

Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Nd의 영향

김순호 · 김경현* · 강민철** · 김인배**

양산전문대학 자동차과, *한국기계 연구원, **부산대학교 금속공학과

Effects of Nd on the Corrosion Behaviors of Mg-Li-Al Alloys

S. H. Kim, K. H. Kim*, M. C. Kang** and I. B. Kim**

Department of Automobile, Yangsan College, Yangsan 626-800

*Korea Institute of Machinery & Metals, Changwon 641-010

**Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

Effects of Nd content on the corrosion behaviors of Mg-8Li-4Al two phase alloys were investigated through the potentiodynamic polarization measurement and immersion test. Corrosion rates of the alloys, evaluated from the potentiodynamic polarization results, decreased with increasing the Nd content. The weight loss and corrosion rate, of the alloys obtained from the immersion test, also decreased with increasing the Nd content. The Nd compounds($Mg_{41}Nd_5$) precipitated at α -Mg/ β -Li phase boundaries were found to play a role of sacrificial anode, thereby increasing the corrosion resistance of Mg-Li-Al alloy.

1. 서 론

Mg은 밀도가 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 으로서 가장 가벼운 구조용 금속재료로 알려져 있다. Mg에 밀도가 $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ 인 Li을 첨가한 Mg-Li계 합금의 밀도는 약 $1.3\text{-}1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 로서 알루미늄 합금의 $2/3$, 티타늄 합금의 $1/4$ 수준이 되어 여러 경량소재들중 밀도가 가장 낮은 초경량 재료가 될 뿐만 아니라 높은 비강도와 우수한 치수 안정성 및 높은 진동 및 충격 흡수성을 가지고 있어 기계구조용 재료로서 상당한 매력을 지니고 있다.¹⁾ HCP구조의 Mg에 BCC구조의 Li이 첨가되면 밀도가 감소할 뿐만 아니라 Mg의 결정구조가 변화한다. 즉, 5.5wt% Li이하에서는 HCP구조의 α -Mg고용체 단상구조, 10.5wt% Li이상에서는

BCC구조의 β -Li고용체 단상구조, 그리고 5.5-10.5wt% Li사이에서는 $\alpha+\beta$ 2상구조를 가진다. 이와 같이 Mg에 Li을 첨가함으로서 결정구조가 변화되면 슬립계의 수가 증가하고 Mg합금의 촉비가 감소함으로서 냉간가공성이 상당히 개선된다.²⁻³⁾ 이러한 Mg-Li계 합금은 초기에는 β 단상 합금이 주연구 대상이었지만, Mg과 Li의 원자반경차에 의한 size factor가 5%로서 고용강화 효과가 적고, 제3원소(Al, Ag, Zn, Cd)를 첨가하여 $MgLi_2X$ (X=Al, Ag, Zn, Cd)라는 석출경화상을 형성함으로서 강화된다는 사실이 밝혀진 후, 1960년대 NASA를 중심으로 여러 항공기업체에서 Mg-Li-Al합금 개발을 활발히 추진하여 LA141A(Mg-14Li-1Al), LA91(Mg-9Li-1Al), LAZ933(Mg-9Li-3Al-3Zn) 등의 실용 합

금들이 개발되었다. 그러나 Mg-Li-Al합금은 알칼리 토류에 속하는 Mg이 원래 내식성이 좋지 않은데다 Mg보다 더 활성적인 Li이 침가됨으로써 대기 또는 염수환경에서 Li고용체인 β 상 영역이 상대적으로 불안정하여 순수 Mg에 비해 내식성이 감소된다. 그리고 주강화상인 $MgLi_2Al$ 석출상이 150°C에서 단시간내에 과시효되는 등 고온강도 특성이 불량한 단점등으로 인해 다른 경량합금들에 비하여 연구가 부진하였다.⁴⁻⁷⁾

