

## 주조용 Al합금의 내식성에 관한 전기화학적 평가

윤대현† · 이명훈\* · 김기준\* · 문경민\*\*

(원고접수일 : 2005년 3월 2일, 심사완료일 : 2005년 5월 26일)

### An Electrochemical Evaluation on the Corrosion Resistance of a Al Alloy

Dae-Hyun Youn† · Myung-Hoon Lee\* · Ki-Joon Kim\* · Kyung-Man Moon\*\*

**Abstract :** Al is a active metal that owes its resistance to a thin, protective, barrier oxide surface layer, which is stable in air and neutral aqueous solution. Thus Al alloys are widely used in architectural trim, cold & hot-water storage vessels and piping. However Al and most of its alloy may corrode with some forms such as pitting corrosion, intergranular corrosion and galvanic corrosion in the case of exposure to various industrial and marine atmosphere. Therefore a correct evaluation of corrosion resistance for their Al and Al alloys may be more important in a economical point of view. In this study, a relative evaluation of corrosion resistance for three kinds of Al alloys such as ALDC2, ALDC3, and ALDC8 series was carried out with electrochemical method. There is a tendency that corrosion potential is shifted to positive or negative direction by alloying components regardless of corrosion resistance. Moreover the data of corrosion properties obtained from cathodic polarization curve, cyclic voltammogram and AC, DC impedance respectively showed a good correspondence each other against the corrosion resistance but variation of corrosion potential, passivity current density of anodic polarization curve and corrosion current density by Tafel extrapolation and Stern-Geary method didn't correspond with not only each other but also considerably the data of corrosion properties discussed above. Therefore it is suggested that an optimum electrochemical evaluation for corrosion resistance of Al alloy is to calculate the diffusion limiting current density of cathodic polarization curve, impedance of AC or DC and polarization resistance of cyclic voltammogram.

**Key words :** Corrosion potential(부식전위), Diffusion limiting current density(확산한계전류 밀도), Cyclic voltammogram(사이클릭볼타모그램), Cathodic polarization curve(음극분극곡선), AC impedance(교류저항)

† 책임저자(DM상역(주)), E-mail:samson4u@hanmail.net, Tel: 02)960-0129

\* 한국해양대학교 기관시스템공학부

\*\* 한국해양대학교 기계소재공학부

## 1. 서 론

Al은 지구상에서 Si 다음으로 많이 존재하며 Cu와 더불어 산업용재료의 활용도 측면에서 비철 금속재료의 으뜸을 이루고 있다<sup>[1]</sup>. 그리고 Al은 비중이 2.7정도의 경금속이며 Mg 다음으로 가벼운 금속으로 주조가 용이하고 다른 금속과의 합금이 잘 된다. 뿐만 아니라 상온 및 고온에서 가공이 용이하고 중성 및 산성 용액에서 산화 피막의 형성에 의해서 내식성 또한 우수한 편이다. 더욱이 열 및 전기의 전도도가 Ag, Cu 다음으로 우수하다.

그러나 Al은 결정구조가 면심입방격자이기 때문에 고순도의 Al은 기계적 성질의 저하로 인해 실용적인 측면에서 문제점이 많다<sup>[2]</sup>. 따라서 기계적 성질의 개선 즉 경도와 강도 및 내식성을 향상시키기 위하여 소량의 Mn, Mg, Si, Cr, 등을 첨가하여 합금으로 만들기도 하며 적절한 열처리를 하기도 한다. 더욱이 상기한 Al 합금은 다양한 산업현장에서 폭 넓게 이용되고 있으며 또한 가혹한 부식환경 하에서 때로는 응력부식, 갈바닉부식, 공식, 입계부식등을 유발시키기도 하며 이를 억제하기 위해 첨가성분의 종류와 첨가량의 조절 및 다양한 열처리 등의 방법을 이용하기도 한다<sup>[3]-[11]</sup>. 따라서 Al 합금에 대한 신속 정확한 내식성 평가 방법도 더 없이 중요하며 또한 비철금속인 Al 합금은 일반 철금속과는 부식 성향이 다르므로 내식성에 관한 전기화학적 평가 방법도 상이할 것으로 사료된다.

