

한국부식학회지  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 14, No. 3, SEP 1985.

〈研究論文〉

에틸렌글리콜 수용액에서 공정 Al-Si 합금의 부식

이병근\* · 강 탁 · 강춘식

서울대학교 공과대학 금속공학과

Corrosion Characteristics of Eutectic Al-Si Alloy in  
Ethylene Glycol Aqueous Solution

Byungkeun Lee, Tak Kang and Choon Sik Kang

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

The corrosion characteristics of Al-Si alloy in ethylene glycol aqueous solution have been studied in the presence of dissolved oxygen and NaCl of various concentration. It was found that the corrosion resistance of virgin Al-Si alloy as well as modified Al-Si alloy is acceptable in pure ethylene glycol solution. In the presence of NaCl, however, the corrosion resistance of the alloys decreased significantly and pitting corrosion was observed. The initiation and growth of pitting on the modified Al-Si alloy is more rapid than on the unmodified alloy.

1. 서 론

Al-Si 합금은 주조성과 내식성이 좋아 얇은 주물의 생산에 유리함에도 불구하고 기계적 성질이 나빠 널리 사용되지 못하였지만 알카리족 금속의 불화물을 첨가하여 기계적 성질이 향상된 Al-Si 합금이 개발된 후 널리 사용되어 오고 있다. 이렇게 개량처리를 하는데 사용되는 알카리족 금속으로 많이 쓰이는 것이 나트륨이었다. 나트륨 금속으로 개량처리를 하면 Al-Si 합금의 많은 결점을 해결할 수 있으나 나트륨의 페이딩(fading) 현상은 없앨 수 없다. 이에 대한 대책으로 나트륨 대신에 스트론튬으로 개량처리하는 방안이 제시되고 있다.<sup>1)</sup> Al-Si 합금은 내연기관의 실린더헤드나 피스톤, 래디에터등

으로 사용되며 래디에터를 통하는 냉각수에는 부동액으로써 에틸렌글리콜을 첨가하여 사용한다

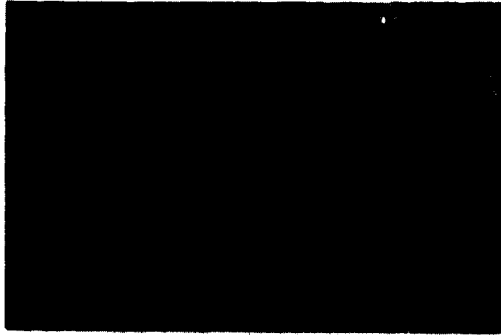
이 연구에서는 실리콘 12%를 포함한 Al-Si 공정 합금과 이에 0.3%의 스트론튬을 첨가하여 개량처리한 합금의 내식성을 30% 에틸렌글리콜 수용액에서 조사하였다. 순환 반복 사용되는 냉각수에는 염소이온이나 중금속이온들이 농축되어 핏팅을 야기할 수 있으므로 대개의 부식 실험은 NaCl을 첨가한 에틸렌글리콜수용액에서 행하였다.

2. 실험방법

2-1 시료 합금

이 연구에서 사용한 Al-Si 합금은 日本 昭和電工

\* 현재 대한석유공사 기술연구소 근무



(a) Unmodified Al-Si alloy (×400)



(b) Modified Al-Si alloy (×200)

Photo 1. Microstructures of Al-Si Alloys

주식회사에서 생산된 12.4% Si-Al 합금과 이에 스트론튬 모합금을 첨가해 개량처리한 합금으로써 스트론튬 첨가량이 0.3% 일때 개량처리가 완전히 행해졌다. 개량처리방법과 그때의 기계적 성질은 이미 보고된 바 있다<sup>1)</sup>.

사진 1에서 보듯이 개량처리하지 않은 합금에서는 알루미늄 기지에 큰 침상 실리콘 결정이 나타나 있고 개량처리가 된 합금은 초정 알루미늄의 커다란 수지상 조직이 나타나며 기지에는 미세한 구상 실리콘과 알루미늄이 혼합되어 있게 된다.

