

주조 상태 및 용체화처리한 AZ91-4%RE 마그네슘 합금의 부식 거동

한진구 · 현승균* · 전중환†

한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소 융합공정소재그룹, *인하대학교 공과대학 신소재공학과

Corrosion Behavior of As-Cast and Solution-Treated AZ91-4%RE Magnesium Alloy

Jin-Gu Han, Soong-Keun Hyun*, Joong-Hwan Jun†

Advanced Process and Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology,
156 Getpearl-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21999, Republic of Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Inha University,
100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Republic of Korea

Abstract The objective of this study is to investigate the effect of solution treatment on the microstructure and corrosion behavior of cast AZ91-4%RE magnesium alloy. In the as-cast state, microstructure of the AZ91-4%RE alloy was characterized by intermetallic β (Mg₁₇Al₁₂), Al₁₁RE₃ and Al₂RE phase particles distributed in α -(Mg) matrix. After solution treatment, the β particles with low melting point dissolved into the matrix, but Al-RE phases still remained due to their high thermal stabilities. It was found from the immersion and potentiodynamic polarization tests that corrosion rate of the AZ91-4%RE alloy increased after the solution treatment. On the contrary, EIS tests and EDS compositional analyses on the surface corrosion products indicated that the stability of the corrosion product was improved after the solution treatment. Examinations on the corroded microstructures for the as-cast and solution-treated samples revealed that dissolution of the β particles which play a beneficial role in suppressing corrosion propagation, would be responsible for the deterioration of corrosion resistance after the solution treatment. This result implies that the microstructural features such as amount, size and distribution of secondary phases that determine corrosion mechanism, are more influential on the corrosion rate in comparison with the stability of surface corrosion product.

(Received August 7, 2018; Revised August 31, 2018; Accepted September 6, 2018)

Key words : AZ91, rare earth element, solution treatment, corrosion resistance

1. 서 론

마그네슘(Mg)은 구조용 소재 중 가장 낮은 밀도 (1.74 g/cm³), 높은 비강도, 우수한 주조성 등으로 인해 경량성이 중요한 수송기기 및 휴대용 전자·정보통신 기기를 중심으로 많은 관심을 받고 있다[1]. 현재 Mg의 보급에 있어 가장 큰 장애 요인 중 하나는 고유의 낮은 전기화학 포텐셜로 인한 높은 부식 속도이다[2, 3]. 실제 부품에 적용되고 있는 Mg 소재의 대부분은 Mg-Al계 합금인데, Mg에 첨가된 Al은 상온 기계적 특성, 주조성 뿐만 아니라 내식성

향상에도 기여한다[3-5]. Al 첨가가 Mg의 내식성을 향상시키는 이유는 결정립계를 따라 형성된 β (Mg₁₇Al₁₂)상의 네트워크가 α -(Mg) 기지 또는 α/β 계면에서 발생한 부식의 전파를 방해하고, 동시에 부식으로 생성되는 Mg계 산화물(MgO) 또는 수산화물(Mg(OH)₂)을 상대적으로 밀도가 높은 Al계 산화물(Al₂O₃) 또는 수산화물(Al(OH)₃)로 대체하여 부식을 유발하는 Cl⁻ 이온의 침투를 억제하기 때문이다[3, 6]. 잘 알려진 바와 같이 Al이 6% 이상 첨가된 Mg-Al 합금은 열처리를 통해 미세조직을 다양하게 변화시킬 수 있고 이를 통해 기계적, 화학적, 물리적 특

†Corresponding author. E-mail : jhjun@kitech.re.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

성의 제어가 가능하다[7, 8]. 이전 연구에서 내열성을 향상시키는 효과가 있는 Ca이 첨가된 Mg-Al계 합금을 용체화처리하면 주조 상태에 비해 내식성이 향상되는 결과를 보고하였으며, (i) β상이 일부 고용되면서 기지 내에 Al 함량이 증가되고 이로 인해 부식 피막의 안정성이 향상되는 점, (ii) Ca 성분이 포함되면서 열적 안정성이 향상된 β상의 일부가 용체화처리 후에도 미세조직 내에 여전히 남아 셀 경계에서 네트워크를 유지하면서 부식 전파를 억제할 수 있는 점을 그 원인으로 제시하였다[9]. 본 연구의 목적은 Ca과 유사한 역할을 하는 희토류 원소(rare earth elements, RE)를 함유한 Mg-Al계 주조용 합금에서 용체화처리로 인한 미세조직의 변화가 부식 거동에 어떠한 영향을 미치는지 조사하는 것이다. Ca이 첨가된 Mg-Al계 합금의 경우 Al₂Ca상이 도입되면서 β상을 일부 대체하지만 상들이 셀 경계를 따라 네트워크를 형성하는 미세조직을 유지하는 반면 [10, 11], RE를 첨가한 Mg-Al 합금의 경우 β상이 Al₁₁RE₃ 및 Al₂RE와 같은 Al-RE계 금속간 화합물로 대체되면서 β상의 분율이 감소하고 각 상들이 네트워크를 이루는 대신 독립적인 입자의 형태로 미세조직 내에 분포되는 것이 특징이다[12, 13]. 이러한 초기 미세조직의 차이로 인해 Mg-Al-RE 합금에서 용체화처리가 내식성에 미치는 영향은 Mg-Al-Ca 합금의 경우와는 다를 것으로 예상된다. 본 연구에서는 4%RE가 첨가된 AZ91(Mg-9%Al-1%Zn-0.2%Mn) 합금을 대상으로 용체화처리 전·후 부식 거동의 변화를 조사하였으며, 이를 미세조직의 변화와 연관지어 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 AZ91-4%RE 합금은 상용 AZ91 합금 빌렛과 Ce-rich 미시메탈(misch metal)을(SF₆ + CO₂) 보호가스 분위기에서 전기저항로를 이용하여 용해한 다음 230°C로 예열된 금형에 주조

하여 제조하였다. 제조된 합금의 화학조성을 유도결합 플라즈마(ICP)로 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 주조된 잉곳트를 각재로 절단한 다음 기계 가공을 통해 미세조직 및 부식 시험용 시편을 제조하였으며, 420°C에서 24시간 동안 열처리한 후 상온에 수냉하는 용체화처리를 진행하였다. 미세조직은 주사전자현미경(SEM, FEI Quanta-200F)과 에너지 분산 X선 분광기(EDS, Ametek PV72-60030F)를 이용해 분석하였다. 부식 속도는 상온의 0.5 M NaCl 수용액을 넣은 비커에 #2000번까지 연마한 시편을 침지시킨 후 96시간까지 유지하면서 발생하는 H₂ 가스를 눈금이 표시된 플라스크로 포집하는 방법을 통해 측정하였으며, 침지 시간 동안의 H₂ 가스의 평균 발생속도(V_H)를 구한 후 다음 식을 이용하여 부식 속도(P_H)를 계산하였다[14].

