

輕量化 Mg-Li-Al合金의 耐蝕性に 미치는 Si의 影響

金 淳 浩

新羅大學校 工科學部 自動車工學科

Effect of Si on the Corrosion Properties of Mg-Li-Al Light Alloy

Soon-Ho Kim

Department of Automotive Engineering, College of Engineering,
Silla University Pusan 617-736, Korea

요 약

현재 구조용 합금으로는 최경량화인 Mg-Li-Al합금의 내식성에 미치는 Si의 영향을 전기화학적 분극시험에 의하여 조사하였다. 전기화학적 분극시험은 $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$ 완충용액으로 pH7로 고정된 0.03% NaCl 전해액에서 Mg-Li-Al(A4) 합금과 Mg-Li-Al에 Si를 0.48 wt% 첨가한 (S5) 합금에 대하여 전류밀도에 따른 전위의 변화를 측정하였다. 실험 결과 미량의 Si를 첨가한 Mg-Li-Al-Si 합금의 경우가 Si를 첨가하지 않은 Mg-Li-Al 합금의 경우보다 부식속도가 증가하였으며, 부식생성물의 분포범위도 넓었고 생성량도 많았다. 이러한 실험결과를 고려해 볼 때, Mg-Li-Al 합금에 미량이지만 Si이 첨가됨으로써 Mg-Li-Al 합금의 내식성이 감소된다고 판단된다. 따라서 강도특성의 향상을 목적으로 첨가하는 Si의 첨가량에 대해서는 적절한 양의 조정이 필요하다

주제어: 전기화학적 부식특성, 전기화학적 분극시험, 전위의 변화, 내식성, 부식속도.

ABSTRACT

Effect of Si on the electrochemical corrosion characteristics of Mg-Li-Al light 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 $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$ at room temperature. It was found that the addition of very small quantity of Si (0.48 wt%) in Mg-Li-Al light alloy increased corrosion rates and amount of corrosion products and decreased the pitting resistance of the alloy. From the results it was concluded that Si which is added to increase the strength of Mg-Li-Al alloy is harmful to corrosion properties of the alloy

Key words: Electrochemical corrosion characteristics, potentiodynamic polarization, electrochemical behaviors, corrosion properties, corrosion rates.

1. 서 론

Mg은 밀도가 1.74 g/cm^3 으로서 밀도가 2.7 g/cm^3 인 Al보다도 낮은 값을 나타낸다. 이러한 Mg에 밀도가 0.53 g/cm^3 인 Li이 합금될 경우 밀도가 더욱 감소되어 16 wt%의 Li이 첨가된 Mg-Li계 합금의 경우, 밀도는 1.3 g/cm^3 이 되어 Al계 경량합금인 Al-Li계 합금 비중에 필한에 지나지 않는다.

또한 상기 합금은 비강도와 비강성도 Mg-Al-X, Mg-Zn-X계 합금보다 높고 진동 흡수성¹⁾이 우수하므로 자동차를 비롯하여, 항공기, 고속열차 및 잠수장비용 재료로서 그리고 컴퓨터와 통신기기 부품에 이르기까지 그 활용성이 매우 크다.²⁻⁴⁾ 아울러 이러한 최경량재료의 자동차에의 실용화는 배기가스 감소로 인한 환경오염 감소 효과를 가져옴으로써 자원 재활용의 측면에서도 그 의미가 크다 하겠다. Mg에 Li이 첨가되면 밀도를 감소시킬 뿐 아니라 Mg의 결정구조가 변화된다. 즉, Li양이 5.5 wt%까지는 $\alpha(\text{HCP})$ 상이나

