



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 5, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.5.227>

듀플렉스 알루미늄 합금의 내식성 분석

최인규, 김시명, 김상호*

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부

Corrosion analysis of the duplex aluminum alloys

In Kyu Choi, Si Myeong Kim, Sang Ho Kim*

School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
Cheonan-city, Chungnam, Korea

(Received September 18, 2015 ; revised October 14, 2015 ; accepted October 21, 2015)

Abstract

Corrosion characteristic of the duplex Al-Mg-Si alloys with low, commercial and high solute contents were studied using an anodic polarization test in 1M NaCl solution at room temperature. Polarization range condition of the experiment were form $-0.3V$ to $-1.3V$ with a 0.2 mV scanning speed. The exchange current density means corrosion rate of the low solute alloy was low as about $16.29 \mu A/cm^2$, and that of the high solute alloy was high as $84.92 \mu A/cm^2$. The difference was mainly attributed to the inter-granular precipitates Mg_2Si and Si which could make a galvanic corrosion on the aluminum base. The amount of precipitates was greater in high solute alloy at mainly in grain boundary. While, the extruded alloys had better corrosion resistance than the cast alloy because the silicon precipitates become coarse during the extrusion process.

Keywords : corrosion analysis, Al-Mg-Si alloy, anodic polarization, polarization resistance, Mg_2Si , Si

1. 서 론

알루미늄(Al)은 현재 공업용 금속 중 마그네슘(Mg) 다음으로 가벼운 금속인 동시에 주조가 용이하고 다른 금속과 잘 합금되며, 상온 및 고온에서 가공과 전기, 열의 양도전체의 특성을 가지기 때문에 최근 경량화를 중시하고 있는 자동차 및 항공기에서 알루미늄 합금에 대한 중요성이 부각되고 있으며¹⁾, pH 4.5 ~ 8.5의 환경에서 산화 피막이 모재를 보호하기 때문에 내부식성이 우수하지만, 높은 이온화 경향 때문에 Fe, Cu, Pb 등과 접촉하면 쉽게 부식되는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 알루미늄(Al)과의 합금이 쉽게 형성

되면서 내식성 및 내열성 등이 우수한 것으로 알려진 금속원소를 첨가하는 연구 및 재료가 개발되고 있다²⁾. 현재까지 알루미늄(Al) 합금에서 마그네슘(Mg)과 실리콘(Si)은 주된 합금원소 중의 하나이며, (Al-Mg-Si, Al6000)계 합금은 성형 가공성 및 내식성이 우수하고 250 ~ 310 MPa의 인장 강도를 가지고 있어 차량 및 선박의 구조재 및 항공기 부품에 널리 사용되고 있다³⁾. 하지만 현재까지 개발된 Al6000계 합금은 크게 액-고체 상변태를 이용하는 주조용 합금과 고체-고체 소성가공을 이용하는 전신재로 나누어져서 개발되었고 요구되는 특성에 따라서 다양한 원소가 첨가된 합금이 개발되어 수송기기분야에 적용되는 합금만으로 한정하여도 20종이 넘고 있다⁴⁾. 또한 자동차의 차체 및 새시 부품의 경우에는 기계적인 강성이 요구되는 전신재를 적용⁵⁾하기 때문에, 경제적인 경량화가 어려우며 이로 인하여 알루미늄 소재의 적용이 제한을 받고 있으며 Al6000계의 합금 원소 중 마그네슘(Mg) 실리콘(Si)은

*Corresponding Author : Sang Ho Kim

School of Energy, Materials and Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education
E-mail : shkim@kut.ac.kr

Table 1. Chemical composition of Al-Mg-Si alloys

Sample number	Element (wt %)							
	Mg	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Ti	Al
1	5.0	1.8	0.5	0.2	0.05	0.07	0.2	Bal.
2	1.4	1.4	0.4	0.4	1.4	0.7	0.1	Bal.
3	6.5	2.0	0.4	0.4	0.5	1.0	0.2	Bal

Mg₂Si의 금속간 화합물의 석출을 통해 내식성을 증가시킨다고 알려져 있으나,⁶⁾ Mg₂Si의 고용량을 벗어난 Si이 내식성에 어떤 영향을 끼치는가는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 실험에서는 단일조성 합금으로 주조-전신재 성형에 모두 적용이 가능한 Duplex화 합금을 만들어 내식성에 대한 신뢰성을 평가하고 Al6000계열의 내식성의 매커니즘을 이해하기 위해 유럽에서 개발된 수송용 경량화 Al6000계 상용화 합금과 이번에 개발한 주조-전신 Duplex화 Al6000계 합금과의 내식성을 비교, 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 시험편 준비