또한 최근들어 세탁기내부의 드럼받침대로 이용하고 있는 Al합금의 부식문제가 자주 발생하고 있는 것으로 보고 되고 있다. 따라서 본 연구에서는

3종류의 주조용 Al 합금 (KS규격ALDC2, ALDC3, ALDC8)을 선택하여 해수용액에서 내식성의 상대적 평가와 함께 신뢰할 수 있는 주조용 Al합금의 내식성 평가 기준 등에 대해서 전기화학적 측면에서 비교 검토하여 보았다.

## 2. 실험방법

Table 1에서 보여주는 3종류의 Al 합금 판을 가로 2cm, 세로 2cm의 시험편을 만든 후 샌드페이퍼로 200번에서 400, 800 및 1000번까지 차례로 연마한 후 아세톤으로 탈지 하였다. 그리고 노출면적 1cm<sup>2</sup>만을 남기고 나머지는 에폭시 수지로 절연시킨 다음 시험편의 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선으로 연결하여 시험편을 제작하였다. 시험용액은 천연해수를 이용하였으며 용액의 유동은 3cm/s로 하였으며 PIV (Particle Image Velocimetry)로 측정하였고 비유동 조건에서 침지일수에 따른 부식전위변화 및 양극과 음극의 분극곡선을 측정하였다. (분극 곡선 측정 장치는 Won. A. Tech.사의 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극을 사용하였으며 주사속도는 1mV/s 그리고 delay time:1000s로 하였음) 그리고 사이클릭 볼타메트릭선도 (주사속도: 30mV/s, 측정범위:-1.0V~+0.2V)를 측정하고 동시에 교류 임피던스와 직류를 이용하여 침지일수 변화에 따른 분극저항과 부식전류밀도 등을 측정하였다. 또한 SEM에 의한 표면을 비교 고찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 해수의 유동상태에서 침지일수의 증가에 따른 부식전위의 변화를 나타내고 있다.

**Table 1** The data of chemical composition(wt%) for three kinds of Al alloy.

KS	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Al	Series
ALDC2	0.6	9.5	0.5	0.5	0.9	0.3	0.5	0.1	Residual	Al-Si
ALDC3	0.2	0.3	7.5	0.1	1.1	0.3	0.1	0.1	Residual	Al-Mg
ALDC8	2.5	11.5	0.3	1.0	0.9	0.5	0.5	0.3	Residual	Al-Si-Cu

ALDC8 종의 Al 합금이 가장 높은 귀전위 값을 보여주고 있는 반면 ALDC3 종이 가장 낮은 부식 전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 용액이 유동하지 않는 경우에도 같은 경향을 나타내었으며, ALDC3종이 가장 낮은 값을 나타내는 이유는 Mg 함량이 다른 합금강에 비해서 많고 또한 Cu의 함량이 가장 적은 때문이며 ALDC8, ALDC2 종의 경우에는 귀전위 값을 가지고 있는 구리의 함량이 많기 때문에 ALDC3종에 비해서 부식 전위가 높은 값을 나타내는 것으로 사료된다.

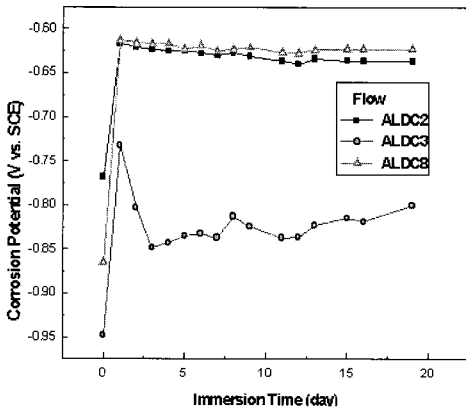


Fig. 1 Variation of corrosion potential with immersion day.

