

〈 研究論文 〉

銅—알루미늄 합금의 腐蝕速度에 미치는 珪素의 影響

咸東鎬* 康卓** 姜春植**

The effects of Si-content on the corrosion rate of Cu-Al alloys.

Dong-ha Ham, Tak Kang, Choon sik Kang

College of Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

The effects of silicon content on the corrosion rates of Cu-7wt% Al alloys have been investigated by the use of electrochemical methods. The corrosion current densities of the alloys are decreased with the addition of Si up to 2wt%, and then slightly increased at 2.5% Si. This increased corrosion rates are attributed to the precipitation of more anodic gamma-2 phase. The X-ray diffraction tests reveal the dealuminification of these alloys and mixtures of CuCl and Al₂O₃ formed on the surface of the specimens, which are considered to passivate the alloys at noble potentials.

조 록

Cu-7% Al 합금에 규소를 첨가시켜 그 합금의 부식속도가 감소하는 것을 조사하였다. 규소함량이 2%에 달할 때 까지는 부식속도가 감소하나 2.5%로 되었을 때는 anodic한 새로운 상이 석출하여 부식속도가 증가하는 경향이 있다. 알루미늄 청동의 부식은 탈알루미늄 현상도 일어나며 CuCl, Al₂O₃ 같은 불용성 생성물이 형성되어 부동태를 나타내는 것을 확인하였다.

I. 서 론

오늘날 많이 사용되고 있는 알루미늄 청동으로는 α상의 합금이 많이 사용되나 12% 알루미늄 공석점 부근의 합금도 사용되고 있다.

이 합금은 기계적 성질 및 내식성이 우수하여 선박용 프로펠러, 항공기와 차량부품, 화학공업용품, 열교환기의 관재, 기어, 베어링 등 각종 분야

에 이용된다. 이러한 알루미늄 청동에 구리와 알루미늄외에 니켈, 망간, 철등의 제 3 원소가 첨가 되면 합금의 여러 성질이 개선되는 효과를 얻을 수 있으므로 Cu-Al-Ni-Fe계, Cu-Al-Mn계, Cu-Al-Mn-Ni-Fe계 등의 합금이 주로 연구^{1,2)}되어 왔으며 또한 실용되고 있다.

한편, 실리콘을 니켈 대신에 알루미늄 청동에 첨가한 합금계도 제안되었었는데^{3,4)} 이는 실리콘을 알루미늄 청동에 첨가하면 합금의 부식 전위를 귀하게 하는 경향이 있어 내산, 내식성이 좋아질 것으로 기대되며, 이미 기계적 성질에 대한 연구결과^{5,6)} 우수한 재료로서 인정된 바 있으므로 본 연구에서는 Cu-Al-Si계 합금의 실용화를 위해 재료의 내식성이 Si 함량에 따라 어떻게 변하는가에 대해 조사하였다.

부식속도의 측정은 Tafel extrapolation 방법과 Dual 전극법^{11,12)}에 의해 행하였으며, 부식생성물의 성분과 부식형태에 대해서도 조사하였다.

II. 실험 방법

II-1 시 편

* 서울대학교 대학원 금속공학과

** 서울대학교 공과대학 부교수

이 연구에 사용한 합금은 순수한 금속을 용해 하여 만든 것으로 그 구조방법에 대해서는 이미 발표¹⁰⁾한 바 있으며 주조 후의 냉각속도는 25 C/min으로 일정하게 하였다. 이 합금의 성분은 표-1에서 보듯이 알루미늄 7% 정도에 유지시키고 Si을 0.02~2.47% 범위에서 변화시켰다.

table-1. Chemical composition of specimens.

Element No.	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Others (%)	Cu (%)
1	6.92	0.02	0.49	0.03	bal.
2	6.97	1.07	0.48	0.05	bal.
3	6.96	1.37	0.45	0.05	bal.
4	7.10	1.88	0.46	0.04	bal.
5	6.90	2.47	0.53	0.02	bal.

II-2 부식속도측정

시편을 5mm 두께의 원판으로 잘라 표면을 연마한 후 ultrasonic cleaning machine으로 세척을 하고 아세톤과 증류수로 잘 닦고 건조시킨 다음 그림 1과 같은 시편 홀더에 넣어 3.5% NaCl 용액에 담가서 부식속도를 측정한다.