Mg합금의 부식특성에 관한 연구는 1980년대 중반이후 주로 Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr 및 Mg-Ag계 합금을 대상으로 연구가 진행되고 있으며, 이들 합금을 급냉옹고법으로 제조하거나 Zr 및 회토류 원소를 첨가하여 내식성을 조사한 연구가 보고되었지만,⁸⁻¹¹⁾ 아직 Mg-Li-Al합금의 내식성에 관한 연구보고는 상대적으로 미흡한 실정으로서 본 연구의 저자등이 Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Ce,¹²⁾ Y,¹³⁾ 및 Zr¹⁴⁾의 영향을 조사 보고한 바 있다. 본 연구에서는 Mg-Li-Al 합금의 부식특성에 미치는 회토류 원소 첨가의 영향에 관한 조사 연구의 일환으로써 Nd의 영향을 조사하기 위하여 용제를 사용하지 않고 진공로에서 아르곤 가스 분위기하에 Li 함량을 8wt%, Al 함량을 4wt%로 고정하고 Nd를 0.5-1wt% 첨가한 Mg-8Li-4Al-xNd합금을 제조하여 전기화학적 분극시험 및 염수 침지시험등을 행하여 Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Nd의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

합금용해는 Nd이 고용점(1024°C) 금속이어서 Mg과 용해가 어렵기 때문에 arc로에서 Al-Nd 모합금을 1차 제조한 후 Mg-Al-Nd 합금을 보론나이트라이드 도가니에 정입한 후 진공도를 10^{-3} torr 이상 유지한 상태에서 Ar+H₂S가스를 주입하면서 용해하였으며, Mg-Al-Nd 합금이 모

Table 1. Chemical composition(wt%) of Mg-8Li-4Al-xNd alloy

element	Li	Al	Nd	Mg	micro-specimen	structure
N0(Mg-8Li-4Al)	8.15	4.08	-	bal.	$\alpha+\beta$	
N1(Mg-8Li-4Al-0.5Nd)	8.09	4.04	0.55	bal.	$\alpha+\beta$	
N2(Mg-8Li-4Al-1Nd)	8.13	4.04	1.05	bal.	$\alpha+\beta$	

두 용해된 다음 Li을 용탕중에 장입하여 용해하는, 용제를 사용하지 않은, 용해법으로 5-6회 반복하여 제조하였다. 이와 같이 제조된 시료는 편석이나 계재물 등의 화학적 불균일부를 제거하기 위하여 623°K에서 2시간 동안 400mm Hg의 아르곤 분위기하의 노내에서 균질화 처리를 하였으며, 파크경도가 나타나는 조건인 348°K에서 2시간 동안 실리콘 오일베스에서 시효 열처리를 행하였으며, 용해 주조된 시편의 화학적 조성을 Table 1과 같다.

2.2 분극시험

분극시험은 전보¹²⁾에서와 같은 전위차계 장치를 사용하여 수행하였다. 작동전극(working electrode)은 전극반응면적이 0.95cm²이 되도록 하였고, 시편홀더는 판형으로 테프론 가공하였으며, 상대전극(counter electrode)은 탄소봉을, 기준전극(reference electrode)은 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 본 시험에 사용된 시편은 직경 15mm, 두께 3mm의 원판형으로 제작하여 0.3μm의 Al₂O₃연마제로 연마한 후 아세톤으로 충분히 초음파 세척하였다. 분극시험은 실온(25°C)에서 완충용액 및 완충용액이 아닌 0.03% NaCl 전해액을 사용하여 행하였으며, 실험시작 30분 전에 Ar(99.99%) 가스를 주입하여 전해액의 용존산소를 최소화하였다.

2.3 침지시험

Table 1의 세 합금 시편을 17×15×2.5mm로 절단하여 #1500번까지 연마하고 아세톤으로 세

척하여 10^{-5} g까지 무게를 재었다. 그리고 충분히 교반된 0.1% NaCl 용액조에 나일론 실로 매달아 넣어 실온에서 7일간 연속침지를 행하였다. 각각 24, 48, 72, 96, 144 및 168시간 침지한 시편을 흐르는 온수로 충분히 세척하여 알코올로 건조시킨 후 정확한 무게감량(mg/mm^2)과 평균부식속도(mils/year)를 계산하였다.¹⁵⁾

