

H₂SO₄ 수용액에서의 주조용 알루미늄 합금들의 부식거동 Corrosion Behavior of Casting Aluminum Alloys in H₂SO₄ Solution

우상현* · 손영진** · 이병우***†

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

(Received 4 November 2015, Revision received 27 April 2016, Accepted 27 April 2016)

Abstract: The corrosion behavior of aluminum alloys in the H₂SO₄ solution was investigated based on potentiodynamic techniques. Electrochemical properties, such as corrosion potential(E_c), passive potential(E_p), corrosion current density(I_c), corrosion rate(mpy), of Al-Mg-Si, Al-Cu-Si and Al-Si alloys were characterized at room temperature. Passive aluminum oxide film, which including Al₂(SO₄)₃ and 3Al₂O₃·4SO₃·8H₂O, were uniformly formed on the surface *via* the reaction of Al with SO₃²⁻ or SO₄²⁻ ions in the H₂SO₄ solution and the dependence of the corrosion behavior on the alloying element was discussed. The selective leaching of alloy element increased with increasing Cu content in the aluminum alloys.

Key Words : Corrosion behavior, Potentiodynamic techniques, Electrochemical properties, Passive aluminum oxide film

1. 서 론

최근 자동차 부품재료는 연비향상 및 엔진효율 향상과 같은 기능적 문제와 일산화탄소 및 이산화탄소에 대한 환경규제에 대한 문제와 직면하면서 점차 경량화 소재를 이용하는 추세이다. 이미 유명 자동차 회사에서는 고가의 스테인리스 스틸을 사용하던 고급 승용차의 엔진부품 및 트랜스미션 등의 부품에 알루미늄 부품을 사용함으로써 그 쓰임이 찾아지고 있다.

특히 엔진 블록, 브레이크 실린더의 오일펌프,

밸브, 배기 매니폴더 등의 알루미늄 부품에 직접적으로 용매 및 가스가 반응하기도 하여 알루미늄 부품 재료의 현실성 있는 사용을 위해 검증 및 평가가 요구되는 실정이다. 따라서 알루미늄 부품 재료로 많이 쓰이는 3종의 합금을 선정하여 자동차 내연기관의 배기가스 중 유황화합물 등의 유해가스 성분에 대한 알루미늄 합금들의 내식성 평가를 하고자 하였다. 유황화합물 등에 응축수가 혼입되면 산성화 응축수가 생성된다.¹⁾ 본 논문은 알루미늄 부품재료에 보다 산성화 응축수보다 가혹한 환경을 조성하기 위해 황산수용액을 사용하

***† 이병우(교신저자) : 부경대학교 신소재시스템공학과
E-mail : leebw@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6378

*우상현 : 부경대학교 대학원 신소재시스템공학과

**손영진 : (주) 에이엠씨 Tel : 055-342-3495

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

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

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

**Young-Jin Son : AMC Co., Ltd.

였다. 이 수용액에서 동전위 분극실험을 통하여 알루미늄 합금재료의 전기화학적 특성을 검토하였고, 분극 실험 후 알루미늄 합금 표면에서 생성되는 부식생성물을 XRD로 분석하여 합금에 함유된 원소에 따른 부식거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 알루미늄 합금들의 화학적 조성

본 논문에 사용한 알루미늄 부품 재료로 A1합금은 Al-Mg-Si계 합금, A2합금은 Al-Cu-Si계 합금이며, A3합금은 Al-Si계 합금으로 자동차 부품재료로 가장 많이 쓰이는 상용합금들로 선정하였다. 합금들의 화학적 성분을 분광 분석기(GQM-514)를 이용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다.

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

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

2.2 동전위 분극실험

동전위 분극실험^{2,3)} Gamry사 DC105/PC의 장치를 이용하고, 기준전극(Reference electrode)으로는 포화칼로멜 전극(SCE)을 사용하였으며 보조전극(Counter electrode)으로 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 분극실험에 사용된 수용액은 해안가 근처⁴⁾의 0.6N NaCl과 같은 농도인 0.6N H₂SO₄ 으로 설정하였으며 일반적인 산성수보다 가혹한 환경에서 실험하였다. 분극실험용 시편들은 경화수지로 열간 마운팅한 뒤 시편편의 표면 적정성을 위해 SiC 연마지로 연마한 후 에탄올로 초음파세척을 하고 건조하여 분극실험 시편편으로 사용하였다. 시험전 개방회로 상태에서 60분간 유지 후 부식전위를 측정하고 3 mV/sec의 주사속도로 상온에서 동전위 분극실험을 실시하였다.

