

개량처리한 Al-Si 합금의 핏팅부식에 관한 연구

안진호 · 강춘식 · 강 탁
 서울대학교 금속공학과

Pitting Corrosion of the Modified Al-Si Alloys

J. H. Ahn · C. S. Kang · T. Kang

Dep't of Metallurgical Eng. Seoul National University

The effects of the modification and silicon contents on the pitting corrosion of the aluminum-silicon alloys in the solution of Na_2SO_4 and NaCl were studied by the electrochemical methods. Pits were found to be initiated at the boundary region between the aluminum matrix and the silicon precipitates in the eutectic structure. The modification and silicon contents of the alloy did not affect the mechanism of pitting reaction, but affect the critical pitting corrosion potentials, pitting induction times and protective potentials. It is concluded that the resistance to the pitting corrosion of the alloys was dependent on the ratio of the eutectic structure and the particle size of the silicon precipitates.

(Received march 3, 1988)

1. 서 론

알루미늄-규소 이원 합금계에는 금속간 화합물이 존재하지 않고 Al-Si간의 고용도가 극히 작아 Al에 고용되는 규소는 최대가 1.65%정도이다.¹⁾ 규소의 농도가 이보다 크면 규소입자가 조직중에 나타나는데 이 Si상중의 Al 용해도는 0.1%이하이다. Al-Si합금에서 규소의 함량이 증가하면 용탕의 유동성이 좋아지고 응고 시의 수축률이 작아지므로 주물용 재료로 적합하다.²⁾ 한편 기계적 성질에 있어서 규소함량이 커질 수록 합금의 경도는 증가하지만 인장강도는 변하지 않으며 연신률은 감소하는데 이는 Al-Si 합금이 응고될 때 규소가 판상으로 석출되기 때문이다.³⁾ 따라서 주조할때 규소가 구상이나 미세한 입자로 석출 되도록하여 기계적 성질을 향상시키는 개량처리를 하는데, 개량처리에는 여러가지 방법이 있으나 나트륨이나 스트론튬계 플락스가 상용

화되어 널리 이용되고 있다. 나트륨이나 스트론튬은 알루미늄에 거의 고용되지 않으며 용융상태에서도 용해도가 1%미만이지만 이들이 Al-Si 합금에 첨가되면 용융합금의 점도가 증가하고 규소의 확산속도를 느리게 한다. 나트륨이 첨가되어 규소의 석출상태를 개량하는 이유에 대해서는 여러가지 설명이 있으나 규소의 확산을 느리게 하여 규소의 결정성장을 억제하거나 규소가 쌍정을 이루며 성장해 가는데 나트륨이 흡착됨으로써 쌍정의 성장이 방해받기 때문이라는 설명과 나트륨이 알루미늄의 표면장력을 감소시키고 규소의 표면장력에는 영향을 미치지 않아 규소는 구형으로 되며 알루미늄이 규소입자를 쉽게 둘러쌀 수 있게한다는 설명들이 받아들여지고 있다.⁴⁾ 스트론튬의 역할도 나트륨의 역할과 비슷한 것으로 생각된다.

알루미늄-규소 합금의 내식성은 순수한 알루미늄과 비슷하다. 일반적으로 알루미늄에 합금원소가

첨가되면 내식성은 떨어지는데, 그것은 합금원소의 석출상이 알루미늄보다 전기화학적으로 귀해서 알루미늄 기지가 양극으로되는 갈바니 전지를 형성하기 때문이다. 그러나 Al-Si 합금에서는 규소가 독립상으로 석출되더라도 규소의 전기저항이 다른 금속들에 비해 거의 1만배이상 크기 때문에 갈바니 전지 형성에 의한 부식은 고려하지 않아도 된다.³⁾

알루미늄은 열역학적으로 매우 반응성이 큰 금속이나 내식성이 좋은 것은 산화피막이 형성되어 부동태를 이루기 때문이다. 이 부동태 피막은 중성용액에서는 보호성이 크지만 용액중에 염소이온과 같은 특정이온이 있으면 쉽게 파괴되어 그 부위가 계속 침식을 받으므로 핏팅부식이 일어나게 된다. Al-Si 공정합금의 핏팅부식에 대한 연구 결과를 보면 에틸렌 글리콜 용액에 염소이온이 있으면 스트론튬으로 개량처리한 합금이 핏팅부식을 심하게 받고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 개량처리가 Al-Si합금의 핏팅부식에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위해 규소의 함량을 5, 12, 17wt%로 변화시킨 합금을 만들고 각 조성의 합금을 나트륨과 스트론튬으로 개량처리하였을 때 핏팅부식에 대한 저항성을 전기화학적 방법으로 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제조

