한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 21, No. 4, Dec., 1992
〈研究論文〉

Squeeze Casting한 Al_2O_3 섬유강화 Al기 금속복합재료의 분극거동

함 성 헌 · 강 양 출 · 조 경 목 · 박 익 민
부산대학교 금속공학과

Polarization Behavior of Squeeze Cast Al_2O_3 Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites

S. H. Ham · Y. C. Kang · K. Cho and I. M. Park
Department of Metallurgical Engineering, Pusan national University, Pusan 609-735, Korea

Electrochemical polarization behavior of squeeze cast Al_2O_3 short fiber reinforced Al alloy matrix composites was investigated for the basic understanding of the corrosion properties of the composites. The composites were fabricated with variations of fiber volume fraction and matrix alloys. It was found that the reinforced composites are more susceptible to corrosion attack than the unreinforced matrix alloys in general. Corrosion resistance shows decreasing tendency with increasing Al_2O_3 fiber volume fraction in AC8A matrix. Effect of the matrix alloys revealed that the AC8A Al matrix composite is less susceptible to corrosion attack than the 2024 and 7075 Al matrix composites. Effect of plastic deformation on electrochemical polarization behavior of the squeeze cast Al/Al_2O_3 composites was examined after extrusion of AC8A−10 v/o Al_2O_3. Result shows that corrosion resistance is deteriorated after plastic deformation.

1. 서 론

섬유강화 Al기 금속복합재료는 높은 비강도 및 비강성, 우수한 열기계적 성질 등을 가지기 때문에 우주항공 및 자동차용 부품등에로의 적용이 기대되고 있다[1~4]. 이와같이 금속기 복합재료는 주로 분말야금방법으로 제조되어 왔으나, 최근 원가절감과 near net shape 부품의 대량생산 등의 이점이 있는 주조방법이 금속기 복합재료의 제조에 적용되고 있다[5~7]. 주조방법중에서도 용탕가압 침투방법인 squeeze casting방법이 가장 신뢰성 있는 제조방법으로 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.[8,9] 한편 금속기 복합재료의 기계적 성질과 제조공정을 최적화하기 위한 연구는 많이 행해지고 있으나, 부식거동에 관한 연구는 상당히 미흡한 실정이다. 일반적으로 금속기 복합재료는 비복합화된 기지합금보다 내식성이 나쁜 것으로 알려져 있다[13~17]. 또한 부식특성의 저하 원인은 섬유와 기지간, 혹은 기지금속과 계면반응 화합물사이의 galvanic coupling에 의한 섬유/기지 계면에서의 anodic site 수의 증가와 관계가 있다고 보고되고 있다[13~17].

본 연구에서는 squeeze casting 방법으로 Al_2O_3

Table 1. Chemical compositions of matix alloys(wt%)

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Nn	Ni	Ti	Al
AC8A	1.1	12.5	0.9	0.1	0.8	0.1	1.6	0.1	Bal
2024	4.3	0.5	1.5	0.25	0.5	0.6	–	–	Bal
7075	1.6	0.5	2.5	5.6	0.5	0.3	–	0.2	Bal

단섬유강화 Al기 금속복합재료를 성공적으로 제조하였으며, 금속기 복합재료의 기초적 부식특성 조사를 위해 squeeze cast한 Al_2O_3 단섬유강화 Al합금기 금속복합재료의 전기화학 분극거동에 미치는 섬유체적율, 기지합금, 소성변형의 영향을 검토 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 Al_2O_3 단섬유강화 Al합금기 복합재료는 강화재인 Al_2O_3 단섬유의 예비성형체(preform)를 제조하여 squeeze casting방법으로 제조되었다. 예비성형체는 직경 3μm, 길이 200μm의 $\delta-Al_2O_3$ 단섬유 (RF-grade : 96~97% Al_2O_3와 3~4% SiO_2의 aluminosilicate)와 증류수 및 약 5 wt%의 SiO_2 binder를 혼합하여 균일 분산시킨 후 진공흡입(vacuum suction)방법으로 제조하였다. Squeeze casting은 고속도강으로 제작된 금형속에 400℃로 예열된 Al_2O_3섬유 예비성형체을 삽입하고 700℃의 Al용탕을 75MPa의 압력으로 가압하여 침투시켰다. 이때의 가압 유지시간은 60 sec이었다. Al기지 금속은 상용의 AC8A, 2024, 7075 Al합금으로 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 복합재료의 섬유체적율은 AC8A기지합금에서 10 vol% 및 20 vol%로 변화시키면서 제조하였다. 또한 AC8A-10vol% Al_2O_3 복합재료는 Al_2O_3 단섬유강화 Al합금기 복합재료의 전기화학적 분극거동에 대한 소성변형의 영향을 조사하기 위해 400℃에서 가압력 25 ton으로 열간압출을 행하였다.

