 논문

Mg-xSn(x = 1, 3, 5, 7, 9 wt.%) 합금의 미세조직 및 부식특성

강용묵 · 김상현 · 조수미 · 박경철 · 김병호 · 박익민 · 박용호[†]

부산대학교 재료공학과

Microstructure and Corrosion Behavior of Mg-xSn (x = 1, 3, 5, 7, 9 wt.%) Alloys

Yong-Muk Kang, Sang-Hyun Kim, Su-Mi Jo, Kyung-Chul Park, Byeong-Ho Kim, Ik-min Park, and Yong-Ho Park[†]

Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Abstract

In the present work, the corrosion properties of Mg-xSn (x = 1, 3, 5, 7 and 9 wt.%) alloys have been investigated. Potentiodynamic polarization and immersion tests were carried out in 3.5% NaCl solution of pH 7.2 at room temperature to measure the corrosion properties of Mg-xSn (x = 1, 3, 5, 7 and 9 wt.%) alloys. With increase of the Sn contents, the volume fraction of the Mg₂Sn phase was increased. The corrosion rate of Mg-xSn alloys was increased up to 7 wt.%Sn and decreased above 9 wt.%Sn. Initiation of galvanic site during immersion mainly occurred at Mg/Mg₂Sn interface and propagation went into α -Mg. For this reason, corrosion properties of Mg-xSn (added from 1 wt.%Sn to 7 wt.%Sn alloys) alloys are decreased because the galvanic site was increased with increasing Sn addition. In Mg-9wt.%Sn alloy, however, the corrosion site were changed from Mg/Mg₂Sn interface to α -Mg/Mg₂Sn interface in lamellar structure. Preferentially corrosion of α -Mg/Mg₂Sn interface in lamellar structure impeded corrosion propagation went into α -Mg.

Key words: Permanent mold casting, Mg-Sn alloy, Corrosion properties.

(Received October 27, 2011 ; Accepted December 14, 2011)

1. 서 론

마그네슘 합금은 밀도가 알루미늄 합금의 2/3인 1.74 g/cm³로 실용 구조용 재료 중에서 가장 가볍고, 높은 비강도, 진동 감쇠능 및 전자파 차폐성과 같은 우수한 고유 특성들로 인해 경량화를 통한 연비향상이 기대되어지는 자동차 및 항공기 등의 수송기기 부품 소재로서 많은 각광을 받고 있다[1-5]. 현재 마그네슘 합금은 자동차용 스티어링 코어, 시트 프레임, 에어백 하우징 등에 적용되기 시작하고 있으며, 대표적인 상용합금은 Mg-Al-Zn 계열인 AZ91D 합금, Mg-Al-Mn 계열인 AM60 합금등이 있다[6-10]. 이들 Mg-Al계 합금은 주조성이 좋으며, Mg₁₇Al₁₂ 상이 주 정출상으로써 강도에 기여하면서 널리 사용되고 있다. 하지만, Mg₁₇Al₁₂ 상의 낮은 열안정성으로 인해 내열강도가 낮으므로 자동차 파워트레인 부품과 같은 동력전달부에 적용이 어렵다는 단점이 있다[11]. 따라서 내열 특성이 요구되는 자동차용 파워트레인 부품에 적용하기 위해서는 새로운 합금 설계가 요구된다. 내열 특성을 증가시키기 위한 방안으로는 고온 특성이 저하되는 Al 함량을 감소하면서 Al과 반응성이 높은 합금원소를 첨가해 Mg₁₇Al₁₂ 상을 억제 하고 고온 열안정성이 우수한 석출상을 형성하거나 Al을 첨가하지 않

고 내열성을 개선시키는 방법이 제안되고 있으며, 2원계 합금인 Mg-Sn계에 대한 연구가 진행되고 있다[12,13]. Mg-Sn합금의 최대 용고 온도 범위는 약 67°C로 Mg-Al (136°C)와 Mg-Zn (283°C) 합금에 비해서 구간이 좁기 때문에 수축공과 열간균열 등의 주조결함이 다른 합금계에 비해서 작은 것으로 보고되고 있다. Mg에 대한 Sn의 최대 고용도는 561.2°C에서 약 14.85 wt%이며, 상온에서는 거의 0에 가깝다. 그렇기 때문에 용고과정 중에서 온도의 감소에 따라 Sn의 고용도는 급격하게 감소하고 대부분이 비평형용고상 Mg₂Sn으로 정출된다. 이때 Mg-Sn계에서 형성된 Mg₂Sn상의 용융점(770°C)은 Mg-Al계에서 형성된 Mg₁₇Al₁₂ 상(460°C) 보다 훨씬 높아서 합금의 내열특성 향상에 기여할 수 있다.