Al-Si합금은 Si함량 5, 12, 17wt%를 목표조성으로 하여 35%Si-Al 모합금에 순수한 알루미늄을 첨가하여 아르곤 가스 분위기하에서 용융 제조하였다. 용탕의 주입 온도는 600~620℃이었고, 주형은 150℃로 예열한 봉상의 금형이었다. 개량처리를 하지 않은 합금은 목표 조성이 된 후 Alulux 111(대호산업 제조)을 이용하여 탈 가스처리를 한 후 금형에 주입하였고 개량처리를 할 때는 탈가스 처리후에 스트론튬 모합금을 첨가하거나 나트륨 개량처리용인 Alulux136(대호산업 제조)을 첨가해 개량처리를 하고나서 금형에 주입하였다.

2.2 침지실험에 의한 부식속도 측정

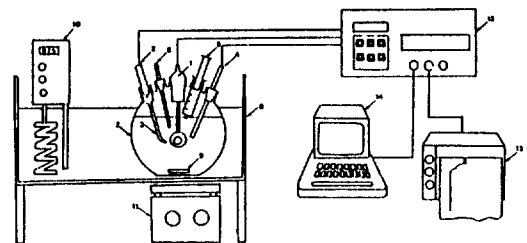
Al-Si합금의 일반적인 부식속도를 측정하기 위해

시편을 얇은 원판으로 잘라 Na_2SO_4 20g/l, NaCl 1.6485g/l (Cl^- : 1000ppm) 용액에 100시간 동안 침지한 후 부식 생성물을 제거하고나서 무게 감량을 측정하였다. 부식생성물을 제거할 때는 시편을 우선 부드러운 나일론 솔로 닦은 후 크롬산 2w/o, 인산 5v/o로 된 용액에서 80℃로 유지하면서 5분간 담근 후 물로 세척하고 아직 덜 제거된 산화피막은 질산에 1분간 침지한 후 물로 세척해냈다.

2.3 전기화학적 측정법

Al-Si합금의 부식속도, 입계 핏팅부식 전위 및 보호전위를 전기화학적으로 측정하기 위해서 시편을 원판으로 잘라 테프론으로 만든 시편 홀더에 넣어 전선을 연결하여 침지 실험에서와 같은 용액에 담근 후 포텐시오스타트(EG & G Model 273)를 써서 분극곡선을 그렸다. 이 때 대극(counter electrode)은 탄소 전극, 비교전극(reference electrode)은 KCl을 포화시킨 Ag/AgCl 전극이었으며 주사속도는 0.2mV/sec이었고, 장치의 개략도는 그림.1과 같다.

한편 Cl^- 이온에 의해 핏팅이 유발되는 속도를 측정하기 위해서 시편을 Na_2SO_4 20g/l 용액에서 50 μA 의 전류로 3분간 양극산화시킨 뒤 시편의 전위를 입계 핏팅부식전위 이상으로 유지하면서 NaCl 농축액을 주사기로 용액에 투입하였다. NaCl투입 후 전류가 급상승할 때까지의 시간을 측정하여 이를 핏팅유발시간으로 정했다.



1 Working Electrode	6 Thermometer	11 Magnetic Stirrer
2 Reference Electrode	7 5-neck flask	12 Potentiostat
3 Luggin Capillary	8 Water Bath	13 Chart Recorder
4 Counter Electrode	9 Magnetic piece	14 Micro Computer
5 Syringe	10 Temp. Controller	

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

3. 실험 결과

3.1 제조한 합금의 조성과 조직

얻어진 시편의 조성은 표1과 같다.

Table 1. Chemical composition of Al-Si alloys.