모든 측정은 상온에서 대기중에 노출된 상태에서 실시했고 용액중에 공기를 계속 공급하여 주므로써 용액의 교반효과와 산소 공급의 효과를 얻는다.

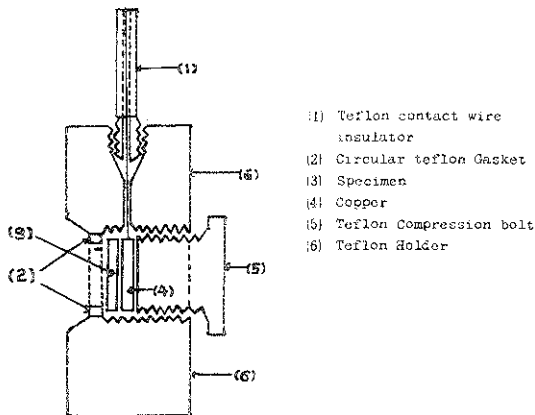


Fig. 1. Test Cell (Specimen holder)

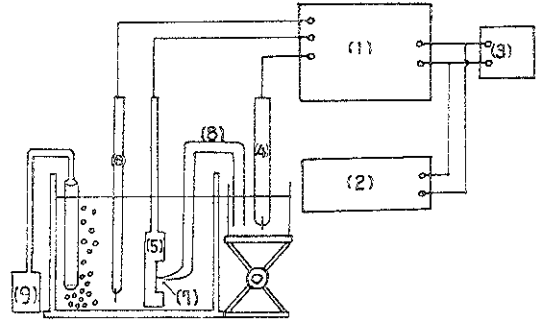


Fig. 2. Schematic of 3 electrode circuit

- (1) HA 104 Potentiostat & Galvanostat
- (2) X-Y Recorder
- (3) Grounding-Potential-Supply
- (4) Reference electrode (S.C.E.)
- (5) Working electrode (Specimen)
- (6) Auxiliary electrode (Pt wire)
- (7) Luggin capillary
- (8) Salt bridge
- (9) Air pump

부식속도를 측정하는 Tafel extrapolation 방법^{13,14)}에서는 시편을 그림 2에서와 같이 연결한 후 전류를 통하지 않은 상태에서 부식전위를 측정한다. 이 부식전위는 포화감용전극 (S.C.E.)에 대한 값으로 주어지며 시편에 따라 약간의 차이는 있으나 7~10 시간만에 어느정도 안정한 상태에 도달한다. 이때 전위의 움직임은 속이 10분간에 0.5 mV 이내라면 이 전위를 부식 전위로 정한다. 부식 전위가 떨어지면 이 전위로부터 양극 방향으로 150 mV 정도 분극을 시켜서 양극분극 곡선을 얻으며 다음에 50~60분 정도 지난 후 안정한 상태의 전위가 얻어지게 되면 음극 방향으로 150 mV 정도 분극을 시켜서 음극분극 곡선을 얻는다. 이 분극 곡선을 반대수 그래프 용지에 그리게 되면 부식전위로 부터 약 50 mV noble 하거나 active 한 곳에 분극 곡선이 linear 해지는 구간이 나타난다. 이 부분에서의 분극 곡선의 기울기가 Tafel slope 이고 이 직선 부분을 부식 전위까지 연장하면 부식 속도를 측정할 수 있게 된다.

Dual Electrode 방법 (2-Electrode method)에서는 한 시편으로 면적이 동일한 2개의 전극을 만들어 3.5% NaCl 용액 속에 담가서 두 전극 사이의 전위차가 20 mV 이내라면 다음과 같은

방법으로 부식 속도를 측정한다.

두 전극 사이의 전위차가 20mV가 되도록 양극쪽으로 전류를 흘리고 (U_1), 20 분 후의 전위가 어느정도 안정화 상태에 도달하면 그 역방향 즉 음극쪽으로 전류를 흘려서 전위차가 반대로 20 mV생기게 한다. 이때의 전류를 U_2 라 하면 . 두 전류 U_1 과 U_2 의 평균치로부터, 다음식에 의해 부식 전류밀도를 구한다.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{(\beta_a \cdot \beta_c) \cdot 2}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)}$$

$$\Delta I = \frac{U_1 + U_2}{2}$$

이때 전류가 두 전극 사이에 흐르면 IR drop이 전류에 비례하여 일어나는데 이는 2-Electrode 방법에서는 ΔE 에 속하게 된다.