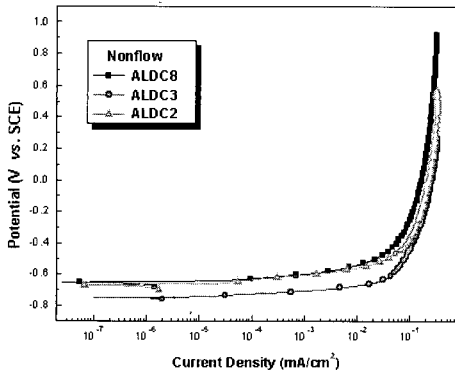


Fig. 2 Anodic polarization curves of Al alloys in natural sea water solution.

한편 3종류의 Al 합금강에 대한 양극분극곡선을 Fig. 2에 보여주고 있다. 분극곡선 상에서 공급전류밀도 약 0.1mA/cm² 전후에서 외형상의 부

동태가 나타나고 있음을 알 수 있으며 ALDC8종이 가장 적은 부동태 전류밀도 값을 나타내고 있는 반면에 ALDC3종이 가장 큰 부동태 전류밀도 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. 그리고 용액이 유동하고 있는 경우에도 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 3은 3종류의 Al 합금에 대한 음극분극곡선을 나타내고 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 ALDC3종이 가장 작은 확산한계전류밀도 값을 나타내고 있으며 ALDC8종이 가장 큰 확산한계 전류밀도 값을 나타내었다.

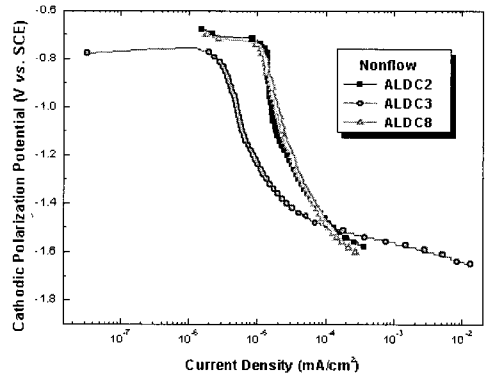


Fig. 3 Cathodic polarization curves of Al alloys in Nonflow condition.

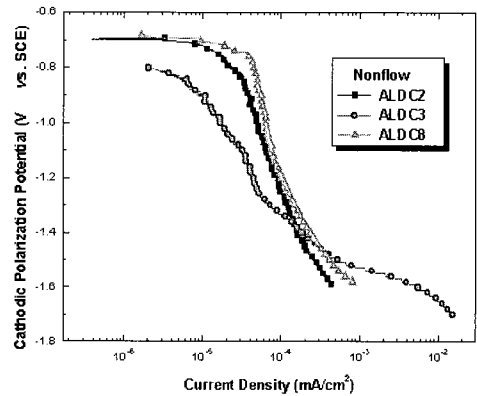


Fig. 4 Cathodic polarization curves of Al alloys in Flow condition.

음극분극곡선상의 확산한계전류밀도( $i_L$ )<sup>[12]</sup>는 즉  $i_L = \frac{nFDC}{\delta}$  의 공식(F: Faraday상수, D:

확산계수, C: 용존산소농도,  $\delta$ : 확산층)에서 ALDC3종은 Mg 함량이 많으므로 용존산소와의 산화가 용이하여 확산 층이 커지며 동시에 산화막의 생성에 의한 산소의 확산계수가 감소함에 따라 분극곡선상의  $i_L$ 가 적은 것으로 사료된다.

Fig. 4는 유동상태에서의 음극분극곡선이며 Fig. 3과 마찬가지로 ALDC3종의 경우 확산한계 전류밀도가 가장 적은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 ALDC8종에 대한 사이클릭 볼타모그 램 선도의 변화를 보여주고 있다.

