

Mg-Ca 합금의 전기화학적 특성에 미치는 Ca 첨가량 및 열처리의 영향

이상희 · 정동석¹ · 박병욱² · 김용길³ · 정하국⁴ · 김혜성⁵

대구기능대학 재료과, ¹울산기능대학 재료과, ²경북대학교 무기재료공학과
³경남 중소기업청, ⁴생산기술연구원 마이크로 성형팀, ⁵밀양대학교 신소재공학부

The Influence of Heat Treatment and Ca contents on the Electrochemical Characteristics of Mg-Ca Alloys

S. H. Lee, Dong-Seok Chung¹, B. O. Park², Y. G. Kim³, Ha-Guk Jeong⁴ and Hye-Sung Kim⁵

Dept. of Materials, Daegu Polytechnic College, Daegu 703-721, Korea

¹Dept. of Materials, Ulsan Polytechnic College, Ulsan 681-712, Korea

²Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

³Gyeongnam Regional Office, Small and Medium Business Administration, Changwon 641-739, Korea

⁴Industrial Technology Center Micro Machining Technology Team, Korea Institute of Industrial Technology chonan 330-825, Korea

⁵Dept. of Materials Engineering, Miryang National University, Gyeongnam 627-702, Korea

Abstract In this study, the influence of heat treatment and Ca contents on the electrochemical behavior was investigated. Mg-Ca alloys, i.e., Mg-0.22wt%Ca, Mg-0.56wt%Ca, Mg-1.31wt%Ca are prepared by ingot metallurgy. As-cast Mg-Ca alloys exhibited better electrochemical properties than pure Mg. Especially, Mg-0.22wt%Ca alloy improves its anode efficiency up to 62% and lowers the OCP up to -1.72VSCE. Microstructure and XRD patterns of Mg-Ca alloys show that additive Ca element is mainly solid-solutioned. While, the others show the microstructure and XRD pattern with large Mg₂Ca at grain boundary. To assess the effect of heat treatment on the as-cast Mg-alloy, the specimens were heat treated at 200°C for 2 hours under CO₂ gas atmosphere. Although corrosion properties of Mg-Ca alloys are somewhat deteriorated by heat treatment at 200°C Mg-0.22wt%Ca alloy with uniformly distributed nano-sized Mg₂Ca phase in α -Mg matrix show still better corrosion properties than pure Mg specimen.

(Received 22 March 2004; accepted 21 April 2004)

Keywords: Mg-Ca alloys, Electrochemical Characteristics, Nano-sized Mg₂Ca particle, Anode efficiency, Heat Treatment

1. 서 론

마그네슘 양극의 전기화학적 특성은 첨가되는 합금 원소와 불순물, 그리고 열처리 등에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다. 일반적으로 마그네슘 합금에 불순물로서 유입되는 Fe는 Mg에 대해 고용도가 매우 낮아서 Mg와 금속간 화합물을 형성하지 못한 채 Fe-rich 상으로 존재하게 된다¹⁾. Mg 내에 불순물로 Fe가 존재하면 Fe는 마그네슘에 비해 귀한 전위를 가지고 있기 때문에 Mg과 국부적 갈바닉 전지를 형성함으로써 양극 효율을 현저하게 낮추는 역할을 한다^{2, 3)}. 그러나 Mn 등을 첨가하면 Mn이 Fe와 금속

간화합물을 형성하게 되어 Fe가 Mg와 갈바닉 전지를 형성하는 것을 막아준다²⁾. Mn이 Fe와 반응하여 생긴 금속간 화합물은 Mg과의 전위차가 작아서 국부 음극영역으로 작용하지 않기 때문에³⁾ 양극 효율을 증가시킬 수 있다. Mg-Mn계 합금을 T₆ 열처리하면 뚜렷한 양극 효율 향상을 보이는데, 이것은 Fe, Si등의 불순물이 열처리함에 따라 기지 중으로 재고용되기 때문으로 사료된다. Mg에 Al을 첨가하면 주조상태에서는 Mg₁₇Al₁₂ 상이 입계주위에 형성되며, 이것을 용체화 처리하면 Mg₁₇Al₁₂상은 완전 고용된 후 시효처리에 의해 석출된다. 입계를 따라 석출된 Mg₁₇Al₁₂ 상은 모재와 국부 갈바닉 전지를 형성하여

부식을 촉진할 것으로 예상되나 부식에 대해 비활성 장벽역할을 하게 된다^{4,7)}.

