

## Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Y의 영향

김순호 · 김경현\* · 배차현\*\* · 김인배

부산대학교 금속공학과

\*한국기계연구원

\*\*부경대학교 재료공학과

### Effect of Y on the Corrosion Properties of Mg-Li-Al Alloy

S. H. Kim, K. H. Kim\*, C. H. Bae\*\* and I. B. Kim

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

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

\*\*Dept. of Materials Eng., Pukyong National University, Pusan 608-739

초 록 Mg-8Li-4Al합금의 부식특성에 미치는 Y의 영향을 전기화학적 분극시험 및 침지시험을 통하여 조사하였다. 전기 화학적 분극시험에서는 Y첨가량이 증가함에 따라 활성화 영역이 감소하였고 부식전위가 증가하였으며, Y이 4.08wt% 첨가된 경우가 Y이 첨가되지 않은 경우에 비해 부식속도가 크게 감소되었다. 침지시험에서도 Y의 첨가량이 증가함에 따라 Y을 첨가하지 않은 시편에 비하여 무게감량 및 부식속도가 감소하였으며, Y이 첨가되지 않은 합금의 부식속도는 침지시간에 따라 급격히 증가하였지만 Y이 4.08wt% 첨가된 합금은 96시간 이후부터 더 이상 증가하지 않았다. 이러한 결과는 Y 화합물( $Mg_{24}Y_5$ )이  $\alpha/\beta$ 계면에서 희생 양극으로 작용하였기 때문이라고 생각된다. 따라서 Y의 첨가는 Mg-Li-Al합금의 내식성을 향상시키는 역할을 한 것으로 판단된다.

**Abstract** Effects of Y content on the corrosion properties of Mg-8Li-4Al alloys were investigated by using potentiodynamic polarization measurement and immersion test. It was found that the corrosion rates evaluated from the potentiodynamic polarization results were decreased by increasing the Y content. The weight loss and corrosion rate obtained from the immersion test were decreased also by increasing the Y content. These behaviors can be explained as the  $Mg_{24}Y_5$  compounds precipitated at  $\alpha/\beta$  phase boundaries played a role of sacrificial anode. From the results, it was concluded that the addition of Y increased the corrosion resistance of Mg-Li-Al two phase alloy.

### 1. 서 론

밀도가 1.74g/cm<sup>3</sup>인 Mg에 밀도가 0.53g/cm<sup>3</sup>인 Li을 첨가한 Mg-Li계 합금은 그 밀도가 약 1.3-1.5g/cm<sup>4</sup>로 더욱 낮아져 Al-Li계 합금의 절반에 지나지 않는 초경량재료가 될 뿐 아니라 비강도와 비강성도 기존의 Mg-Al-X 및 Mg-Zn-X계 합금보다 높아서 로켓트, 미사일등의 항공용 재료나 고속열차 및 잠수 장비용 재료로서 활용가능성이 매우 높다. HCP구조의 Mg에 BCC구조의 Li이 첨가되면 밀도가 감소할 뿐만 아니라 Mg의 결정구조가 변화하는데, 이와 같이 결정구조가

변화되면 슬립계의 수가 증가하고 Mg합금의 축비가 감소함으로써 냉간가공성이 상당히 개선된다<sup>1-4)</sup>. 이러한 Mg-Li계 합금은 초기에는  $\beta$ 단상 합금이 주연구 대상이었으나, 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 형성함으로써 강화된다는 사실이 밝혀진 1960년대 이후, NASA를 중심으로 항공기 제작업체들에 의해 이들 합금원소가 첨가된 고강도 Mg-Li계 합금의 개발을 위한 연구가 수행되어 안정된 조건에서의 항복강도 값이 90-103 MPa인 LA141A

(Mg-14wt%Li-1wt%Al)합금을 최초의 신탄금으로 개발하였다. 그 후 LA91 (Mg-9wt%Li-1wt%Al), LAZ933 (Mg-9wt%Li-3wt%Al-3wt%Zn) 등의 실용 Mg-Li-Al합금들이 개발되었으나, Li이 고가이며 합금의 내식성 및 용해문제등으로 인해 다른 경량합금들에 비하여 연구가 부진하였다<sup>5~8)</sup>. Mg합금의 부식특성에 관한 연구는 1980년대 중반이후 주로 Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr 및 Mg-Ag계 합금을 대상으로 연구가 진행되고 있으며, 이들 합금을 급냉응고법으로 제조하거나 Zr 및 희토류 원소등을 첨가하여 내식성을 조사한 연구보고가 있지만<sup>9~12)</sup>, 아직 Mg-Li-Al 합금의 내식성에 관한 연구보고는 상대적으로 미흡한 실정으로서 본 연구의 저자들이 Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Zr 및 Ce의 영향을 조사 보고한 바 있다<sup>13~14)</sup>.

