의 면적비의 변화에 대한 영향을 고려하기 위해, Mg-3Al에 대한 $Mg_{17}Al_{12}$상의 면적비를 10%, 25%, 50%, 100%로 변화시켜 갈바닉 전류를

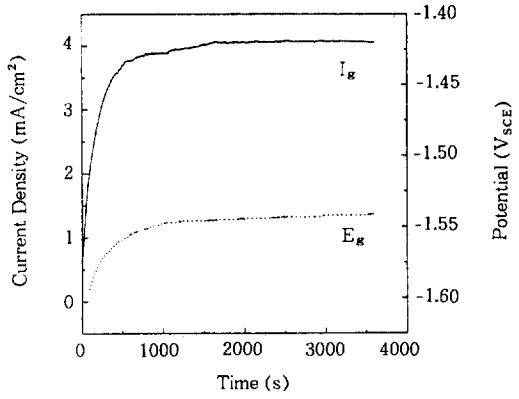


Fig. 5. Galvanic current density and potential of galvanic couple of Mg-3Al and $Mg_{17}Al_{12}$.

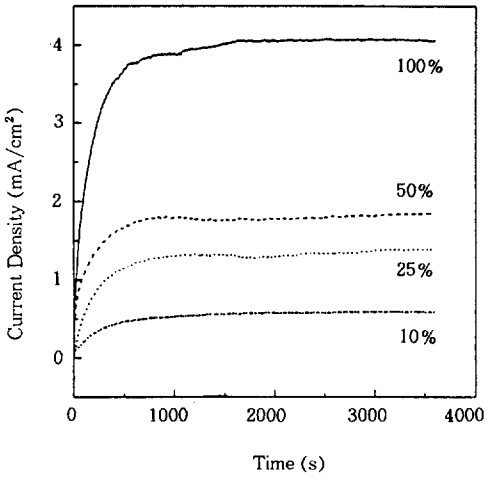


Fig. 6. Galvanic current density of galvanic couple of Mg-3Al and $Mg_{17}Al_{12}$ with area ratio of $Mg_{17}Al_{12}$ to Mg-3Al.

측정하였다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 면적비의 증가에 따라 갈바닉 전류의 양은 직선적으로 비례하여 증가함을 알 수 있으며, 실제 β상의 분율인 10%의 경우 약 0.5mA/cm²의 전류밀도가 얻어졌다.

β상과 모재와의 갈바닉부식 실험결과는 $Mg_{17}Al_{12}$상의 석출로 인해 형성된 석출상과 모재와의 갈바닉쌍이 합금의 내식성에 영향을 줄 수 있음을 보여주고 있다. 뿐만아니라 β상의 석출량이 증가할수록 갈바닉부식속도가 증가하는 결과를 나타낸다. 그러나, 이러한 결과는 실제 부식시험에서 β상이 석출하는 시효처리재가 β상이 존재하지 않는 용체화처리재에 비해 매우 우수한 내식성을 나타내는 것과는 상반된다. 이에 대하여, T.Beldjoudi 등은[9] Mg-3Al-T4재와 Mg-9Al-T6재의 캐소드 분극곡선이 일치함을 보이며, Mg-9Al-T4재에서 β상의 캐소드로서의 기여도는 중요하지 않고 적어도 Mg-3Al기지와 동일함을 나타낸다고 설명하고 있다. 또한, O. Lunder는[3] β상이 합금내에서 캐소드로 작용하여 합금의 내식성에 미치는 영향은 합금내에 존재하는 Al-Mn-Fe계와 같은 금속간화합물의 역할에 비해 매우 작은 것으로 보고하고 있다. 또한, F.Lefebvre 등은[12] 다양한 Mg-Al 합금의 표면피막특성을 조사하고, β상과 Mg-3Al 모재에

Fig. 7. Corrosion morphology of AZ91-T6.

의해 형성된 피막은 오히려 기지합금의 내식성 증가에 기여하는 것으로 설명하고 있다.