Mg 합금에서 Ca 첨가는 가공성 향상을 위해서 연구가 시작되었으나⁸⁾ 주조 용해 시 문제점인 발화 억제효과가 판명되어 Be, Al 등과 함께 합금주조 시 첨가되고 있다⁹⁾. 또한 Ca은 Mg합금의 결정립 크기를 미세화하고, 내식성 향상¹⁰⁾ 및 고온강도를 향상¹¹⁾시키는 것으로 보고되고 있다. 그러나 냉각속도가 느린 주조법에 의하여 2원계 Mg합금 제조 시에는 Ca 함량이 증가됨에 따라 Ca이 결정립계에 편석하기 때문에 열처리 시 조대한 Mg₂Ca상이 결정립계에 형성되면서 기계적 특성이 저하되기도 한다.

위에서 언급한 것처럼 지금까지 대부분의 Mg에 Ca 첨가의 연구는 Mg-X(Zn, Si)-Ca 조성에서 Ca 첨가에 따른 미세조직 변화 및 기계적 특성 변화¹¹⁾와 발화억제^{9, 12)}에 대한 연구가 주종을 이루고 있다. 그러나 Mg에 Ca을 첨가한 Mg-Ca 2원계 합금에서 Mg 내에 Ca이 고용된 상태 및 고용 후 석출과정에 의해 형성된 나노 크기의 제 2상과 기지 간의 전위차에 따른 부식특성과 주조상태에서 입계주위에 형성된 Mg₂Ca 석출상이 부식특성에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 주조법으로 3종류의 Mg-Ca 합금을 주조, 제작하여 Ca의 첨가량과 열처리에 따른 미세조직 변화 및 전기화학적 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

Mg-Ca 합금의 제조를 위해 용량 20kg의 전기 가열식 용해로를 사용하였다. 사용한 마그네슘의 화학 조성은 표 1과 같으며, Ca은 그레놀 형태의 순도 99%(Junsei Chemical Co.)의 제품을 사용하였다.

Mg은 습기와 반응하면 폭발반응을 일으키므로 지금 장입 시 300°C이상의 온도로 예열하여 장입하고 산화 및 발화를 방지하기 위하여 보호가스(0.1% SF6+99.9% CO₂ 가스)를 이용하였다. 결함이 없는 양호한 잉곳을 제조하기 위해서 합금원소들을 용해하고 일정시간 동안 교반한 후 정치하여 드로스 등 부유물을 완전히 제거한 후 200°C로 예열된 금형에 주입하여 시편을 제작하였다. 제조한 합금의 조성은 표 1과 같다.

시편의 미세조직을 관찰하기 위해서 최종 0.05 μm 알루미늄까지 연마 후 초음파 세척하고, 표면을 깨끗이 건조시킨 후 5% 나이탈 용액에 수 초간 부식시켜 광학현미경(OM)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy : TEM, JEOL JEM-4000EX) 등으로 관찰하였다. 특히, 열처리 전·후의 합금의 전기화학적 특성에 미치는 석출미세조직의 영향을 분석하기 위하여 TEM 조직관찰을 행하였다. 시료들을 얇게 절단하여 30 μm 이하의 두께로 기계적 연마한 후, 초음파 커터로 3 mm 직경의 디스크를 제작하였다. 디스크 형태로 제작한 시료는 3kV 가속전압에서 이온빔 입사각 10~20°에서 이온 밀링하여 미세조직 및 계면을 관찰하였으며, 이때의 가속전압 400kV로 하였다.