### 2 - 2 무게감소에 의한 부식속도 측정

시료합금을 두께 0.5mm의 얇은 판으로 절단하여 표면적 10cm<sup>2</sup>, 무게 0.5g 정도의 판으로 만든 후 연마하고 아세톤으로 탈지하여 무게를 0.1mg까지 잰다. 이 시료를 30% 에틸렌글리콜 수용액에 침지하고 100시간이 지난뒤 부식 생성물을 제거하고 나서 무게를 재어 부식으로 인한 무게 감소량을 측정한다. 부식 생성물을 제거할 때는 우선 물을 흘리면 서 부드러운 솔로 닦아준 뒤 CrO<sub>3</sub>, 2%, 인산 5% 수용액에 80℃로 유지하면서 5분간 침지하여 알루미늄 산화물을 녹여낸다. 아직 덜 제거된 피막은 질산에 1분간 침지한 후 물로 세척하고 아세톤으로 닦아 말린다.

### 2 - 3 전기화학적 부식속도 측정

침지실험에 의한 부식실험은 부식속도가 느린 상온에서 행하기 어려우므로 전기화학적 방법에 의해 부식속도를 측정하였다. 이 연구에서 채택한 방법은 분극저항 측정법으로 백금전극을 대극, 포화감홍전극을 기준전극으로 하여 우선 부식 전위를 측정한 뒤 부식 전위로 부터 전위를 ±20mV 편기시켜 가며 얻어지는 전위-전류밀도 곡선에서  $i = 0$  일때 기울기 ( $\Delta E / \Delta i$ )를 구한다. 그후 부식전위로부터 ±200mV까지 분극시켜가며 분극곡선을 구해 Tafel기울기  $\beta_a, \beta_c$ 를 구하면 다음 식에서 부식 전류밀도를 계산할 수 있다.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{\Delta i}{\Delta E}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3 - 1 침지실험에 의한 무게 감소량

30% 에틸렌글리콜 수용액에 NaCl 1000ppm을 첨가하고 산소를 포화시킨 후 개량 처리한 합금과 개량처리하지 않은 합금을 침지하여 100℃에서 100시간 유지하여 부식에 의한 무게 감소량을 측정한 결과 부식 속도는 17~19mdd로 개량처리 여부에 상관없이 비슷하였다. 부식된 합금의 표면에는 사진 2에서 보듯이 핏팅이 나타났고 특히 개량 처리한 알루미늄 합금에서는 핏팅이 훨씬 심하였다.

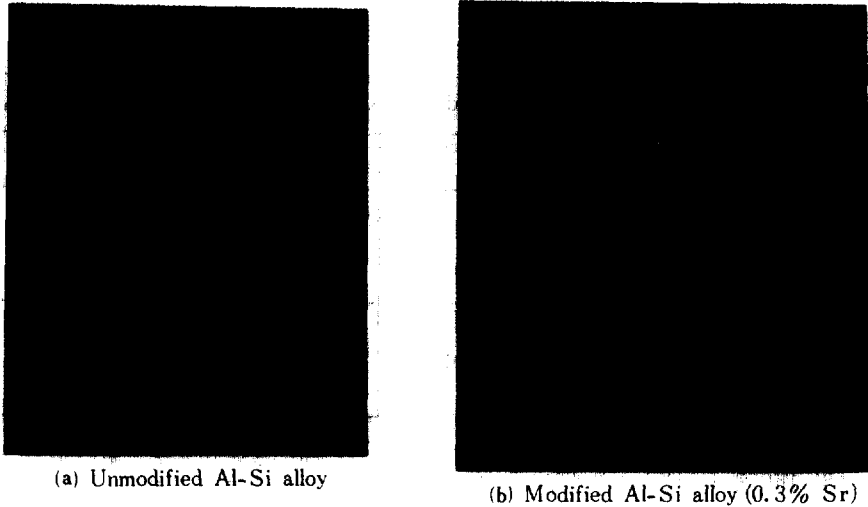


Photo 2. Pittings of Al-Si alloys after 100 hours in 30% Ethylene glycol-1000ppm NaCl solutions at 100°C.

3 - 2 분극저항 측정에 의한 부식속도

Al-Si 합금의 부식속도를 분극저항 측정방법에 의해 결정하기 위해서는 분극곡선의 Tafel 기울기를 알아야 한다. Wong<sup>9</sup> 등은 알루미늄 합금에서 조성, 온도, 유속과 같은 조건에 관계없이  $\beta_a \cdot \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$ 의 값이 0.16V/decade 정도 된다고 하였다.