즉, 측정된 20 mV 전위차 ΔE 는

$$\Delta E = \Delta E_{cathodic} + \Delta E_{anodic} + IR \text{이다.}$$

III. 결과 및 검토

III-1 부식전류밀도

Tafel extrapolation에 의해 부식속도를 측정하기 위해 분극곡선을 측정하여 부식전위까지의 삽입 결과가 그림 3과 4에 나타나 있다. 그림 3은 양극 분극곡선에 대한 것이고 그림 4는 음극 분극곡선에 대한 것이다.

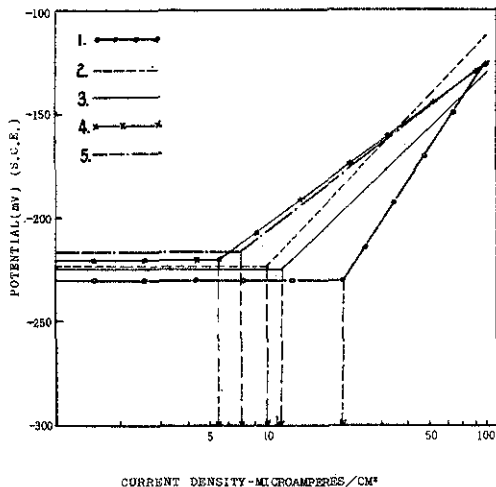


Fig.3. Anodic Polarization of Cu-Al-Si alloys

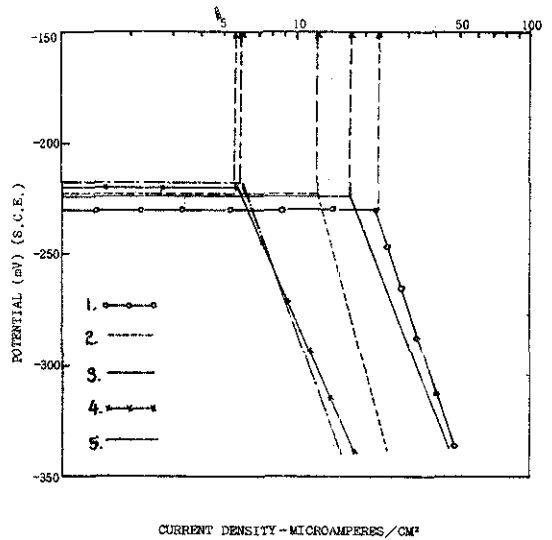


Fig.4. Cathodic polarization of Cu-Al-Si alloys

이 두 그림에서 측정된 Tafel slope β_a 와 β_c 및 부식 전류밀도를 표 2.에 나타냈다.

양극 분극 곡선과 음극 분극 곡선에서 각기 측정된 부식 전류 밀도값이 정확히 일치하지는 않으나 Si이 첨가되지 않은 합금의 부식 속도가 가장크며 Si 함량에 따라 부식 속도가 변하는 경향은 일치하고 있다.

table-2 Summary of Cathodic & Anodic polarization Data

Sample No.	E_{corr}	β_a	β_c	Corrosion Current Density	
				Anodic	Cathodic
				vs SCE mV	mV/ decade
1	-230	+162	-317	20.3	23.9
2	-223	+110	-365	9.1	12.4
3	-224	+102	-269	10.7	17.2
4	-220	+77	-243	5.5	5.6
5	-217	+81	-287	7.0	5.83

한편 Dual 전극법에 의해 측정 한 부식전류밀도의 결과는 표 3에 나타내었다.

표-2 및 3의 결과를 보면 그 측정방법에 따라 부식속도가 완전히 일치하지는 않으나 그 영향은 대체로 비슷함을 알 수 있다. 즉 규소가 포

table 3. Dual Electrode method Data

Sample No.	ΔE vs SCE. mV	Applied Current Density		Corrosion Current Density $\mu A/cm^2$
		U_1 $\mu A/cm^2$	U_2 $\mu A/cm^2$	
1	20	2.55	2.73	12.3
2	20	2.84	2.80	10.4
3	20	2.49	2.70	8.3
4	20	3.05	3.14	7.9
5	20	3.18	3.22	8.8

함피지 않은 Cu-Al 합금의 부식속도가 가장 크고 규소가 첨가 될 수록 부식 속도가 감소하고 있다. 그러나 규소가 2.5% 첨가되었을 때는 1.88% 첨가 되었을 때 보다 오히려 부식속도가 큰 것으로 나타났다. 또 표-2에서 보면 규소가 1.37% 포함된 시편에서도 규소가 1% 포함된 때보다 더 큰 부식전류밀도를 보이고 있으나 음극분극 곡선과 양극 분극 곡선에서의 차이가 심하고 표-3에서는 반대되는 결과 즉 1%의 규소가 포함된 때보다 부식 속도가 작게 된다. 따라서 대체적으로 말해서 2%까지는 규소가 첨가됨에 따라 Cu-Al 합금의 부식속도가 점차 감소한다고 말할 수 있다.