제작된 합금들의 부식특성을 측정하기 위해서 G97-89규격¹³⁾에 따라 φ12.7×152 mm의 봉상시편을 제작하여 backfill 분위기(75%CaSO₄ · 2H₂O, 20% bentonite clay, 5% Na₂SO₄)에서 14일 동안 0.039mA/cm²의 전류밀도를 인가한 후 전기량, 질량 감소량, 자연부식전위를 측정하여 효율을 평가하였다. 열처리 후 미세구조 변화 및 부식특성 평가를 위해서 200°C의 유지 로에서 2시간 동안 가열 후 급냉 처리하였다.

Table 1. Chemical composition analysis of Mg-Ca alloys (unit: wt%)

시료 \ 성분	Mn	Ca	Al	Zn	Fe	Si	Ni	Cu	Mg
Pure Mg	0.0022	0.0022	0.0027	0.0031	0.0017	0.013	0.0001	0.0013	bal
Mg-0.2wt%Ca alloy	0.0022	0.22	0.0059	0.0087	0.0022	0.013	<0.0005	0.0028	bal
Mg-0.6wt%Ca alloy	0.0022	0.56	0.0077	0.0085	0.0027	0.011	<0.0005	0.0028	bal
Mg-1.3wt%Ca alloy	0.0022	1.31	0.0069	0.0085	0.0025	0.013	<0.0005	0.0028	bal

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 주조상태에서의 미세조직 분석 및 전기화학적 특성 평가

그림 1은 Mg-Ca 합금의 광학현미경 미세조직이다. 순 Mg으로부터 Ca함량이 증가됨에 따라 결정립 크기가 현저하게 감소함을 알 수 있다. 평균 결정립 크기는 Mg-0.22wt%Ca(이하 wt% : %)의 경우 151.3 μm , Mg-0.56%Ca는 103.8 μm , Mg-1.31%Ca은 84.6 μm 로 측정되었다. 주조된 합금들 중 Mg-0.22%Ca 합금은 광학현미경 미세조직에서 확인할 수 있는 것처럼 결정립 계면에 다른 상의 형성 흔적이 관찰되지 않는 것으로 보아 기지 내에 첨가된 Ca이 고용된 것으로 판단되며 Ca함량이 증가하면 입계를 따라 검은 띠로 보이는 영역이 관찰된다(그림 1, (d)의 화살표 부분 참조). 입계영역에

존재하는 상들을 XRD와 TEM으로 분석결과 α -Mg과 Mg_2Ca 상으로 확인되었다. Mg-1.31%Ca 합금의 경우 Mg-0.22%Ca 합금보다 결정립 크기가 대략 1/2수준으로 미세화되었으며, 입계 주위에 제2상의 분율이 매우 증가함이 주목된다. Mg-0.22%Ca 합금시료의 경우 그림 1의 (b)에서 보는 바와 같이 광학현미경에 의한 미세조직만으로는 결정립계에 Mg_2Ca 상의 형성 여부를 확인하기 어려우므로 TEM 미세구조를 관찰하였다(그림 2(a) 참조). 입계 주위에 일부 Mg_2Ca 상의 흔적이 관찰되나 기지 내에서는 Mg_2Ca 상이 거의 관찰되지 않아 첨가된 Ca은 α -Mg 기지 내에 거의 고용된 것으로 판단된다. 반면에 Ca함량이 0.56% 이상으로 증가하면 결정립계 주위에 Mg_2Ca 상이 확연하게 관찰되기 시작하였고 1.31%Ca 함량에서는 입계 주위에 Mg_2Ca 이 매우 잘 발달하고 있었다. 입계 주위에 형성된 Mg_2Ca 상들은 라멜라

Fig. 1. Optical Micrograph of Mg-Ca alloys. (a) Pure Mg (b) Mg-0.22%Ca alloy (c) Mg-0.56%Ca alloy (d) Mg-1.31%Ca alloy.

Fig. 2. TEM micrograph for the formation of Mg_2Ca in Mg-Ca alloys. (a) Mg-0.22%Ca alloy (b) Mg-1.31%Ca alloy (a arrow in Fig. 1(d)).