Specimen #	Si%	Fe%	Cr%	Ni%	Sr%	modified by
1	4.90	0.203	0.018	0.017	0.017	none
2	5.00	0.197	0.016	0.015	0.017	Na
3	5.04	0.198	0.016	0.015	0.037	Sr
4	12.00	0.155	0.011	0.014	0.017	none
5	11.88	0.154	0.009	0.011	0.017	Na
6	11.88	0.186	0.009	0.011	0.396	Sr
7	19.00	0.181	0.007	0.011	0.017	none
8	18.21	0.168	0.010	0.006	0.017	Na
9	17.03	0.190	0.010	0.011	0.091	Sr

과공정 합금 시편의 규소 함량은 목표조성 17%를 초과하였으나 편의상 17% 규소 합금으로 표기했다. 이 시편들의 현미경 조직을 보면 사진 1과 같이 개량처리제에 의해 규소 결정이 미세해지며 개량처리제로 나트륨을 사용할 때나 스트론튬을 사용할 때의 차이는 없었다. 과공정 합금에서 규소 초정 석출물의 형태를 보면 개량처리하기 전에는 규소가 거의 사각형에 가까운 형상으로써 표면적이 작으나, 개량처리를 하게되면 복잡한 형태를 이루며 공정조직과의 계면 면적이 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 개량처리제에 의해 용탕의 표면장력이 감소되어 석출되는 규소 입자를 쉽게 둘러쌀 것이라고 하는 설명을 뒷받침해 준다.

3.2 부식속도와 핏팅부식 전위

Na₂SO₄, 20g/l, Cl⁻ 1000ppm 용액에서 Al-Si합금의 부식속도를 측정된 결과와 그림 2의 회귀 동전위 분극곡선(cyclic potentiodynamic curve)으로 부터 결정된 임계 핏팅부식 전위(E_{cp}) 및 보호전위(E_{pro})의 값을 표2에 나타내었다. 직선 분극법에 의해 분

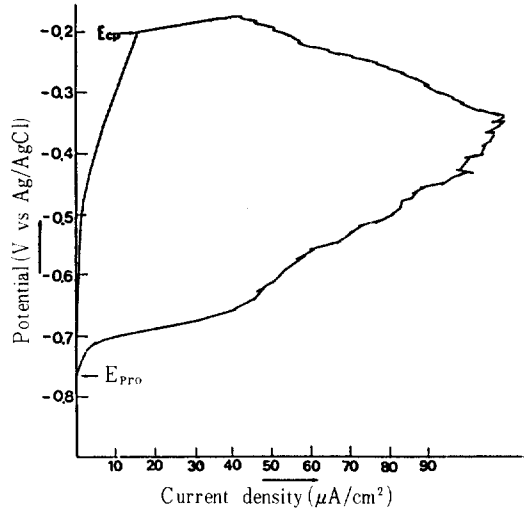
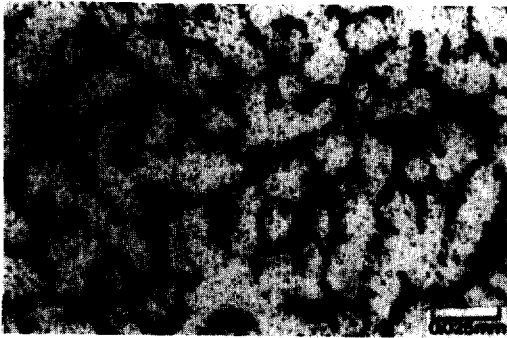


Fig. 2. A cyclic potentiodynamic polarization curve for the sample of 12% Si, modified by Na.

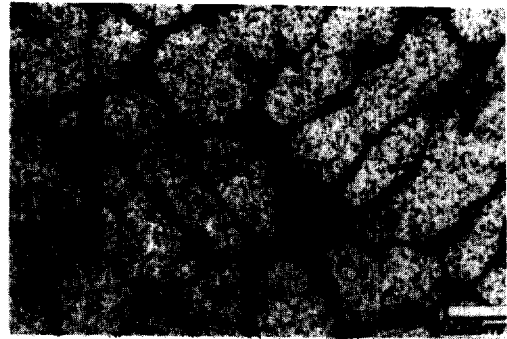
Table 2. Overall corrosion rates and critical pitting potentials of Al-Si alloys in the solution of 20g/l Na₂SO₄+1000 ppm Cl⁻.