한편 규소가 첨가 됨에 따라 부식전위는 조금씩 귀(貴)하게 되는 경향이 있으나(최대 13mV) 이 정도의 차이는 측정오차를 생각할 때 거의 동일한 전위라고 말할 수 있다. 그러나 양극 반응의 Tafel slope β_a 는 현저하게 감소하고 있다. 이처럼 부식전위는 거의 비슷하고 Tafel slope β_a 는 감소하는데도 부식전류 밀도가 감소하는 것은 규소가 첨가됨에 따라 양극반응의 평형전위가 귀(貴)해지거나 교환전류밀도(exchange current density)가 감소하기 때문일 것이다. 그리고 규소가 2.5%첨가될 때 오히려 부식전류밀도가 커지는 경향이 있는 것은 이 때부터 석출되는 Y_2 상(相)때문일 것이다. 이 Y_2 상은 다른 상에 비해 매우 양극적이란 것이 알려져 있다.⁶⁾

III-2 부식생성물

알루미늄 청동을 염수중에 담가 놓으면 노후면

이 붉은 색으로 되어 탈알루미늄현상이 일어남을 짐작할 수 있게 된다. 그러나 황동에서의 탈아연 현상처럼 부식층이 뚜렷이 구분될 수 있을 만큼 성장하지 않고 또 시료에 따라서는 표면이 검은 색으로 되거나 표면에 흰색 내지 푸른색의 부식 생성물이 부착되기도 한다. 이러한 표면에 생성된 부식 물질을 X-ray diffractometer로 분석한 결과 CuCl과 Al_2O_3 로 구성되어 있음을 알았다.

그리고 부식생성물을 제거한 후 금속표면의 X-선 회절 패턴을 그림-5에 나타내었다. 이 시료는 Cu-7%Al-2.5%Si 합금이었으며 부식 시키기 전의 금속과 순수한 Cu의 회절 패턴을 같이 표시하였다.

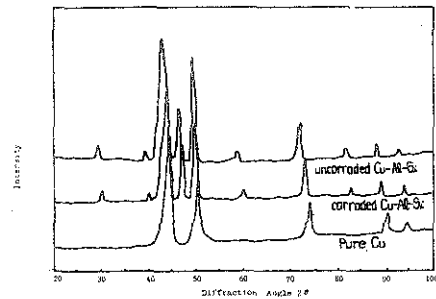


FIG. 5. X-RAY diffraction patterns of uncorroded Cu-Al-Si, Cu and Corroded Cu-Al-Si samples

Heidersbach¹⁵⁾등이 논한바에 의하면 탈 알루미늄과 같은 부식현상은 시편 표면층에 존재하는 알루미늄의 함량을 감소시키므로 부식 후 표면층의 회절각 2θ 값은 격자상수의 감소로 인해 부식전 시편의 2θ 값보다 커지게 된다. 그림에서 보면 부식된 Cu-7%Al-2.5%Si 합금의 2θ 값은 순수Cu와 부식되지 않은 Cu-7%Al-2.5%Si 합금의 2θ 값 사이에 존재하고 있는데 이는 알루미늄이 선택적으로 부식되므로써 부식 표면의 격자상수가 감소되어 2θ 값이 부식전의 값보다 크게 된 것이라 볼 수 있으므로 Cu-Al-Si 계도 3.5% NaCl 용액에서 탈 알루미늄 부식현상이 일어남을 알 수 있다.

한편 불용성 부식 생성물이 생김으로써 상당히 높은 양극전위에서는 부식특성이 어떻게 달라지는가를 알기 위해 시료를 부식 전위로 부터 500 mV가량 양극 분극을 시킨 결과는 그림 6과 같다. 이 때 전위는 20 mV/min의 속도로 상승시켰다.