본 연구에서는 Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 희토류원소 첨가의 영향에 관한 조사 연구의 일환으로서 Y의 첨가영향을 조사하기 위해 flux를 사용하지 않고 진공유도로서 아르곤 가스 분위기하에 Li함량을 8wt%, Al 함량을 4wt%로 고정하고 Y을 2-4wt%첨가한 Mg-8Li-4Al-xY 합금을 제조하여 전기화학적 분극 시험 및 염수 침지시험등을 행하여 Mg-Li-Al합금의 부식특성에 미치는 Y의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 시편의 제조

합금용해는 Y이 고용점 (1509°C) 금속이어서 Mg과 용해가 어렵기 때문에 arc로에서 Al-Y 모합금을 1차 제조한 후 Mg-Al-Y합금을 보론 나이트라이드 도가니에 장입하여 진공도를  $10^{-3}$  torr 이상 유지한 상태에서 Ar가스를 주입하면서 용해하였으며, Mg-Al-Y합금이 모두 용해된 다음 Li을 용탕중에 장입하여 용해하는 방식으로 fluxless법으로 5-6회 반복하여 제조하였다. 이와 같이 용해, 주조된 시료는 편석이나 계재물등의 화학적 불균일부를 제거하기 위하여 623K에서 2시간동안 아르곤 분위기하의 노내에서 균질화 처리를 하였으며, 피크경도가 나타나는 조건인 348K에서 2시간동안 실리콘 오일배스에서 시효열처리를 행하였는데, 용해 주조된 시편의 화학적

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

specimen	element				micro-structure
	Li	Al	Y	Mg	
Y0(Mg-8Li-4Al)	8.15	4.08	-	bal.	$\alpha + \beta$
Y1(Mg-8Li-4Al-2Y)	8.10	4.06	2.08	bal.	$\alpha + \beta$
Y2(Mg-8Li-4Al-4Y)	8.37	4.06	4.08	bal.	$\alpha + \beta$

조성은 Table 1과 같다.

### 분극시험

분극시험은 전보<sup>14)</sup>에서와 같은 potentiostat 장치를 사용하여 수행하였다. working electrode는 전극반응면적이 0.95 cm<sup>2</sup>이 되도록 하였고, 시편홀더는 plate형으로 테프론 가공하였으며, counter electrode는 탄소봉을, reference electrode는 saturated calomel electrode를 사용하였다. 본 시험에 사용된 시편은 직경 15 mm, 두께 3 mm의 원판형으로 제작하여 0.3 $\mu$ m의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>연마제로 폴리싱한 후 아세톤으로 충분히 초음파 세척하였다. 분극시험은 실온 (25°C)에서 완충용액 및 완충용액이 아닌 0.03% NaCl전해액을 사용하여 행하였으며, 실험시작 30분전에 Ar (99.99%)가스를 주입하여 전해액의 용존산소를 최소화하였다.

### 침지시험

전기화학적 분극시험에서 나타난 결과와의 상호 관련성을 조사하기 위해 각각의 시편을 17×15×2.5mm로 절단하여 #1500까지 연마하고 아세톤으로 세척하여 10<sup>-5</sup>g 까지 무게를 재었다. 그리고 충분히 교반된 0.1%NaCl용액조에 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<sup>2</sup>)과 평균부식속도 (mils/year)를 계산하였다<sup>15)</sup>.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 열처리후의 미세조직 및 XRD분석

Fig. 1은 Mg-8.15wt%Li-4.08wt%Al 합금 (Y0)과 이 합금에 Y을 2.08wt% 첨가한 (Y1) 및 4.08wt% 첨가한 (Y2)시편을 348K에서 2시간 시효열처리한 후의 광학현미경 조직으로서 세가지 시편 모두 밝은 영역의  $\alpha$ 상과 어두운 영역의  $\beta$ 상의  $\alpha + \beta$  2상 조직을 하고 있는