한편, 상용합금으로 사용되기 위해서는 내열 특성뿐만 아니라 화학적 안정성 즉 부식 저항성이 요구 되어 진다. Mg 합금은 희생양극으로 사용될 만큼 부식특성이 낮아 해수 분위기에서 사용은 불가능 하다. Mg 합금의 대표적인 부식 기구는 갈바닉 부식(Galvanic corrosion)과 공식(Pitting corrosion)이며 갈바닉 부식이 지배적이다. Mg-Al계 합금에는 α -Mg와 Mg₁₇Al₁₂ 상의 높은 기전력 차이로 인해 갈바닉 부식이 발생하며, 한번 부식이 발생하면 음차효과에 의해 수용액 내에서 급격하게 용해

[†]E-mail : yhpark@pusan.ac.kr

되는 특징이 있다. Sn은 Mg 합금에 첨가됨에 따라 수소 과전압을 높이며, Mg 합금의 전체적인 기전력을 향상시켜 부식특성을 향상시키는 결과가 보고되고 있으나[13], Mg-Sn계 합금의 부식특성에 관한 연구는 미미하며 초기 부식 발생 및 전파에 관한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 Mg에 Sn (x = 1, 3, 5, 7, 9 wt.%)을 첨가하여 부식 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Mg-Sn 합금을 금형주조로 제조하였고, 동전위 분극 실험 및 Mg₂Sn 상형성에 따른 Mg 합금의 부식 거동 변화를 검토하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 합금의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 합금에 사용된 시료는 Norsk Hydro 사의 고순도 Mg(99.9%) 및 Sn(99.8%)를 사용하여 SF₆ + CO₂의 보호가스 분위기 하의 전기저항로에서 750°C로 용해하였다. 한편, 기포결함 및 편석 등 주조결함이 없는 건전한 주물을 확보하기 위해서 graphite 봉으로 용탕교반을 실시하고, 고순도 Ar가스를 용탕 내부에 2회 취입하여 탈산 처리한 후 10분 동안 진정시켰다. Mg-xSn 합금의 출탕온도는 750 ± 10°C로 하였으며, 200 ± 5°C로 미리 예열된 금형에 출탕 하였다.

제조된 합금의 미세조직은 Nitric acid 3 ml + ethyl alcohol 100 ml의 용액으로 부식시킨 시편을 광학 현미경과 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였으며, X선 회절 분석기 및 EDS가 부착된 주사 전자 현미경을 사용하여 상 분석을 수행하였다. 침지 실험은 시편의 초기 무게를 측정한 후 3.5 wt% NaCl 수용액에 100시간 침지 후 3분 동안 80°C로 유지된 20 wt% CrO₃ + 1 wt% AgNO₃ 용액에서 부식 생성물을 화학적으로 완전히 제거한 후 다시 증류수, 아세톤 순서로 세척하여 각 시편의 무게 감량을 측정하였다. 측정된 무게 감량으로부터 각 합금별 시편의 부식속도를 아래 식을 이용하여 각각 계산하였다[14].

$$\text{Corrosion rate} = \frac{87.6 \times W}{ATD}$$

여기서, W는 무게감량 (g), A는 노출면적 (cm²), T는 노출시간 (Hour), D는 밀도 (g/cm³)를 의미한다. 동전위 분극시험은 Solatron 1287 electrochemical interface를 사용하였으며, 작동전극(Working electrode)은 Mg합금, 상대전극(Counter electrode)은 백금(Pt), 기준전극(Reference electrode)은 Ag/AgCl을 이용하였고, 전해액은 3.5 wt% NaCl 용액을 사용하였다. 시작전위는 -0.25V vs 개로전위(OCP), 최종전위는 -1.2V vs 기준전극, 주사속도는 0.5 mV/sec로 하였다.