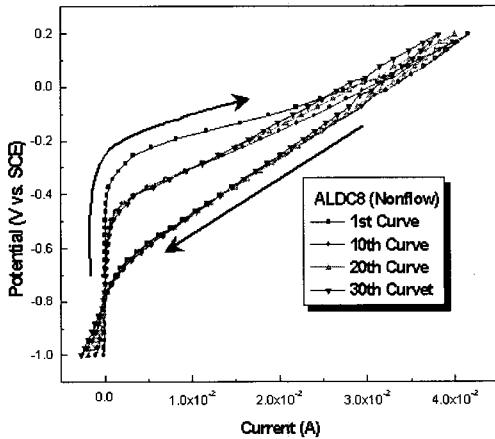


Fig. 5 Variation of cyclic voltammogram of Al alloy(ALDC8) with increasing of cyclic numbers in Nonflow condition.

첫 번째 사이클에서 사이클 횟수가 증가함에 따라 양극분극곡선상의 공식전위가 점차 하강하고 있으며 음극분극전위상의 공급전류밀도는 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉 첫 번째 사이클에서는 공식전위가 약 -0.3V(SCE)이나 30번째 사이클에서는 -0.4V (SCE) 이하로 떨어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 -0.9V(SCE)의 음극분극전위에 상승하는 공급전류밀도는 첫 번째 사이클에서는 거의 0A/cm<sup>2</sup>이나 30번째 사이클에서는 2.3x10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

한편 ALDC3종의 사이클릭 볼타모그 램 선도를

Fig. 6에 나타내고 있다. ALDC3종의 경우 첫 번째 사이클에서는 공식전위가 약 -0.5V (SCE) 이나 30번째 사이클에서는 -0.4V(SCE)로 오히려 전위가 상승하는 경향을 알 수 있으며 -0.8V (SCE)이하의 음극분극전위에서는 사이클 횟수에 관계없이 공급전류밀도의 변화가 거의 없으며 0A/cm<sup>2</sup>에 근접하고 있다. 그리고 이와 같은 현상은 용액이 유동하고 조건에서도 같은 경향을 보였다. 따라서 ALDC3종은 ALDC8종과 ALDC2종의 합금강에 비해서 사이클 횟수가 증가함에 따라 분극저항이 증대하는 경향을 볼 때 내식성은 ALDC3종이 ALDC8종과 ALDC2종에 비해서 양호하다는 사실을 미루어 추측할 수 있다고 사료 된다.

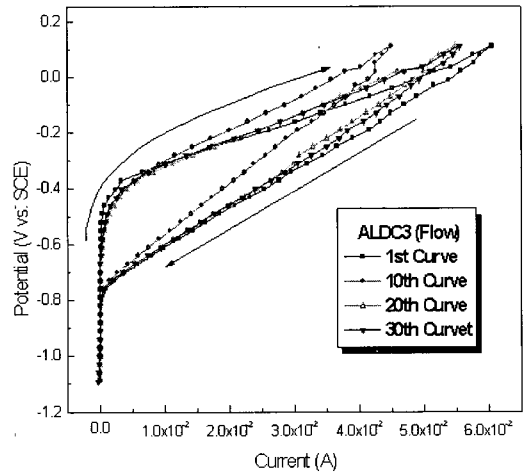


Fig. 6 Variation of cyclic voltammogram of Al alloy(ALDC3) with increasing of cyclic numbers in Nonflow condition.

Fig. 7은 AC 임피던스법에 의해서 구한 3종의 Al합금에 대한 보드 선도 변화를 보여주고 있다. 10<sup>4</sup>Hz에서 10<sup>-2</sup>Hz까지 주파수가 감소함에 따라 교류 임피던스 값은 점차 증가하는 경향을 알 수 있으며 10<sup>-2</sup>Hz(10mHz)에서의 임피던스 값은 ALDC3종의 경우가 가장 크며 ALDC2종, ALDC8종 순으로 임피던스 값이 작아짐을 알 수 있다.