Fig. 7은 시효처리재의 부식형상에 대한 주사전자현미경 사진이다. 시효처리재에서 제2상인 $Mg_{17}Al_{12}$상은 불연속적으로 석출하여 입계에서

α상과 층상조직을 이루고 있다.[9] β상과 모재와의 갈바닉쌍에 의해 입계를 따라 부식이 진행된 양상을 관찰할 수 있으나, 이러한 갈바닉 부식의 양상은 β상주변에만 국한되며 입내에서는 β상에 무관하게 필리폼(filiform) 형의 부식이 발생하였다.

Fig. 8은 시효처리재의 부식전위근처인 -1.57V_{SCE}에서 $Mg_{17}Al_{12}$와 Mg-3Al 합금을 정전위 분극한 결과를 보여준다. 부식전위 근처에서 $Mg_{17}Al_{12}$의 캐소드반응속도가 모재에 해당하는 Mg-3Al합금의 애노드전류밀도나 용체화처리재에 비해 상대적으로 매우 작은 것을 알 수 있다. 따라서, β상의 석출로 $Mg_{17}Al_{12}$상과 모재인 Mg-3Al 사이에 갈바닉쌍이 형성되나 그 영향은 크지 않은 것을 알 수 있다.

3.3 Al농도변화의 영향

시효처리재에서 β상의 석출로 인한 Al농도감소에 따른 모재의 내식성 변화를 검토하기 위해, AZ91-T4재, Mg-6Al, Mg-3Al 그리고 β상에 대하여 정전위 분극실험을 수행하였다. Fig. 8은 -1.57V에서의 정전위 분극시험결과인데, AZ91-T4재(Mg-8Al-0.6Zn)가 다른 두 재료보다 높은 전류밀도를 나타낸다. 합금중의 Al함량이 감소할수록 전류밀도는 감소하여 Mg-3Al의 전류밀도가 가장 작다. 따라서, Mg-Al합금에 있어서 알루미늄농도가 증가함에 따라 부식속도가 증가함을 알 수 있다. 또한, Al농도에 따른 β상과의 갈바닉 부식실험결과에서도 갈바닉전류의 양은 Al농도에 비례하여 감소하는 것을 알 수 있다 (Fig. 9). 따라서, AZ91합금의 시효처리시 $Mg_{17}Al_{12}$상의 석출로 인한 모재내의 Al농도 감소는 모재의 내식성을 향상시키며, 이는 AZ91 T6재의 내식성 향상에 기여하는 것으로 판단된다.

3.4 부식형상 관찰

용체화처리재와 시효처리재에 대하여, 침지시험 및 정전위분극시험을 수행하여 β상의 존재에

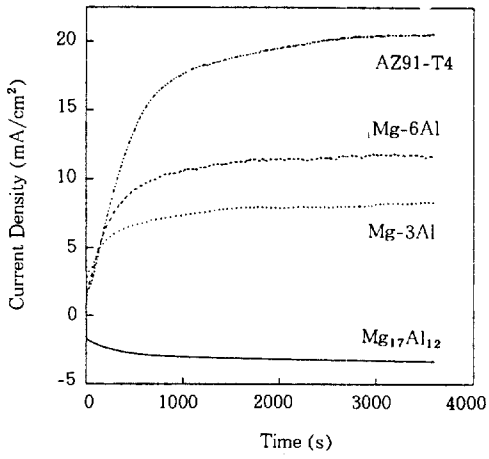


Fig. 8. Current-time curves for various alloys at an applied potential of -1.57V_{SCE} in deaerated 5% NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ at 25℃

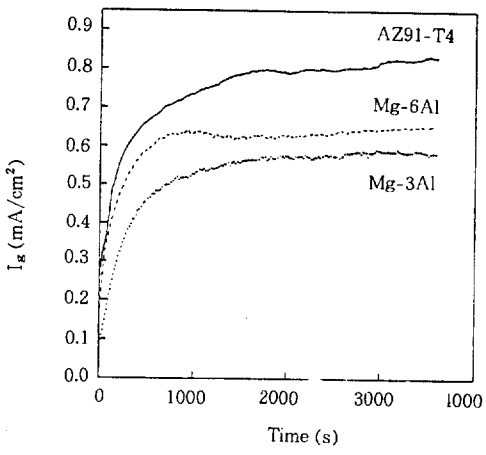


Fig. 9. Galvanic current density of galvanic couples of solid solution alloys and $Mg_{17}Al_{12}$((10%) in deaerated 5%NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ at 25℃.