또한 동전위 분극실험이 완전히 완료된 후 표면의 부식거동을 관찰하기 위해 부식용액에 침지

되어있던 시편을 꺼내어 에탄올로 세척후 건조한 다음 광학현미경을 이용하여 표면의 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주조용 알루미늄 합금들의 전기화학적 특성

Fig. 1은 H₂SO₄ 수용액에서 알루미늄 합금들의 분극곡선을 나타내었다.

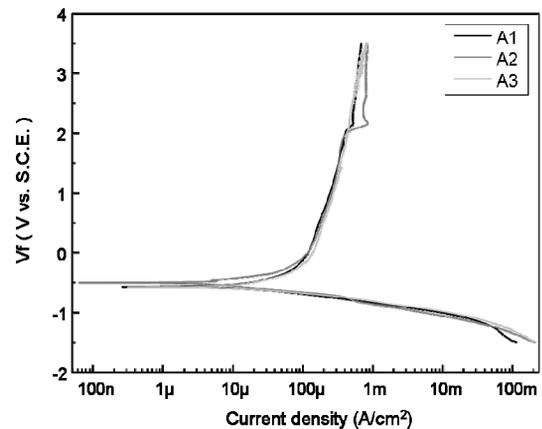


Fig. 1 Anodic polarization curves of Al alloys in the H₂SO₄ solution

합금의 분극곡선은 알루미늄의 전형적인 양극 분극곡선의 형태로 나타났다. 3종의 합금들은 활성영역은 약 최저 -0.5 V에서 0.1 V까지이며 이후 부동태가 형성되었음을 확인할 수 있다.

A1, A3합금들은 부동태를 형성한 다음 부동태 영역을 나타내었지만, A2(Al-Cu-Si계) 합금은 부동태를 형성한 후 약 2 V 부근에서 부동태의 Breakdown이 나타나는 것이라고 생각되었다. 이러한 Breakdown은 전해질의 종류와 농도에 따라 다르게 나타난다고 알려져 있다.⁵⁾

이 Breakdown 과정은 Tafel의 외삽법을 따르는 부식속도에는 무관함을 확인할 수 있다. 하지만 표면의 부식거동에는 큰 영향을 주었다고 생각된다. Table 2는 합금들의 부식거동 평가를 위해 H₂SO₄ 수용액에서 동전위 분극실험을 통해 나온 분극 데이터를 각 합금 별로 정리하여 나타내었다.

부식속도에 영향을 미치는 부식 전류밀도 값은 A1합금이 21.5($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)로 가장 높게 나타났으며, A2합금은 15.2($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)이며 A3합금은 14.9($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)로 가장 낮은 값을 나타내었다.

Table 2 Electrochemical values of Al alloys derive from polarization curves in the H_2SO_4 solution

Parameters \ Alloys	A1	A2	A3
Corrosion potential(mV)	-570	-503	-576
Passive potential(mV)	216	286	356
Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	21.5	15.2	14.9
Corrosion rate(mpy)	27.47	19.44	19.04

Tafel의 외삽법을 통해 전기화학적 결과 값으로 나타난 합금들의 부식속도는 A1합금이 27.47mpy로 상대적으로 높았으며, A2합금은 19.44mpy, A3합금은 19.04mpy로 유사한 값을 나타내었다.

일반적으로 알루미늄에 Cu 합금이 첨가되면 내식성이 저하하는 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 하지만 H_2SO_4 수용액에서 주조용 알루미늄 합금들은 Cu의 함유량이 높은 Al-Cu-Si계 A2합금이 Al-Mg-Si계의 A1합금보다 Tafel의 외삽법을 통해 구한 부식속도가 더 양호하게 나타났다. 황산수용액내에서 Al-Mg-Si계 A1합금과 Al-Cu-Si계 A2합금 그리고 Al-Si계 A3합금들의 부식속도차이는 크게 차이는 나지 않았다.