모든 시편들이 -150 mV(vs. S.C.E) 부근에서 급격히 전류가 증가하는데 이것은 Cu의 용해에

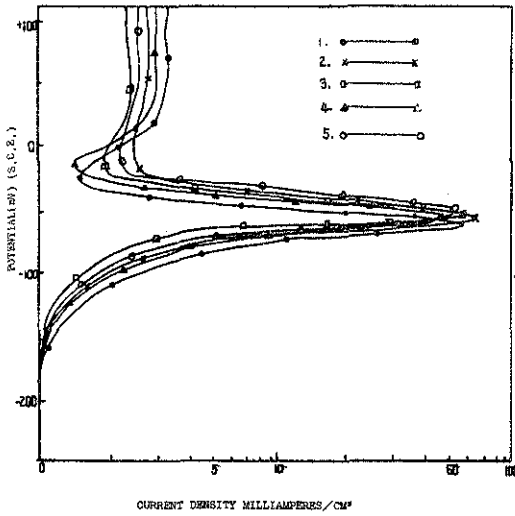


Fig. 6. Anodic Polarization curve

의한 것으로 생각되며 $-60 \sim -45$ mV에서 부동태를 이루어 전류가 급속히 감소함을 알 수 있다. 이는 CuCl 과 Al_2O_3 같은 불용성 생성물 피막이 보호피막으로 작용하기 때문일 것이다. 이 분극 곡선에서 최대 부식 전류밀도에서의 전위 (E_{pp}) 와 전류밀도 (i_c)를 표 4에 나타내었다. 여기서 보면 규소가 첨가 됨으로써 E_{pp} 가 약간 貴하게 된것을 알 수 있는데 이는 규소가 Al_2O_3 의 피막 형성을 억제하는 효과 때문이라고 생각된다.

table 4. Anodic polarization Data

Sample No.	E_{pp}	I_c
	mV	mA/cm ²
1	-60	52
2	-48	60
3	-47	56
4	-48	42
5	-44	52

그러나 0 mV이상 높은 전위에서의 부식전류는 다시 규소가 첨가되지 않은 Cu-Al 합금에서 가장 높게 나타나고 있다.

IV. 결 론

7% Al을 포함하는 알루미늄 청동에 규소를

첨가할 때 부식속도가 어떻게 변하는가를 살펴 보았다. 규소를 첨가해 감에 따라 알루미늄 청동의 부식속도는 감소하나 규소가 2.5% 첨가 되었을 때는 부식속도가 오히려 증가하는 현상이 나타났다. 이것은 전위가 anodic한 γ_2 상이 나타나기 때문이라고 생각되었다. 알루미늄 청동의 부식 현상은 탈알루미늄 현상이기는 하나 표면에 CuCl 및 Al_2O_3 의 불용성 생성물이 부착되고 전위가 높아지면 이 생성물들이 보호피막을 형성하기 때문에 부동태화 된다. 이 부동태를 형성할 때는 규소가 없는 것이 유리하지만 부동태가 이루어진 후에는 규소가 첨가된 합금의 부식속도가 더 느리다.

参 考 文 献

1. 金森, 植田, 松尾 : 日本金屬學會誌, 24(1960), 201.
2. 稻田, 山林 : 日本金屬學會誌, 25(1961), 393.
3. 藤山, 藤井, 小林 : 日本金屬學會誌, 26(1962), 136.
4. M. Cook, W.P. Fentimann, E. Davis : J. of Inst. of Metals, 80(1951~52), 419.
5. 金森, 植田, 松尾 : 日本金屬學會誌, 24(1960), 209.
6. B. Upton : Corrosion, 19(1963)6, 204.
7. C.S. Smith : Trans. AIME, 137(1940), 313.
8. W.R. Hibbard, J.G.H. Eichelman Jr. : Trans. AIME, 180(1949), 92.
9. C.H. Honnou : U.S. Pat. 3,000, 733 (1959).
10. 權五陽, 姜春植 : 대 한금속학회지, Vol. 16, No. 3(1978), 179.
11. R. Bandy and D.A. Jones : Br. Corrosion J., 1979, Vol. 14, No. 4, 202.
12. R. Bandy and D.A. Jones : Corrosion-NACE, Vol. 32, No. 4(1976), 126.
13. Fontana & Greene : Corrosion Engineering, 342.
14. A.L. Geary : J. Electrochem. Soc., 105 : 638(1958).
15. R.H. Heidersbach Jr. and E.D. Verink Jr., Corrosion - NACE, 28, 11, 397(1972)