Table 1. Chemical compositions of the experimental alloys(wt.%).

Alloy	Sn	Fe	Mn	Mg
Mg-1Sn	0.89	0.011	0.0085	Bal.
Mg-3Sn	2.92	0.014	0.0083	Bal.
Mg-5Sn	4.88	0.015	0.0089	Bal.
Mg-7Sn	6.89	0.013	0.0079	Bal.
Mg-9Sn	8.85	0.011	0.0076	Bal.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 Mg-xSn (x = 1, 3, 5, 7, 9 wt.%)합금의 주방상태의 광학현미경 미세조직 사진이다. Sn이 1 wt% 첨가된 Mg-1Sn 합금(Fig. 1-a)은 밝은 영역의 초정 수지상정 α-Mg과 어두운 영역의 최종응고부 주위에서 형성되는 비평형 응고상으로 이루어져 있다. 그리고 Sn 함량이 증가할수록 최종응고부의 농도가 짙어지면서 비평형 응고상이 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 Fig. 2에 Mg-xSn합금의 X선 회절분석결과를 나

Fig. 1. Optical micrographs of the as-cast alloys : (a) Mg-1Sn, (b) Mg-3Sn, (c) Mg-5Sn (d) Mg-7Sn and (e) Mg-9Sn.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Mg-Sn alloys : (a) Mg-1Sn, (b) Mg-3Sn, (c) Mg-5Sn, (d) Mg-7Sn and (e) Mg-9Sn.

Fig. 3. SEM images of Mg-xSn alloys : (a) Mg-1Sn, (b) Mg-3Sn, (c) Mg-5Sn (d) Mg-7Sn and (e) Mg-9Sn.

타내었다. Mg-xSn 합금은 α -Mg와 Mg_2Sn 상으로 이루어져 있으며, Sn의 함량이 증가할수록 Mg_2Sn 회절 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 Mg-xSn의 SEM 조직사진으로, 최종 응고부에서 정출된 비평형 응고상은 X-선 회절분석 결과를 통해 Mg_2Sn 으로 확인되었다. Sn의 함량이 적을 때에는 최종응고부에서 구상의 divorced eutectic Mg_2Sn 상이 관찰되었으며 Sn의 함량이 증가함에 따라 구상에서 rod형태의 divorced eutectic상으로 성장하며, Sn의 함량이 9 wt.%가 되었을 때에는 α -Mg과 Mg_2Sn 상의 공정조직을 가지는 공정 Mg_2Sn 상이 최종 응고부에 형성되었다.

3.2 동전위분극

Fig. 4과 Table 2에서는 Mg-xSn ($x = 1, 3, 5, 7, 9$ wt.%)

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of Mg-xSn alloys.

Table 2. Electrochemical corrosion data of Mg-Sn alloys in a 3.5% NaCl solution of pH 7.2.

Alloy	E_{corr} V vs. Ag/AgCl	I_{corr} $A \cdot cm^{-2}$
Mg-1Sn	-1.52	$8.25 \cdot 10^{-6}$
Mg-3Sn	-1.50	$2.14 \cdot 10^{-5}$
Mg-5Sn	-1.48	$3.98 \cdot 10^{-5}$
Mg-7Sn	-1.44	$4.02 \cdot 10^{-5}$
Mg-9Sn	-1.41	$9.91 \cdot 10^{-6}$
AZ91	-1.43	$6.21 \cdot 10^{-4}$

합금에 대한 동전위분극 곡선을 나타내었다. Sn의 첨가로 인해 부식 전위가 $-1.52 V_{\text{Ag/AgCl}}$ 에서 $-1.41 V_{\text{SCE}}$ 로 높아졌으며, 이에 반해 부식전위밀도는 $7 \text{ wt.\%Sn}$ 첨가까지 $8.25 \cdot 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$ 에서 $4.02 \cdot 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$ 까지 증가하다가 $9 \text{ wt.\%Sn}$ 첨가에서 $9.91 \cdot 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$ 로 감소하는 경향을 나타내었다. Sn이 첨가됨에 따라 부식전위가 증가하지만 부식전위밀도 또한 증가하기 때문에 전체적인 합금의 내식성은 $7 \text{ wt.\%Sn}$ 까지 감소하다가 $9 \text{ wt.\%Sn}$ 에서 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