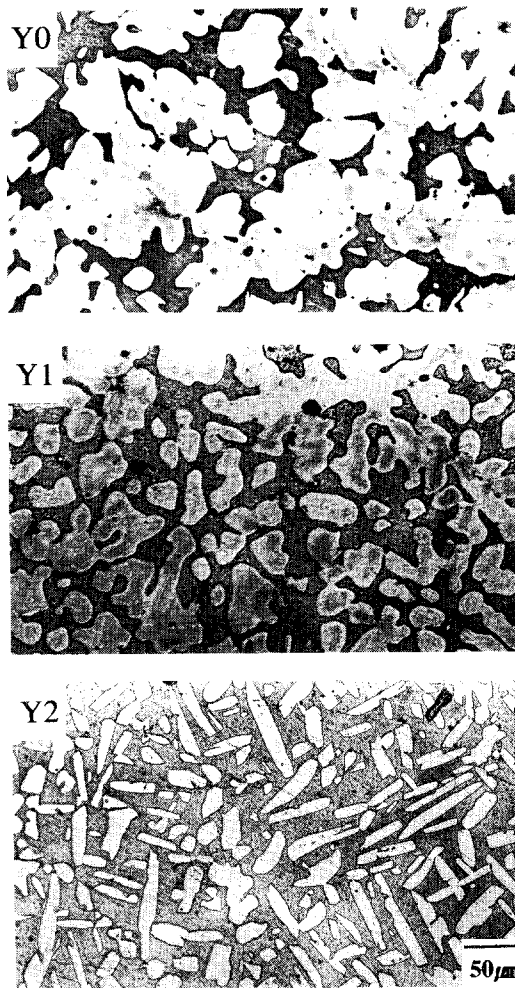


Fig. 1. Optical micrographs of Mg-Li-Al alloys solution treated at 623K for 2hrs and aged at 348K for 2hrs. Mg-8Li-4Al (Y0) Mg-8Li-4Al-2Y (Y1) and Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)

며, Y원소의 첨가량이 증가함에 따라  $\alpha$ 상 결정립이 상당히 미세화 되었음을 알 수 있으며, 이러한 결과는 Y이 조직미세화 원소로서의 역할을 하였음을 의미한다. Fig. 2는 Y0, Y1 및 Y2시편을 시효열처리한 후의 XRD 분석결과로서  $MgLi_2Al$  석출상이 전시편에 공통적으로 존재한다는 것을 알 수 있으며, Y을 첨가한 Y1 및 Y2시편에서는  $MgLi_2Al$  이외에  $Mg_{24}Y_5$  석출상으로 확인된 Y석출물이 존재한다는 것을 알 수 있다.

전기화학적 분극시험

Fig. 3은  $KH_2PO_5 \cdot NaOH$  완충용액으로 pH

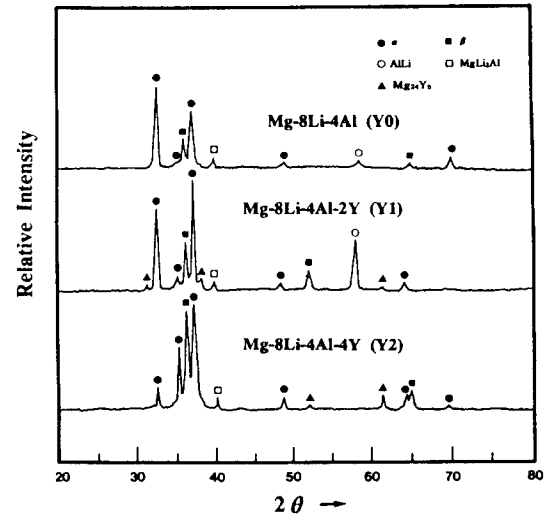


Fig. 2. X-ray diffraction analysis of Mg-Li-Al alloys solution treated at 623K for 2hrs and aged at 348K for 2hrs.

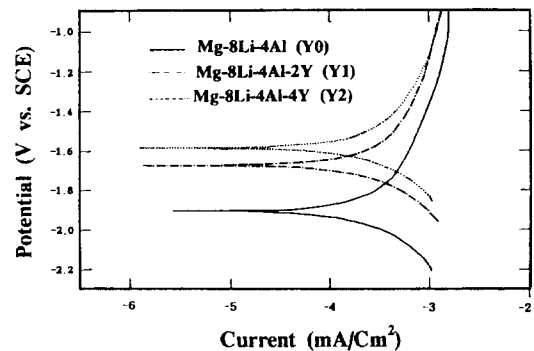


Fig. 3. Potentiodynamic polarization of Mg-Li-Al alloys in deaerated 0.03%NaCl buffered with  $KH_2PO_5 \cdot NaOH$  (pH 7.0).