$$P_H (\text{mm/year}) = 2.279 \times V_H (\text{ml/cm}^2/\text{day}) \quad (1)$$

Potentiostat(AT Frontier Versa STAT4)를 이용하여 전기화학 시험을 진행하였으며, 작동 전극(working electrode)에 실험 합금, 상대 전극(counter electrode)에 고순도 탄소 전극, 기준 전극(reference electrode)에 포화 감홍 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 부식 속도를 전기화학적으로 측정하기 위한 동전위 분극(potentiodynamic polarization) 시험은 상온의 0.5 M NaCl 수용액에서 개방회로준위(open circuit potential, OCP)로 1시간 유지한 후 -2,000 ~ -1,000 mV_{SCE}의 전위 범위에서 1 mV/sec의 주사 속도로 진행하였다. 얻어진 분극 곡선으로부터 Tafel 외삽법을 이용하여 부식 전위(E_{corr})와 부식 전류밀도(i_{corr})를 구하였으며, 다음 식을 이용하여 i_{corr}으로부터 부식 속도(P_i)를 계산하였다[15, 16].

$$P_i (\text{mm/year}) = 22.85 \times i_{\text{corr}} (\text{mA/cm}^2) \quad (2)$$

한편, 부식 피막의 저항성을 분석하기 위해 100 kHz ~ 100 mHz의 주파수 범위에서 전기화학 임피

Table 1. Chemical compositions of experimental alloy

Alloy	Chemical composition (wt%)							
	Al	Zn	Mn	Ce	La	Nd	Pr	Mg
AZ91-4%RE	8.43	0.73	0.41	2.76	1.03	0.05	0.05	Bal.

던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 임피던스 데이터를 측정하였으며, ZSimpWin 3.30 소프트웨어를 이용해 적절한 등가회로를 구성하였다. 한편, 부식 후 시편의 부식 양상, 표면 부식 생성물의 미세조직과 구성 성분은 광학현미경(OM, Nikon Epiphot-200BD), SEM과 EDS를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 용체화처리 전·후 AZ91-4%RE 합금의 SEM 미세조직으로, 셀(cell) 경계를 따라 β 상이 네트워크를 이루는 미세조직을 갖는 AZ91 합금의 전형적인 미세조직과 상당히 다른 것을 알 수 있다. 주조 상태의 경우(Fig. 1-(a), (b)), Al과의 결합력이 Mg보다 높은 RE 원소의 첨가로 인해 β 상($Mg_{17}Al_{12}$, cubic, $a = 1.054 \text{ nm}$)[17, 18]이 Al-RE상으로 일부 대체되면서 분율이 감소하고 그로 인해 β 상의 형태가 AZ91 합금에서 흔히 관찰되는 네트워크 구조 대신 독립적인 입상 형태로 기지 내에 비교적 균일하

게 분포하고 있는 것이 관찰된다. 또한 β 상 이외에 밝은 색을 띠는 침상 형태의 입자들과 불규칙한 다각형의 형태를 가지는 입자들이 미세조직 내에 생성되어 있는 것을 확인할 수 있는데 각각 $Al_{11}RE_3$ 상(tetragonal, $a = 0.4365 \text{ nm}$, $b = 0.4365 \text{ nm}$, $c = 1.010 \text{ nm}$)과 Al_2RE 상(cubic, $a = 0.806 \text{ nm}$)이다[18]. 용체화처리 후의 미세조직을 보면(Fig. 1-(c), (d)) 고용화 온도가 402°C 로 낮아 열적 안정성이 떨어지는 β 상은 고용되어 사라진 반면 고용화 온도가 각각 $1,235^\circ\text{C}$, $1,200^\circ\text{C}$ 로 높아 열적 안정성이 우수한 $Al_{11}RE_3$ 상과 Al_2RE 상은 별다른 변화 없이 미세조직 내에 그대로 남아 있는 것을 확인할 수 있다[18]. 용체화처리 전·후 AZ91-4%RE 합금에 존재하는 제 2상 입자들에 대한 EDS 분석 결과를 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다. 주조 상태의 시편(Fig. 2)에서는 Ce, La, Nd, Pr 등 RE 원소들이 β 상 내부에 미량 포함된 것을 알 수 있고(point C), 침상(point A)의 입자에서 Al과 RE 원소의 비율이 $\sim 44 : \sim 11.5$, 다각형 입자(point B)에서 Al과 RE 원소의 비율이 $\sim 59.5 : \sim 34.8$ 을 나타내는 것으로 보아 각각

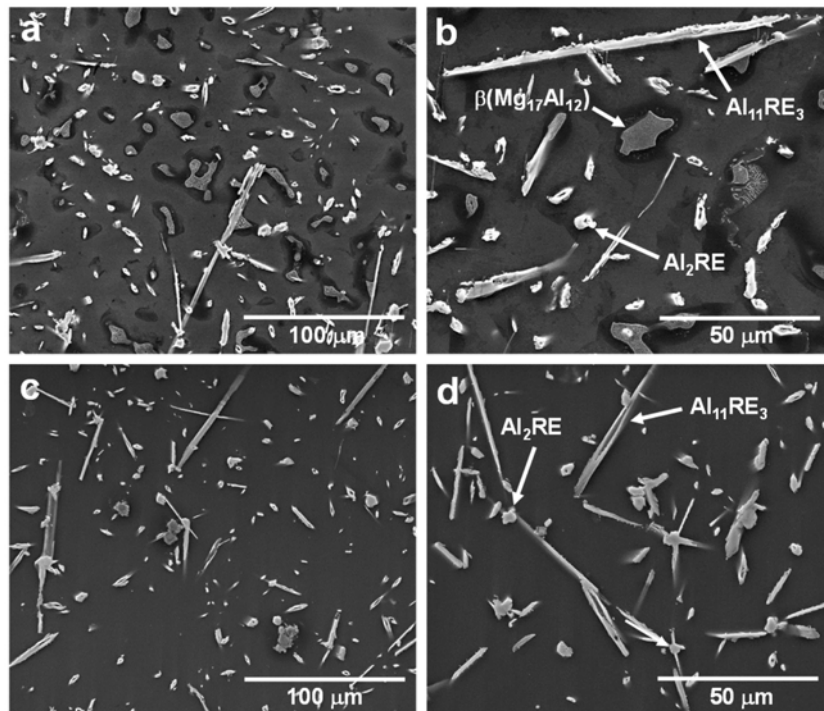


Fig. 1. SEM images of AZ91-4%RE alloy : (a, b) as-cast and (c, d) solution-treated states.