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열처리후의 미세조직 및 XRD분석

Fig. 1은 Mg-8.15wt%Li-4.08wt%Al합금(N0)과 이 합금에 Nd를 0.55wt% 첨가한(N1) 및 1.05wt% 첨가한(N2) 시편을 623°K에서 2시간 동안 균질화 처리 후, 348°K에서 2시간 시효열처리한 후의 광학현미경 조직으로서 세가지 시편 모두 밝은 영역의 α 상과 어두운 영역의 β 상의 $\alpha+\beta$ 2상 조직을 하고 있으며, Nd원소의 첨가량이 증가함에 따라 α 상 결정립이 미세화되었음을 알 수 있으며 이러한 결과는 Nd 역시 Y의 경우와 같이¹³⁾ 조직을 미세화시키는 역할을 한다는 것을 의미한다. Fig. 2는 N0, N1 및 N2 시편을 623°K에서 2시간 동안 균질화 처리 후, 348°K에서 2시간 시효 열처리한 후의 XRD 분석결과로서 MgLi₂Al 석출상이 전시편에 공통적으로 존재한다는 것을 알 수 있으며, Nd를 첨가한 N1 및 N2 시편에서는 MgLi₂Al 이외에 Mg₄₁Nd₅ 석출상으로 확인된 Nd석출물이 석출되어 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 전기화학적 분극시험

Fig. 3은 KH₂PO₄·NaOH 완충용액으로 pH 7로 고정한 0.03% NaCl용액에서 전위의 변화에 따른 전류밀도(mA/cm^2) 변화를 측정한 것으로서, Nd를 첨가하지 않은 N0시편에 비해 Nd를 첨가한 N1 및 N2 시편에서 높은 부식전위값을 나타내었다.

이와 같은 분극시험 측정결과를 Table 2에 나

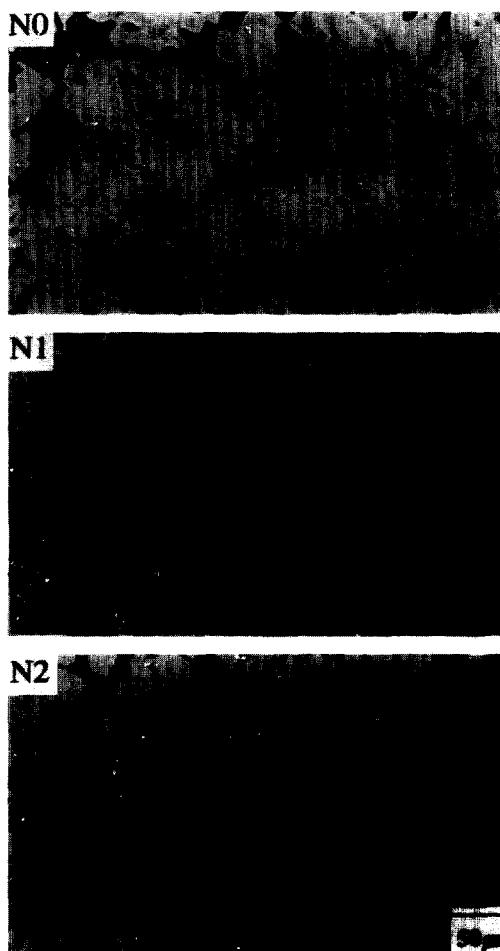


Fig. 1. Optical micrographs Mg-Li-Al alloys solution treated at 623°K for 2 hrs and aged at 348°K for 2 hrs. Tested alloys are Mg-8Li-4Al (N0), Mg-8Li-4Al-0.5Nd (N1) and Mg-8Li-4Al-1Nd (N2).

타내었는데, Nd첨가량이 증가됨에 따라 부식전위(Ecorr.)가 높게 나타났으며, 분극곡선에서 측정한 부식전류밀도(Icorr.)와 시편의 부식 반응면적, 밀도 및 등가량으로부터 각각의 부식속도를 계산한 결과 Nd첨가량이 증가할수록 부식속도가 감소한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Nd도 Y첨가 실험결과¹³⁾에서와 같이 Mg-Li-Al 합금의 내식성 증가에 유익한 원소임을 알 수 있다. 그러나 동일 조건에서 Nd 및 Y첨