7로 고정된 0.03% NaCl용액에서 전류밀도 ( $mA/cm^2$ ) 변화에 따른 전위의 변화를 측정하는 것으로서, Y을 첨가하지 않은 Y0시편에 비해 Y을 첨가한 Y1 및 Y2시편에서 높은 부식전위 값을 나타내었으며 활성화 영역도 상당히 감소하였다는 것을 알 수 있다.

이와 같은 분극시험 측정결과를 Table 2에 나타내었는데, Y첨가량이 증가됨에 따라 부식전위( $E_{corr.}$ )가 높게 나타났으며, 분극곡선에서 측정된 부식전류밀도( $I_{corr.}$ )와 시편의 부식반응면적, 밀도 및 등가량으로 부터 각각의 부식속도를 계산한 결과 Y첨가량이 증가할수

Table 2. Corrosion properties of Mg-8Li-4Al-xY alloys in a deaerated 0.03%NaCl solution (pH 7.0). Mg-8Li-4Al (Y0) Mg-8Li-4Al-2Y (Y1) and Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)

Element unit specimen	A cm <sup>2</sup>	d g/cm <sup>3</sup>	E.W. g	E <sub>corr</sub> . V	I <sub>corr</sub> . μA/cm <sup>2</sup>	C.R. mpy
Y0	0.95	1.68	10.82	-1.91	0.7321	0.65
Y1	0.95	1.74	10.89	-1.68	0.6571	0.56
Y2	0.95	1.79	10.92	-1.59	0.6135	0.51

A:area

d:density

E.W:equivalent weight

E<sub>corr</sub>:corrosion potential

I<sub>corr</sub>:corrosion current density

C.R.:corrosion rate

록 부식속도가 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Y첨가가 Mg-Li-Al합금의 내식성을 개선시킨다는 것을 의미한다. Fig.4는 분극시험후 그 부식표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서, Y를 첨가하지 않은 Y0시편에 비해 Y를 첨가한 시편의 경우가 부식반응이 일어난 면적과 부식반응 깊이가 감소되었으며 Y첨가량이 많은 Y2시편의 경우에는 부식반응이 크게 억제되었음을 알 수 있는데, 이러한 결과는 Fig. 3의 분극시험 결과와 잘 일치한다. 이와 같은 Y의 영향을 다른 방법에 의하여 조사하기 위하여 완충용액을 사용하지 않고 0.03% NaCl 용액에서 분극시험을 행한 후 그 부식면을 관찰한 것이 Fig. 5와 Fig. 6으로서 먼저 광학현미경 사진인 Fig.5에서 보면, Y0, Y1 및 Y2 세가지 시편 모두에서 부식생성물이 생성되었으나, Y1 및 Y2시편에서는 부식생성물 대부분이 β상에 국한되어 있는 반면에 Y를 첨가하지 않은 Y0시편에서는 β상 뿐만 아니라 α상 결정립영역을 가로 질러 부식생성물이 형성되어 있으며, 부식반응 면적도 증가되었음을 알 수 있다. 또한 주사전자현미경 사진인 Fig. 6에서도 Fig. 5에서와 같이 Y1 및 Y2시편에 비해 Y를 첨가하지 않은 Y0시편의 경우가 국부적으로 깊고 미세한 pit들이 많이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Y가 첨가됨으로서 Mg-Li-Al합금의 부식특성을 개선시킬 수 있다는