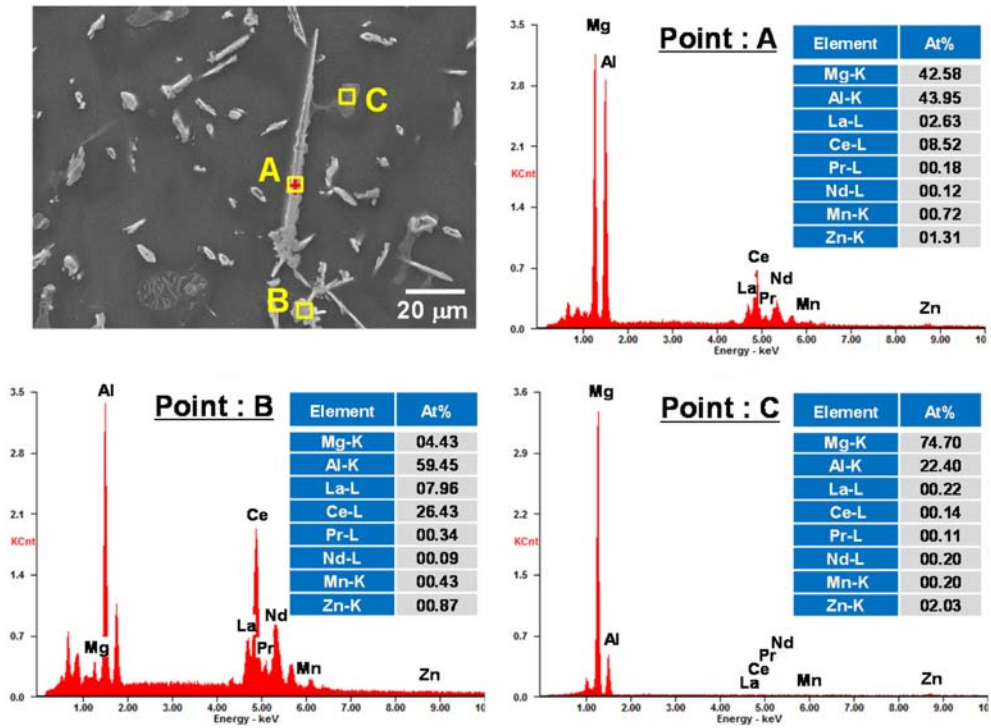


Fig. 2. SEM images and EDS analysis results of precipitates in as-cast AZ91-4%RE alloy.

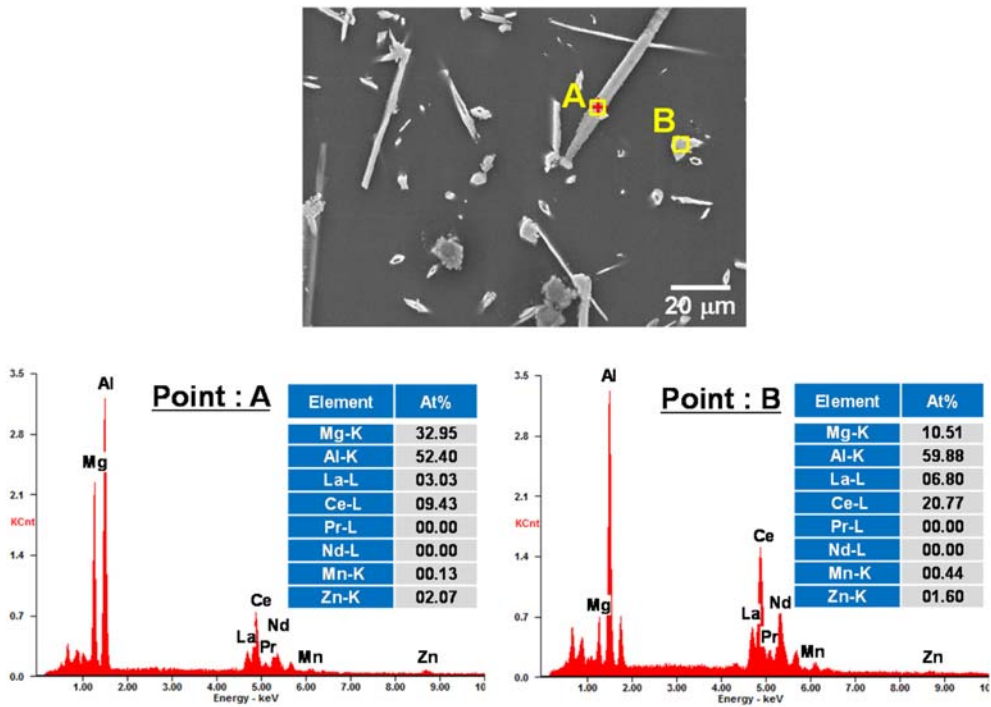


Fig. 3. SEM images and EDS analysis results of precipitates in solution-treated AZ91-4%RE alloy.

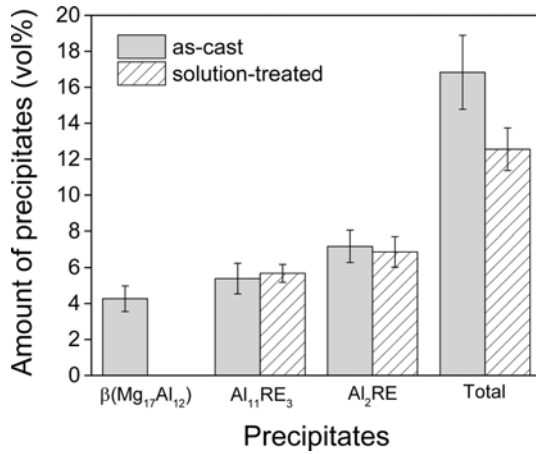


Fig. 4. Volume fractions of precipitates in as-cast and solution-treated AZ91-4%RE alloy.

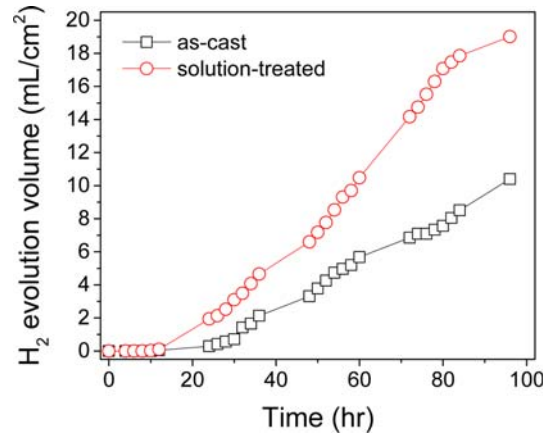


Fig. 5. Change in H_2 evolution volume with immersion time in 0.5 M NaCl solution for as-cast and solution-treated AZ91-4%RE alloy.