따른 부식형상을 조사하였다. AZ91합금의 부식은 Mg기지보다 귀한 전위인 AlMnFe, β, Mg_2Si 등의 석출물 근처에서 시작되며,[7] 재료의 미세조직에 따라 부식형상에 차이가 존재한다.[3,13] 자연 침지상태에서 용체화처리재의 부식형상은 필리폼형태와 함께 공식이 발생하였으나(Fig. 10), 시효처리재에서는 공식의 크기와 수가 크

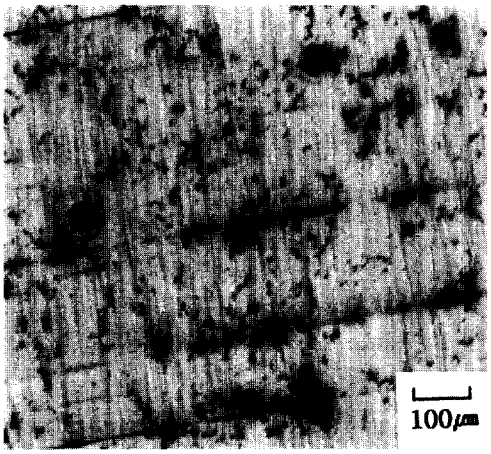


Fig. 10. Corrosion morphology of AZ91-T4 immersed at deaerated 5%NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ at 25℃.

게 감소하였다. 시효처리재의 전반적인 부식형태는 입계에 석출된 β상 주변을 따라 국부적으로 부식이 발생하였으며, 입내의 모재에서는 필리폼형태를 나타내었다. 따라서, 시효처리재는 공식보다는 필리폼형태의 부식이 주된 형태로 나타나며, 이러한 부식양상의 차이는 용체화처리재보다 시효처리재가 우수한 내식성을 갖는 하나의 원인이 된다.

Fig. 11은 -1.50V에서 정전위 분극시험하여 부식발생초기의 표면형상을 관찰한 결과이다. 용체화처리재의 경우 부식부위의 성장과정에서 결정립계에 의해 어떠한 방해도 받지 않고 여러 개의 결정립에 걸쳐 성장하는 것이 관찰되었으며, 결정입계를 지나서 진행방향이 바뀌는 양상도 다수 관찰되었다(Fig. 11(a)). 반면에 시효처리재에서는 필리폼의 성장이 결정립계의 $Mg_{17}Al_{12}$상에 도달후에 정지되는 것이 관찰되었다. 즉, 시효처리재에서 결정립계를 따라 석출하여 존재하는 $Mg_{17}Al_{12}$는 부식의 진행에 대한 일종의 장애물역할을 하고 있으며, 이러한 $Mg_{17}Al_{12}$상의 장애물로서의 존재도 AZ91 합금의 시효처리재의 내식성 향상에 기여하는 것으로 생각된다.