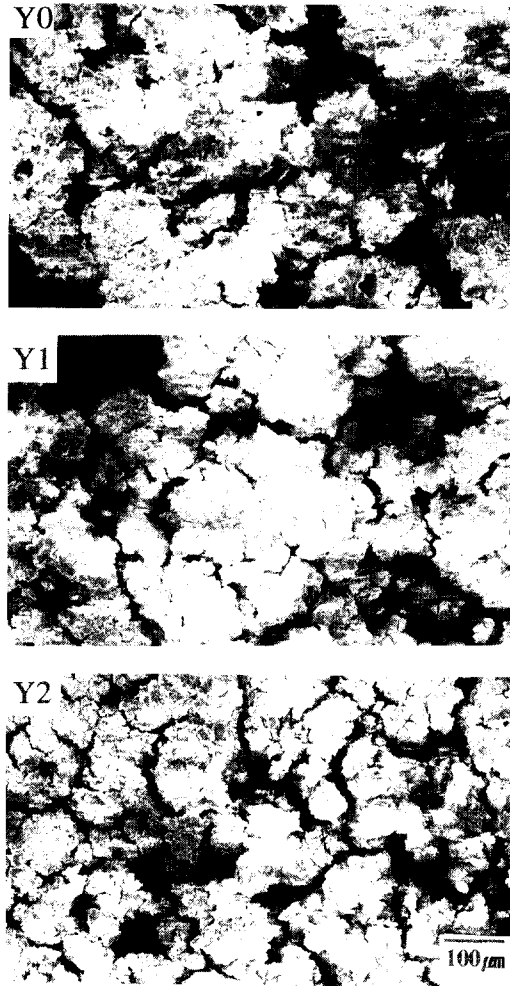


Fig. 4. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl buffered with  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$  (pH 7.0). Mg-8Li-4Al (Y0) Mg-8Li-4Al-2Y (Y1) and Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)

것을 재 입증한 것으로서, 이것은 동일상(β-β) 및 이질상(β-α)간의 부식보다는 β-Mg<sub>24</sub>Y<sub>5</sub>간의 부식반응 즉, Mg-RE 석출물상 부식반응을 유도하여 β영역에서의 거시적인 부식이 억제되었기 때문이라고 사료된다. 이와 같이 Y원소 첨가가 Mg합금의 부식특성에 긍정적인 효과를 나타내는 예로서 Froes<sup>10)</sup>와 Albright<sup>11)</sup>는 미량의 희토류 원소를 첨가하면 Mg합금의 준부동태 효과로 인하여 내식성이 증가된다고 밝히고 있으며, 록히드 항공회사

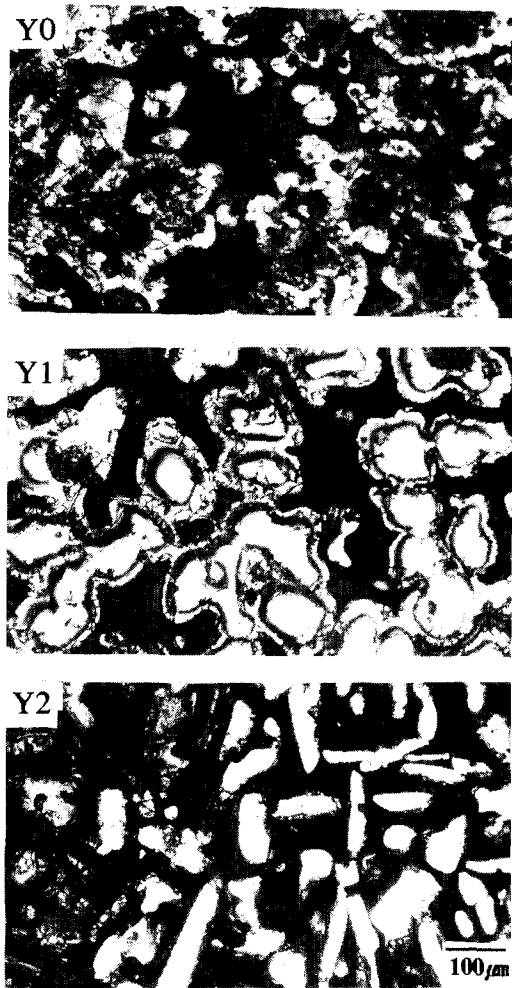


Fig. 5. Optical micrograph showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl solution. Mg-8Li-4Al (Y0) Mg-8Li-4Al-2Y (Y1) and Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)

의 부식연구 결과<sup>18~29</sup>에서는 Y의 활성화 전위 (-2.37V, 25°C)가 Mg의 활성화 전위(-2.36V, 25°C)와 비슷하지만 더 active한 표준전위값을 갖기 때문에 Mg함금 표면상에서 국부전지가 형성될때 Y이 양극성을 띠어 Mg를 보호함으로써 부식 저항성을 개선할 수 있다고 밝히고 있다.