Specimen #	Corrosion rate (mdd) at 80 °C		Critical potential at 25 °C (V. vs. Ag /AgCl)	Protective potential at 25 °C (V. vs. Ag /AgCl)
	Weight loss method	Linear polarization method		
1	7.0	6.2	-0.45	-0.70
2	9.9	6.8	-0.38	-0.72
3	10.0	5.9	-0.35	-0.75
4	6.7	5.4	-0.29	-0.75
5	7.4	11.4	-0.20	-0.76
6	7.7	9.7	-0.23	-0.77
7	10.4	7.5	-0.41	-0.74
8	11.8	7.5	-0.39	-0.72
9	8.9	10.2	-0.24	-0.76

극저항을 구하고 이로부터 부식속도를 계산할 때는 타펠 기울기값이 필요한데 여기서는 β_a·β_c/(β_a-β_c) 값으로 Lee와 Wong등이 제시한 값 0.16V/decade



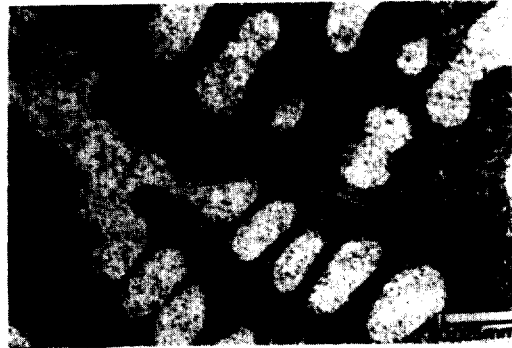
(a) 5% Si, Not Modified



(b) 5% Si, Modified by Sr



(c) 12% Si, Not Modified



(d) 12% Si, Modified by Na



(e) 17% Si, Not Modified



(f) 17% Si, Modified by Sr

Photo 1. Optical Microstructure of Al-Si alloys.

를 취하였다.^{4,5)} 평균 부식속도는 6~10mdd로써 다른 알루미늄 합금들의 부식속도와 비슷하며⁵⁾ 개량 처리한 시편들이 부식속도가 조금 큰 경향을 보이는 것도 에틸렌 글리콜용액에서의 연구 결과와 일치한다.⁴⁾ 단지 에틸렌 글리콜 용액에서는 침지 실험후 개량처리한 합금에서 훨씬 심한 핏팅부식을 나타냈는데 본 Na₂SO₄ 용액에서는 개량처리 여부가 핏팅 크기에 큰 영향을 주지 않았다.

한편 임계 핏팅부식 전위를 보면 공정합금 (12% Si)의 임계전위가 가장 높고 규소의 함량이 같을때는 개량처리된 합금이 조금 높은 경향을 보인다. 그에 비해 보호 전위는 그리큰 차이는 없으나 개량처리된 합금, 공정조성의 합금이 낮아서 그림2의 회귀동전위 분극 곡선의 루프(loop)가 크게 나타나고 있다.

3. 3 핏팅유발시간

시편을 NaSO₄ 20g/l용액에서 50μA의 전류로 3분간 양극산화시킨 후 0.1V(vs. Ag/AgCl)의 전위로 유지시키면서 NaCl용액을 투입한 후 전류가 급격히 증가할 때까지의 시간을 측정한 핏팅유발시간의 측정결과는 표3및 표4와 같다. 핏팅유발시간은 공정합금과 개량처리된 합금일때 길어지며 임계부식전위와 같은 경향을 보인다. 이 핏팅유발시간은

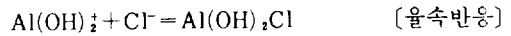
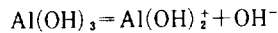
Table 3. Induction time at various chloride concentrations.

(sec)				
Conc. of Cl ⁻	Modified by	5% Si	12% Si	17% Si
300ppm	none	181.0	221.0	233.0
	Na	313.0	381.0	319.0
	Sr	184.0	246.0	251.0
1000ppm	none	35.8	108.0	107.3
	Na	75.0	182.0	163.6
	Sr	105.5	134.6	192.7
2500ppm	none	15.6	26.0	26.0
	Na	27.2	29.0	38.4
	Sr	24.1	38.6	29.5

Table 4. Induction time at various temperatures.