분극실험은 personal computer로 제어되는 potentiostat(EG&G Model 273)를 사용하였으며 전해액은 25℃ 0.1N NaCl 용액을 사용하였다. 용존산소는 실험시작 30분 전 부터 실험 중 계속하여 Ar (99.99%)가스를 취입하면서 제기하였다. Working electrode는 반응 면적이 0.95cm^{2}가 되도록 시편 holder를 plate형으로 태프론 가공하였다. 보조전극(counter electrode)을 탄소봉을, 참조전극(reference electrode)은 포화감홍전극(saturated calomel eldectrde(SCE))을 사용하였다. 시편은 분극 실험 전 emery paper #1500 까지 polishing한 뒤 0.3 μm의 Al_2O_3 연마제를 이용하여 단면 연마를 행한 후 아세톤으로 초음파 세척한 뒤 알콜로 건조하여 사용하였다. 분극실험중 ±5mV의 일정한 부식 전위를 얻기 위하여 1시간동안 시편을 용액에 침지한 후 분극실험을 행하였으며 주사는 E_{corr} 작하의 음극지역에서 부터 시작하였고, 주사속도는 0.3mV/sec로 행하였다.

미세조직 부식 거동을 관찰하기 위하여 0.1N NaCl 용액에 노출된 시편을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였으며, 섬유/기지 계면에서의 반응생성물과 편석을 조사하여 부식에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)로 정성분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2에는 0.1N NaCl용액에 노출된 Al_2O_3 단섬유강화 Al합금기지 복합재료와 비복합화된 기지합금의 전기화학적 분극 data(corrosion potential : Ecorr, pitting potential : Epit, corrosion current density : Icorr)를 나타내었다. 이 결과는 Al합금기지에 Al_2O_3섬유가 복합화됨에 따라 Ecorr과 Epit가 보다 negative potential로 이동하고 Icorr은 증가함을 알 수 있어 복합재료가 비복합화된 기지

Table 2. Summarized electrochemical polarization data

	E_{corr} (mV vs SCE)	E_{pit} (mV vs SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
AC8A unreinforced	-748	-600	1.2
AC8A/A_2O_3 V_f=10	-796	-610	2.0
AC8A/A_2O_3 V_f=20	-846	-615	2.3
AC8A/A_2O_3 V_f=10(extrusion)	-805	-635	3.3
2024 unreinforced	-974	-622	3.4
2024/A_2O_3 V_f=20	-1000	-620	8.6
7075 unreinforced	-1030	-770	20.5
7075/A_2O_3 V_f=20	-1168	-770	23.6

합금에서 부식에 민감하다는 것을 보여준다. 복합재료 및 비복합화된 Al합금 모두에서 Ecorr값이 AC8A>2024>7075 Al순이고, Epit는 AC8A<2024<7075 Al의 순으로 나타나서 내식성이 AC8A합금기지의 경우가 가장 우수했고, 7075 Al합금기지의 경우가 가장 낮은 부식 저항성을 나타내었다.

전기화학적 분극거동에 미치는 섬유체적율의 영향을 조사하기 위하여 AC8A 합금기지에 Al_2O_3 단섬유의 체적율을 0, 10, 20v/o로 변화를 시켜 복합재료를 제조하여 분극실험에 행하였다. Fig. 1에는 Al_2O_3 복합재료의 양극분극곡선(anodic polarization curve)을 나타낸다. Al_2O_3섬유체적율이 증가함에 따라 Ecorr은 감소하고 Icorr은 증가한다. 그러나 Epit는 섬유체적율증가에 따라 negative potential로 약간 저하하고 있는 정도로, pitting corrosion에는 Al_2O_3 섬유복합화가 크게 영향을 주지 않은 것으로 보인다.

