



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2019년 2월  
석사학위논문

전기화학적 부식 환경에 따른  
알루미늄 5454 합금의 국부부식 거동

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

조 수 연

# 전기화학적 부식 환경에 따른 알루미늄 5454 합금의 국부부식 거동

Effects of electrochemical conditions on localized  
corrosion of Al5454 alloy

2019년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

조 수 연

# 전기화학적 부식 환경에 따른 알루미늄 5454 합금의 국부부식 거동

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2018년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

조 수 연

## 조수연의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위 원 조선대학교 교수 장희진 (인)

위 원 조선대학교 교수 김선중 (인)

2018년 11월

조선대학교 대학원

## 목 차

LIST OF TABLES .....	iii
LIST OF FIGURES .....	iv
ABSTRACT .....	vii
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	7
제 1 절 알루미늄 .....	7
제 2 절 부식 .....	11
1. 부식 .....	11
2. 균일부식 .....	12
3. 공식 .....	14
4. 입계부식 .....	16
제 3 절 알루미늄의 부식 .....	19
제 3 장 실험방법 .....	25
제 1 절 시료 제작 .....	25
제 2 절 조직 분석 .....	28

제 3 절 전기화학 분석 .....	29
1. 동전위 분극실험 .....	29
2. 정전위 분극실험 .....	29
3. 순환전위 분극실험 .....	29
제 4 장 결과 및 고찰 .....	30
제 1 절 조직 분석 .....	30
제 2 절 전기화학 분석 .....	33
1. 동전위 분극실험 .....	33
2. 정전위 분극실험 .....	35
3. 순환전위 분극실험 .....	38
제 5 장 결 론 .....	53
참 고 문 헌 .....	54

## LIST OF TABLES

Table 2.1 Physical properties of aluminum .....	8
Table 2.2 Nomenclature of aluminum alloy .....	9
Table 2.3 Classification of aluminum alloy .....	10
Table 2.4 Corrosion properties on precipitates .....	23
Table 3.1 Standard chemical composition of Al5454 alloy .....	26
Table 3.2 Chemical composition of Al5454 alloy used in this study .....	27



## LIST OF FIGURES

Fig. 1.1 Images at metallographic microscope of cross-sectioned specimens after PS in stagnant, naturally aerated NaCl solutions with different concentrations and pH .....	3
Fig. 1.2 Optical examination of: (a)AA1050, (b)AA6082, (c)AA5754, (d)AA5083, and (e)AA2024; left side : as-received; right side : after pitting scans( $I_{rev} = 5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ) in deaerated near-neutral 0.6 mol/L NaCl .....	4
Fig. 1.3 Typical anodic polarization curve .....	5
Fig. 1.4 Pitting and spreading potential of AA5083-H131 and $\beta$ -phase at pH 8.3 as a function of chloride concentration .....	6
Fig. 2.1 Train with uniform corrosion .....	13
Fig. 2.2 Pitting mechanism .....	15
Fig. 2.3 Intergranular Corrosion of Al-4.5 wt.% Mg Alloy .....	18
Fig. 2.4 Electromotive force series for metals .....	21
Fig. 2.5 Corrosion behavior due to aluminum precipitation phase .....	22
Fig. 2.6 Difference in the phenomenon of self-healing by precipitate size	24
Fig. 4.1 Microstructure image of Al5454 .....	31
Fig. 4.2 EDS analysis of precipitation .....	32

Fig. 4.3 Potentiodynamic polarization curves of Al5454 in 5 wt.% NaCl solution ..... 34

Fig. 4.4 Cyclic polarization curve of Al5454 in 5 wt.% NaCl solution ..... 36

Fig. 4.5 SEM image after cyclic polarization test in 5 wt.% NaCl solution 37

Fig. 4.6 Potentiostatic polarization curves of Al5454 at  $-0.8 V_{SCE}$  ..... 41

Fig. 4.7 Optical Microscope image according to cycle number at  $-0.8 V_{SCE}$  (a) 0 cycle, (b) 1 cycle, (c) 2 cycle, (d) 3 cycle, (e) 4 cycle ..... 42

Fig. 4.8 SEM image of sample after 4 cycles at  $-0.8 V_{SCE}$  ..... 43

Fig. 4.9 Corrosion behavior when precipitate is anodic ..... 44

Fig. 4.10 Potentiostatic polarization curves of Al5454 at  $-0.75 V_{SCE}$  ..... 45

Fig. 4.11 Optical Microscope image according to cycle number at  $-0.75 V_{SCE}$  (a) 0 cycle, (b) 1 cycle, (c) 2 cycle, (d) 3 cycle, (e) 4 cycle ..... 46

Fig. 4.12 SEM image of sample after 4 cycles at  $-0.75 V_{SCE}$  ..... 47

Fig. 4.13 EDS analysis of precipitation of sample after 4 cycle at  $-0.75 V_{SCE}$  ..... 48

Fig. 4.14 Corrosion behavior when precipitate is cathodic ..... 49

Fig. 4.15 Potentiostatic polarization curves of Al5454 at  $-0.7 V_{SCE}$  ..... 50