* 1998년 7월 16일 접수, 11월 5일 수리

* E-mail: skim

10.5 wt%이상의 Li이 첨가되면 β(BCC)상이 되고, 5.5-10.5 wt% Li의 범위에서는 α+β의 2상 구조를 갖는다. 이와 같이 Li의 첨가에 따라 결정구조가 HCP에서 BCC로 변화됨으로써 Slip계의 수가 증가하고, Mg합금의 축비가 감소함으로써 냉간가공성이 증대된다.^{2,5,8)} 이러한 Mg-Li합금의 연구는 초기에는 β 단상인 Mg-Li합금이 주연구대상이었지만 제 3원소(Al, Ag, Zn, Cd)를 첨가하여 MgLi₂X(X=Al, Ag, Zn, Cd)의 석출 강화상을 형성함으로써 강화된다^{9,10)}는 사실이 밝혀진후, 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 실용합금들이 개발^{12,19)}되었다. 그러나 Mg-Li-Al합금의 경우 알칼리토류에 속하는 Mg이 원래 내식성이 불량한데다 Mg보다 더 활성적인 Li이 첨가됨으로써 대기 또는 염수 환경에서 Li 고용체인 β상 영역이 상대적으로 불안정하여 순수 Mg에 비해 내식성이 떨어진다. 그리고 주강화상인 MgLi₂Al석출상이 150°C에서 단시간내에 과시효되는 등 고온강도 특성이 불량한 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 Zr이나 Si같은 고용점 금속을 첨가함으로써 조직을 미세화시키고 Al₂Zr, Mg₂Si화합물을 석출시킴으로써 크리프특성을 개선시킨다는 연구가 보고^{6,16)}되고 있다.

이러한 연구동향과 관련하여 Si의 첨가가 Mg-Li-Al합금의 내식성에 미치는 영향에 관한 연구보고는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 fluxless방법으로 진공로에서 아르곤 가스 분위기하에 Mg-8Li-4Al합금 및 Si을 첨가한 Mg-8Li-4Al-XSi(X=0.48 wt%) 합금을 제조하여 전기화학적 분극시험을 수행함으로써 Mg-Li-Al합금의 내식성에 미치는 Si의 영향을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조 및 열처리

합금의 용해는 flux의 사용에 따른 잔류염소에 의한 내식성 저하를 방지하기 위하여 진공유도 용해방법에 의하여 fluxless 용해방법으로 제조하였다. 용해과정은 Mg-Li-Al의 경우 10⁻⁴ torr정도로 진공시킨 다음 아르곤 가스를 주입하여 Mg과 Al을 용해한 후 Li을 장입, 최종 용해하였다. Mg-Li-Al-Si의 경우는 boron nitride제 도가니내에서 Mg-Si 모 합금을 이용하여 같은 방법으로 용해하였으나, Mg, Li, Al과 Si의 용점 및 비중차이가 커서 1차 용해한 다음 시편을 거꾸로 위치시켜 2차 용해하는 방법을 사용하였다. 이와 같이 제조된 시료는 편석이나 계체물등의 화학적 불균일부를 제거하기 위해 623K에서 1시간동안 균질화처리 후 실리콘

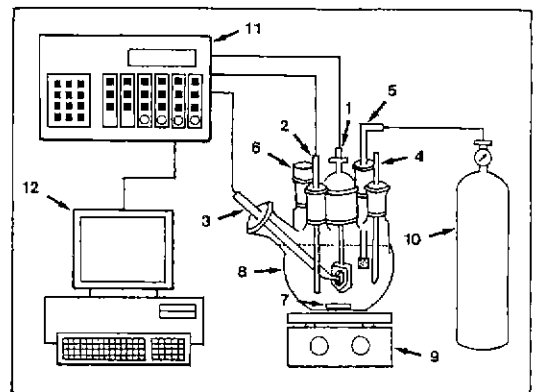
Table 1. Chemical Compositions of Mg-Li-Al alloys

Element specimen	Li	Al	Si	Mg	Micro structure
A4	8.23	4.02	-	bal.	α+β
S5	9.01	4.12	0.48	ba.l.	α+β

오일베스에서 348K에서 1시간동안 시효열처리를 거쳐 트리클로르 에틸렌으로 초음파 세척하였다. 본 연구에 사용된 시편의 화학적 조성은 Table 1과 같으며, Mg-8.23 wt% Li-4.02 wt%Al을 A4, Mg-9.01 wt%Li-4.12 wt%Al-0.48 wt% Si을 S5라 명명하였다.

2.2. 분극시험 및 미세조직 관찰

Fig. 1은 potentiostat 장치 및 그 주변기기로서, 분극시험은 EG & G potentiostat/Galvanostat Model 273를 사용하여 컴퓨터로 제어하며 행하였다. 작업전극(working electrode)의 전극반응 면적은 0.95 cm²이 되도록 시편홀더를 plate형으로 가공하였다. 대전극(counter electrode)으로는 탄소봉을, 기준전극(reference electrode)으로는 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 본 시험에 사용된 시편은 직경 15 mm, 두께 3 mm의 원판형으로 제작하여 0.3 μm의 Al₂O₃ 연마제로 폴리싱한 후 아세톤으로 충분히 초음파 세척하였다. 분극시험은 실온(25°C)에서 KH₂PO₄·NaOH 완충용액을 이용하여 pH7로 고정된 0.03% NaCl 전