본 실험에서 주조재와 압출재로 나누어 상용화 알루미늄 합금을 No. 1, 개발용 저용질 알루미늄 합금을 No. 2, 개발용 고용질 알루미늄 합금을 No. 3으로 지정하였다. 각각의 화학 조성비는 표 1과 같다. 표 1를 보면 No. 1과 No. 2, No. 3 알루미늄 합금의 차이는 Mg과 Si의 함량에 따라 나누어 지며 No. 2, No. 1, No. 3 시편 순으로 Mg과 Si의 함량이 높아진다. 또한 분극 및 갈바닉 시험을 진행하기 위하여 압출재의 경우 직경 1 cm 크기의 봉형태로 다이아몬드 커팅을 사용하여 길이 3 cm로 절단 마운팅 하였으며 주조재의 경우 최대한 압출재와의 같은 면적을 맞추기 위해 0.88 cm × 0.88 cm로 절단 후 마운팅 하고, 시편표면을 2000 grit까지 연마 후 아세톤과 증류수로 세척하고, 드라이어로 건조를 실시하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

동전위 분극 시험은 Ametek사의 Versa studio장비를 사용하여 측정하였으며 분극 시험의 경우 Table 2와 같은 조건으로 상온에서 시험을 진행하였다. 분극 시험시 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극(Saturated calomel electrode SCE)을, 보조 전극(Counter electrode)로는 Graphite 전극을 사용하였다. 이때 전해액은 1 M의 NaCl을 사용하여 분극 거동을 조사하였다. 또한 시험재의 분극 조건은 준비된 시험편을 분극 전해액에 넣은 후, 약 5분 동안 유지 후

Table 2. Polarization test conditions

Parameter	
Initial potential (V)	-1.3
Final potential (V)	-0.3
Scan Rate (mV/s)	0.2
Time (s)	5001
Temperature (°C)	RT
Reference electrode	Saturated calomel electrode
Counter electrode	Graphite electrode
Electrolyte	NaCl 1M

회로를 연결하고 자연 부식전위(Corrosion potential E_{corr})를 기준으로 하여 -1.3 V에서부터 0.2 mV/sec 주사속도로 약 -0.3 V까지 시험을 진행하였으며, 조직의 분포와 형상을 확인하기 위해 2000 grit까지 폴리싱 후 0.5 μm 크기의 알루미나 분말을 통해 광택연마를 진행하여 금속의 조직을 관찰하였다. 또한 Scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM700F)와 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 이용하여 석출상과 기지의 Mg, Si의 함량을 확인하였고, 각 합금들의 Mg₂Si 상 존재 유무를 확인하기 위해 X-ray Diffraction(XRD, Rigaku, RU200B)를 이용하여 시편상을 2θ(20-90도)의 조건에서 분석 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 각 Al합금들에 있는 Mg₂Si석출상 존재 유무를 확인하기 위해 각 합금들의 표면을 X선 회절을 통해 분석한 그림이다. (a)는 No. 1 시편, (b)는 No. 2 시편, (c)는 No. 3 시편이다. 함량이 다른 3개의 시편에서 Mg₂Si석출상의 존재를 확인 있으며, 주조재뿐만 아니라 압출재에서도 Mg₂Si석출상이 존재하였다.

그림 2는 Al합금들에 대한 주조재 미세조직을 관찰한 것으로 (a)는 No. 1 합금, (b)는 No. 2 합금, (c)는 No. 3 합금이다. 주조재 조직에서는 석출상이 보이는데 이것을 α 석출상 조직이라고 하였다. No. 2, No.1, No. 3 합금의 순으로 이 α 석출상 조직은