Fig. 7은 완충용액을 사용하여 전해시간에 따른 부식전위의 변화를 조사한 결과인데, 여기에서도 Y1 및 Y2시편의 부식전위의 곡선이 Y의 첨가량이 증가함에 따라 높게 나타났

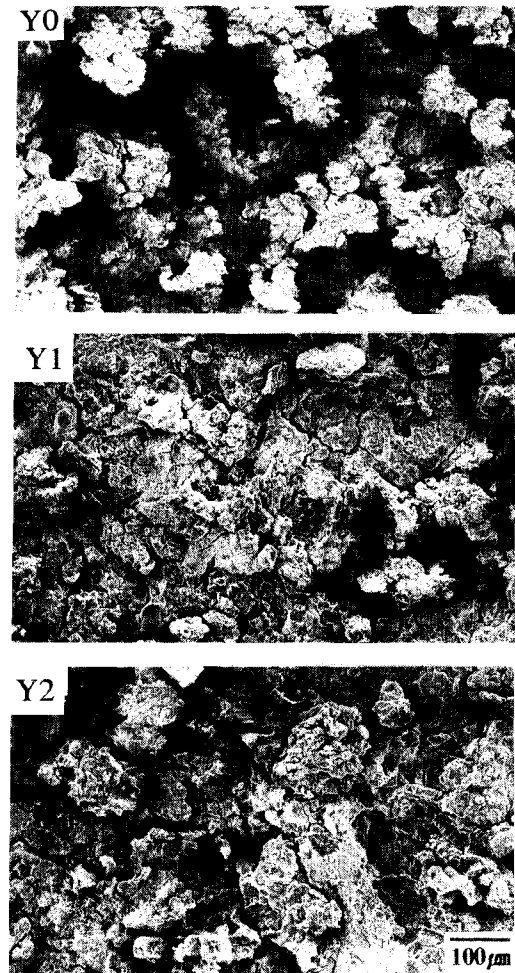


Fig. 6. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of Mg-Li-Al alloys after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03%NaCl solution. Mg-8Li-4Al (Y0) Mg-8Li-4Al-2Y (Y1) and Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)

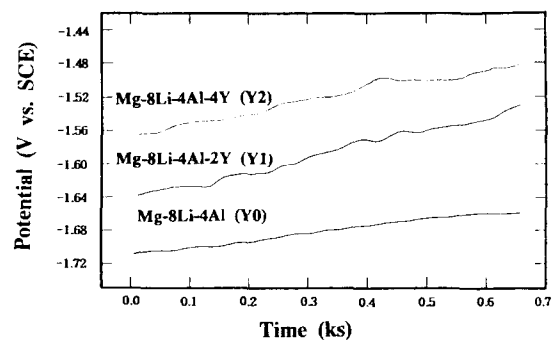


Fig. 7 Ecorr. vs time behavior of Mg-Li-Al alloys in a deaerated 0.03%NaCl buffered with  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$  (pH 7.0).

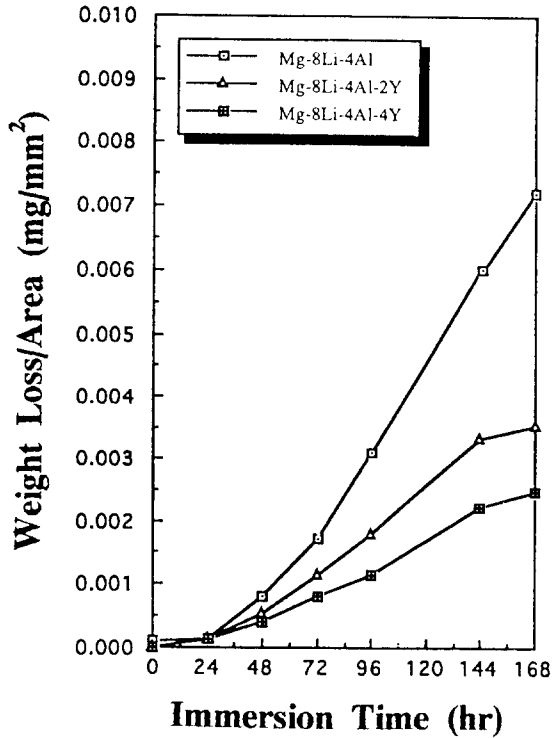


Fig. 8. Weight loss of Mg-Li-Al alloys in 0.1%NaCl solution at room temperature.

는데, 이것 또한 Fig. 3의 결과와 잘 일치한다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때 Y이 첨가됨으로서 Mg-Li-Al합금의 부식특성이 개선되는 것은,  $\alpha$ ,  $\beta$ 상 경계영역에 존재하는 Y화합물들이  $\alpha$ 상보다 더 활성적이어서 우선적으로 부식이 되어 Mg합금의 부식을 억제하는 희생양극 역할을 하였기 때문이라고 생각되며, 따라서 Y을 첨가한 경우가 Y을 첨가하지 않은 경우에 비해 부식전위값이 높고 부식속도는 감소되는 결과를 나타낸다고 판단된다.