Al-Si 합금과 개량처리한 합금을 상온의 30% 에틸렌글리콜-350ppm NaCl 용액에 넣어 분극곡선을 그리고 Tafel 기울기를 얻어 구한  $\beta_a \cdot \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$  값은 표 1에서 보듯이 0.17~0.12이었다. 산소를 포화시킨 용액에서 다소 적은 것으로 나타났으나 부식속도를 계산할 때는 Wong 등과 같이 0.16 V/

decade를  $\beta_a \cdot \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$  값으로 취하였다. 100°C에서 30% 에틸렌글리콜 용액에 NaCl 100ppm을 첨가한 후 산소를 포화시키고 Al-Si 합금의 분극저항을 측정하면 개량처리가 된 합금과 처리하지 않은 합금에서 각각  $2.44 \times 10^3$ 과  $2.63 \times 10^3$ 이 얻어진다. 여기서 구한 부식 전류는  $30 \mu A/cm^2$ ,  $27 \mu A/cm^2$ 이고 이 속도는 24.2mdd, 21.8mdd로 무게 감소법에 의해 구해진 값 17~19보다 조금 큰 값을 보인다. 하지만 재료의 내식성을 조사하기에 분극저항 측정법이 적당함을 알 수 있다.

표 2에는 조건을 달리한 30% 에틸렌글리콜 수용액에서 Al-Si 합금의 부식속도를 이 방법으로 측정

Table 1. Tafel slope measured from polarization curves of Al-Si alloys in 30% ethylene glycol-350 350ppm NaCl solution at 25°C

Al-Si Alloy	$\beta_a$	$\beta_c$	$\beta_a \cdot \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$	Remarks
Unmodified	0.3	0.37	0.17	Deaerated Solution
Modified	0.23	0.49	0.16	
Unmodified	0.27	0.35	0.15	O <sub>2</sub> -Saturated Solution
Modified	0.18	0.34	0.12	

Table 2. Corrosion rate and potential of Al-Si alloys in 30% ethylene glycol solution

Condition	Temperature	20 °C				100 °C	
	Atmosphere	Deaerated			O <sub>2</sub> -Saturated	Deaerated	O <sub>2</sub> -Saturated
	NaCl (ppm)	0	350	1000	350	1000	1000
Corrosion Rate (mdd)	Unmodified	0.3	2.0	4.0	3.4	12	22
	Modified	0.3	2.7	3.5	4.2	16	24
Corrosion Potential (mV. SHE)	Unmodified	-220	-550	-620	-530	-800	-190
	Modified	-250	-570	-650	-550	-820	-200

한 결과가 종합되어 있다. 개량처리한 합금의 부식 속도가 처리하지 않은 합금에서보다 약간 크게 되나 차이는 크지 않고 부식전위는 10~30mV가 낮았다. 한편 수용액에 NaCl이 첨가되면 부식전위는 낮아지며 부식속도는 커진다. 이는 다른 알루미늄계 합금에서와 같이 Cl<sup>-</sup> 이온이 알루미늄의 부동태막을 파괴하며 금속의 용해를 촉진시키기 때문이다. 용액에서 산소를 제거 했을때와 산소를 포화 시켰을 때를 비교해 보면 산소가 있을때 부식 전위가 높아지며 부식 속도도 증가한다. 알루미늄계 합금에서와 같이 부동태를 이루는 금속에서 전위가 높아지면 부동태가 더 안정해질 것이나 Cl<sup>-</sup> 이온으로 인한 핏팅이 일어나고 있으므로 부식 속도가 커짐을 알 수 있다. 이러한 부식 속도의 측정결과는 다른 알루미늄 합금(1100, 3003, 3004) 들이 에틸렌글리콜 용액에서 부식되는 속도를 측정할 Wong 등<sup>3)</sup>의 결과와도 잘 일치한다. 무게 감소나 분극 저항을 이용한 부식 속도는 Al-Si 합금의 개량처리 여부에 큰 차이를 보이지 않았으나 핏팅에는 매우 큰 차이를 보였으므로 Cl<sup>-</sup> 이온이 포함된 에틸렌글리콜 용액에서 핏팅 부식에 대한 민감성을 조사하였다.