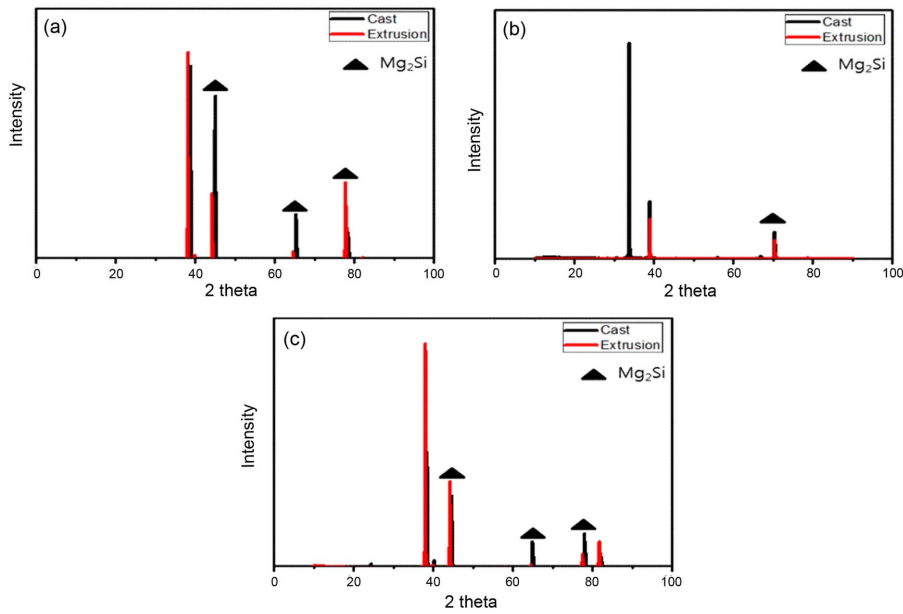


Fig. 1. XRD pattern of the Al-Si-Mg alloys (a) sample No. 1, (b) sample No. 2 and (c) sample No. 3.

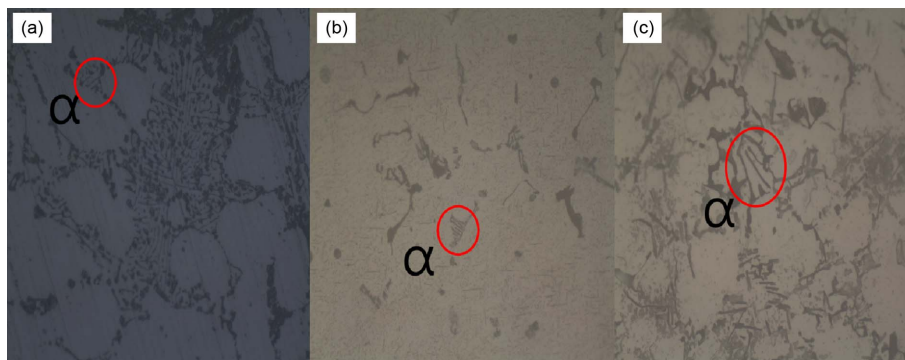


Fig. 2. Microstructure of Al-Mg-Si cast alloys (x500) (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3.

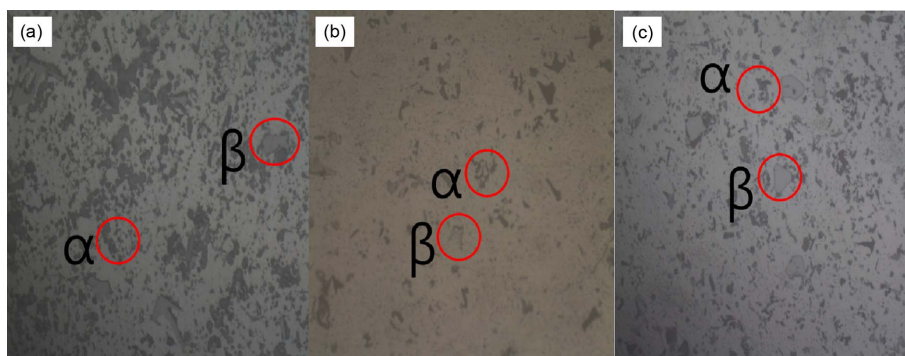


Fig. 3. Microstructure of Al-Mg-Si extrusion alloys (x500) (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3.

많아지고 커지는 것을 확인이 가능하며 이는 Mg-Si의 함량이 많아질수록 α 석출상 조직이 많아지는 것으로 보인다.