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

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

해액중에서 행하였으며 Mg과 Li은 염소이온, 산, 염류가 존재하는 분위기에서는 매우 활성이 크므로 실험시작 30분 전에 Ar(99.9%)가스를 주입하여 전해액내의 용존산소를 최소화하였다 그리고 전극전위에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 분극곡선으로부터 부식전위(Ecorr.), 분극저항(Rp), 부식 전류밀도(Icorr.), 부식속도(mpy)값을 계산하였으며, 그 부식표면을 주사전자현미경과 광학현미경으로 관찰하였다.

2.3. XRD분석

각 시료에서의 상분석과 격자정수를 측정하기 위하여 가속전압 30 KV, 10 mA의 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 Si을 0.48 wt% 첨가한 S5 시편을 623K에서 1시간 균질화 처리한 다음 348K에서 1시간 시효처리한 후의 광학현미경 조직으로

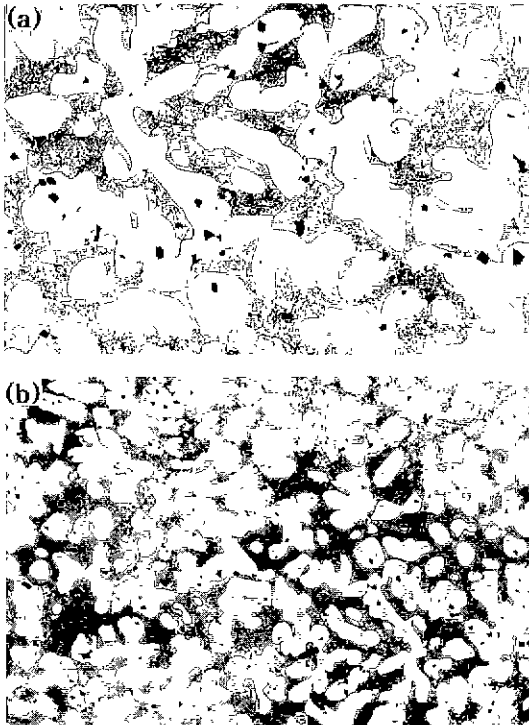


Fig. 2. Optical micrographs of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Si solution treated at 623K for 1hr and aged at 348K for 1hr.

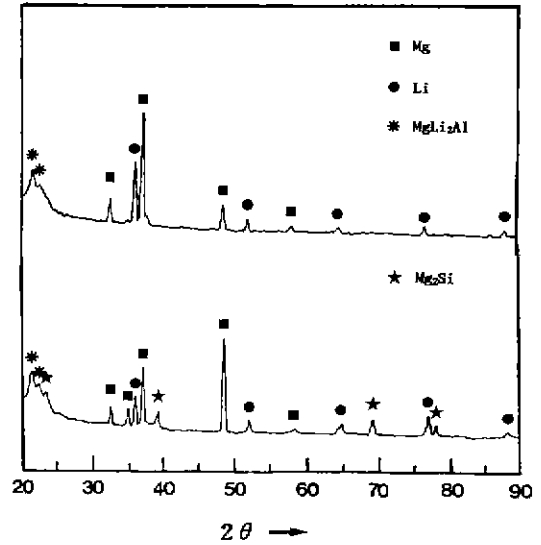


Fig. 3. X-ray diffraction analysis of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Si solution treated at 623K for 1hr and aged at 348K for 1hr.

서 밝은 영역의 α상과 어두운 영역의 β상의 α+β 2상 조직을 하고 있다는 것을 알 수 있으며, Si이 첨가됨으로써 조직이 미세화되었음을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 Si이 주조 과정에서 형성된 Mg2Si와 함께 조직미세화에 기여한 것으로 판단된다. Fig. 3은 균질화 처리한 후 시효시킨 A4와 S5시편의 XRD분석결과를 나타낸 것으로서 두시편 모두 MgLi2Al상이 석출되었으며 Si을 첨가한 S5시편에서는 Mg2Si의 존재가 확인되었다.

