

NaCl 수용액에서 Al-Si계 주조용 합금의 전기화학적 특성 연구

A Study on the Electrochemical Characteristics of Al-Si Casting Alloys in NaCl Solution

우상현* · 손영진* · 이병우***†

Sang-Hyun Woo*, Young-Jin Son* and Byung-Woo Lee***†

(접수일 : 2014년 07월 30일, 수정일 : 2014년 10월 28일, 채택확정 : 2014년 10월 28일)

Abstract: The electrochemical characteristics of Al-Si casting alloys (Al-10%Si, Al-9%Si, Al-7%Si) in 3.5% NaCl solution at room temperature was studied using potentiodynamic techniques. The electrochemical values of corrosion potential(E_c), corrosion current density(I_c) and corrosion rate(mpy) were examined. The Al-Si alloys had several compounds such as Mg_2Si , $\pi-Al_8Si_6Mg_2Fe$ and Al_2CuMg which could affect corrosion resistance significantly.

The potentiodynamic polarization curve exhibited typical active behavior in anodic polarization curve. The major corrosion mechanism for the Al-Si alloys were pitting and grain boundary corrosion. As increasing Si and Cu contents, their corrosion resistance was decreased.

Key Words : Electrochemical characteristics, Al-Si casting alloys, Corrosion current density, Corrosion rate, Potentiodynamic polarization curve

1. 서 론

자동차 부품재료와 관련된 연구방향은 소재의 경량화에 집중되어 왔다. 소재의 경량화는 엔진효율을 높일 수 있는 최적의 방법이며 궁극적으로 자동차의 연비향상을 도모할 수 있기 때문이다. 최근 들어 심각한 환경오염과 자동차 수요의 급격한 증가에 따른 에너지 자원의 고갈로 인해 이미 선진국에서는 자동차 연비 및 배기가스의 규제를 한층 심하게 강화하고 있는 실정이어서 자

동차 재료의 개발동기도 단순히 연비 향상이라는 수준을 넘어 환경규제에 따른 경쟁력 향상을 위한 새로운 기술개발이 절실히 요구되고 있다.

자동차의 연비향상을 위한 주요 방안으로는 엔진·구동계의 효율 향상, 주행저항 저감, 경량화 등이 있다. 그러나 이들의 방안은 여러 기술적 한계에 도달하여 대폭적인 연비향상은 기대하기 어려운 실정이므로 구조변경, 알루미늄 및 마그네슘 합금 등의 경량화 소재로 교체 및 부품 합리화에 의한 자동차 경량화가 연비개선에 가장 효과가 좋은 것으로 알려져 있다. 이에 따라서 알루미늄

***† 이병우(교신저자) : 부경대학교 신소재시스템공학과

E-mail : leebw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6378

*우상현 : 부경대학교 대학원

*손영진 : 부경대학교 대학원

***† Byung-Woo Lee(corresponding author) : Department of Material System Engineering, Pukyung University.

E-mail : leebw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6378

*Sang-Hyun Woo : Department of Material System Engineering, Graduate School, Pukyung University.

*Young-Jin Son : Department of Material System Engineering, Graduate School, Pukyung University

등의 경량소재를 이용한 자동차 부품 개발 및 적용이 크게 늘어나고 있으며, 자동차용 알루미늄 부품소재의 세계시장 규모도 빠른 속도로 성장하고 있다.¹⁾

또한 해안에 인접한 도시의 해수에 의한 환경과 한랭지역에서 제설제를 사용하는 특정 환경에서 염에 대한 노출에 의해 부식되는 자동차용 알루미늄 합금들의 내식성 개선의 중요성이 대두되고 있다. 그러므로 Al 합금에 대한 내식성 평가 방법도 더 중요하다고 생각된다. 본 연구에 사용하는 3종의 Al-Si 합금들은 Mg, Cu 등의 각기 다른 합금 성분을 가지며 합금 양에 따라 다른 응고 조직을 형성하며 내식성 등의 차이가 있다. 따라서 이들 합금의 합금성분에 따른 조직 특성을 광학현미경으로 관찰하였고, 특정 환경에서 염에 대한 부식 특성을 동전위 분극실험을 통해 비교 분석하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 Al-Si 합금의 화학적 조성 및 조직관찰시편