일반적으로 Cl^- 이온이 포함된 수용액에서는 Si의 양이 증가함에 따라 결정립이 미세해지고 입계가 많이 생성되며 내식성이 저하한다고 알려져 있다.⁸⁾ 그러나 H_2SO_4 부식 반응에서는 Si의 함량이 적은 순으로 입계에서 먼저 부식이 진행되는 것이 관찰되었고, H_2SO_4 수용액에서 내식성 저하 원소인 Cu는 합금의 부식속도에 미치는 영향은 없는 것으로 확인되었다.

3.2 동전위 분극실험 후 표면 상태

Fig. 2는 H_2SO_4 수용액에서 분극실험 후 부식된

3종의 합금의 표면 미세조직을 광학현미경으로 촬영한 사진이다.

동전위 분극실험이 완전히 종료된 후 알루미늄 합금의 표면은 황산수용액의 영향으로 의해 표면이 부식되어 나타내며 황산과 알루미늄이 결합한 부식생성물이 생성되었을 것이라고 판단되었다.

Tafel의 외삽법으로 얻어진 부식속도와 합금들의 부식거동을 고찰한 결과 알루미늄의 부식에서

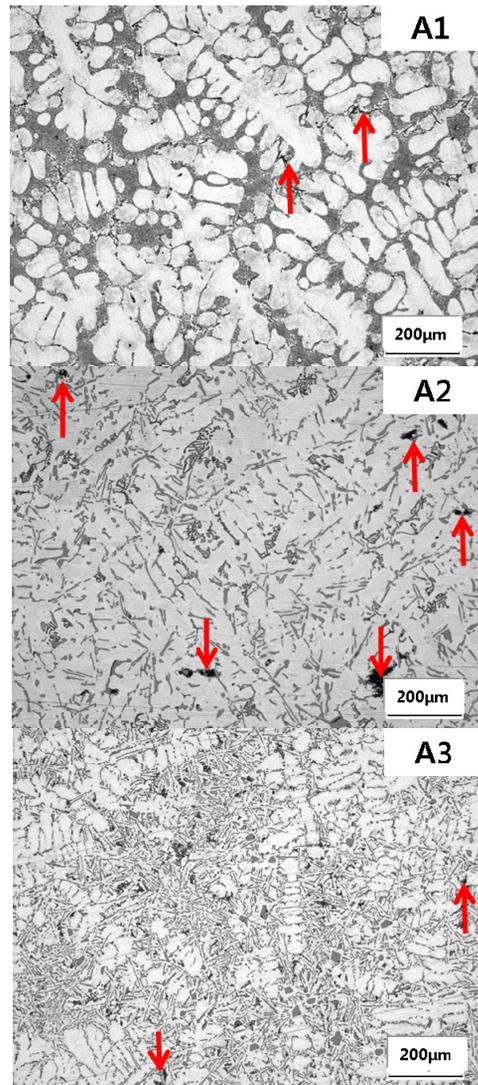


Fig. 2 Microstructure of corrosion surface of Al alloys after the H_2SO_4 solution polarization test

Cu의 함량은 부식속도와는 무관함을 확인할 수 있었다. 하지만 초기 부식 반응을 거쳐 분극실험이 종료되는 시점에서의 부식거동은 Cu의 함량에 따라 2차 산화과정이 발생하며 부식거동이 달라짐을 확인할 수가 있었다.

Fig. 2의 Cu가 많이 함유된 A2합금을 보면 다른 합금들보다 화살표로 표시된 용출 현상이 더 많고 크게 나타남을 알 수 있었다. A1, A3합금에서는 부분적으로 입계에 부식이 진행 되었지만, A2합금에서는 보다 큰 영역의 부식이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이는 2.0 V 이상의 전위에서 A2합금의 2차 산화 과정에 기인하는 것으로 생각된다.

3.3 합금 표면의 부식생성물

Fig. 3은 표면의 부식생성물을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시한 결과이다.