**침지시험**

Fig. 8은 0.1%NaCl용액 (pH 3.4)에 Y0, Y1 및 Y2시편을 7일간 연속침지하여 매 24시간마다 측정된 무게로부터 침지시간에 대한 무게감량 변화를 나타낸 것으로서, Y첨가량이 증가함에 따라 weight loss증가 정도가 적은 경향을 보이고 있으며, 168시간 침지후 Y2시편이 Y0시편에 비해 weight loss 증가 정도가 크게 감소하였다. Fig. 9는 침지시간에 따른 weight loss값으로부터 부식속도(mpy)를 계산한 결과를 나타낸 것인데, 여기에서도 Y0시

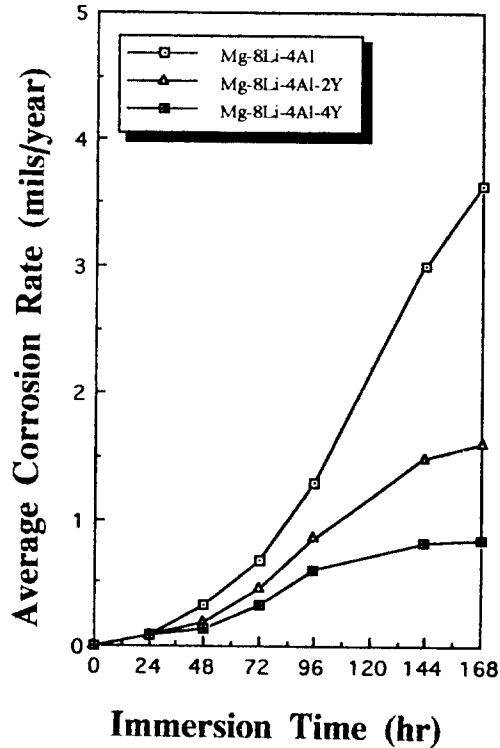


Fig. 9. Average corrosion rate of Mg-Li-Al alloys in 0.1%NaCl solution at room temperature.

편은 침지시간에 따라 부식속도가 급격히 증가하는 경향을 나타낸 반면, Y2시편은 96시간 경과후부터는 1 mils/year이내로 완만한 증가경향을 나타내었다. 이로 보아 침지시험에서도 분극시험 결과와 같이 Y첨가량이 증가함에 따라 내식성이 향상 된다는 것을 알 수 있다. Mg보다 Li이 Cl이온과의 화학적 반응성이 높기 때문에 수용액내의 염소 이온들이  $\alpha$ 상보다는 Li고용체인  $\beta$ 상과의 반응이 더욱 활발히 일어나게 되어 Y0시편은 Y원소를 첨가한 Y1 및 Y2시편에 비해 상대적으로  $\beta$  결정립이 조대하여 염화물의 성장과 붕괴가 아무런 장애없이 활발히 진행하게 된다. 그러나 Y1 및 Y2시편의 경우  $\beta$  결정립이 미세화되어 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

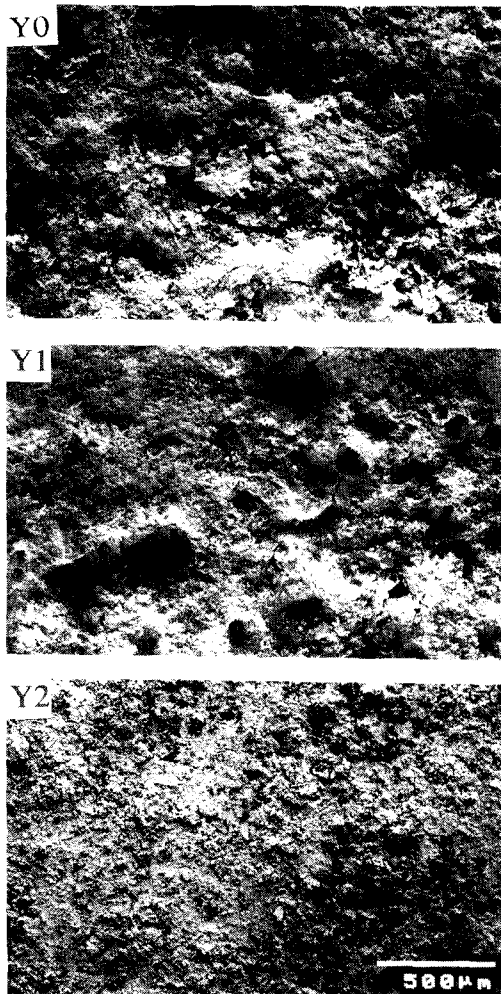


Fig. 10. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of Mg-Li-Al Alloys after 96hr in 0.1 %NaCl solution. Mg-8Li-4Al (Y0) Mg-8Li-4Al-2Y (Y1) and Mg-8Li-4Al-4Y (Y2)