그림 3은 Al합금들에 대한 압출재 미세조직을 나타낸 것으로, 그림 2와 같이 (a)는 No. 1 합금, (b)는 No. 2 합금, (c)는 No. 3 합금이다. 압출재 미세조직에서는 그림 2에서 본 α 석출상 조직의 압출

로 인하여 조직이 좀더 작고 균질하게 나타나는 것을 확인 할 수 있으며 주조재 미세조직과는 다른 석출상이 보인다. 우리는 이것을 β 조직이라고 하였다. β 석출상 조직은 No.2, No.1, No.3 합금으로 갈수록 더 많은 β 석출상 조직을 볼 수 있었고 β 석출상 조직 또한 주조재에서의 α 석출상 조직에서와 같이 Mg과 Si의 양이 많을수록 많아지는 것을

Table 3. Electrochemical value of Al-Mg-Si alloys derive from polarization in 1M NaCl solution

(a)			(b)			(c)			
Element (%)			Element (%)			Element (%)			
Mg	Al	Si	Mg	Al	Si	Mg	Al	Si	
α	4.78	84.01	11.20	3.13	80.95	15.93	3.11	88.08	8.81

Table 4. SEM&EDS analysis on Microstructure of Al-Mg-Si cast alloys (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3

(a)			(b)			(c)					
Element (%)			Element (%)			Element (%)					
Mg	Al	Si	Mg	Al	Si	Mg	Al	Si			
α	4.82	90.07	5.11	α	1.44	87.47	11.09	α	5.16	88.58	6.26
β	2.07	58.07	39.86	β	0.10	47.80	52.10	β	1.43	57.28	41.29

확인 할 수 있다.

표 3은 주조재에서 α석출상의 구성 성분을 확인 하기 위하여 SEM 및 EDS를 분석 한 것이며, (a)는 No. 1 합금, (b)는 No. 2 합금, (c)는 No. 3합금이다. 분석결과 그림 1에서 Mg₂Si의 존재를 확인하였기에 α 석출상 조직은 Mg₂Si 석출상 + Si 석출상으로 이루어져 있는 것으로 확인 되었다. 이는 Al-6000계의 경우 합금원소 Si이 Mg₂Si만큼의 비율을 초과하게 되면 Si이 Mg₂Si상 뿐만 아니라 Mg₂Si상 주변에 Si이 석출되기 때문에 이와 같은 Mg₂Si 석출상 + Si 석출상을 보인다.

표 4는 압출재에서 β 석출상 조직의 구성 성분을 확인하기 위하여 SEM 및 EDS를 분석 한 것이며, (a)는 No. 1 합금, (b)는 No. 2 합금, (c)는 No. 3합금이다. 분석결과 β 석출상 조직은 α 석출상 조직과 마찬가지로 Mg-Si으로 이루어진 Mg₂Si 석출상 + Si 석출상으로 이루어져 있었다. 하지만 α 석출상 조직과는 달리 다수의 Si 석출상 조직이 있는 것을 확인 하였으며 동일한 조성의 주조재와 압출재의 α 석출상 조직에 대한 Si함유량 비교 시, 주조재에서 α 석출상 조직의 Si함유량이 압출재보다 줄어든 것을 확인 할 수 있었다. 이는 주조재가 압출가공에 의해, α 석출상 조직이 균질화 될 때, Si이 α 석출상 조직에서 빠지면서 β 석출상 조직을 형성한 것으로 판단된다.

그림 4는 상온, 1M NaCl 수용액 조건으로 주조재 합금들에 대하여 분극 실험 후 분극곡선을 비교하여 나타낸 것이다. 분극 곡선은 -1.2 V에서 -0.6 V 까지 나타내었으며, 부동태 영역은 No. 2 합금에서만 형성되었다.

그림 5는 상온, 1 M NaCl 수용액 조건에서 압출재 합금들에 대해 분극 실험 후 그림 4와 같이 분극곡선을 비교하여 -1.2 V에서 -0.6 V 까지 나타내

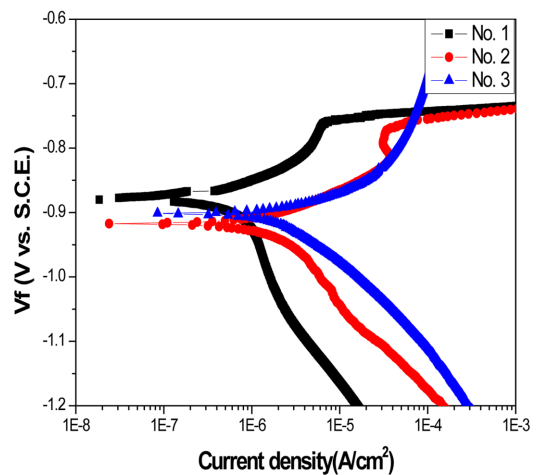


Fig. 4. Anodic Polarization curves of Al-Mg-Si cast alloys in 1M NaCl solution.