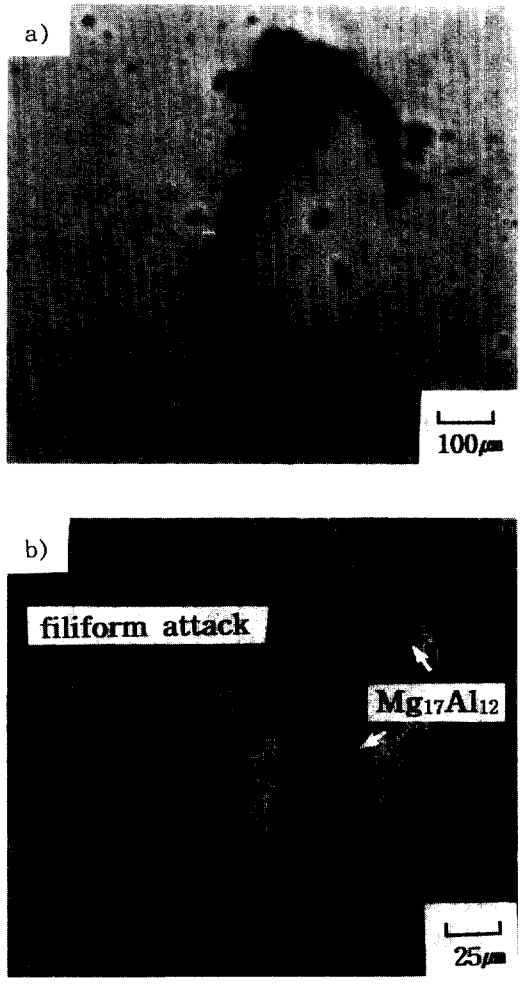


Fig. 11. Filiform corrosion of AZ91 alloy after potentiostatic polarization at an applied potential of -1.50V_{SCE} in deaerated 5%NaCl solution saturated with $Mg(OH)_2$ at 25℃ (a) T4, (b) T6.

4. 결 론

1. AZ91합금의 부식전위는 용체화처리재(T4), 주조재, 시효처리재(T6)의 순서로 β상의 석출량의 증가에 따라 상승한다.

2. 시효처리재의 모재의 조성에 해당하는 Mg-3Al합금과 $Mg_{17}Al_{12}$에 대한 인위적인 갈바닉 부식시험결과 $Mg_{17}Al_{12}$의 면적증가에 비례하

여 갈바닉전류밀도가 증가하였다. 그러나, 갈바닉 부식영향은 β상에 인접한 입계에 국한되며, 부식전위근처에서 석출상의 캐소드효과가 작기 때문에 실제로 모재의 부식에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 생각된다.

3. 시효처리재에서는 β-상의 석출에 따라 모재의 Al농도가 감소하고, 이로 인해 합금의 내식성이 증대된다.

4. 표면 부식형상 관찰결과 용체화처리재(T4)는 필리폼형태의 부식과 함께 공식이 발생한 반면에, 시효처리재(T6)는 필리폼형 부식이 주된 양상을 나타내었다. 또한, 입계에 석출된 β상은 필리폼형 부식의 진행을 방해하는 장애물로서 작용한다.

후 기

본 연구는 1994년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. N. Pebere, C. Riera, F. Dabosi, *Electrochemical Acta.*, **35**, 555-561 (1990).
2. Egil Gulbrandsen, Johan Tafto, Arne Olsen, *Corrosion Science*, **34**, 1423-1440 (1993).
3. O. Lunder, J. E. Lein, S. M. Hesjevik, T. Kr. Aune, Nisancioglu, *Corrosion*, **45**, 741-748 (1989).
4. O. Lunder, J. E. Lein, S. M. Hesjevik, T. Kr. Aune, Nisancioglu, *Werkstoffe und Korrosion*, **45**, 331-340 (1994).
5. G. L. Makar, J. Kruger, *International Materials Reviews*, **38**, 138-153 (1993).
6. S. Morozumi, *KEIKINZOKU*, **36**, 453-459 (1986).
7. O. Lunder, T. K. Aune, Nisancioglu, *Corrosion*, **43**, 291-295 (1987).
8. Nisancioglu, O. Lunder, T. K. Aune, *Magnesium*, **21**, (1992).
9. T. Beldjoudi, C. Fiaud, L. Robbiola, *Corrosion*, **49**, 738-745 (1993).
10. G. L. Makar, J. Kruger, K. Sieradzki, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 47-53 (1992).
11. C. B. Baliga, *J. of Mat. Sci.*, **26**, 1497-1504 (1991).
12. F. Lefebvre, G. Nussbaum, "30th Annual Conference of Metallurgy", August, Ottawa, Canada, Canadian Inst. of Met, p. 19, Pergamon Press (1991).
13. T. Kr. Aune, O. Lunder, K. Nisancioglu, *Microstructral Science*. **17**. (1988), 231.