(sec)				
Temperature	Modified by	5% Si	12% Si	17% Si
25°C	none	35.8	108.0	107.3
	Na	75.0	182.3	163.6
	Sr	105.5	134.6	192.7
30°C	none	28.7	50.3	46.5
	Na	54.2	71.2	69.0
	Sr	44.6	78.2	79.7
40°C	none	21.2	49.5	42.6
	Na	32.0	63.0	62.8
	Sr	32.5	62.0	75.0
50°C	none	10.7	32.5	32.5
	Na	16.0	33.6	37.6
	Sr	16.2	39.8	50.0

일정한 두께의 산화막이 Cl⁻이온에 의해 파괴되는 시간을 나타내므로 그 유발시간의 역수는 산화막의 용해 속도를 나타낸다고 볼 수 있다.⁶⁻⁸⁾ Foley 등은 이 핏팅유발시간의 측정에 의하여 염소이온이 산화피막에 흡착된 후



반응에 의해 수용성인 염기성 염화알루미늄을 형성하는 화학반응으로써 알루미늄 금속의 핏팅부식 기구를 설명하고 있다.⁶⁻⁸⁾ 표3과 표4의 결과를 이용하여 핏팅부식 반응에서의 염소이온에 대한 반응차수를 구해 보면 합금의 조성과 개량처리 여부에 관계없이 0.9~1.1이 되고 또 온도 의존성을 나타내는 활성화에너지가 6.5~10kcal/mol이 되므로 Foley 등이 제안한 부식기구를 이 합금에서도 그대로 적용할 수가 있다.

4. 고 찰

앞의 실험 결과에 의하면 규소 함량이 달라지거

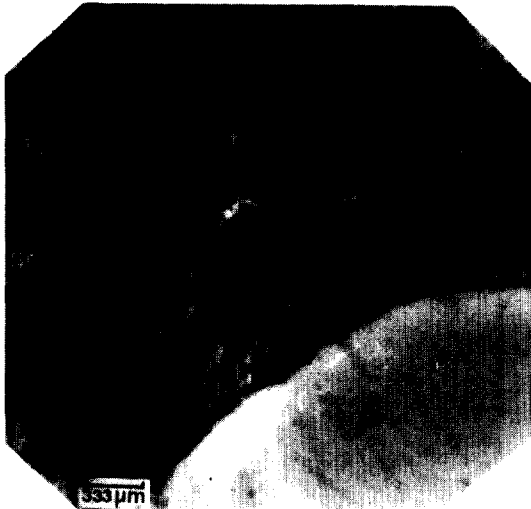
나 개량처리를 하게되면 핏팅부식이 야기되는 임계 전위가 달라지고 핏팅유발시간도 달라지기는 하지만 핏팅부식의 반응기구는 동일하였다. 임계전위가 높다는 것과 핏팅유발시간이 길다는 것은 금속 표면의 부동태막이 염소이온에 의해 파괴되기 어렵다는 것을 나타내며 결국 핏팅부식에 대한 저항성이 큼을 뜻한다.

그런데 Al-Si합금에서 핏트가 생기는 부위를 보

면 사진2에서 알수 있듯이 초정 알루미늄이나 초정 규소에서는 핏팅이 일어나지 않고 공정조직 중에서 일어나는데 공정조직 중에서도 알루미늄-규소 계면에서 핏팅이 시작된다. 한편 각 시편의 표면에서 공정조직이 차지하고있는 면적의 비율을 조사해 보면 12%Si합금에서는 68%, 17%Si합금에서 63%, 5%Si합금일 때 35%이었다. 따라서 공정조직이 많은 12%Si합금에서 핏팅부식이 더 잘 진행



(a) 5% Si, Not Modified



(b) 12% Si, Modified by Sr



(c) 17% Si, Modified by Na

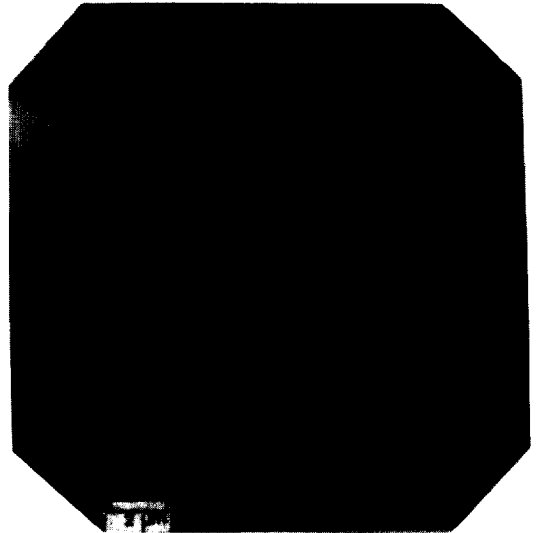
Photo 2. Scanning electron micrographs for pit initiation site.