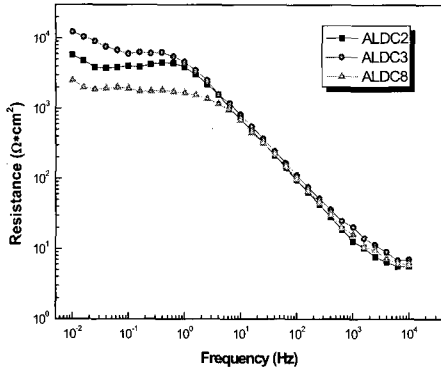


Fig. 7 Variation of bode plots for Al alloys in natural sea water solution.

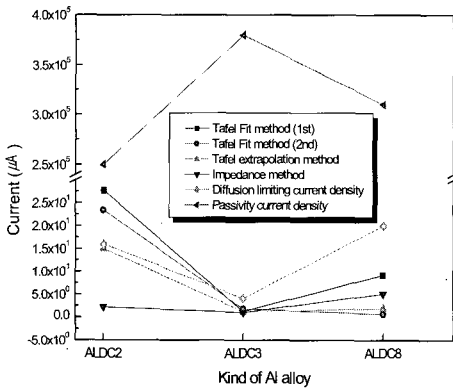


Fig. 8 Variation of currents obtained from various methods for corrosion resistance evaluation Al alloys.

그리고 지금까지 양극 및 음극분극곡선에서 각각 구한 부동태전류밀도와 확산한계전류밀도 및 Stern-Geary식(Gamry사 소프트웨어 방법)과 타펠외삽법 그리고 교류 임피던스를 이용해서 구한 부식전류밀도 등을 정리하여 Table 2와 Fig. 8에 보여주고 있다. Stern-Geary식에 의해서 구한 부식전류밀도의 경우 첫 번째 측정에서는 ALDC3종의 경우가 가장 적고 다음이 ALDC8, ALDC2종의 순으로 큰 값을 나타내었으며 두 번째 측정에서는 오히려 ALDC8종이 가장 적고 ALDC2종이 가장 컸다. 그리고 타펠외삽법에 의해서 구한 경우에는 ALDC3종이 가장 적었으나 ALDC2종이 ALDC8종에 비해서 큰 값을 나타내고 있다.

이처럼 분극곡선상에서 구한 부식전류밀도는 측정 횟수에 따라 절대 값과 상대적인 비교가 상이하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 교류임피던스법에 의해서 구한 임피던스와 부식전류밀도는 ALDC3, ALDC2, ALDC8종의 순으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도 역시 ALDC3종이 가장 적고 ALDC8종이 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 양극분극곡선상의 부동태전류밀도는 오히려 ALDC3종이 가장 크며 ALDC8, ALDC2종 순으로 적어지는 반대 경향을 나타내었으며 이러한 결과는 임피던스 값의 결과와 일치하지 않음을 알 수 있다. 따라서 임피던스 값에 대한 구체적인 상대적 평가를 위해서 교류 및 직류에 대해서 침지 시간 변화에 따른 임피던스 값을 측정하여 Fig.9 와 Fig. 10에 나타내었다.

Table 2 The data of corrosion resistance evaluation obtained from various method.

	icorr (Corrosion current density)					iL (diffusion limiting current density, $\mu\text{A}$ )	ip (passivity current density, $\mu\text{A}$ )
	Stern-Geary method ( $\mu\text{A}$ )		Tafel extrapolation method by hand drawing ( $\mu\text{A}$ )	Impedance method			
	1st	2nd		$i_{cor} = \frac{0.0128}{R_p}$ ( $\mu\text{A}$ )	Rp (at 10mHz, k $\Omega$ )		
ALDC 2	27.7	23.42	15	2.19	5.83	16	2.5 $\times$ 10 <sup>5</sup>
ALDC 3	1.22	1.788	1.2	1.03	12.42	4.1	3.8 $\times$ 10 <sup>5</sup>
ALDC 8	9.2	0.68	1.9	5.13	2.493	20	3.1 $\times$ 10 <sup>5</sup>