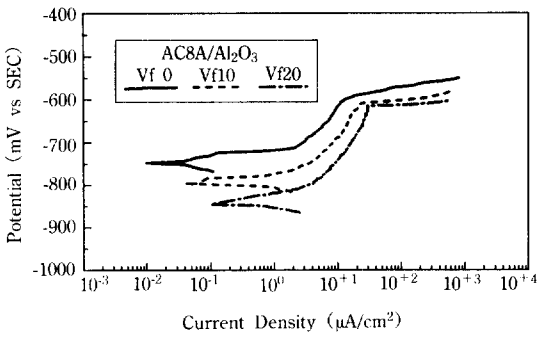

Fig. 1. Electrochemical polarization curves of AC8A and AC8A/Al_2O_3 MMCs with variation of Al_2O_3 fiber volume fracton

Fig. 2에는 0.1N NaCl용액에서 분극실험을 행한 후의 AC8A 기지합금, AC8A-10v/o Al_2O_3 복합재료의 부식표면을 나타낸다. AC8A기지합금의 응고조직은 초정 α-Al과 Al-Si공정으로 구성되어 있다. Fig. 2(a)에 나타난 AC8A 기지합금에서의 주요 부식부분은 초정 α-Al상과 공정 Al-Si상중의 Al 부분이다. 이는 Al의 정상부식전위는 -0.85 V이고 Si의 정상부식전위는 -0.26 V(53g/l NaCl+3g/l H_2O_2 용액)로 Al이 Si에 비하여 보다 active함에 의한 것으로 사료된다.[18] Al_2O_3단섬유의 체적율이 증가함에 따라 단섬유사이에서 기지부분의 부식이 증가되고 있고, 20vol%의 경우 Al_2O_3단섬유 외의 대부분의 기지부분이 부식됨을 관찰할 수 있다. 일반적으로 squeeze cast한 응고미세조직은 중력주조(gravity casting)한 것에 비하여 가압력 효과에 따른 dendrite arm의 분리등의 효과에 의해 결정립 미세화(grain refinement)현상이 관찰된다[7,8]. Fig. 3에는 75MPa의 동일가압력으로 squeeze cast한 경우의 섬유체적율 증가에 따른 응고조직변화를 광학현미경으로 관찰한 것을 나타낸다. 섬유체적율이 증가할수록 조직의 미세화가 관찰되는데, 이것은 가압력의 효과보다는 섬유 복합화에 따라 Al용탕보다 온도가 약 300℃ 낮은 섬유에서의 불균일 핵생성 site의 증가에 기인한 것으로 사료된다[10~12]. 이러한 섬유

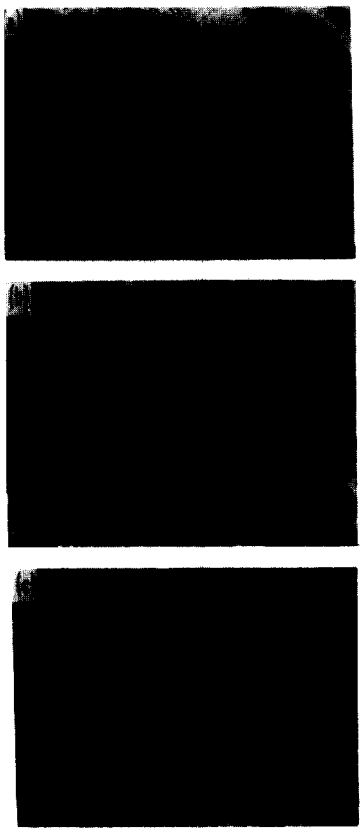

Fig. 2. SEM micrographs of Al_2O_3 MMCs exposed to 0.1N NaCl solution (a) AC8A (b) AC8A/10% Al_2O_3 (C) AC8A/20%Al_2O_3

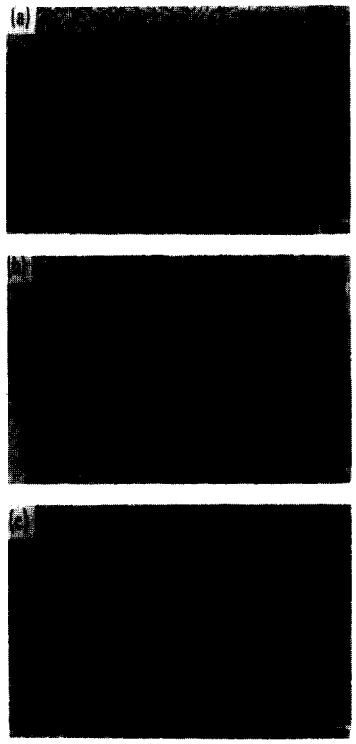

Fig. 3. Optical micrographs of (a) AC8A (b)AC8A/10%Al_2O_3 (C) AC8A/20%Al_2O_3 showing refined microstructure with increasing Al_2O_3 fiber volume fraction

체적율 증가에 따른 복합재료의 조직미세화는 임계면적분율을 증가시켜 부식에 민감성이 증대되고, 일반부식저항성이 저하된 것으로(Ecorr의 저하 및 Icorr의 증가)사료된다. 한편 섬유체적율에 따른 Epit는 크게 변화하지는 않았는데, 이는 SEM 관찰로 확인한 바에 의하면 조직미세화에 따른 pitting site의 수는 증가하는 반면 심한 local pitting현상은 오히려 감소되는 결과에 기인한 것으로 추정되었다.