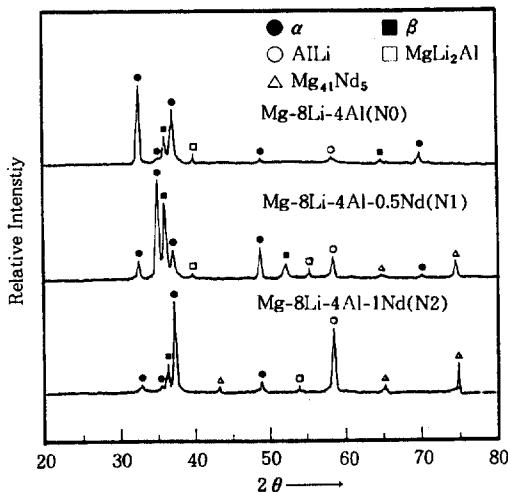


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of Mg-Li-Al alloys solution treated at 623°K for 2 hrs and aged at 348°K for 2 hrs.

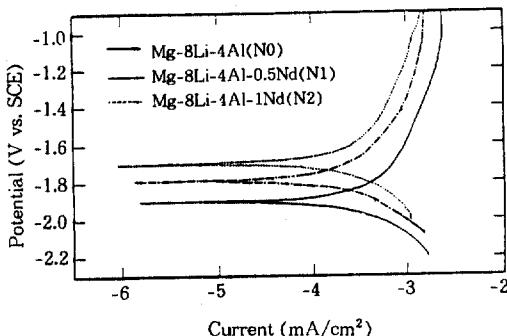


Fig. 3. Potentiodynamic polarization of Mg-Li-Al alloys in a deaerated 0.03% NaCl buffered with KH₂PO₄-NaOH(pH 7.0).

가 영향을 비교해 볼 때(Table 3), Y이 Nd보다 Mg-Li-Al 합금의 내식성 증가에 미치는 영향은 더 큰 것으로 조사되었다. Fig. 4는 분극시험후 그 부식표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서, Nd를 첨가하지 않은 N0시편에 비해 Nd를 첨가한 시편의 경우가 부식반응이 일어난 면적과 부식반응 깊이가 감소되었으며 Nd첨가량이 많은 N2시편의 경우에는 부식반응이 더욱 억제되었음을 알 수 있는데, 이러한 결과는 Nd이 첨가되지 않은 N0 시편에서는 Li이 rich한 β상을

Table 2. Corrosion properties of Mg-8Li-4Al-xNd alloys in deaerated 0.03% NaCl solution(pH 7.0). Tested alloys are Mg-8Li-4Al(N0), Mg-8Li-4Al-0.5Nd(N1) and Mg-8Li-4Al-1Nd(N2)

element	A	d	E.W.	E _{corr}	I _{corr}	C.R.
specimen	cm ²	g/cm ³	g	V	μA/cm ²	mpy
N0	0.95	1.68	10.82	-1.91	0.7391	0.65
N1	0.95	1.71	10.85	-1.79	0.7267	0.63
N2	0.95	1.74	10.87	-1.70	0.6825	0.58

A : area.

d : density.

E.W. : equivalent weight.

E_{corr} : corrosion potential

I_{corr} : corrosion current density

C. R. : corrosion rate

Table 3. Corrosion properties of Mg-8Li-4Al-x (x = Nd, Y) alloys in deaerated 0.03% NaCl solution (pH 7.0). Tested alloys are Mg-8Li-4Al (N0,Y0), Mg-8Li-4Al-0.5Nd (N1), Mg-8Li-4Al-1Nd (N2), Mg-8Li-4Al-2Y (Y1) and Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)

element	A	d	E.W.	E _{corr}	I _{corr}	C.R.
specimen	cm ²	g/cm ³	g	V	μA/cm ²	mpy
Mg-8Li-4Al (N0,Y0)	0.95	1.68	10.82	-1.91	0.7321	0.65
Mg-8Li-4Al-0.5Nd(N1)	0.95	1.71	10.85	-1.79	0.7267	0.63
Mg-8Li-4Al-1Nd (N2)	0.95	1.74	10.87	-1.70	0.6825	0.58
Mg-8Li-4Al-2Y (Y1)	0.95	1.74	10.89	-1.68	0.6571	0.56
Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)	0.95	1.79	10.92	-1.59	0.6135	0.51

A : area.

d : density.

E.W. : equivalent weight.