3.2. 전기화학적 분극시험

Fig. 4는 KH2PO4 · NaOH완충용액을 사용하여 pH7로 교정한 0.03% NaCl 전해액에서 Mg-Li-Al합금(A4)과 Mg-Li-Al에 Si가 0.48 wt% 첨가된 S5시편에 대해서 전극전위에 따른 전류밀도의 변화를 측정된 결과로서, A4시편의 부식 전위가 S5시편에 비해서 높게 나타난 것을 알 수 있다. 이와 같은 분극시험 측정결과를 Table 2에 나타내었는데, 즉, 분극곡선에서 측정된 부식 전류밀도와 시편의 부식 반응면적, 밀도 및 등가량으로부터 각 시편의 부식속도를 계산한 결과, S5시편이 A4시편에 비해 부식속도가 높게 나타났다. 이러한 결과는 Si첨가가 주어진 용액중에서 Mg-Li-Al합금의 부식성향을 조장시킨다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 buffer용액을 사용하여 A4 및 S5시편에 대하여 Potentiodynamic polarization test를 행한후의 시편표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서, 두시편 모두 화학적으

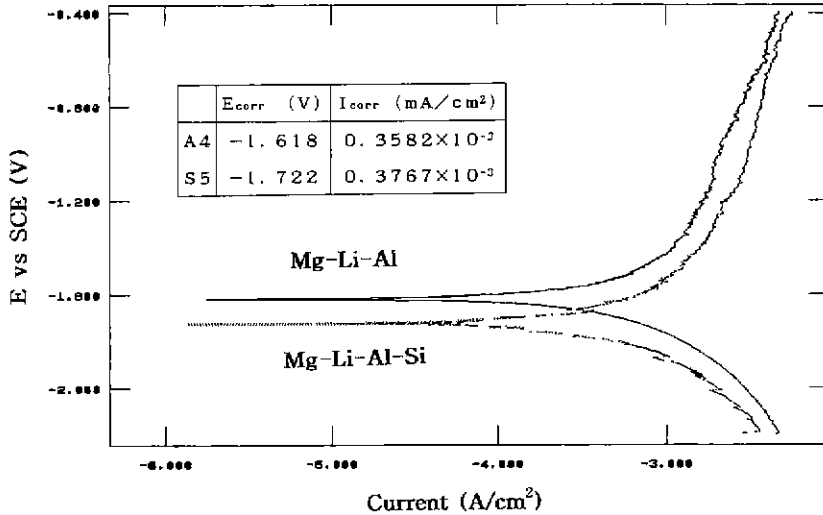


Fig. 4. Potentiodynamic polarization of Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Si in a deaerated 0.03% NaCl buffered with $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$ (pH7.0).

Table 2. Corrosion properties of Mg-Li-Al alloys in a deaerated 0.03%NaCl solution (pH 7.0). Mg-8Li-4Al (A4) and Mg-8Li-4Al-0.48Si (S5)

Element unit specimen	(A, cm ²)	(d, g/cm ³)	(E. W., g)	(E_{CORR} , V)	(I_{CORR} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(C. R., mpy)
A4	0.95	1.68	10.79	-1.62	0.3582	0.31
S5	0.95	1.67	10.85	-1.72	0.3767	0.34

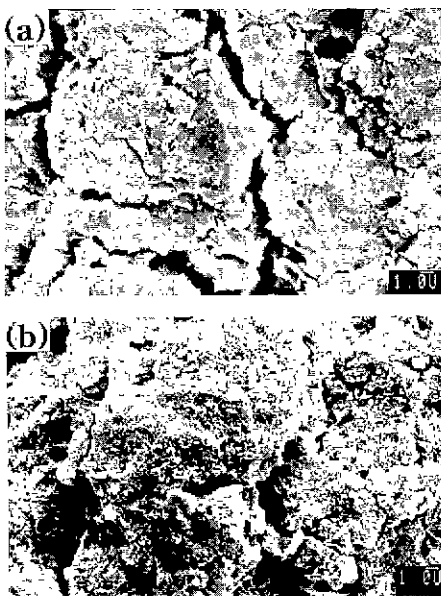


Fig. 5. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Si after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl buffered with $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$ (pH7.0).