되리라고 볼 수 있으며 실제로 이 합금의 보호전위가 가장 낮았다. 보호전위는 표면의 부동태 피막이 파괴, 제거된 상태에서 더 이상 핏팅이 진행되지 않을 때의 전위를 나타냄에 반하여 임계전위나 핏팅유발시간은 부동태 피막을 파괴하는데 필요한 전위와 시간을 나타낸다. 부동태 피막의 파괴에는 염소이온의 흡착과 피막의 용해가 필연적인데 핏팅부식이 일어나기 쉬운 부분의 면적이 좁으면 흡착과 양극전류가 집중될 것이므로 공정조직의 면적이 넓은 경우보다 낮은 전위, 빠른 시간내에 피막이 파괴될 것이다. 따라서 12%Si합금의 임계 핏팅전위가 높고, 핏팅유발 시간이 길어진다고 볼 수 있다. 한편 같은 Si함량에서는 개량처리를 함으로써 임계전위가 높아지고 핏팅유발시간이 길어지는데 이 때는 규소가 미세한 입자로 석출함으로써 규소-알루미늄계면의 면적이 증가하는 것 외에도 산화막 자체가 치밀해지는 것도 이유로 들 수 있다. Al-Si합금을 산화시킬 때 규소는 산화되지 않고 그대로 산화피막 층에 남게 되는데 사진3에서 보이는 바처럼 알루미늄 산화물과 규소 계면에 작은 틈이 생긴다. 개량처리를 하지않은 합금에서는 규소 입자가 매우 길어서 산화피막을 완전히 관통하며 따라서 산화물과 규소입자 사이의 틈이 피막 표면에서 내부까지 연결되어 있으나 개량처리를 하게 되면 규소 입자들이 작아져서 산화막내에 존재하고 기지내부로 연결된 틈이 존재하지 않는다. 결국 개량처리를 하여 규소 석출 입자를 미세하게 하면 보다 치밀한 보호피막이 형성되어 핏팅유발시간이 길어진다고 할 수 있다.

그러나 산화피막이 파괴된 후나 또는 충분하지 못할 때는 공정조직이 용액에 직접 노출됨으로써 Al/규소의 계면이 넓은 개량처리 합금에서 핏팅부식이 더 잘 일어날 것이다. 실제 개량처리 합금의 보호전위가 더 낮은 값을 보이며 에틸렌 글리콜 용액에서 개량처리된 합금의 핏팅이 더 심했던 것은 이러한 이유 때문인 것으로 사료된다.

5. 결 론

Al-Si합금의 핏팅부식에 미치는 Si함량과 개량처리의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.



(a) 5% Si, Not Modified



(b) 17% Si, Modified by Sr

Photo 3. Scanning electron micrographs of anodized surfaces.

NaCl을 첨가한 Na_2SO_4 용액에서 Al-Si합금의 전채부식속도는 규소함량과 개량처리여부에 영향을 받지 않으나 핏팅부식에 대한 저항성은 크게 달라진다. 공정조성(12% Si)의 합금일 때 임계핏팅전위가 가장 높았으나 보호전위는 오히려 가장 낮았으며 개량처리를 하게 되면 임계전위가 높아지고 보

호전위는 낮아진다. 이러한 현상은 핏팅이 일어나는 알루미늄-규소 계면의 면적이 규소 함량과 개량처리에 의해 달라지기 때문이라고 설명할 수 있었다.

후 기

이 연구는 1986년도 문교부 자유과제 학술연구조성비의 지원을 받아 수행되었음을 밝힙니다. 또한 본 연구를 위해 많은 도움을 주신 삼성공업의 신영범 이사님께 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser & K. K. Kelley: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys," A. S. M. Metals Park, Ohio (1973) 212
2. L. F. Mondolfo: "Aluminium alloys, structure and properties" Butterworths, London (1976) 369, 678
3. 津村善重: "アルミウム合金" 金属通信社, 東京 (1976) 280
4. B. Lee & T. Kang: 本誌 14 (3) 3 (1985)
5. D. Wong & L. Swette: J. of Electrochem. Soc. 126, 11 (1979)
6. T. H. Nguyen & R. T. Foley: J. of Electrochem. Soc. 126, 1855 (1979)
7. S. Dallek & R. T. Foley: J. of Electrochem. Soc. 123, 1755 (1976)
8. F. D. Bogar & R. T. Foley: J. of Electrochem. Soc. 119, 412 (1972)