E_{corr} : corrosion potential

I_{corr} : corrosion current density

C. R. : corrosion rate

따라 국부부식이 심하게 일어난 것으로 판단되어지며, 이것은 Fig. 3의 분극시험 결과와 잘 일치한다. 이와 같은 Nd의 영향을 다른 방법에 의하여 조사하기 위하여 완충용액을 사용하지 않고 0.03% NaCl용액에서 분극시험을 행한 후 그

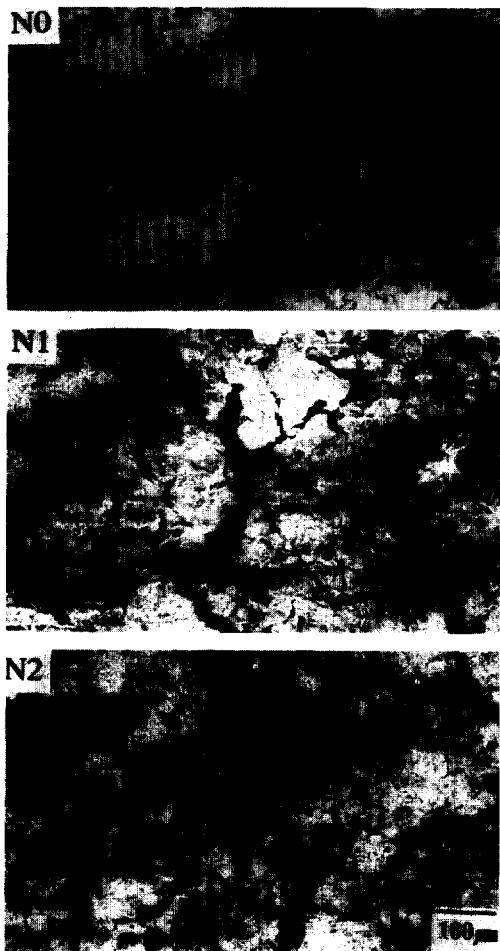


Fig. 4. Scanning electron micrographs showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl buffered with $\text{KH}_2\text{PO}_4\cdot\text{NaOH}$ (pH 7.0). Tested alloys are Mg-8Li-4Al (N0), Mg-8Li-4Al-0.5Nd (N1) and Mg-8Li-4Al-1Nd (N2).

부식면을 관찰한 것이 Fig. 5와 Fig. 6으로서 먼저 광학현미경 사진인 Fig. 5에서 보면, N0, N1 및 N2시편에서 부식생성을 대부분이 β 상에 국한되어 있는 반면에 Nd를 첨가하지 않은 N0시편에서는 β 상 뿐만 아니라 α 상 결정립영역을 가로 질러 부식생성을 형성되어 있으며, 부식반응 면적의 증가되었음을 알 수 있는데, Nd를 첨가하지 않은 N0시편이 Nd를 첨가한 N1 및

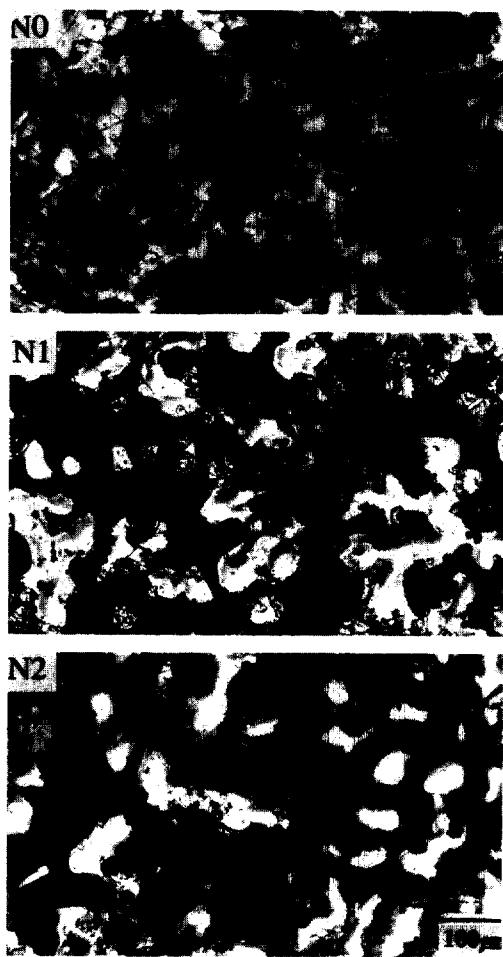


Fig. 5. Optical micrographs showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl solution. Tested alloys are Mg-8Li-4Al(N0), Mg-8Li-4Al-0.5Nd (N1) and Mg-8Li-4Al-1Nd(N2).