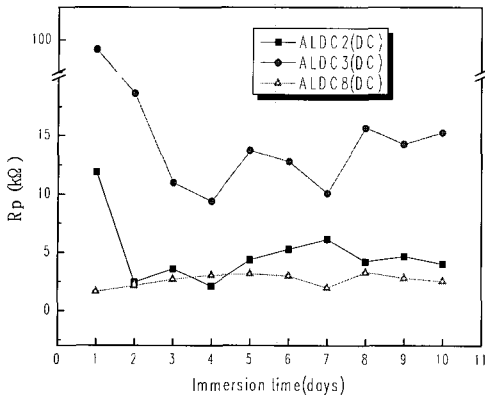


Fig. 9 Variation of polarization resistance by D.C method with immersion day.

AC와 DC 측정 결과에서 모두 침지 초기에 비해서 침지 일수가 증가함에 따라 다소 임피던스 값이 감소하는 경향을 알 수 있으며, ALDC3종이 가장 임피던스 값이 크고 ALDC8종이 가장 작은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

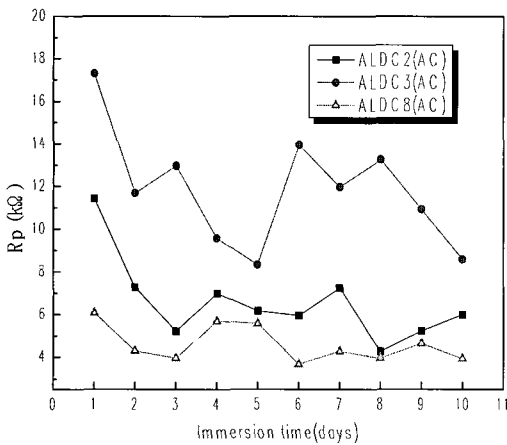


Fig. 10 Variation of polarization resistance by AC method with immersion day.

Fig. 11은 3종의 Al합금에 대해서 양극분극곡선 측정 후의 표면 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 ALDC8종의 경우 결정입계의 부식이 현저하며 ALDC2종의 경우 결정립이 미세하게 나타나는 느낌이 들며, ALDC3종은 표면의 전체가 산화막으로 덮여 있는 현상을 알 수 있다.

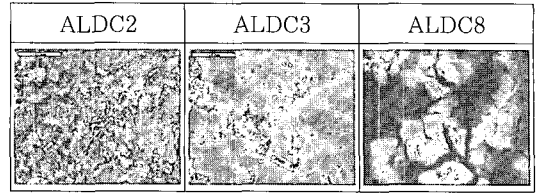


Fig. 11 SEM photographs for corroded surface of Al alloy.

특히 ALDC8종의 경우 Cu의 함량이 많아 결정입계에  $CuAl_2$ 가 석출하여 음극으로 작용함에 따라 Cu 결핍부가 양극이 되어 입계 부식이 심하게 발생하는 것으로 사료된다.<sup>(3), (13)</sup>