강화섬유/기지합금의 계면에서 Mg과 같은 active한 합금원소는 편석되기 쉽고, 또한 금속간 화합물등을 형성하여 Al합금기 금속복합재료의 부식특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다[13]. Fig. 4에는 AC8A－10v/o Al_2O_3복합재료의 SEM 조직과 섬유/기지 계면에서의 EDS 분석결과를 나타낸다. EDS 정성분석결과, 계면에서 금속간 화합물 형성의 가능성을 보여주는 Mg와 Si(Fig. 4(a)), Fe와 Ni (Fig. 4(b))이 검출되었다. AC8A 합금(Al－Si－Ni－Cu－Mg)에서의 Mg_2Si량은 Al－Mg_2Si 의사 2원계(quasi binry system)에서 최대 고용한을 초과하므로, Mg와 Si의 검출은 Mg_2Si의 형성에 의한 것으로 사료되고, Ni의 검출은 Al_3Ni (ε상)의 형성, Fe의 검출은 불순물 Fe에 의한 Al－Fe－Si계의 금속화합물의 형성에 의한 것으로 사료된다. 계면 및 입계에서의 금속간화합물등의 석출물 존재는 국부적 galvanic 부식반응으로 pitting을 가속화 시킨다고 생각된다. Fig. 5에는 분극 실험 도중 pitting 전위 부근에서 관찰한 AC8A－10v/o Al_2O_3 복합재료의

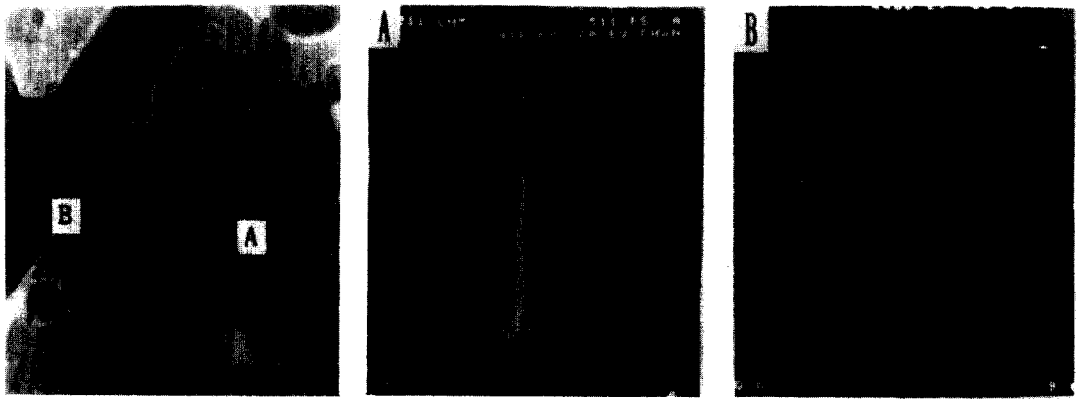

Fig. 4. SEM micrograph of AC8A/10%Al_2O_3 and EDS scans of fiber/matrix interfaces

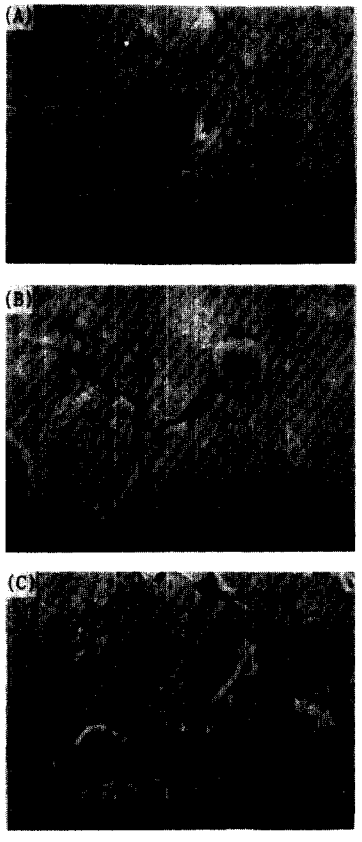

Fig. 5. SEM micrographs of AC8A/10%Al_2O_3 and with different potential stages : (a)+20mV, (b) +50mV and (c)+100mV from corrosion potential