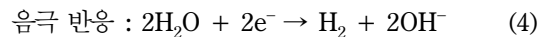
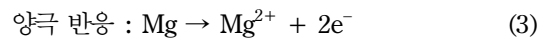
Table 2. Immersion, potentiodynamic polarization and EIS data of AZ91-4%RE alloy in as-cast and solution-treated states

Heat treatment	Immersion	Potentiodynamic polarization			Electrochemical impedance spectroscopy				
	P_H (mm/year)	E_{corr} (V_{SCE})	i_{corr} (A/cm^2)	P_i (mm/year)	R_s ($\Omega\text{-cm}^2$)	CPE_{dl} (F/cm^2)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	C_f (F/cm^2)	R_f ($\Omega\text{-cm}^2$)
as-cast	3.36	-1.492	5.4×10^{-4}	1.24	9.086	1.29×10^{-6}	12.21	4.75×10^{-6}	61.67
solution-treated	7.30	-1.502	11.8×10^{-4}	2.70	9.317	1.27×10^{-5}	21.35	3.88×10^{-6}	85.29

$\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 상과 Al_2RE 상임을 확인할 수 있다. 용체화처리 후에는(Fig. 3) 미세조직 내 β 상이 사라지고 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 상(point A)과 Al_2RE (point B)만이 관찰되고 있다. Fig. 4는 영상분석 소프트웨어(I-solution DT)를 이용해서 용체화처리 전·후 AZ91-4%RE 합금에서 β , $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$, Al_2RE 상의 분율을 정량적으로 측정하여 비교한 결과이다. 고용화 온도가 높은 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$, Al_2RE 상의 분율은 용체화처리 전·후 거의 변화가 없었지만 고용화 온도가 낮은 β 상은 용체화처리 후 사라졌다. 주조 상태의 AZ91-4%RE 합금에서 제 2상의 총 분율은 ~17%이었으며 용체화처리 후 β 상의 분율인 ~4%만큼 감소한 ~13% 수준으로 낮아졌다.

Fig. 5는 주조 상태 및 용체화처리한 AZ91-4%RE 합금을 0.5 M NaCl 용액에 96시간까지 침지하면서 발생하는 H_2 가스의 부피를 측정, 비교한 결과이다. 아래 양극 및 음극 반응식에 따르면 부식으로 용해된 Mg 원자 하나당 1몰의 수소가 발생하므로 H_2

가스의 발생량은 Mg의 부식 속도에 비례한다[19].



두 시편 모두 시간이 증가함에 따라 H_2 가스 발생량이 꾸준히 증가하여 부식이 지속적으로 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다. 동일한 시간에서 비교해보면 용체화처리한 시편의 H_2 가스 발생량이 주조 시편의 H_2 가스 발생량보다 약 2배 정도 높으며, 이를 통해 AZ91-4%RE 합금의 부식 속도가 용체화처리를 통해 증가되었음을 확인할 수 있다. Fig. 5의 데이터와 식 (1)을 이용하여 계산한 침지 시험에 의한 부식 속도(P_H)를 Table 2에 나타내었다. Fig. 6은 주조 상태 및 용체화처리한 AZ91-4%RE 합금의 동전위 분극 시험 결과로 Tafel 외삽법을 이용해 부식 전위(E_{corr}) 및 부식 전류밀도(i_{corr}) 값을 구하였으며 식 (2)를 이용해 계산된 부식 속도(P_i)와 함께 Table 2에 나타내었다. 용체화처리 후 P_i 는 크게 증

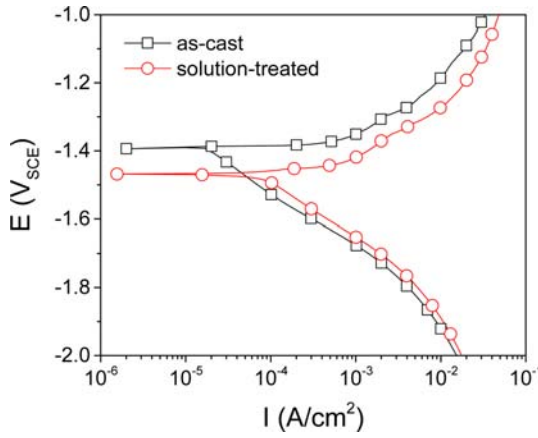


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of as-cast and solution-treated AZ91-4%RE alloy.

가하였으며, 이러한 결과는 앞서 제시한 Fig. 5의 침지시험 결과와 유사하다. 주조 상태의 시편에서 E_{corr} 값이 더 높고 i_{corr} 값 또한 0.54 mA/cm^2 으로 용체화처리한 시편의 1.18 mA/cm^2 보다 낮은 값을 보여 부식 저항성이 용체화처리 후 낮아졌음을 확인할 수 있다. P_H 와 P_C 값은 측정 방법의 차이로 인해 절대값은 서로 다르지만 모두 용체화처리 후 부식 속도가 약 2배 정도 증가하는 일치된 경향을 보이고 있다.

Fig. 7은 용체화처리 전·후의 AZ91-4%RE 합금을 0.5 M NaCl 용액에 1시간 유지한 후 표면에 생성된 부식 피막의 저항 데이터를 100 mHz ~ 100 kHz의 주파수 구간에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 이용해 측정된 결과이다. Fig. 7-(a)는 x축을 저항의 실수부(Z_{re}), y축을 저항의 허수부(Z_{im})로 나타낸 Nyquist plot, Fig. 7-(b)는 x축을 주파수(Hz), y축을 위상각($^\circ$)으로 나타낸 Bode plot이다. Nyquist plot에서는 주조 상태보다 용체화처리한 AZ91-4%RE 합금의 곡률 반경이 더 크고 또한 Bode plot에서는 최고점에 해당하는 주파수가 더 낮은 쪽에 위치한 것을 확인할 수 있는데 이는 용체화처리한 AZ91-4%RE 합금에서 생성된 부식 피막이 더 높은 안정성을 가지고 있음을 의미한다[20]. Fig. 7-(c)는 ZSimWin 3.30 소프트웨어를 이용하여 EIS 결과를 가장 유사한 등가회로로 구성하여 나타낸 그림이다. 이로부터 용액의 저항(R_s), 시스템의 불균일성을 보상하기 위한 상수(CPE_{dl}), 전하 이동에