N2시편에 비해 훨씬 정도가 심한 것으로 보아 Nd첨가가 Mg-Li-Al 합금의 내식성을 개선시키는 효과가 있음을 재입증하고 있다. 또한 주전자전자현미경 사진인 Fig. 6에서도 Fig. 5에서와 같이 N1 및 N2시편에 비해 Nd를 첨가하지 않은 N0시편의 경우가 국부적으로 깊고 미세한 pit들이 많이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 Nd첨가로 인하여 내식성이 증가되는 이유는 우선 Mg합금에 RE(Rare Earth)



Fig. 6. Scanning electron micrographs showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl solution. Tested alloys are Mg-8Li-4Al (N0), Mg-8Li-4Al-0.5Nd (N1) and Mg-8Li-4Al-1Nd (N2).

: 희토류) 원소를 첨가하여 RE 석출상을 석출시킴으로서 Mg과 RE 석출물상간의 부식반응(β -Mg₄₁Nd₅)을 유도하여 β 상 영역에서의 거시적인 부식을 억제하기 때문이라는 것과, Hagans등의 연구결과¹⁶⁾에서와 같이 Nd의 활성화 전위(-2.43V, 25°C)가 Mg의 활성화 전위(-2.36V, 25°C)보다 더 active한 표준전위값을 갖기 때문에 Mg 합금 표면상에서 국부전지가 형성될 때 Nd이

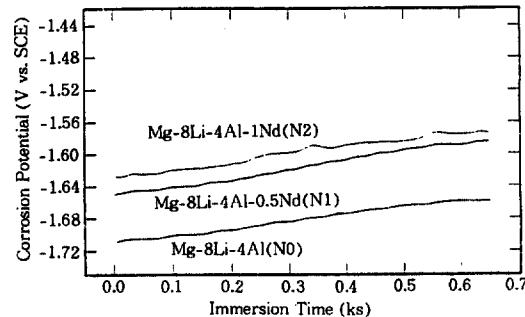


Fig. 7. E_{corr} vs. Immersion time of Mg-Li-Al alloys in a deaerated 0.03% NaCl buffered with KH₂PO₅·NaOH (pH 7.0).

양극성을 떠어 Mg를 보호함으로써 부식 저항성이 개선되기 때문이라는 것 등을 생각할 수 있겠다. Fig. 7은 완충용액을 사용하여 전해시간에 따른 부식전위의 변화를 조사한 결과인데, 여기에서도 N1 및 N2시편의 부식전위의 곡선이 Nd의 첨가량이 증가함에 따라 높게 나타났는데, 이것 또한 Fig. 3의 결과와 잘 일치한다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때 Nd이 첨가됨으로써 Mg-Li-Al 합금의 내식성이 개선되는 것은, Nd의 첨가로 인한 합금의 결정립 미세화 및 α , β 상 경계영역에 존재하는 Nd화합물들이 α 상보다 더 활성적 이어서 우선적으로 부식이 되어 Mg합금의 부식을 억제하는 회생 양극 역할을 하였기 때문이라고 생각되며, 따라서 Nd를 첨가한 경우가 Nd를 첨가하지 않은 경우에 비해 부식전위값이 높고 부식속도는 감소되는 결과를 나타낸다고 판단된다.