피트들이 형성되어 있지만, Y첨가량이 증가함에 따라 부식표면에 형성된 염화물 및 피트의 크기가 상당히 억제되어 있는 것을 알 수 있었으며, 168시간 침지후 각각의 시편의 부식생성물들의 XRD분석 결과  $Mg(OH)_2$  및  $MgCl_2$ 의 두가지 성분으로 밝혀졌다.

#### 4. 결 론

Mg-8Li-4Al합금의 부식특성에 미치는 Y의 첨가영향을 전기화학적 분극시험 및 침지시험을 행하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

##### 가. 전기화학적 분극시험

1) Y첨가량이 증가함에 따라 활성화 영역이 감소하였으며 부식전위가 증가하였다.

2) Y이 4.08wt% 첨가된 경우가 Y이 첨가되지 않은 경우에 비해 부식속도가 크게 감소되었는데, 이것은  $\alpha/\beta$ 상경계에 존재하는 Y화합물 ( $Mg_{24}Y_5$ )이 희생양극 역할을 하였기 때문이라고 생각된다.

##### 나. 침지시험

1) Y첨가량이 증가함에 따라 weight loss 및 부식속도가 감소하였다.

2) Y이 첨가되지 않은 합금의 부식속도는 침지시간에 따라 급격히 증가하였지만 Y이 4.08wt% 첨가된 합금은 96시간 경과후부터 1 mils/year이내로 완만한 증가경향을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. M.E. Drits: Metallovedeniye Splvov Legkikh Metallov, V.I. Dobatkin, ed. Nauka, Moscow, USSR, pp.171 (1970)
2. C.R. Brooks: Heat Treatment, Structure & Properties of Nonferrous Alloys, American Society for Metals, pp.253 (1982)
3. M.E. Drits, Z.A. Sviderskaya and V.F. Trokhova: Tsvetnye Met., **10**, 77 (1966)
4. S. Hori and W. Fujitani: J. Jpn. Inst. Light Metals, **40**, 285 (1990)
5. A. Alamo and A.D. Banchik: J. Mat. Sci., **15**, 222 (1980)
6. R.J. Jackson and P.D. Frost: NASA SP-5068 (1967)
7. J.C. McDonald: Trans. ASM, **61**, 505 (1968)
8. J.C. McDonald: J. Inst. Met., **97**, 353 (1969)
9. Principles of Magnesium Technology: Pergamon Press, Oxford, pp.670 (1966)
10. C.F. Chang, D. Raybould and A. Brown: Metal Power Review, **41**, 301 (1986)
11. F. Hehmann and H. Jones: Materials Research Soc., pp.259 (1986)
12. P.J. Meschter: Met. Trans., **18A**, 347 (1987)
13. 김순호, 최상현, 김경현, 김인배: 한국부식

- 학회지 **23**(3), 144 (1994)
14. 김순호, 최상현, 김인배: 한국부식학회지 **23**(3), 193 (1995)
  15. G 31, Annual Book of ASTM Standard, ASTM, Philadelphia.
  16. S. Krishnamurthy E. Robertson and F.H. Froes: "Rapidly Solidified Magnesium Alloys Con-taining Rare Earth Additions", Advances in Magnesium Alloys and Composites, A Publi-cation of TMS, pp.77 (1988)
  17. D.L. Albright: "Relationship of Microstruc-ture and Corrosion Behavior in Magnesium Alloy Ingots and Castings", Advances in Magnesium Alloys and Composites, Edited by Henry G.Paris, pp.57 (1988)
  18. I.Y. Mukhina: Tekhnol. Legk. Splavov, Na-uch.-Tech. Byull.Vses. Inst. Legk. Splavov, 60(4) (1971)
  19. S.K. Das, C.F. Chang and D. Raybould: "Proceedings of the 43rd Annual world Magnesium Conference", McLean, VA: International Magnesium Association, pp.1 (1986)