한편, 동전위분극 실험에서 상용합금인 AZ91에 비해 Mg-xSn 합금의 부식 저항성이 더 높은 것을 관찰 할 수 있었다. 현재까지는 주로 Mg-Al계 합금에 대한 부식특성평가가 연구를 주류를 이루고 있지만, 이러한 결과를 비추어 볼 때 Mg-Sn 합금에 대해서도 많은 연구가 필요하다고 생각한다.

3.3 침지 시험

Fig. 5는 Mg-xSn ($x = 1, 3, 5, 7, 9 \text{ wt.\%}$)합금을 100시간 동안 3.5 wt% NaCl 용액에 침지시킨 결과이다. 침지 시험 결과 Mg-1Sn, Mg-3Sn, Mg-5Sn, Mg-7Sn 합금의 부식 속도는 각각 0.23, 0.98, 1.12, 1.18 mpy로 전반적으로 Sn 첨가량이 증가함에 따라 부식속도 역시 증가하는 경향을 나타내었다. Sn의 함량이 적어 형성된 Mg_2Sn 상이 가장 적은 Mg-1Sn 합금이 가장 낮은 부식 속도를 나타내었으며, 응고상 분율이 증가함에 따라 Mg-7Sn 합금이 가장 높은 부식 속도를 나타내었다. 하지만 Mg-9Sn 합금의 경우 부식 속도가 0.66 mpy로 Mg-3Sn보다 낮은 부식속도를 나타내었다. 이를 명확하게 규명하기 위해 Mg-xSn 합금을 3.5 wt% NaCl 용액에 10분간 침지한 후

Fig. 5. Immersion test of Mg-xSn alloys during 100 hours.

Fig. 6. SEM micrographs of corroded surface after 10min in 3.5% NaCl solution : (a) Mg-1Sn, (b) Mg-7Sn and (c) Mg-9Sn.

부식면을 SEM으로 관찰하였다(Fig. 6). Mg-1Sn 합금에서는 10분 침지 후 부식이 거의 진행되지 않았는데, 이는 기전력이 비교적 높은 Sn이 기지에 일부 고용되어 기지의 부식전위를 증가시켰으며 또한 마그네슘과 금속간화합물을 형성하지 않아, 마그네슘 합금에서의 주 부식 기구인 갈바닉 부식이 발생하지 않았기 때문에 우수한 내식성을 나타내었다고 사료된다. 하지만 Sn이 첨가량이 증가함에 따라 부식속도 역시 증가하였는데, 이는 Sn 첨가량이 증가함에 따라 최종응고부에 형성되는 응고상의 분율이 증가하였고 이로 인해 갈바닉 부식이 일어날 수 있는 장소인 Mg/Mg₂Sn 계면의 면적이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 특히, Mg-7Sn 합금의 경우, α -Mg와 Mg₂Sn상 계면에서 국부적인 갈바닉 전위차에 의해 기지가 먼저 부식되고 기지내부로 부식이 급격하게 전파되는 양상을 나타내는데 이는 다량의 Mg₂Sn 상 분율의 증가로 인해 Mg/Mg₂Sn 계면의 면적이 급격히 증가하였으므로 갈바닉 부식이 활발히 일어나 부식 속도는 증가하였다고 판단된다. 한편, Mg-9Sn 합금은 앞선 합금과는 다른 양상의 부식 거동을 나타내었는데, 다른 Mg-xSn 합금과는 달리 부식의 시발점은 기지내의 초정 α -Mg에서 가 아닌 최종 응고부의 공정 α -Mg이 Mg₂Sn와 국부적인 갈바닉 전위차에 의해 우선적으로 부식이 되는 것으로 관찰되었다. 7 wt.%Sn합금까지의 부식의 시발점은 초정 α -Mg/Mg₂Sn계면의 초정 α -Mg에서 부식이 발생하였기 때문에 부식이 발생하기 시작하면 초정 α -Mg을 통하여 장애물 없이 빠르게 부식이 전파되게 된다. 그러나 9 wt.%Sn합금에서는 최종응고부에 형성된 Mg₂Sn 상의 형태가 주로 공정을 이루고 있고, 기지와 정출물 사이의 갈바닉부식 보다는 공정의 Mg₂Sn과 α -Mg 사이의 국부적인 갈바닉부식이 발생하여 공정내의 α -Mg가 우선적으로 부식되었기 때문에 부식의 기점이 초정 α -Mg인 것에 비해 부식의 전파가 더딜 것이며 공정의 Mg₂Sn상이 부식 전파의 장애물 역할을 하게 된다. 따라서 부식의 기점이 초정 α -Mg이며 기지로의 부식의 전파가 용이한 조건이었던 3, 5, 7 wt.%Sn 합금에 비하여 9 wt.%Sn합금의 부식의 속도가 느리며 내식성이 개선되었다고 판단된다.