구조를 이루고 있으며, 주조 시 편석된 Ca과 기지상의 공정반응에 의해 형성된 것으로 사료된다.

그림 3은 제조된 Mg-Ca시료들의 14일 동안 정전위 실험 후, 인가전류를 차단한 상태에서 1시간동안 부식전위를 측정된 것이다. Mg-0.22%Ca 합금은 자연부식전위 값이 순수한 마그네슘 시료보다 $-0.101V$ 만큼 크게 낮아졌다. 반면에 칼슘 함량이 1wt% 이상으로 증가하면 자연부식 전위값이 다시 순 Mg수준으로 증가함을 관찰할 수 있다. Mg-0.22%Ca 시편의 경우 자연부식 전위값이 $-1.728V_{SCE}$ 로 측정된 반면, Mg-0.56%Ca 시편은 $-1.706V_{SCE}$, Mg-1.31%Ca 시편은 $-1.627V_{SCE}$ 으로 자연부식 전위 값은 칼슘함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

이와 같은 경향은 Mg에 Ca만을 첨가하여 기존의

희생 양극재와 유사하거나 보다 우수한 부식저항성이 확보된 희생양극재의 제조가 가능함을 의미하는 것으로 희생양극재가 사용되는 토양환경 변화(온도, PH, 박테리아 등 미생물 반응 등)의 영향이 조사된다면 지중매설용 희생양극재료의 사용 가능성을 한층 높여 주는 결과로 해석된다. 위에서 Ca 첨가 시 자연부식 전위 값이 크게 낮아지는 원인은 현재로서는 추정하기 어려우나 Mg에 Ca의 첨가로 결정립 미세화가 이루어지고, Mg 내에 Ca의 고용에 따른 전위특성 변화에 기인한 것으로 사료된다. ASTM 97-83¹⁴⁾에 의한 양극효율 측정 결과를 그림 4에 나타내었다. 부식전위와 마찬가지로 양극효율 값도 칼슘 함량이 가장 낮은 Mg-0.22%Ca 합금의 경우가 양극효율이 가장 높게 측정되었으며, Mg-1.31%Ca 시료는 오히

Fig. 3. Open circuit Potential of Mg-Ca alloys after galvanostatic test for 14days.

Fig. 4. Anode efficiency of Mg-Ca alloys.

려 양극효율이 감소하였다.

위에서 Ca 함량이 증가함에 따라 Mg-Ca 합금계의 전기화학적 특성이 저하되는 원인을 알아 보기 위해 결정립계에 형성된 Mg_2Ca 의 전기화학적 특성을 확인해 볼 필요성이 대두되었다. 따라서 Mg_2Ca 를 제조한 후 이의 확인을 위하여 X선 회절 분석을 하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었고 Mg_2Ca 가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 Mg_2Ca 상의 자연부식 전위 값을 그림 3에 나타내었으며, Mg_2Ca 의 자연부식 전위 값은 $1.54V_{SCE}$ 로 매우 낮은 값으로 측정되었다. 이와 같은 결과를 종합하여보면 Ca의 함량이 증가하면 냉각속도의 영향으로 Ca의 편석이 커지고 결정립계에 공정반응을 통한 조대한 Mg_2Ca 이 형성되고, 형성된 Mg_2Ca 의 분율이 증가하면 Mg-Ca 시료의 양극효율 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

일반적으로 전위차가 있는 두상이 존재하면 두 상간에 갈바닉 셀이 형성되며 본 실험에서 Mg_2Ca 은 음극으로, $\alpha-Mg$ 기지는 양극으로 작용하여 갈바닉 셀이 형성되고 부식 전위값이 상대적으로 낮은 상($\alpha-Mg$)이 먼저 부식됨으로써 양극효율의 저하가 일어난 것으로 사료된다.