로 불안정한 결정입계를 따라 pits가 형성되었으며, Si을 첨가한 S5시편의 경우가 국부적으로 깊고 미세한 pits가 많이 형성된 것으로 보아 Si이 Mg-Li-Al합금의 입계부식을 가속화시킨다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 Si의 영향을 다른 방법에 의하여 조사하기 위하여 buffer용액을 사용하지 않고 0.03% NaCl 용액에서 Potentiodynamic polarization test를 행한 후 그 부식표면을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 것이 각각 Fig. 6과 Fig. 7로서 광학현미경사진인 Fig. 6에서 보면 두 시편 모두 부식생성물을 나타내었는데, A4시편에서는 부식생성물 대부분이 β상 영역에 국한되어 형성된 반면에 S5시편에서는 β상 영역에서 뿐만 아니라 α상 영역을 가로질러 형성되어 있으며 부식생성물의 양도 많음을 알 수 있다. 이러한 부식생성물은 시편표면에 축적되어 있는 solid product로 XRD분석결과 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 MgCl_2 의 두가지 성분으로 밝혀졌다. 주사전자현미경 사진인 Fig. 7에서는 Fig. 5에서와 같이 A4시편에 비해 Si을 첨가한 S5시편이 국부적으로 깊고 미세한 pit들이 많이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 Si이 Mg-Li-Al합금의 내식성에 유해하다는 것을 재입증한 것이다. 또한 Fig. 8에서 buffer용액을 사용하여 시편을 용액중에 침전시키고 시간에 따른

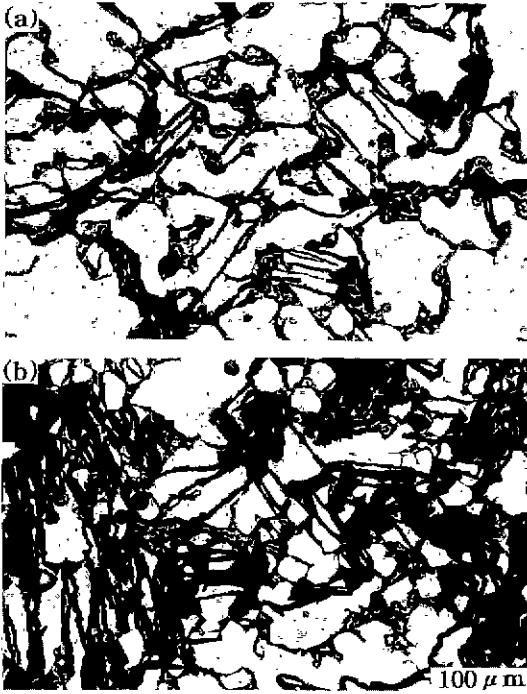


Fig. 6. Optical micrograph showing corrosion morphology of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Si after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl solution.

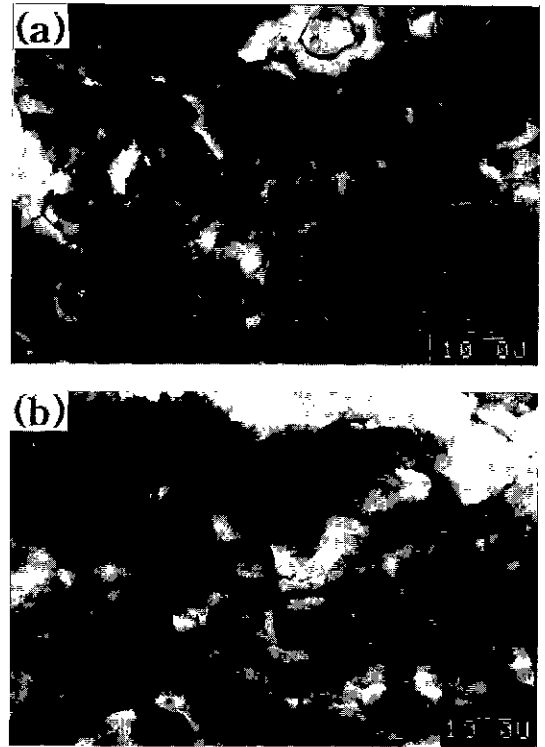


Fig. 7. Scanning electron micrograph showing corrosion morphology of (a) Mg-Li-Al and (b) Mg-Li-Al-Si after potentiodynamic polarization test in a deaerated 0.03% NaCl solution.