3.3 침지시험

Fig. 8은 0.1% NaCl 용액(pH 3.4)에 N0, N1 및 N2시편을 7일간 연속침지하여 매 24시간마다 측정한 무게로부터 침지시간에 대한 무게감량변화를 나타낸 것으로서, Nd첨가량이 증가함에 따라 무게감량 증가 정도가 낮은 경향을 보이고 있으며, 168시간 침지후 N2시편이 N0시편에 비해 무게감량 증가 정도가 감소하였다. Fig. 9는 침지시간에 따른 무게감량값으로부터 부식속도(mpy)를 계산한 결과를 나타낸 것인데, 여

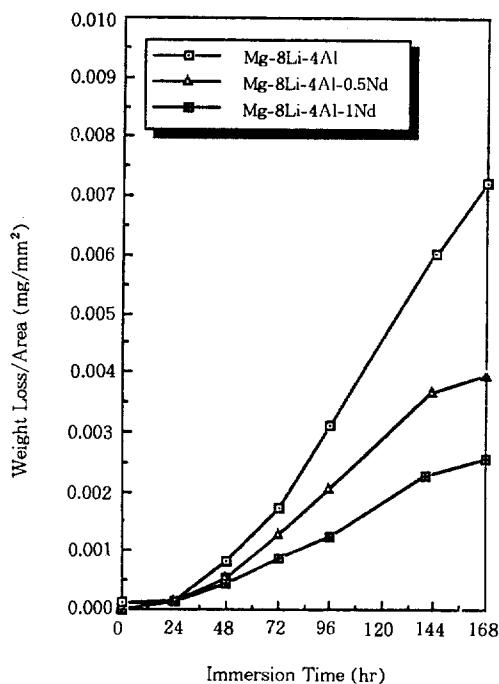


Fig. 8. Weight loss of Mg-Li-Al alloys as a function of immersion time in 0.1% NaCl solution at room temperature.

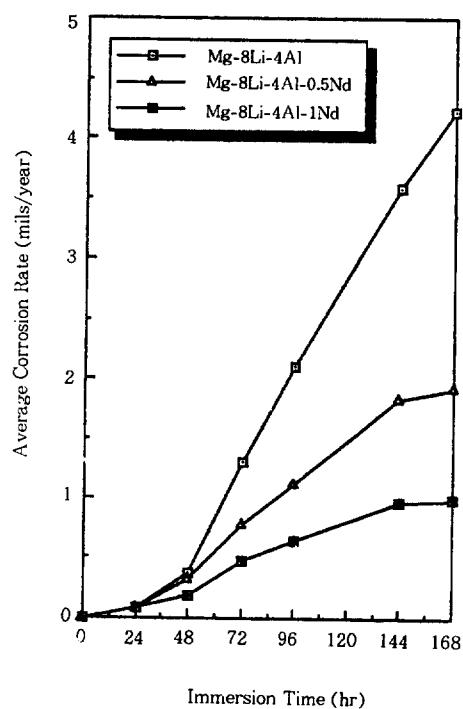


Fig. 9. Average corrosion rate of Mg-Li-Al alloys as a function of immersion time in 0.1% NaCl solution at room temperature.

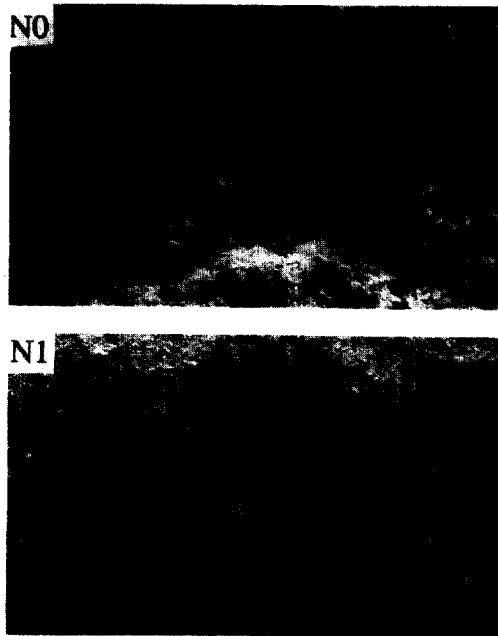


Fig. 10. Scanning electron micrographs showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after 96 hrs in 0.1% NaCl solution. Tested alloys are Mg-8Li-4Al (N0), Mg-8Li-4Al-0.5Nd (N1) and Mg-8Li-4Al-1Nd (N2).