본 연구에 사용된 자동차용 부품에 쓰이는 3종류의 Al-Si 주조용 합금들의 화학적 성분을 분광분석기(GQM-514)를 이용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Al-Si 합금은 일반적으로 합금원소들과 반응하여 응고 및 열처리되는 도중에 기지 내에서 주로 Si와 Mg에 의해 생성되는 $\beta(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5})$ 와 $\pi(\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe})$ 상 그리고 Mg_2Si 의 금속간화합물과 Cu에 의해 생성되는 $\theta'(\text{Al}_2\text{Cu})$ 상 및 Al_2CuMg 상들을 형성하게 된다. A1 합금은 10.44% Si가 함유되었고, A2 합금 및 A3 합금은 Si가 각각 9.03% 및 7.15%가 함유된 주조용 Al-Si 합금을 시험편으로 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of Al-Si specimens (wt.%)

Specimen	Al	Si	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Ti
A1	bal.	10.4	0.35	0.4	0.41	0.18	0.03	0.20
A2	bal.	9.03	0.18	0.73	2.25	0.15	0.89	0.05
A3	bal.	7.15	0.43	0.3	0.11	0.03	0.04	0.07

조직특성을 관찰하기 위해 3종의 Al-Si 합금을 10×10×5 mm크기로 미세절단기로 절단하였으며, 경화수지로 열간 마운팅한 뒤 시험편의 표면 적정성을 위해 SiC 연마지로 #400 ~ #2000까지 조연마 후 다이아몬드 연마제로 미세연마를 실시한 후 에탄올로 초음파 세척을 하고 열풍으로 건조하였다. 시험편은 1% HF의 부식액에서 표면을 부식시켜 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였다.

2.2 동전위 분극실험

동전위 분극실험은 Gamry사 (DC105PC)의 장치를 이용하였고, 기준전극(Reference electrode)으로는 포화칼로멜 전극(SCE)을 사용하였고 보조전극(Counter electrode)으로 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 분극실험에 사용된 수용액은 3.5% NaCl 수용액이며 동전위 분극은 상온에서 3mV/sec의 주사속도로 행하였다. 분극실험용 시편들의 표면은 #400 ~ #1500까지 사포로 연마하여 에탄올로 초음파세척을 하고 건조하여 분극실험 시험편으로 사용하였다. 시험 전 개방회로 상태에서 60분간 유지 후 부식전위를 측정하고 3mV/sec의 주사속도로 상온에서 동전위 분극실험^{2),3)}을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al-Si 합금의 미세조직 특성

Fig. 1은 Al-Si 합금들의 조직적 분포를 확인하기 위해 각 합금들의 표면을 X-선 회절분석하여 나타내었다. 전체 3종의 합금에서 $\pi(\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe})$ 상 및 침상의 $\beta(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5})$ 상을 확인 할 수 있었다. 그리고 A1, A3 합금에서는 추가적으로 Mg_2Si 상이 나타났다. 또한 내식성 저하의 원인이 되는 Al_2CuMg 상을 A2 합금에서 확인 하였다.

결정립 크기측정법(ASTM E112-88)⁴⁾을 이용하여 결정립을 측정한 결과 합금들의 평균 결정립 크기는 A3 > A2 > A1 이었다. 대체적으로 Si의 함량이 높을수록 결정립이 미세하였고 결정립이 미세함에 따라 내식성이 저하하는 특성⁵⁾을 나타낸다.