#### 4. 결 론

지금까지 3종의 Al합금에 대한 상대적인 내식성 평가를 전기화학적 방법으로 비교 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용액의 유동과 비유동에 관계없이 첨가된 금속의 종류와 성분에 따라 부식전위가 귀한 값과 비한 값을 나타내는 경향을 알 수 있었다. 예를 들면 Mg 함량이 많은 ALDC3종의 경우 비한 부식전위를, Cu 함량이 많은 ALDC8종은 귀한 부식전위를 나타내었다.
2. 양극분극곡선상의 부동태전류밀도는 ALDC3종이 가장 큰 값을 나타내었으나 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도는 오히려 가장 적은 값을 나타내었다.
3. 사이클릭 볼타모그램선도 변화에서 ALDC8종은 사이클 횟수가 증가할수록 공식전위가 하강하고 있는 반면에 ALDC3종은 오히려 공식전위가 증가하는 경향을 보였다.
4. 교류임피던스 값은 ALDC3종이 가장 크며 ALDC8종이 가장 적은 값을 나타내었으며 침지 일수에 따른 임피던스 값도 같은 경향을 나타내었다.
5. 3종류의 Al합금에 대한 전기화학적 평가에서 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도, 사이클릭 볼타모그램, 직류, 교류 임피던스변화, SEM사진 관찰 등은 서로 일치하는 경향이 있었으나

부식전위 변화, 양극분극곡선에 의한 부동태 전류밀도, Tafel외삽법, Stern-Geary식에 의한 부식전류밀도 등은 서로 일치하지 않았으며 전술한 측정 항목과도 일치하지 않았다.

6. 결과적으로 Al합금의 내식성에 대한 전기화학적 평가는 부식전위 및 양극분극곡선의 측정 등에 의한 정성적인 평가 방법보다는 음극분극곡선 측정, 사이클릭 볼타모그램 측정 그리고 직류 및 교류의 임피던스 측정에 의한 정량적인 방법이 바람직하다고 사료된다.

### 참 고 문 헌

[1] 李鶴烈, 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, 1991  
 [2] 梶山正孝, 非鐵金屬材料學, ユロナ社, 1975  
 [3] Mars, G. Fontana, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill Book company, 1986  
 [4] Deny A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall International, Inc., 1996  
 [5] Martin, J. W., Precipitation Hardening, Oxford: Pergamon, 1968  
 [6] Murakami, Y., Fundamentals and Industrial Technologies of Aluminum Materials, Japan Light Metals Association, 1985  
 [7] Murakami, Y., Advanced Materials and Technology, Proc. 2nd Int. Conf. Kobe, Japan, pp. 113-122, 1991  
 [8] Hellowell, A., Supplementary Volume 2 of the Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Osgord: Pergamon, 1990  
 [9] Phillips, H. W. L., Annotated Equilibrium Diagrams of Some Aluminum Alloys Systems, Monograph No. 25 London: Int. Metals, pp. 57, 1959

[10] Sakamoto, A., Advanced Materials and Technology, New Composites, Proc. 2nd Int. Conf. Hyogo, Japan, pp. 165-172, 1991  
 [11] Starke, E. A., Materials Science, Seminar, Proc. ASM, pp. 208, 1979  
 [12] 文慶萬, 實用電氣化學, 孝星出版社, 1999  
 [13] 田大熙, 腐蝕과 防蝕의 管理, 一中社, 1985

### 저 자 소 개



**윤대현 (尹大鉉)**

1978년 해군사관학교 졸업, 1998년 한국해양대학교 산업대학원 해사공학과 졸업(석사), 2003년 한국 해양대학교 산업대학원 해사공학과 박사과정 수료, 현 DM상역(주) 대표이사



**이명훈 (李明勳)**

1983년 한국해양대학교 기관학과 졸업(학사) 1987년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 1994년 일본 나고야대학 졸업(박사), 현 한국해양대학교 해사대학 기관시스템공학부 교수



**김기준 (金基俊)**

1979년 한국해양대학교 졸업(공학사), 1981년 한국해양대학교 대학원 졸업(공학석사), 1981년 미국 Florida Atlantic University(Ph. D.), 현 한국해양대학교 해사대학 기관시스템공학부 교수



**문경만 (文慶萬)**

1976년 한국해양대학교 기관학과 졸업(공학사), 1978년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 1992년 일본 나고야대학 졸업(박사), 현 한국해양대학교 공과대학 기계소재공학부 교수