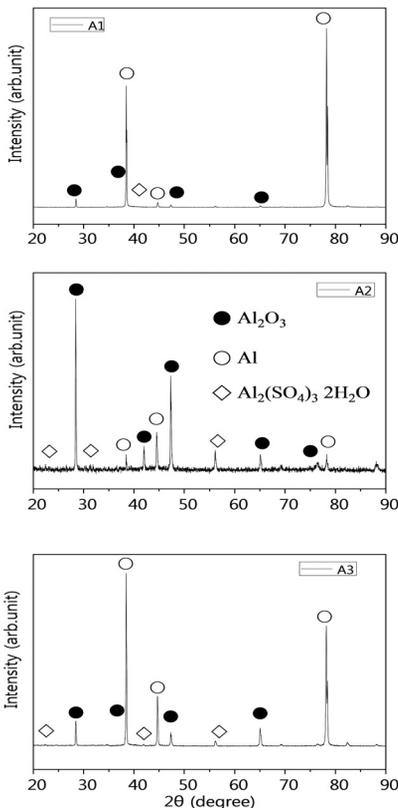


Fig. 3 XRD pattern from the corrosion surface of Al alloys after the H₂SO₄ solution polarization test (From above A1, A2 and A3 XRD pattern)

3종의 합금들 모두 Al기지와 H₂SO₄ 수용액의 SO₃²⁻ 혹은 SO₄²⁻ 이온과 표면에서 반응하여 Al₂(SO₄)₃ 및 3Al₂O₃·4SO₃·8H₂O 등의 알루미늄 황산염 또는 알루미늄 황산염 수산화물을 함유한 Al₂O₃ 산화물 부동태를 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

주조용 알루미늄 합금들의 H₂SO₄ 수용액에서 동전위 분극실험을 통하여 얻어진 합금들의 전기적 화학특성과 부식거동은 다음과 같은 결과를 나타내었다.

1) H₂SO₄ 수용액에서 주조용 알루미늄 합금들은 Al-Mg-Si계 A1합금이 27.47 mpy의 부식속도로 상대적으로 내식성이 좋지 못했으며, Al-Cu-Si계 A2합금의 부식속도는 19.44 mpy, Al-Si계 A3합금은 19.04 mpy로 비슷한 부식속도를 가졌다.

2) Cu가 많이 함유한 A2합금이 부식속도와는 무관하게 다른 합금들 보다 더 많은 용출현상을 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Cu양과 부식속도차이는 미미했지만 부분적인 용출현상이 발생하여 내식성 저하가 일어나는 것으로 생각된다.

3) 알루미늄 합금들은 H₂SO₄ 수용액에서 부동태를 형성하며 SO₃²⁻ 혹은 SO₄²⁻ 이온과 표면에서 반응하여 Al₂(SO₄)₃ 및 3Al₂O₃·4SO₃·8H₂O 등의 알루미늄 황산염 또는 알루미늄 황산염 수산화물을 함유한 Al₂O₃부동태를 형성하였다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비 (2015년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Denny A. Jones, 1991, "Principles and prevention of corrosion", Macmillan publishing company, New York, pp. 398-401.
2. B. W. Lee et al., 2009, "A study on the Welds Characteristics of 200 Grade Stainless Steel for

- Application of Street Pole Material”, KSPSE, Vol. 13, No. 3, pp. 33-39.
3. T. Y. Kim et al., 2014, “Polarization Characteristics of Heat-treated Ni-based Self-flux Alloy Coating in Alkaline Solution”, KSPSE, Vol. 18, No. 2 pp. 37-42.
 4. B. W. Lee et al., 2014, “A study on the electrochemical characteristics of Al-Si casting alloy in NaCl solution”, KSPSE, Vol. 18, No. 6, pp. 29-33.
 5. S. Ikonopsiov, 1977, “Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films”, *Electrochimica Acta*, Vol. 22, pp. 1077.
 6. L. Bäckerud et al., 1990, “Solidification Characteristics of Aluminium alloys”, *AFS/SKANAluminium Vol. 2*, Des Plaines, IL, USA, p. 128.
 7. 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.
 8. Amauri Garcia et al., 2007, “Effect of silicon content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys”, *Elsevier, materials letter*, Vol. 62, pp. 365-369.