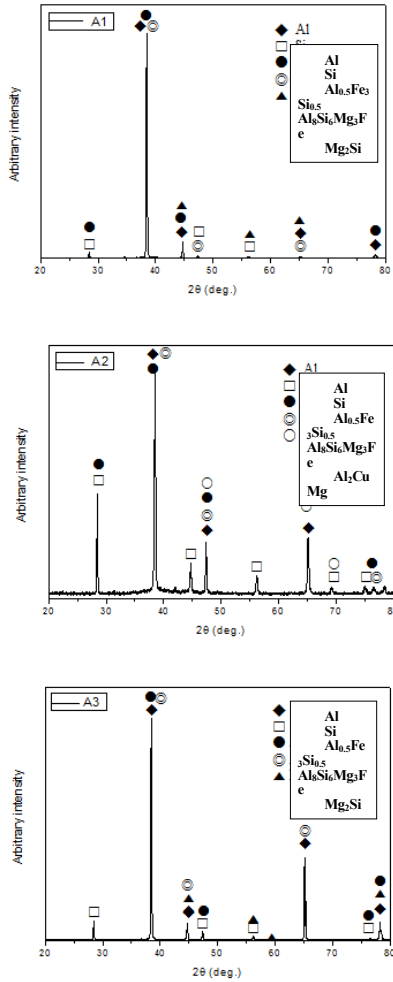


Fig. 1 XRD pattern from the etched surface of Al-Si alloys before 3.5% NaCl solution immersion test

Fig. 2는 Si의 양에 따라 합금의 미세조직 변화를 나타낸 것으로 합금들을 1% HF부식액으로 부식한 시험편의 광학현미경 조직을 나타내었다.

Al-Si 합금들의 조직적 특성을 관찰한 결과 전체적으로 A1 과 A2 그리고 A3 합금에서는 입계에 존재하는 β ($Al_{0.5}Fe_3Si_{0.5}$)와 π ($Al_8Si_6Mg_3Fe$)상으로 나타났고 A1과 A3 합금에서는 주로 β 상과 Mg_2Si 금속간화합물이 나타났다. A2 합금에서는 θ (Al_2Cu)상 및 Al_2CuMg 상이 나타났고 이 상들은 내식성을 저하시킨다고 알려져 있다.^{6),7)}

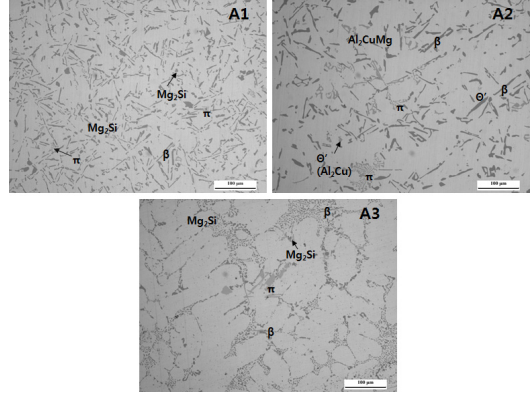


Fig. 2 Microstructure of Al-Si alloys

3.2 Al-Si 합금의 전기화학적 부식 특성

3.5% NaCl 수용액에서의 부식거동을 Al-Si 합금들의 분극거동으로 부식 특성을 비교 검토하였다.

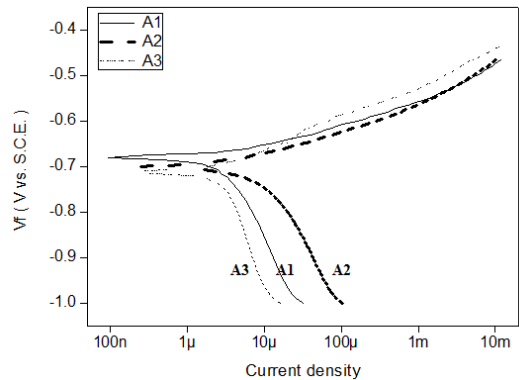


Fig. 3 Anodic polarization curves of Al-Si alloys in 3.5% NaCl solution

Fig. 3은 상온에서 3.5% NaCl 수용액으로 3종의 Al-Si 합금들을 동전위 분극실험을 한 후 분극곡선을 비교하여 나타낸 것이다. 분극곡선은 전형적인 알루미늄의 양극분극곡선의 형태이며 활성태 영역은 약 최저 -0.711V에서 최고 -0.45V까지이며 부동태 영역은 형성되지 않았다.

Table 2는 각각의 합금들의 분극실험 후 측정된 부식전위(E_c) 및 부식전류밀도(I_c)값과 부식속도를 나타내었다. 부식속도는 Tafel 외삽법을 통하여 얻어진 값이다.