SEM 부식표면조직을 나타낸다. Fig. 5(a)에서 알 수 있듯이 pitting은 금속간화합물이 존재하는 Al_2O_3 섬유/기지계면에서 시작되고 있고, 그후 기지합금의 결정입계를 따라 pitting 부식이 전파됨을 관찰할 수 있다(Fig. 5(b) (c)). 강화섬유 복합화에 의한 부식저항의 감소는 섬유와 기지사이 계면과 입계에서 Al passive film의 파괴 결과로도 보고되고 있어[15-17], Fig. 5에서 나타난 Al/Al_2O_3 계면 뿐만 아니라 입계에서 pitting 부식은 일부 Al passive film의 손상 파괴에도 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 0.1N NaCl 용액에 노출된 기지합금 조성의 변화에 따른 복합재료의 양극분극곡선을 나타낸다. 전기화학적 분극실험의 결과에서 AC8A 합금기지 복합재는 2024와 7075 합금기지 복합재료보다 부식에 덜 민감한 것으로 나타났다. 즉 보다 낮은 Ecorr과 Epit 그리고 낮은 Icorr를 나타내었다. Al_2O_3 섬유강화 복합재료의 경우 Al_2O_3섬유가 전도성이 없기 때문에, 섬유와 기지사이의 직접적인 galvanic 부식이 거의 일어나지 않는 것으로 보고되고 있다[13,17]. 그러나 금속기 복합재료는 일반적으로 계면생성물에 의한 부식반응성의 증대 및 국부 galvanic 부식을 비롯하여 microcrevice, 공공(void 및 porosity)에 의하여 부식저항이 감소될 수 있는 것으로 알려져 있다[13]. 본 연구에서는 위에서 언급한 각각의 기지합금에 대하여 석출물과 금속간화

합물의 생성 등의 미세조직과 분극거동의 관계에 대해서는 충분한 검토가 이루어지지는 못하였으나, 각 복합재료의 기지합금조성이 첨가합금원소에 따라 다르므로 계면 및 기지에서 상이한 석출상 및 금속간화합물이 생성될 것이고 이에 따른 분극거동의 차이가 생긴 것으로 사료되어 이에 대한 연구를 계속해서 수행할 예정이다.

복합재료의 분극특성에 미치는 소성변형의 영향을 Fig. 7에 나타내었는데 열간 압출에 따라 Ecorr의 변화는 거의 없으나, Epit가 저하되었다. 또 Table 2에서 Icorr값이 2.0에서 3.3($\mu A/cm^2$)으로 증가하여 부식저항이 감소하는 것으로 판단된다. 열간압출은 Fig. 8에 나타낸 것처럼 Al_2O_3 강화섬유를 파손시키고, 이들 Al_2O_3섬유의 파편은 보다 많은 불연속 Al passive film을 유발시켜 압출한 AC8A－10% Al_2O_3 복합재의 부식저항이 감소하는 것으로 사료된다.

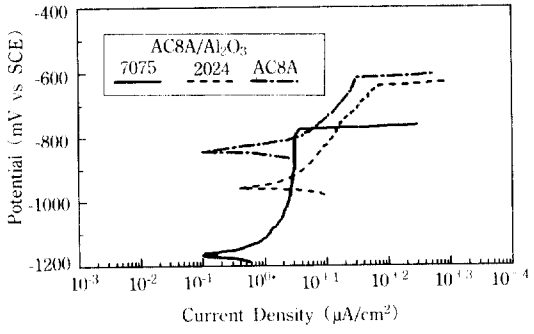

Fig. 6. Electrochemical polarization curves of Al/Al_2O_3 MMCs for the different matrix alloy

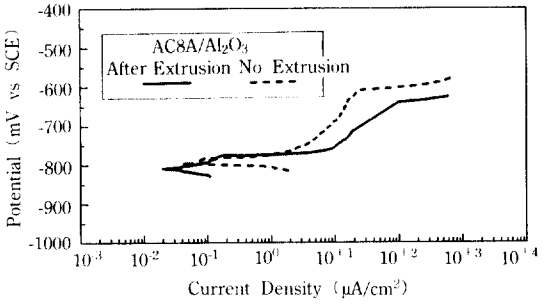

Fig. 7. Electrochemical polarization curves of AC8A/10%Al_2O_3 (a) before and (b) after extrusion