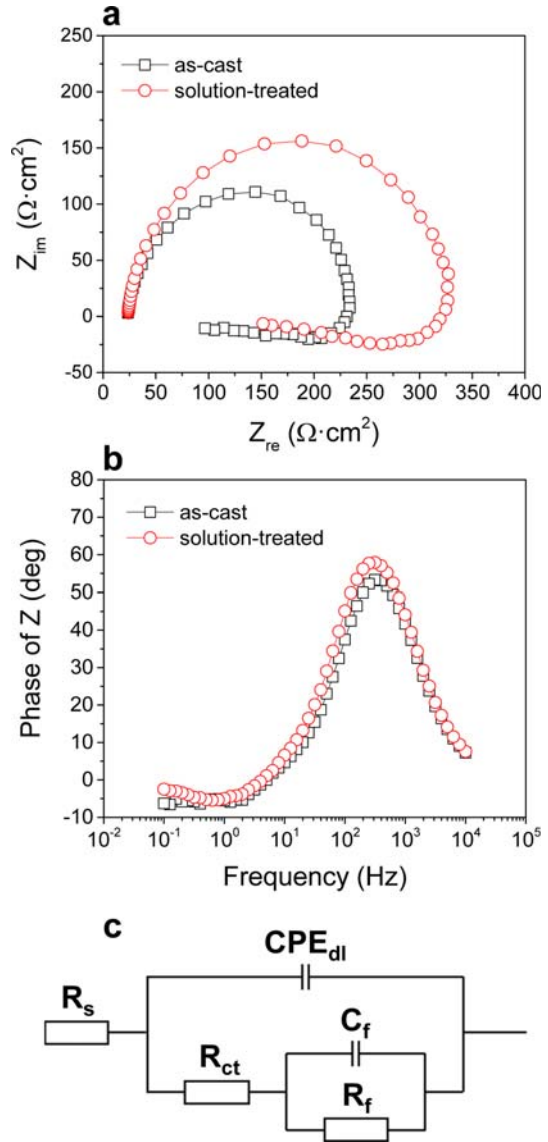


Fig. 7. (a) Nyquist plots, (b) Bode plots and (c) equivalent circuit of EIS spectra for as-cast and solution-treated AZ91-4%RE alloy.

대한 저항(R_{ct}), 부식 피막의 용량(C_f), 부식 피막의 저항(R_f) 값을 도출하여 Table 2에 함께 나타내었다. 여기서 R_{ct} 데이터는 Mg 용해도와 관련이 있는데, Mg의 부식 저항성이 높을수록 Mg 용해량이 감소하므로 전하 이동이 상대적으로 어려워져 높은 R_{ct} 값을 나타내게 된다[21]. Table 2로부터 주조 상태보다 용체화처리한 시편에서 R_{ct} 값과 R_f 값이 모두 높은 것을 확인할 수 있는데, 이는 용체화처리 후 부식 저

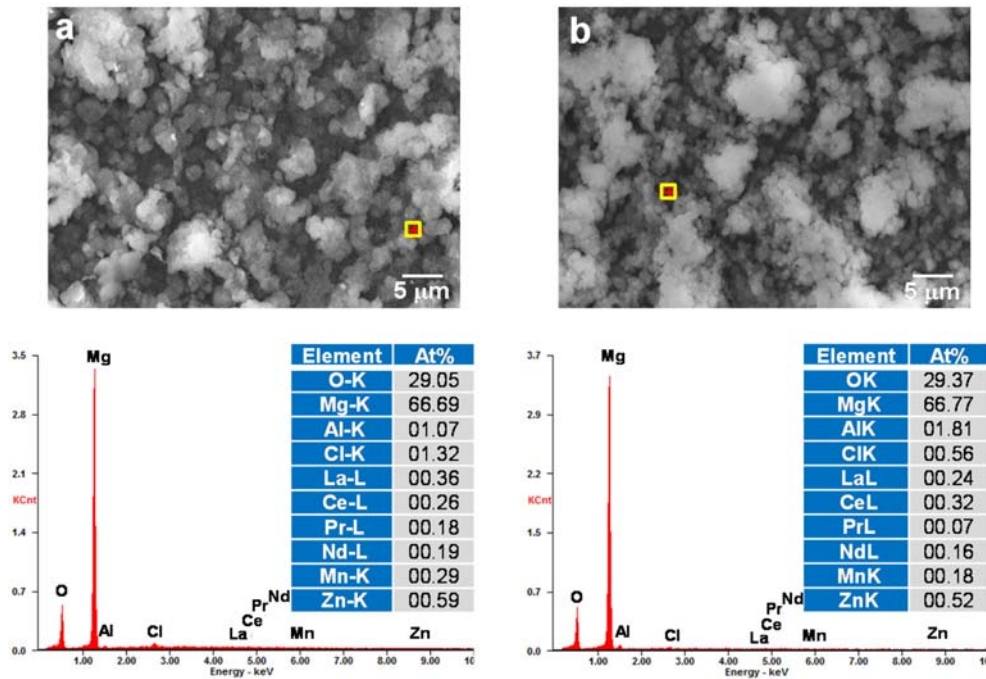


Fig. 8. SEM images and EDS analysis results of surface corrosion products for (a) as-cast and (b) solution-treated AZ91-4%RE alloy specimens obtained after 48 h of immersion in 0.5 M NaCl solution.

항성이 감소하는 결과를 보인 것과는 상반되게 부식 피막의 안정성 자체는 용체화처리 후 증가하였음을 나타내는 것이다. Fig. 8은 주조 상태와 용체화처리한 AZ91-4%RE 합금을 0.5 M NaCl 용액에 48시간 침지한 후 표면에 생성된 부식 생성물의 형상과 구성 성분을 각각 SEM과 EDS로 분석한 결과이다. 부식 생성물의 치밀도나 균일도 면에서 별다른 차이가 나타나지 않았지만 성분 분석 결과 용체화처리 후 부식 생성물 내 Al 함량은 크게 증가하고 반면 Cl의 함량은 크게 감소하였음을 확인할 수 있다. Al 원소는 부식 피막 내에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및 Al_2O_3 형성에 기여하는데, 이 산화물은 PBR(Pilling-Bedworth ratio)이 각각 1.34, 1.28로 MgO의 0.81에 비해 상대적으로 높다[22, 23]. PBR이란 산화물의 부피를 금속의 부피로 나눈 것으로, PBR이 1보다 크고 2보다 작을 경우 표면 산화층의 보호역할이 우수하며, 1 이하일 경우 피막의 저항성이 떨어진다고 알려져 있다[23]. 용체화처리한 시편의 부식 생성물 내 Al 함량이 증가한 Fig. 8의 EDS 결과는 β 상의 고용으로 인해 기지 내에 증가한 Al 함량이 부식 생성물