기에서도 N0시 편은 침지 시간에 따라 부식 속도가 급격히 증가하는 경향을 나타낸 반면, N2시 편은 96시간 경과 후부터는 1mils/year 이내로 완만한 증가 경향을 나타내었다. 이로 보아 침지

시험에서도 분극시험 결과와 같이 Nd첨가량이 증가함에 따라 내식성이 향상된다는 것을 알 수 있다. Mg보다 Li이 Cl이온과의 화학적 반응성이 높기 때문에 수용액내의 염소 이온들이 α 상보다는 Li고용체인 β 상과의 반응이 더욱 활발히 일어나게 되어 N0시편은 Nd원소를 첨가한 N1 및 N2시편에 비해 상대적으로 β 결정립이 조대하여 염화물의 성장과 붕괴가 아무런 장벽 없이 활발히 진행하게 된다. 그러나 N1 및 N2시편의 경우 β 결정립이 감소되어 조대한 염화물을 형성하지 않고 부식이 국부적으로 심하게 진행되기 보다는 비교적 균일하게 진행되어 침지시간에 따라 부식속도가 증가하지 않은 것으로 생각된다. Fig. 10은 96시간 침지후의 부식표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서 세가지 시편 모두 공통적으로 전체표면에 걸쳐 크고 작은 염화물과 피드들이 형성되어 있지만, Nd첨가량이 증가함에 따라 부식표면에 형성된 염화물 및 피드의 크기가 상당히 억제되어 있는 것을 알 수 있었으며, 168시간 침지후 각각의 시편의 부식생성물들의 XRD분석결과 $Mg(OH)_2$ 및 $MgCl_2$ 의 두가지 성분으로 밝혀졌다.

4. 결 론

$Mg-8Li-4Al$ 합금의 부식특성에 미치는 Nd의 첨가영향을 전기화학적 분극시험 및 침지시험을 행하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 전기화학적 분극시험

1) Nd첨가량이 증가함에 따라 $Mg-8Li-4Al$ 합금의 부식 속도가 감소하였으며, 부식 전위가 증가하였다.

2) Nd이 1.05wt% 첨가된 경우가 Nd이 첨가되지 않은 경우에 비해 부식속도가 크게 감소되었는데, 이것은 Nd 첨가로 인한 결정립 미세화 및 α/β 상 경계에 존재하는 Nd 화합물(Mg_4Nd_5)이 회생 양극 역할을 하였기 때문이라고 생각된다.

나. 침지시험

- 1) Nd첨가량이 증가함에 따라 $Mg-8Li-4Al$ 합금의 무게감량 및 부식속도가 감소하였다.
- 2) Nd이 첨가되지 않은 합금의 부식속도는 침지시간에 따라 급격히 증가하였지만 Nd이 1.05 wt% 첨가된 합금은 96시간 경과후부터 1mils/year 이내로 완만한 증가경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Charlie R.Brooks, "Heat Treatment, Structure & Properties of Nonferrous Alloys", p. 253, American Society for Metals, Ohio, U.S.A. 1982.
2. M. E.Drits, Z. A. Sviderskaya and V. F. Trokhova, Tsvetnye Met., 10, 77 (1966).
3. Shigenori Hori and Wataru Fujitani, J. Japan Inst. Light metals, 40, 285 (1990).
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. J. C. McDonald, Trans. ASM, 61, 505 (1968).
7. J. C. McDonald, J.Inst. Met., 97, 353 (1969).
8. "Principles of magnesium technology", p. 670, Pergamon Press, Oxford, England, 1966.
9. C. F. Chang, D. Raybould and A. Brown, Metal power Review, 41, 301 (1986).
10. F. Hehmann and H. Jones, Materials Research Soc., 259 (1986).
11. P. J. Meschter, Met. Trans., 18A, 347 (1987).
12. S. H. Kim, S. H. Choi, I. B. Kim, J. Corros Sci. Soc. of Korea, 24(3), 192 (1995).
13. S. H. Kim, K. H. Kim, C. H. Bae, I. B. Kim, M. R. S. K., 6(11), 1074 (1996).
14. S. H. Kim, S.H.Chi, K.H.Kim, I.B.Kim, J. Corros Sci. Soc. of Korea, 23(3), 144 (1994).
15. G 31, Annual Book of ASTM Standard, ASTM, Philadelphia.
16. P. L. Hagans, "AC Impedance Study of the passivation of Mg, Al, and Mg alloy AZ91B." vol. 83, p. 112, Electrochemical Society Extended Abstract, 1983.