3.2. 열처리 후 미세조직 분석 및 전기화학적 특성 평가

열처리에 따른 상변화 및 미세조직 변화를 알아보기 위해 광학현미경 관찰을 하였으나 결정립 크기의 차이(10% 정도 조대화가 이루어졌음) 이외에 큰 차

이를 확인할 수 없기 때문에 TEM 관찰을 하였고 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

Ca함량이 0.22%인 주조합금의 경우, Ca이 대부분 기지 내에 고용되었지만, $200^{\circ}C$ 의 온도로 열처리 한 후의 미세조직에서는 고용되었던 Ca이 열처리에 의하여 석출되어 기지에 나노 크기의 미세한 제 2상이 균일하게 분포하고 있음이 관찰되었다(그림 6 (a), (b)참조). TEM 회절분석 결과 석출상은 $Ni^{15)}$ 의 Mg-Ca-Zn 시료의 열처리 후 석출된 2원계 석출상 Mg_2Ca 상과 동일한 석출물로 확인되었다. 다만 본 실험에서는 2원계 Mg-Ca 합금의 열처리를 통하여 석출상 Mg_2Ca 상이 형성된 것이라는 점에 차이가 있다. $\langle 2110 \rangle_m$ 방향을 따라 관찰해보면 석출상들은 빔 방향과 서로 평행하게 배열하고 있었다. 석출상에 대한 자세한 분석은 전보에 자세하게 보고하였다¹⁶⁾.

열처리에 따른 Mg-Ca 합금들의 전기화학적 특성 변화는 앞 절의 주조법에 의해 제조된 시료들과 동일한 조건으로 부식전위 값과 양극 효율 특성을 측정하였다. Mg-1.31%Ca 합금의 경우 열처리를 통하여 앞 절의 주조조직에서 관찰되었던 결정립계면의 조대한 Mg_2Ca 상이 다소 조대하여짐을 확인할 수 있

Fig. 5. XRD spectrum of Mg_2Ca compound produced by a mole ratio of 2:1, which shows only the pattern of Mg_2Ca compound.

Fig. 6. TEM micrograph of Mg-Ca alloys after heat treatment at $200^{\circ}C$.

- (a) Nano-sized Mg_2Ca phase in Mg-0.22%Ca alloy
- (b) Enlarged TEM image for the rectangle in Fig. 6 (a)
- (c) Coarse Mg_2Ca phase at grain boundary in Mg-1.31%Ca alloy.

었다. 주조조직에서 α -Mg 기지 내에 Ca이 대부분 고용된 것으로 확인되었던 Mg-0.22%Ca 시편의 경우 열처리 후 미세한 나노 크기의 Mg_2Ca 상이 기지 내에 미세하게 균일하게 분포하고 있음이 확인되었음에도 불구하고 부식전위 값과 효율특성이 지금으로 사용하였던 순 마그네슘보다 훨씬 낮은 부식 전위와 고효율 특성을 보여주었다(그림 7, 8참조). 이와 같은 결과는 Mg-Ca 2원계 합금의 고용체나 미세 나노 크기의 분산물이 석출되더라도 Mg에 Ca를 첨가하여 기존의 합금과 유사하거나 더 우수한 전기화학적 특성을 가진 희생양극제의 제조가 가능함을 보여주는 것이다.

특히, Chung 등¹⁶⁾은 합금 주조측면에서 Ca의 함량이 1wt% 이상 첨가되면 유동특성이 급격히 떨어져서 주조특성을 해치며, 발화억제 특성도 Ca의 함

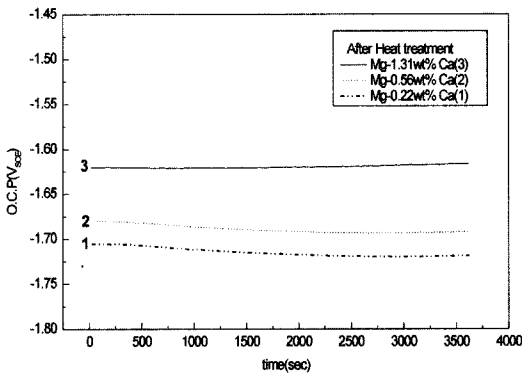


Fig. 7. Open circuit potential of Mg-Ca alloys after galvanostatic test for 14days after heat treatment at 200°C.