부식전위의 변화를 조사하여 본 결과에서도 A4시편의 부식 전위의 곡선이 Si을 첨가한 S5시편에 비해 전체적으로 0.1 V정도 높게 나타났는데, 이것은 Si을 첨가한 S5의 경우가 A4보다 부식저항이 낮다는 것을 의미하며 Fig. 4의 결과와

일치한다. 이와 같이 미량의 Si을 첨가하더라도 Mg-Li-Al합금의 내식성에 나쁜 영향을 미치는 이유는 Si이 첨가되어

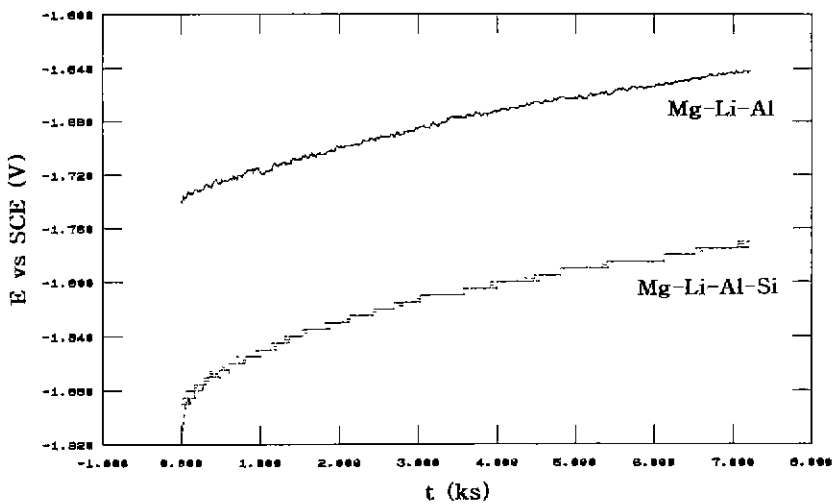


Fig. 8. Ecorr. vs. time behavior of Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Si in a deaerated 0.03% NaCl buffered with $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NaOH}$ (pH7.0).

Mg₂Si가 석출됨으로써 결정립이 미세화되어 화학적으로 불안정하고 고 에너지부인 결정입계의 면적이 증가하여 그에 따른 단위 면적당의 부식 site의 면적이 증가하기 때문이라는 점과 상기 석출물이 anodic site로 작용하여 국부부식이 심하게 진행되는 점등을 생각할 수 있겠다.

4. 결 론

Mg-Li-Al합금의 내식성에 미치는 Si의 영향을 전기화학 적 분극시험에 의하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 0.03% NaCl전해액에서 Potentiodynamic 분극시험 결과, Si를 첨가한 Mg-Li-Al-Si합금의 부식전위(-1.722 V)가 Mg-Li-Al합금의 부식전위(-1.618 V)보다 낮았다.
2. 부식속도의 측정결과 Mg-Li-Al-Si합금의 경우(0.34 mpy)가 Mg-Li-Al합금의 경우(0.31 mpy)보다 높았으며, 부식생성물의 생성량도 많았다.
3. 시간에 따른 부식전위의 변화는 Mg-Li-Al-Si합금에 비해 Mg-Li-Al합금의 부식전위가 전체시간에 걸쳐 0.1% 정도 높은 값을 나타내었다.

이상의 결과를 종합하면 Mg-Li-Al 합금에 적은 양이지만 Si이 첨가됨으로써 Mg-Li-Al합금의 내식성이 감소된다. 따라서 Mg-Li-Al의 강도특성의 향상을 목적으로 첨가하는 Si의 첨가량에 대해서는 적절한 양의 조정이 필요하다.

참고문헌

1. Charlie R. Brooks : "Heat Treatment, Structure & 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, pp. 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 Z. A. Tachiro Ito : " J. Japan Inst. Light Metals", Vol. 41, p. 84 (1990).

8. B.I. Ovechkin and Z. A. Yeremina : "Fiz, Metal, Metal-loved", Vol. 40, p. 285 (1990).

9. J.H. Jackson, P.D. Frost, A.C. Loonam, L.W. Eastwood, and C.H. Lori : " Metal. Trans". 149 (1949).

10. W.R.D. Jones and G.V. Hogg : " J. Inst. Met", 85, p. 255 (1965).

11. A. Alamo and A.D. Banchik : "J. Mat. Sci", 15, p. 222 (1980).

12. R.J. Jackson and P. D. Frost : "NASA SP-5068" (1967).

13. J.C. McDonald : " Trans. ASM", 61, p. 505 (1967).

14. J.C. McDonald : "Inst. Met", 97, p 353 (1969).

15. J.C. McDonald : "J. Inst. Met", 99, p. 24 (1971).

16. P.K. Singh and R.S. Mishra : "Scripta Metallurgica", 24, 4 (1990).