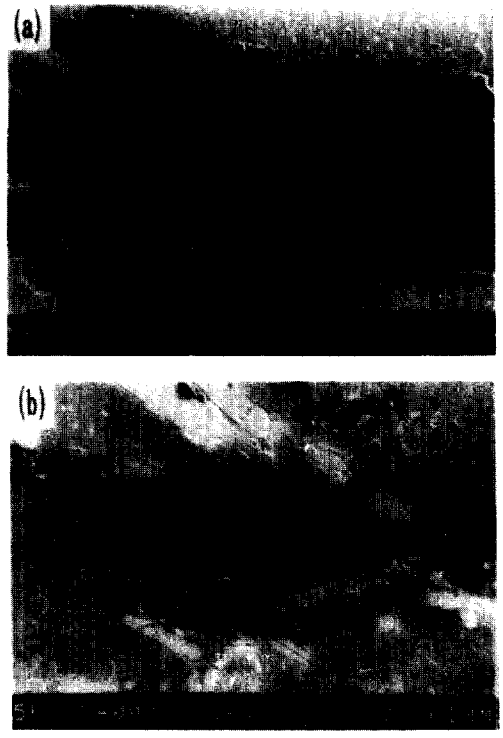

Fig. 8. SEM micrograph of AC8A/10%Al_2O_3 (a) before and (b) after extrusion showing breakage of Al_2O_3 fibers

4. 결 론

Squeeze Casting방법으로 제조한 Al_2O_3 단섬유강화 Al합금기지 금속복합재료의 전기 화학적 분극거동에 미치는 섬유체적율의 변화, 기지금속의 성분변화 및 소성변형의 영향 등을 조사, 검토하여 다음의 결과를 얻었다.

1) AC8A 합금 및 섬유체적율 10%, 20%의 AC8A/Al_2O_3 복합재료의 분극특성 조사결과, 섬유 체적율 증가에 따라 부식저항성이 감소하는 것으로 판단되었다.

2) 기지합금 조성변화에 따른 Al_2O_3/Al합금기지 금속복합재료의 부식 저항은 AC8A, 2024 그리고 7075 합금기지의 순으로 감소하였다.

3) 열간압출한 AC8A/Al_2O_3 금속복합재료의 분

극특성 조사결과 소성변형에 따라 부식저항이 감소하는 것으로 나타났다.

〈후 기〉

본 연구는 1991년도 교육부 신소재 분야 학술 연구조성비의 지원에 의해 행해졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Wadsworth and F. H. Froes : J. Metals, May (1989) 12.
2. 조경목, 박익민 : 신금속, 3(1990) 2
3. 조경목, 박익민 : 한국주조공학회지, 11(1991) 1, 15
4. 박익민, 최정철 : 복합재료, (1990) 7월초판, 반도출판사
5. R. B. Bhagat, M. F. Amateau, J. C. Conway Jr., J. M. Paulick, J. M. Chisholm, J. M. Parnell and D. G. Seidensticker : J. Composite Materials, 20(1989) 961.
6. S. K. Verma and J. L. Dorcic : Adv. Mat. & Procss., 5 (1988) 48.
7. 박익민, 신광선, 윤의박 : 한국주조공학회지 8 (1988) 4, 412
8. 박익민 : 제2회용고기술 심포지움 서울, (1991), 86
9. H. Fukunaga and T. Ohde : Procd. ICCM-IV (1982) 1443.
10. D. U. Kim, I. M. Park and J. Kim : Procd ICCM-VIII (1991) 17-M.
11. 김대엽, 김진, 박익민 : 한국주조공학회지 vol 11, No 3, 1991, 208
12. 김남수, 지동철, 조경목, 박익민 : 한국주조공학회지, 12(1992) 3, 238
13. A. Turnbull : British Corrosion Journal, 27(1992) 27.
14. Deo Nath and T. K. G. Namboodhiri : Corrosion Science, 29(1989) 1215,
15. D. M. Aylor and P. J. Moran : J. Electrochem. Soc., 132(1985) 1277.
16. R. C. Paciej and V. S. Agarwala : Corrosion Science, 44(1988) 680.
17. T. Otani, B. McEnaney and V. D. Scott : Procd. of Int. Symp. on Advances in Cast Reinforced Metal composites, S. G. Fishman and A. K. Dhingra eds., Chicago(1988) 383.
18. E. H. Dix Jr., R. H. Brown and W. W. Binger : Metals Handbook. 8th eds., 1 (1961) 916.