Table 2 Electrochemical values of Al-Si alloys derive from polarization curves in 3.5% NaCl solution

Alloy	Parameter	Electrochemical values		
		$E_{cor.}$ (mV)	$I_{cor.}$ ($\mu A/cm^2$)	Corrosion rate (mpy)
A1	3.5% NaCl	-681	2.96	3.78
A2	3.5% NaCl	-699	7.46	9.54
A3	3.5% NaCl	-712	2.88	3.69

3.5% NaCl 수용액 중에 합금의 분극곡선에 부식전위(E_c)는 A1, A2, A3 순으로 -681, -699, -712 mV로 나타났고, 부식전류밀도(I_c)는 각각 2.96, 7.46, 2.88 $\mu A/cm^2$ 로 나타났다. 또한 Tafel 외삽법을 통한 부식속도의 측정결과 A1은 3.78mpy, A2는 9.54mpy, A3는 3.69mpy로 나타났다.

Si 함량이 7.15%인 A3 합금은 부식전위 (E_c)값이 -712 mV로 가장 낮게 나타나고 있으며 이는 3가지 합금들 중 부식 활성도가 높다고 판단된다. 하지만 부식전류밀도는 2.88 $\mu A/cm^2$ 로 상대적으로 낮으며 부식속도 또한 3.69mpy로 가장 느린 것으로 나타났다. 또한 Si 함량이 10%인 A1 합금은 A3 합금과 비슷한 부식전류밀도값과 부식속도를 나타냈다. 이들 값은 A2 합금보다 낮게 나타났다. 이는 A1 및 A3 합금에서 관찰한 Mg_2Si 의 금속간화합물로 인해 부식이 진행됨에 따라 Al 기지의 갈바니 쌍을 감소시킴으로써 기지를 보호하는 것으로 판단되며 Rodrigo 등의 연구⁸⁾에서도 유사한 결과가 나타났다.

Si 함량이 9%인 A2 합금의 부식전류밀도값이 7.46 $\mu A/cm^2$ 이고 부식속도는 9.54mpy로써 합금들 중 가장 내식성이 떨어진 것을 알 수 있었다. 또한 A2합금은 다른 합금들보다 Cu 합금원소를 2.25 wt%로 보다 많이 함유하고 있으며 입계에 Al_2CuMg 상을 형성하고 이 상들로 인해 우선적으로 부식하여 내식성 저하가 발생하는 것으로 생각되었다.

3.3 Al-Si 합금의 분극실험 후 부식 표면

Fig. 4는 Al-Si 합금들의 3.5% NaCl 수용액에서 분극실험 후 광학현미경으로 표면 부식층의 미세

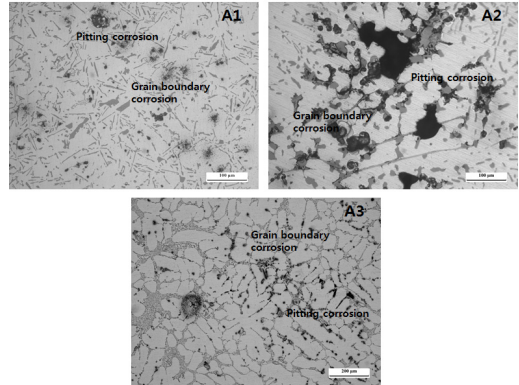


Fig. 4 Microstructure of surfaces A1, A2 and A3 specimens after polarization in 3.5% NaCl solution

조직 사진을 나타낸 것이다. 이들 합금들은 전체적으로 입계부식 및 공식이 발견되었다. A1 및 A3 합금은 소량의 입계부식 및 공식이 생성되었고 입계의 부식이 더 지배적이었다. 입계부식의 경우 입계에 형성된 β 상 및 Mg_2Si 의 금속간화합물을 많이 확인 할 수 있었는데 입내보다 상대적으로 불안정한 결정입계가 우선적으로 부식되어 입계부식의 형태가 넓어진 것을 알 수 있었다. A2 합금의 경우 입계의 Al_2CuMg 상 부근에서 입계부식이 상당히 진전되었고, 다량의 공식이 생성되었다. 이것으로 보아 A2 합금에 존재하는 Al_2CuMg 상의 영향으로 내식성 저하가 일어난 것으로 생각된다.