3 - 3 Al-Si 합금의 핏팅 부식

그림 1은 Al-Si 합금을 NaCl 350ppm 함유한 에틸렌글리콜 수용액에서 분극시킬 때의 전류밀도와 전위의 관계를 보인 것으로 전류밀도가 80 μA/cm<sup>2</sup>에 달한 후 전위를 낮추어준 cyclic potentiodynamic

곡선이다. 분극을 시킬때 처음부터 부동태 영역을 나타내지 않고 전류가 급격히 상승하며 전위를 낮출때 더 많은 전류가 흘러 전류가 0일때 전위는 처음의 부식 전위보다 더 낮아지고 있다. 이는 전형적인 핏팅 부식이 일어날 때의 분극 곡선이며 전위를 낮출때 전류가 더 많이 흐르는 것은 핏팅이 시작되어 부동태막이 파괴되었기 때문에 같은 전위에서도 금속의 용해가 빠른 것이며 전류가 0으로 되었을 때의 전위는 그 재료의 임계 핏팅 부식 전위라고 설명하고 있다<sup>4)</sup> 여기서 개량처리한 Al-Si

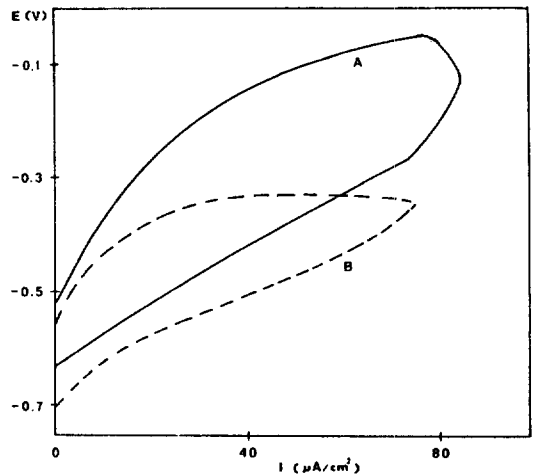


Fig 1. Cyclic potentiodynamic curves of Al-Si alloys in 30% ethylene glycol-350ppm NaCl solution at 20°C

(a) Unmodified Al-Si alloy (b) Modified Al-Si alloy

합금의 전류밀도가 더 급격히 증가하며 전위도 낮은 것은 이 재료의 피팅 부식이 훨씬 심한 것을 나타내고 있다.

한편  $Cl^-$  이온에 의한 피팅부식의 민감성을 조사하기 위해 Foley 등이<sup>11)</sup> 제안한 피팅 유발시간(induction time)의 측정을 한 결과는 그림 2와 같다. 이 방법은 알루미늄 합금을 양극 산화시켜 부동태 피막을 만들어준 후 피팅을 야기하는 물질을 첨가하여 부동태막이 파괴되어 전류가 급상승할때까지의 시간을 측정하는 방법이다. 그런데 에틸렌글리콜용액에서는 알루미늄 표면에 양극산화 피막이 얻어지지 않으므로 시편을  $Na_2SO_4$ , 0.1M 용액에 넣고  $50\mu A$ 의 정전류로 3분간 양극 산화시킨 후 전위를 400mV로 유지하며 NaCl 350ppm을 주입하여 피팅유발 시간을 측정하였다. 이때의 전위 400mV는  $Na_2SO_4$ , 0.1M 용액에서 Al-Si 합금의 임계 피팅부식 전위보다 50mV 더 귀한 전위였다.

여기서 개량처리하지 않은 합금은 피팅 유발시간이 2.4분이었으나 개량처리한 합금은 0.3분으로 매우 짧고 그 시간 동안에도 많은 전류가 흐르고 있어 피팅에 대한 저항성이 거의 없음을 알 수 있다.

사진 3은 NaCl 350ppm을 포함한 에틸렌글리콜 수용액에서 Al-Si 합금을 부식시켰을때 나타난 피팅의 현미경 사진이다. 개량처리 하지 않은 합금에는 침상 셀리콘 석출물과 알루미늄 기지 계면에서

알루미늄 쪽으로 피팅이 일어나고 있으며 개량처리한 합금에서는 수지상 알루미늄 초정과 Al-Si 혼합 조직의 기지 계면에서 Al-Si 혼합 조직 쪽으로 피팅이 일어나고 있다.