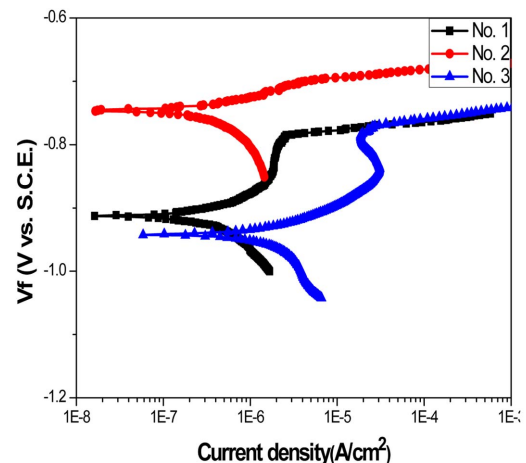


Fig. 5. Anodic Polarization curves of Al-Mg-Si extrusion alloys in 1M NaCl solution.

었고 부동태 영역은 No. 2 합금뿐만 아니라 No. 3 합금에서도 형성되었다. 또한 주조재와 다르게 압출재에서는 부식전위가 Mg 함량이 많아짐에 따라

Table 5. SEM&EDS analysis on Microstructure of Al-Mg-Si extrusion alloys (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3

Parameter Alloy		I _{corr} (μA/cm ²)	Polarization resistance (Ω·cm ²)
cast	1	28.81	1.11 × 10 ³
	2	23.88	1.51 × 10 ⁴
	3	84.92	5.49 × 10 ²
extrusion	1	16.59	4.95 × 10 ⁴
	2	16.27	6.54 × 10 ⁴
	3	53.14	6.43 × 10 ²

낮아짐을 볼 수 있는데 이는, 압출재 형성시 금속간 화합물의 균일한 분포로 인해 부식전위에 있어서 Mg의 영향이 더욱 많아짐을 의미한다.

표 5는 그림 4와 그림 5의 분극 실험결과를 바탕으로 Tafel 외삽법을 통하여 부식전류밀도(I_{corr})값과 분극 저항값(R_p)을 나타냈다. 1M NaCl 수용액 중에 주조재 합금의 부식전류밀도는 각각 28.81, 23.88, 84.92 μA/cm²로 나타났다. 또한 부식전류 밀도를 통해 계산된 분극 저항값은 각각 1.11 × 10³, 1.51 × 10⁴, 5.49 × 10² Ω·cm²로 나타났다. 부식 전류밀도 부식속도에 비례⁷⁾ 하고 분극 저항값은 부식 저항값으로 볼 수 있어 부식 전류밀도가 낮고 분극 저항값이 높은 순으로 내식성은 No.2 > No.1 > No.3의 결과를 가져온다. 기본적인 이론으로는 알루미늄은 Cl⁻이온을 포함하는 용액에서 양극반응(Al + 3H₂O → Al(OH)₃ + 3H⁺ + 3Cl⁻)반응에 의해 생성되는 Al(OH)₃에 의해 부식되어지나^{8,9)}, Mg₂Si 상의 부식이 진행되어 Al 기지의 갈바닉 쌍을 감소시켜 기지를 보호하는 역할을 하기 때문에 상대적으로 Mg₂Si 상이 많은 No.3합금이 제일 우수하여야 한다¹⁰⁾. 하지만 결과는 No. 3합금에서 제일 낮은 내식성을 가졌다. 이는 그림 6에 ZENG Feng-li 연구¹¹⁾에서 설명한 것과 같이 α 석출상 조직에 존재하는 Si의 석출상은 Al기지보다 부식활성도가 높아 Si주변에 있는 Al기지의 부식을 가속화한다. 또한 Mg₂Si의 석출상은 Mg의 부식이 진행 후 남은 Si으로 인해 Mg₂Si의 주변 Al기지조직을 부식시킨다. 결국 Si의 함량이 많게 되면 Mg₂Si 석출상과 Si 석출상으로 인해 내식성이 떨어지게 되고, Si 함량이 많은 No.3 합금에서 제일 낮은 내식성을 가지게 된다.