내 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및 Al_2O_3 함량 증가로 이어지고 이를 통해 부식 생성물의 안정성이 향상되었다는 점을 잘 뒷받침해주고 있다. 일반적인 부식 환경에서 Mg^{2+} 이온은 음극 반응에 의해 수산화 이온(OH^-)과 결합하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 형성하게 되고, 이 화합물이 표면에 생성되면 부식의 진행을 억제하는 보호막 역할을 하여 부식 속도가 감소하게 된다. 하지만 Cl⁻ 이온이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 반응하게 되면 상대적으로 쉽게 용해되는 MgCl_2 를 형성하게 되어 부식 피막의 안정성이 떨어지게 된다[24]. 또한 Cl⁻와 같이 배위성이 큰 음이온의 경우 부동태화 된 표면 산화물층의 결합 부분에 집중하여 표면 피막을 파괴하고 금속 이온을 용출시키며 Cl⁻가 집중된 피팅(pitting) 개시부에서는 pH가 국부적으로 낮아지고 금속의 용출이 빨라진다고 알려져 있다[20]. 이러한 점을 감안하면 부식 생성물에서 검출되는 Cl⁻의 농도가 낮을수록 안정성이 높아진다고 할 수 있으며 용체화처리 후 Cl⁻ 성분이 감소하는 Fig. 7의 EIS 분석 결과는 이를 잘 뒷받침해주고 있다.

Fig. 9는 주조 상태 및 용체화처리한 AZ91-4%RE

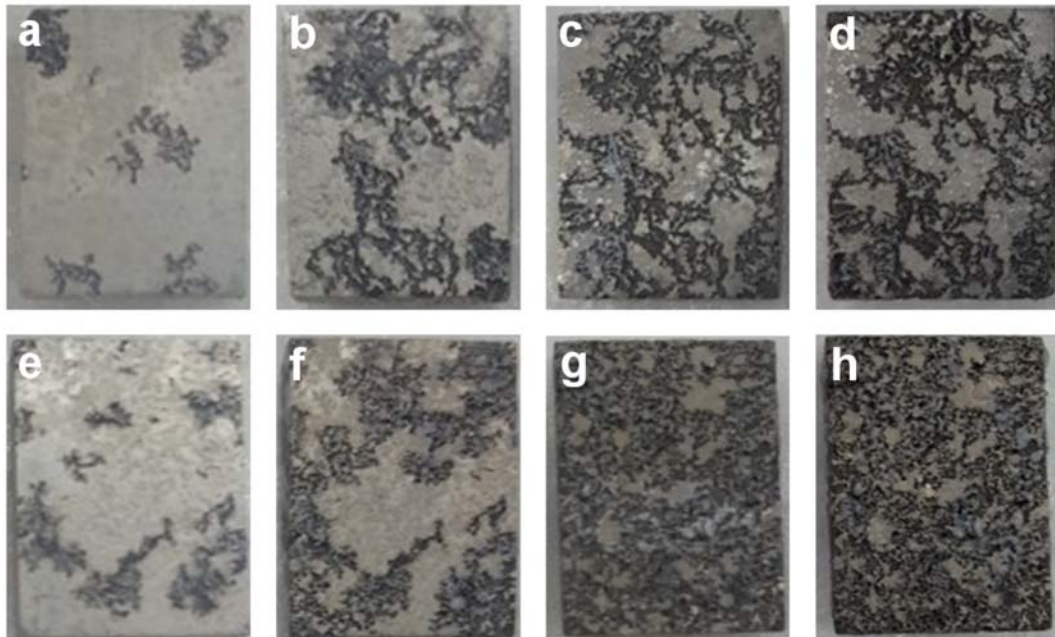


Fig. 9. Macroscopic images showing corroded surfaces of (a-d) as-cast and (e-h) solution-treated AZ91-4%RE alloy specimens after immersion in 0.5 M NaCl solution for (a,e) 24 h, (b, f) 48 h, (c, g) 72 h and (d, h) 96 h, respectively.

합금 시편을 0.5 M NaCl 용액에 96시간까지 침지시키면서 시편 표면에서 발생하는 부식의 전과 양상을 거시적으로 비교하여 나타낸 것이다. 동일 시간에서 비교해보면 용체화처리한 시편에서 부식이 발생한 부위가 더 넓게 나타나 부식 속도가 더 높음을 쉽게 확인할 수 있다. Fig. 10은 주조 및 용체화처리한 AZ91-4%RE 합금을 0.5 M NaCl 수용액에 각각 24, 48, 72시간 침지한 후 표면에 생성된 부식 생성물을 연마를 통해 제거한 후 표면의 부식 침투 양상을 OM으로 관찰한 결과이다. 24시간 후 주조 상태 및 용체화처리한 시편 모두에서 국부 부식이 발생, 진행된 것을 확인할 수 있다. 이렇게 국부 부식이 나타나는 이유는 α -(Mg) 기지와 제 2상 입자들 사이에 미소 갈바닉 부식(micro-galvanic corrosion)이 발생하기 때문이며, 동일한 시간에서 비교해보면 용체화처리 후 부식으로 인한 손상 부위가 상대적으로 넓어져 앞의 부식 속도의 증가와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 11은 주조 및 용체화처리한 AZ91-4%RE 시편을 0.5 M NaCl 수용액에 각각 6시간 및 12시간 동안 침지한 후 표면의 부식 침투 양상을 SEM으로 보다 자세히 관찰한 것이다. 6시

간 후 조직사진(Fig. 11-(a), (c))을 자세히 살펴보면 부식이 β 상 주변보다는 주로 Al-RE상 주변에서 시작되는 것을 알 수 있다. β 상, Al₄MM상, Mg의 부식 전위가 각각 -1.20, -1.15, -1.65 V_{SCE}인 점을 고려할 때[3], AZ91-4%RE 합금의 경우 기지와외의 전위차가 상대적으로 적은 β 상보다는 상대적으로 큰 Al-RE상 주변에서 보다 우선적으로 부식이 시작되며, 따라서 β 상과 기지와의 미소 갈바닉 효과를 전혀 배재할 수는 없지만 상대적으로 Al-RE상과 기지와의 미소 갈바닉 효과가 이 합금에서 훨씬 더 지배력이 큰 부식 기구라고 생각된다. 한편, 12시간 후의 미세조직(Fig. 11-(b),(d))을 살펴보면 주조 상태의 경우 미세조직 내에 분포하고 있는 β 상이 부식의 전과를 어느 정도 억제하는 역할을 하고 있음을 확인할 수 있는 반면, 용체화처리 후에는 이러한 효과가 사라져 부식의 전과가 상대적으로 방해 없이 진행되는 것을 관찰할 수 있다.