4. 결 론

CO₂ + SF₆ 분위기하에서 Mg 합금을 용해하고 금형주조 방법으로 제조된 Mg-Sn 합금의 부식 특성을 평가하면서 부식특성에 미치는 비평형 응고상의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) Mg-Sn 합금은 초정 α -Mg 와 비평형 응고상인 Mg₂Sn으로 이루어져 있으며, Sn의 함량이 증가 할수록 최종 응고부 영역이 확대 되면서 Mg₂Sn 상의 분율이 증가 하였다.
- 2) Sn함량이 증가함에 따라 3 wt.% Sn 이하에서는 Mg₂Sn상이 주로 구형을 나타내었으며 5~7 wt.%Sn에서는 구형에서 rod 형태로 상이 변해가는 것을 보였으며, 9 wt.%에서는 일반적인 공정조직의 층상형태가 관찰되었다.
- 3) Mg-1Sn 합금은 전체적인 기지의 부식전위 증가로 인해 부식 특성이 향상 되었고, Mg-3~7 wt.%Sn 합금은 초정 α -Mg/Mg₂Sn 사이의 갈바닉 전위차에 의한 국부 부식으로 부식 특성이 감소되었으며, Mg-9wt.%Sn 합금은 공정 α -Mg/Mg₂Sn 사이의 갈바닉 부식에 의해 마그네슘 기지 부식을 효과적으로 방해하여 부식 특성이 향상 되었다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년) 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- [1] B. H. Kim, K. C. Park, Y. H. Park and I. M. Park : Mater. Lett. 65 (2011) 122-125
- [2] K. C. Park, B. H. Park, H. Kimura, Y. H. Park and I. M. Park : Mater. Trans. 51 (2010) 472-476
- [3] S. M. Jo, K. C. Park, B. H. Park, H. Kimura, S. K. Park and Y. H. Park : Mater. Trans 52 (2011) 1088-1095
- [4] A. A. Luo : Int. Mater. Rev. 49 (2004) 13-30
- [5] B. H. Kim, K. C. Park, Y. H. Park and I. M. Park : Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 6372-6377
- [6] M. Yang, and F. Pan : Mater. Design 31 (2010) 68-75
- [7] S. Wei, Y. Chen, Y. Tang, H. Liu, S. Xiao, G. Niu, X. Zhang and Y. Zhao : Mater. Sci. Eng. A 492 (2009) 20-23
- [8] C.L. Mendis, C.J. Bettles, M.A. Gibson and C.R. Hutchinson : Mater. Sci. Eng. A 435-436 (2006) 163-171
- [9] International Magnesium Association, Year End Report 2002
- [10] W. Xiao, S. Jia, J. Wang, J. Yang, L. Wang : Acta. Mater. 56 (2008) 934-941
- [11] A. Srinivasan, U. T. S. Pillai and B. C. Pai : Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 6543-6550
- [12] H. Liu, Y. Chen, Y. Tang, S. Wei and G. Niu : J. Alloys. Compd. 440 (2007) 122-126
- [13] A.L. Bowles, H. Dieringa, C. Blawert, N. Hort and K.U. Kainer : Mater. Sci. Forum. 488-489 (2005) 135.
- [14] G. Song and A. Atrens : Adv. Eng. Mater. 5 (2003) 837-858