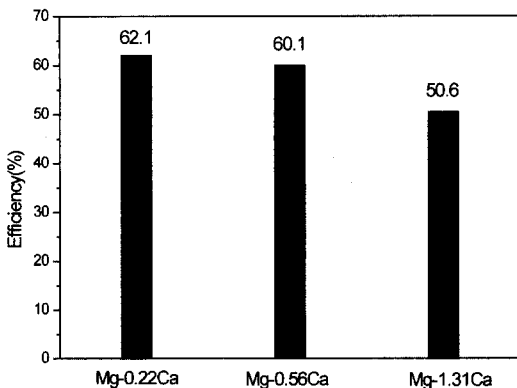


Fig. 8. Anode efficiency of Mg-Ca alloys after heat treatment at 200°C.

량에 직선적으로 비례하는 것이 아니라 임계치 (1wt% 이하)가 있음을 확인하였다. 이러한 측면에서 본 실험조건 하에서는 2원계 Mg-Ca 희생양극 제조 시 낮은 함량의 Ca 첨가(0.2wtCa% 범위)가 주조뿐만 아니라 부식특성에서도 유리한 조건임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

제조된 Mg-Ca 합금에 있어서 Ca 첨가량과 열처리가 합금의 미세구조 및 부식특성에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Ca 함량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 감소하는 반면, 결정립계에 Mg_2Ca 상의 분율이 증가하였다. As-cast 시료의 경우 Ca의 함량이 증가하여 α -Mg 기지 내에 Mg_2Ca 의 분율이 증가하게 되면 기지와 Mg_2Ca 사이에서 갈바닉 셀이 형성되어 양극효율 특성이 저하하였다.

2) 주조조직에서 α -Mg 기지 내에 킬슘이 대부분 고용된 것으로 확인되었던 Mg-0.22%Ca 시편의 경우 열처리 후 미세한 나노 크기의 Mg_2Ca 상이 기지 내에 균일하게 분포하고 있음에도 불구하고 부식전위 값과 양극효율특성이 순 마그네슘보다 훨씬 낮은 값을 보이고, 고효율의 특성을 나타내었다.

참고문헌

- G. L. Makar and J. L. Kruger, "Corrosion of magnesium", International materials Review, 38(3) (1993) 138.
- Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, London (1996) 462.
- M. Sakamoto and K. S. Akiyama, J. Mater. Sci. Lett., 16 (1997) 1048-1050.
- O. Lunder, J. E. Lein, T. Kr. Aune and K. Nisancioglu, Corrosion, 45 (1989) 741.
- Terje Kr. Aune, O. Lunder and Kermal Nisancioglu, Microstructural Science, 17 (1988) 231.
- Sang-Hee Jo, Won-Chan Seo, and Woon-Suk Hwang, J. Corrosion Science Society of Korea, 25 (1996) 309.
- T. Beldjoudi, C. Fiaud and L. Robbiola, Corrosion, 49 (1993) 738.
- 伸誠, 輕金屬, 20 (1970) 357.
- M. Sakamoto, S. Akiyama and K. Ogi, J. of Materials

- Science Letter, 16 (1997), 104. 10. B. Y. Hur, K. W. Kim and H. J. Ahn, 3rd International Mg Conference, The Institute of Materials, London, (1996) 29.
11. 諸住正太郎, 輕金屬, 23 (1973) 181.
 12. B.-S. You, W.-W. Park and I.-S. Chung, Scripta Mater. 42 (2000) 1089.
 13. Annual Book of ASTM Standard, Vol. 03.02, Philadelphia (1992), Designation G97-89.
 14. Annual Book of ASTM Standard, Vol. 03.02, Philadelphia (1992), Designation G97-83.
 15. J. F. Nie and B. C. Muddle, Scripta Materialia, 37(10) (1997) 1475.
 16. Dong-Seok Chung and Hye Sung Kim, JIM, 2004, In press.