용체화처리 후 부식 저항성이 향상된 AZ91-2%Ca 합금[9]과 달리 AZ91-4%RE 합금은 용체화처리에 의해 부식 저항성이 저하되었으며 그 이유는 초기 미세조직과 용체화처리 후 미세조직의 차이를 통해

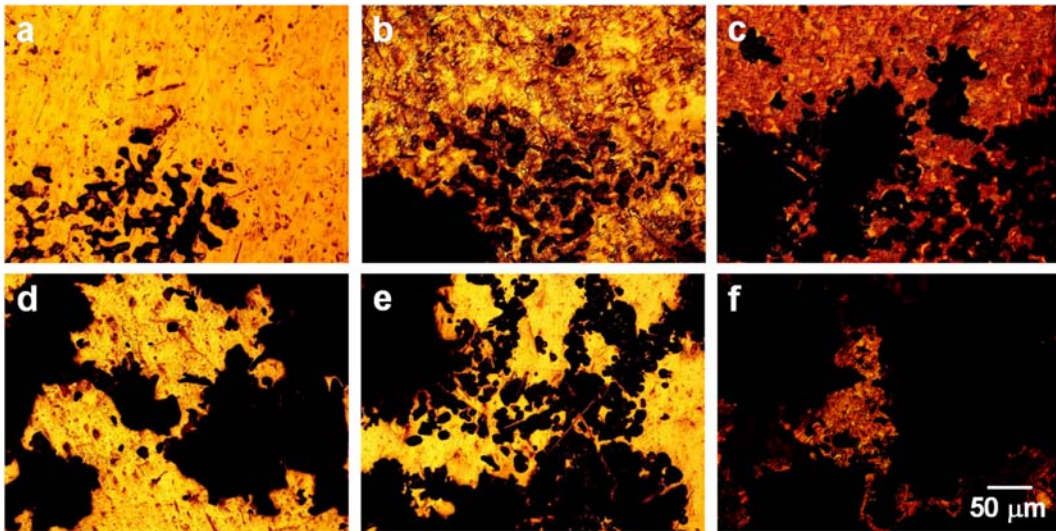


Fig. 10. OM images showing corroded surfaces of (a-d) as-cast and (e-h) solution-treated AZ91-4%RE alloy after immersion in 0.5 M NaCl solution for (a, d) 24 h, (b, e) 48 h and (c, f) 72 h, respectively.

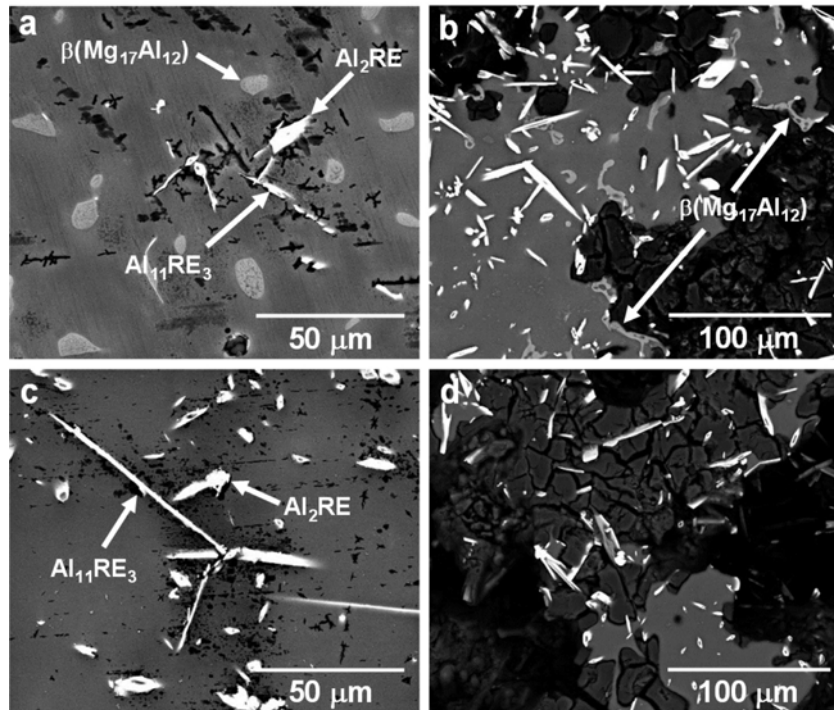


Fig. 11. SEM images showing corrosion surface of (a, b) as-cast and (c, d) solution-treated AZ91-4%RE alloy specimens obtained after (a, c) 6 h and (b, d) 12 h of immersion in 0.5 M NaCl solution.

고찰해 볼 수 있다. Mg-Al계 합금의 경우 열처리 후 β 상의 분율 변화는 부식 저항성에 있어 결정적인

요인인데, 그 이유는 β 상의 분포 양상 변화가 부식 전파에 큰 영향을 미치기 때문이다. Song 등[3]은

β 상이 Mg-Al 합금의 부식에 있어서 이중 역할(dual role)을 한다고 주장하였다. 즉 β 상은 α -(Mg) 기지와 미소 갈바닉 기구를 통해 부식을 조장하기도 하지만 자체가 기지보다 부식 저항성이 높기 때문에 연결성이 우수한 네트워크 형태로 조직 내에 분포되어 있다면 α -(Mg) 기지에서 발생한 부식의 전파를 효과적으로 억제하여 부식을 억제시킨다는 것이다. Fig. 11의 용체화처리 전·후 미세조직을 살펴보면 부식이 β 상 보다는 대부분 Al-RE상의 주변에서 시작되는데, 이것은 AZ91-4%RE 합금의 경우 β 상 보다는 Al-RE상들이 상대적으로 미소 갈바닉 부식을 통한 국부 부식의 발생에 더 큰 영향을 미치고 있음을 의미한다. 만약 β 상이 미소 갈바닉 부식에 크게 관여하였다면 용체화처리 후에는 이 영향이 사라지기 때문에 부식 속도가 감소하여야 한다. 이를 감안하면 AZ91-4%RE 합금에서 β 상은 이중 역할 중 부식을 조장하기 보다는 부식의 전파를 억제하는 방어체(barrier)로서의 역할이 더 크고, 따라서 용체화처리 후에는 β 상이 고용되면서 이 역할이 사라지기 때문에 부식 속도가 증가하는 결과를 초래하게 된다고 판단된다. 한편, Fig. 7과 8의 EIS, SEM, EDS 분석을 통해 용체화처리 후 표면 부식 생성물의 안정성이 오히려 향상된 결과를 얻었는데, 이는 용체화처리 후 부식 속도가 증가한 결과와 서로 상충되는 것임을 알 수 있다. 표면 부식 생성물의 안정성은 실질적으로 초기 부식의 억제 효과와 밀접한 관련이 있는데, 일단 Cl^- 이온의 침투로 부식 생성물이 파괴되어 부식이 진행된다면 그 이후에는 실질적으로 부식 기구와 관련된 미세조직이 부식 속도 또는 부식 저항성을 좌우한다고 할 수 있다. AZ91-4%RE 합금의 경우 용체화처리 후 부식 생성물의 안정성은 기지 내 Al 함량 증가를 통해 비록 향상되었지만, 전체적으로 부식 속도가 증가하였다는 것은 결과적으로 표면 부식 생성물의 안정성보다는 실질적으로 부식 기구와 밀접한 관련이 있는 제 2상의 분율, 크기, 분포 양상 등과 같은 미세조직의 특징들이 보다 부식 속도에 결정적인 영향을 미친다는 것을 의미한다.