표 5의 압출재에 대한 부식전류 밀도는 16.59, 16.27, 53.14 μA/cm²순으로 나타났으며, 분극 저항값은 4.95 × 10⁴, 6.54 × 10⁴, 6.43 × 10² Ω·cm²로 나왔다. 압출재 또한 주조재 내식성에 대해 설명한 내

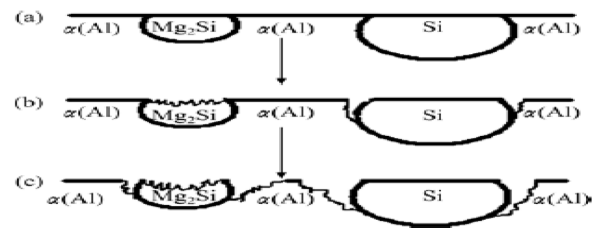


Fig. 6. Schematic diagram of function mechanism of Mg₂Si precipitate in intergranular corrosion of Al-Mg-Si alloys (a) Mg₂Si and Si particles along grain boundary (b) Mg₂Si and Si particles at corrosion beginning stage (c) Mg₂Si and Si particles at corrosion later stage.

용과 같이 Mg-Si 함량에 따라 No.2 > No.1 > No. 3의 순으로 내식성이 좋았으며, 주조재와 압출재의 내식성 비교시 압출재의 내식성이 더 우수하였다. 이는 β 석출상 조직에 의해 주조재에서 여러 곳에서 분포되었던 Si석출상이 β 석출상 형성에 의해 Al기지에 끼치는 갈바닉 부식 면적이 적어지게 되기 때문에 내식성을 향상시키게 된다. 결국 Al6000 계열에서 적은 양의 Si은 Mg₂Si 석출상을 형성하여 내식성을 향상시키지만, 많은 양의 Si을 함유한 Al 합금은 Mg₂Si의 함유량을 초과하게 되어 Mg₂Si 주변에 Si석출상을 만들어 합금의 내식성을 감소시키는 원인이 된다.

4. 결 론

주조재와 압출재로 검용이 가능한 듀플렉스 Al-Mg-Si 합금에서 Mg 함량이 다른 저용질, 고용질 합금의 내식성을 상업화된 합금과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mg 함량이 큰 고용질 합금이 저용질 합금에 비하여 내식성이 나빴다. 그 이유는 Mg 함량이 큰 합금일수록 Al 기지와 갈바닉부식을 야기할 수 있는 Mg₂Si와 Si 석출물이 입계에 많이 형성되었기 때문이다.

2. 동일한 성분을 가진 압출재와 주조재의 내식성을 비교한 결과 압출재의 내식성이 우수하였다. 이것은 압출공정에 의해 Si 석출물의 크기가 증가하여 Al 기지와 접촉되는 Si 석출물의 면적이 줄어들어 갈바닉부식이 억제되었기 때문이다.

후 기

본 연구는 산업통산자원부 전략적 핵심소재 기술 개발사업연구비와 한국기술교육대학교에서 지원된

교육연구진흥비의 도움에 의하여 연구되었음.

References

1. K. T. Kim, J. Kor. Foundrymen's Soc. 31(2013) 29.
2. J. C. Kim, S. K. Cheong : J. Kor. Trans. Kor. Soc. Mech. Eng. 36 (2012) 1382.
3. L. Y. Jae, K. W. Guk, E. K. Jun, L. K. Ahn, J. Kor. Trans. Mater. process. 18(2009) 296.
4. Dietrich Altenpohl(Ed.) : Aluminum: Technology, Applications and Environment: A Profile of a Modern Metal Aluminum from Within, 6th cd, TMS, Washington, (1998) 21.
5. European Aluminum Association (Ed.) : Aluminium in Cars-Unlocking the Light-Weighting Potential, 1st cd, EAA, Brussel, (2012) 15.
6. S. H. Kim, S. S. Kim, Int. J. Precis. Eng. Manuf. 6(2005) 56.
7. J. H. Rhee, J. H. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 48(2015) 70.
8. J. R. Davis (Ed.) : Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, 2nd cd, ASM International, Ohio, (1999) 4.
9. Cristian Vargel, Corrosion of Aluminium, Dunod Paris(Ed.), 1st cd, ELSEVIER Ltd, Amsterdam, (2004) 116
10. R. Escalera-Lozano, M. I. Pech-Canul, M. A. Pech-Canul, M. Montoya-Davila, A. Uribe-Salas : Open. Corrosion. J. 3 (2010) 75.
11. F. L. Zeng, Z. L. Wei, Trans. Nonferrous Met. Soc. 21(2011) 2565.