알루미늄 합금들의 공식 메커니즘은 Cl^- 이온을 포함하는 용액에서 알루미늄은 양극반응($Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$)에서 발생하는 수소이온과 가수분해($Al^{3+} + 3Cl^- + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$)반응에 의해 생성되는 $Al(OH)_3$ 에 의해 공식 내부는 pH가 낮아지게 되어 공식의 전파가 일어나는 것으로 알려져 있다.^{9),10)}

4. 결론

Al-Si계 주조용 합금의 Si 원소첨가에 따른 미세조직 및 부식 특성은 다음과 같은 결과를 나타내었다.

1) 합금들의 Si 함량이 높을수록 결정립이 미세하였고 A2(Al-9%Si) 합금의 평균 결정립이 약 30-40 μm 로 A1(Al-10%Si) 및 A3(Al-7%Si) 합금들보다 결정립이 가장 미세하였다. 합금들의 미세조직은 $\pi(\text{Al}_8\text{Si}_6\text{Mg}_3\text{Fe})$ 상과 침상의 $\beta(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5})$ 상이 나타났다. Cu의 함량이 보다 높은 A2 합금의 입계 근처에서 내식성을 저하시키는 Al_2CuMg 상이 나타났으며 A1 및 A3 합금에서는 갈바닉 쌍을 감소시키고 내식성 향상에 도움이 되는 Mg_2Si 의 금속간화합물들이 관찰되었다.

2) 3.5% NaCl 수용액에서 동전위 분극실험결과 부식속도는 A1, A2, A3 합금에서 각각 3.78, 9.54, 3.69mpy로 나타났으며 부식전류밀도(I_c)는 각각 2.96, 7.46, 2.88 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 나타났다. 3종의 합금들 중 A2 합금의 부식속도 및 부식전류밀도의 값이 상대적으로 크기 때문에 A2 합금은 A1 및 A3 합금보다 내식성이 저하되었다.

3) 동전위 분극실험 후 합금의 표면을 광학현미경으로 관찰한 결과 A1 및 A3 합금에서는 전반적으로 소량의 입계부식과 미세공식이 생성되었고 A2 합금에서는 다량의 입계부식 및 공식이 생성되었다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

Reference

1. K. T. Kim, 2011, "High Strength Aluminum Alloy for Die Casting". Journal of Korea Foundry Society Vol.31, pp. 101-105.
2. B. W. Lee and H. L. Choi, 2006, "Corrosion characterization of Fe-aluminide alloys with various sulphuric acid solution", KSPSE vol.10, No.2, pp. 83-88.
3. Y. C. Kim, C. Y. Kang, B. H. Jung, 2011, "The effect of alloying elements and heat treatment on the uniform corrosion of 440A

- martensitic stainless steel. KSPE v.15, No.2, pp. 42-48.
4. ASTM E112-13, 1980, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", ASTM, pp. 192-210.
5. Wislei R. Osorio. et al., 2008, "Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys", Materials Letter vol. 62, pp. 365-369.
6. Q. G. Wang and C. J. Davidson, 2001, "Solidification and precipitation behaviour of Al-Si-Mg casting alloys", Journal of Material Science vol. 36, pp. 739-750.
7. L. Bäckerud et al., 1990, "Solidification Characteristics of Aluminium alloys, Vol. 2", AFS/SKANAluminium, Des Plaines, IL, USA, p. 128.
8. R. Escalera-Lozano. et al., 2010, "The Role of Mg_2Si in the Corrosion Behavior of Al-Si-Mg Alloys for Pressureless Infiltration", The Open Corrosion Journal vol. 3, pp. 73-79.
9. Cristian Vargel, 2004, "Corrosion of Aluminum", ELSEVIER, pp. 115-116.
10. Joseph R. Davis, 1999, "Corrosion of Aluminum and Aluminum alloys", ASM International, pp. 36-38.