4. 결 론

AZ91-4%RE 합금의 부식 저항성에 미치는 용체화

처리의 영향에 대해 조사하였다. 주조 상태에서 AZ91-4%RE 합금은 β 상, $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$, Al_2RE 와 같은 제 2상들이 기지 내에 분포된 미세조직을 가지며, 용체화처리 후에는 열적 안정성이 떨어지는 β 상이 기지 내에 고용되어 Al-RE상들만이 관찰되었다. 0.5 M NaCl 수용액에서 침지 시험에 의한 H_2 가스 발생량과 전기화학 시험에 의한 부식 전류를 통해 부식 속도를 측정·비교한 결과 용체화처리 후 부식 속도가 증가하였다. 한편, 표면 부식 생성물의 특성, 미세조직, 성분 등을 EIS, SEM, EDS를 통해 분석한 결과에서는 용체화처리 후 기지 내 Al 함량 증가로 인해 부식 생성물의 안정성이 반대로 향상되는 결과를 나타내었다. 이로부터, AZ91-4%RE 합금의 경우 표면 부식 생성물의 안정성보다는 미세조직의 특징과 같은 부식 기구에 관여하는 인자들이 부식 저항성에 실질적으로 더 큰 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 용체화처리 전·후 부식의 전파 양상을 관찰한 결과, β 상보다 Al-RE상 주변에서 부식이 시작되고 있으며 또한 β 상이 부식의 전파를 억제하는 역할을 하고 있음이 확인되었다. 따라서, AZ91-4%RE 합금에서 용체화처리에 의한 부식 저항성의 감소는 미소 갈바닉 부식을 통해 부식을 조장하기보다 부식의 전파를 억제하는 역할을 하는 β 상 입자들이 용체화처리 후 기지 내에 고용되어 사라지면서 부식의 전파가 더 쉽게 진행되는 것이 주요 원인이라고 판단된다.

후 기

본 연구는 한국생산기술연구원의 소액 중장기 기초 연구 사업(KITECH UR-18-0014)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

References

1. B. L. Mordike and T. Ebert : Mater. Sci. Eng. A **302** (2001) 37.
2. L. J. Liu and M. Schlesinger : Corros. Sci. **51** (2009) 1733.
3. G. L. Song and A. Atrens : Adv. Eng. Mater. **5** (2003) 837.
4. W. C. Zheng, S. S. Li, B. Tang and D. B. Zeng : China Foundry **3** (2006) 270.

5. G. Ballerini, U. Bardi, R. Bignucolo and G. Ceraolo : Corros. Sci. **47** (2005) 2173.
6. D. Sachdava : Corros. Sci. **60** (2012) 18.
7. G. M. Han, Z. Q. Han, A. A. Luo and B. C. Liu : J. Alloys Compd. **641** (2015) 248.
8. I. A. Yakubtsov, B. J. Diak, C. A. Sager, B. Bhattacharya, W. D. MacDonald and M. Niewczas : Mater. Sci. Eng. A **496** (2008) 247.
9. J. H. Moon and J. H. Jun : J. Kor. Soc. Heat Treat. **28** (2015) 190.
10. Q. Wang, W. Chen, X. Zeng, Y. Lu, W. Ding, Y. Zhu, X. Xu and M. Mabuchi : J. Mater. Sci. **36** (2001) 3035.
11. J. H. Jun and J. H. Moon : Met. Mater. Int. **21** (2015) 780.
12. Y. Lu, Q. Wang, X. Zeng, W. Ding, C. Zhai and Y. Zhu : Mater. Sci. Eng. A **278** (2000) 66.
13. M. Mokhtarishirazabad, S. M. A. Boutorabi, M. Azadi and M. Nikravan : Mater. Sci. Eng. A **587** (2013) 179.
14. M. C. Zhao, P. Schmutz, S. Brunner, M. Liu, G. L. Song and A. Atrens : Corros. Sci. **51** (2009) 1277.
15. Z. Shi, M. Liu and A. Atrens : Corros. Sci. **52** (2010) 579.
16. Z. Shi and A. Atrens : Corros. Sci. **53** (2011) 226.
17. K. N. Braszczynska-Malik : J. Alloys Compd. **477** (2009) 870.
18. N. Hort, Y. Huang and K. U. Kainer : Adv. Eng. Mater. **8** (2006) 235.
19. H. R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, A. Fereidouni-Lotfabadi, M. Daroonparvar, M. A. M. Yajid, M. Mezbahul-Islam, M. Kasiri-Asgarani and M. Medraj : Mater. Corros. **65** (2014) 1178.
20. S. Izumi, M. Yamasaki and Y. Kawamura : Corros. Sci. **51** (2009) 395.
21. Y. Song, E. H. Han, D. Shan, C. D. Yim and B. S. You : Corros. Sci. **65** (2012) 322.
22. J. T. Kim, H. S. Jeong, S. S. Ryu, G. D. Lee and J. M. Park : Kor. Chem. Eng. Res. **49** (2011) 745.
23. N. B. Pilling and R. E. Bedworth : J. Inst. Met. **29** (2012) 529.
24. R. Ambat, N. N. Aung and W. Zhou : J. Appl. Electrochem. **30** (2000) 865.
25. M. S. Kim : J. Corros. Sci. Soc. Kor. **1** (1080) 24.