피팅 부식이  $Cl^-$  이온에 의한 부동태막 파괴로 인해 일어나며 부동태막이 안정할수록 파괴가 힘들 것이라는 생각을 할 때 개량처리에 의한 피팅의 촉진은 다음과 같이 해석할 수 있겠다. 즉 개량처리하지 않은 합금에서는 Si 결정은 산화피막이 형성되지 않고 알루미늄 기지 쪽에는 안정한 피막이 형성된다. 하지만 그 경계구역은  $Cl^-$  이온에 의해 파괴되기 쉬우며 Si이 음극으로 작용함으로 피막의 피

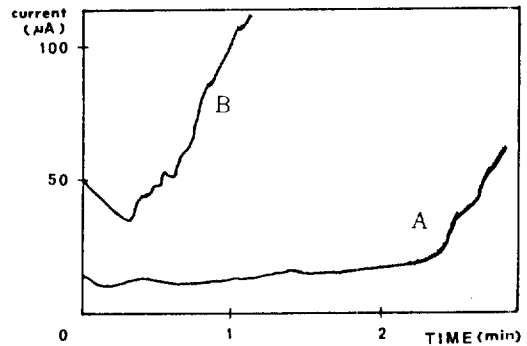
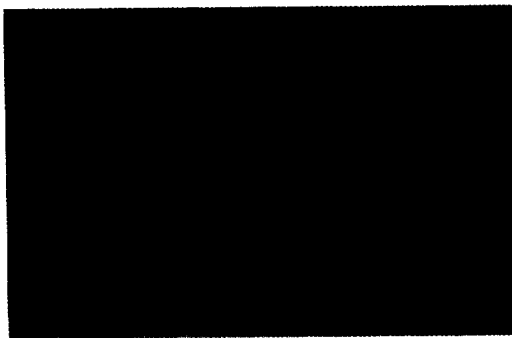


Fig 2. Pitting initiation curve. Electrolyte; 0.1M  $Na_2SO_4$ , NaCl 350ppm. potential ; 400mV (SHE) A: Unmodified, B: Modified Al-Si alloy



(a) Unmodified Al-Si alloy ( $\times 1000$ )



(b) Modified Al-Si alloy ( $\times 200$ )

Photo 3. Micrographs of pitted Al-Si alloy in 30% ethylene glycol-350 ppm NaCl solution.

피가 Si와 Al의 경계에서 부터 시작될 것이다. 개량처리한 합금에서는 알루미늄 초정에 안정한 산화피막이 형성되며 Al-Si 혼합조직에는 불완전한 피막이 형성됨으로써 이 혼합조직에 핏팅이 야기된다. 이 혼합조직의 산화피막이 불완전한 것은 그 핏팅 유발시간이 매우 짧은 것을 보아서도 알 수 있다.

#### 4. 결 론

이상의 연구 결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에틸렌글리콜 수용액에서 공정 Al-Si 합금의 부식속도는 이 합금의 개량처리 여부에 상관없이 매우 작은 값을 보였고 이는 다른 알루미늄 합금의 부식속도와 비슷하였다.

2. 에틸렌글리콜 수용액에 Cl<sup>-</sup> 이온이 포함되면 부식속도가 증가하며 특히 핏팅 부식이 일어난다. 이 핏팅 현상은 개량처리된 Al-Si 합금에서 매우 심하게 되며 그 이유는 Al-Si 공정혼합조직 표면에 형성되는 부동태 피막의 핏팅에 대한 저항성이 낮기 때문이다.

#### 참 고 문 헌

1. P. D. Hess and E. V. Blackman : A. F. S Transactions **84** (1975) 87
2. 강춘식, 안승호 : 대한금속학회지 **21** 5(1983) 54
3. D. Wong, L. Swette and F. H. Cocks : J Electrochem. Soc., **126** 1 (1979) 11.
4. B. E. Wilde and E. Will : J. Electrochem. Soc., **117** 6 (1970) 775
5. L. H. Laliberte and W. A. Mueller : Current density contour maps; an introduction of pitting and crevice corrosion in Electrochemical techniques for corrosion. Ed. R. Baboian. NACE (1977) 11.
6. F. D. Bogar and R. T. Foley : J. Electrochem Soc., **119** 4. (1972) 462
7. S. Dallek and R. T. Foley : J. Electrochem. Soc., **123**, 12(1976) 1775