Fig. 4.16 Optical Microscope image according to cycle number at  $-0.7 V_{SCE}$  (a) 0 cycle, (b) 1 cycle, (c) 2 cycle, (d) 3 cycle, (e) 4 cycle ..... 51

Fig. 4.17 SEM image of sample after 4 cycles at  $-0.7 V_{SCE}$  ..... 52

## Abstract

### Effects of electrochemical conditions on localized corrosion of Al5454 alloy

Soo Yeon Cho

Advisor: Prof. HeeJin Jang, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The corrosion behaviors of Al5454 alloy was investigated by potentiodynamic and potentiostatic polarization tests in 5 wt.% NaCl solution. The pitting potential of the Al5454 was measured to be  $-0.77 V_{SCE}$  by potentiodynamic test. Pitting and intergranular corrosion occurred on the surface of the alloy during potentiostatic tests at  $-0.8 V_{SCE} \sim -0.7 V_{SCE}$ , initiating at the interface of the precipitates and the matrix. The corrosion damage was intensified with an increase of applied potential and test time.

## 제 1 장 서론

알루미늄 합금은 경량 재료로 비강도가 좋고, 가공성이 우수하여 차량구조물, 항공기 기계장비 등에 널리 사용되고 있으며, 공업 재료로서 중요한 위치를 차지하고 있다. 특히, 연비 증가와 에너지 절약을 위한 차량의 경량화 추세에 따라 강도 및 성형성, 용접성을 갖춘 경금속 개발 및 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 중이다. 따라서 세계적으로 그리고 국내에서도 차체 재료를 알루미늄 합금으로 대체하기 위하여 Al-Mg계와 Al-Mg-Si계 합금에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 중 Al-Mg계 합금의 경우 비열처리 합금으로써 고용체 및 가공경화를 통하여 적당한 강도를 가지고, 내식성, 성형성 및 용접성 등이 우수하므로 경량 재료로 널리 사용되고 있는 추세이다[1-6].

하지만 경제적인 측면에서 철보다 비싸고, 용접성이 떨어지기 때문에 자동차 부품의 일부만 알루미늄 소재를 선택하여 사용하고 있는 실정이며 알루미늄의 높은 이온화 경향으로 인해 기존 자동차 철강 소재와 접촉 시 쉽게 부식되는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 알루미늄에 금속원소를 첨가하는 연구가 필요하며 현재 지속적으로 개발되고 있다[7-9].

Al-Mg 합금 즉, 알루미늄 5000계열 합금은 마그네슘을 주 첨가물로 하여 망간이 추가될 수 있는 합금이다. 마그네슘의 첨가는 좋은 용접성과 우수한 내식성, 그리고 강도를 향상시킨다. 하지만 3% 이상의 마그네슘을 첨가하면 용접 또는 고온 환경에서 입계에  $\beta$  상으로 불리는  $Mg_3Al_2$  석출물이 형성되며, 입계에 연속적으로 형성된  $\beta$  ( $Mg_3Al_2$ )상은 부식 환경에서 응력 부식 균열 (Stress corrosion cracking)과 입계 부식(Intergranular corrosion)의 원인이 되기도 한다[10~15]. 5000계열 합금 중 5454합금은 강도가 높고 성형성, 용접성이 우수하여 차량 및 선박의 재료로 활용되고 있다.

알루미늄은 표면에 형성되는 산화피막에 의하여 내식성을 유지하는 합금으로 산화 피막은 공기 중에 노출되지만 하여도 자연적으로 형성되는데, 균일부식에 대한 저항성은 강하지만 염소이온이나 황화수소, 산성비 등에 의한 부동태 피막의 파괴로 인한 국부부식에 취약한 것으로 알려져 있다.

한 문헌에 따르면 공식과 입계 부식이 같이 발생하고, pH와 염소 이온의 농도에 따라 입계부식 및 공식의 비중이 달라진다고 보고가 되었다(Figure 1.1)[16]. 또

한 순환전위 분극실험에 의하여 공식과 입계부식이 모두 발생한다는 문헌 조사 결과가 있다(Figure 1.2)[17].

KS D ISO 11846 입계부식 표준 시험법에서는 합금의 공식 전위보다 20 mV 높은 전위를 15~90분 동안 인가하도록 규정하고 있다(Figure 1.3)[18]. 하지만 다른 문헌 조사에 의하면  $\beta$  상의 공식전위보다 예민화된 5083 합금의 공식 전위가 훨씬 높으며, 이 둘 사이의 전위 구간에서 입계부식이 발생한다고 보고 있다(Figure 1.4)[19,20]. 따라서 두 문헌의 내용이 서로 잘 일치하지 않는다는 점을 확인할 수 있다.

이에 본 연구에서는 동전위 및 정전위 실험 방법을 통해 전기화학 전위에 따른 입계부식과 공식의 발생 양상에 대해서 알아보고, 석출물이 입계부식 및 공식에 미치는 영향에 대해서 조사를 진행하였다.

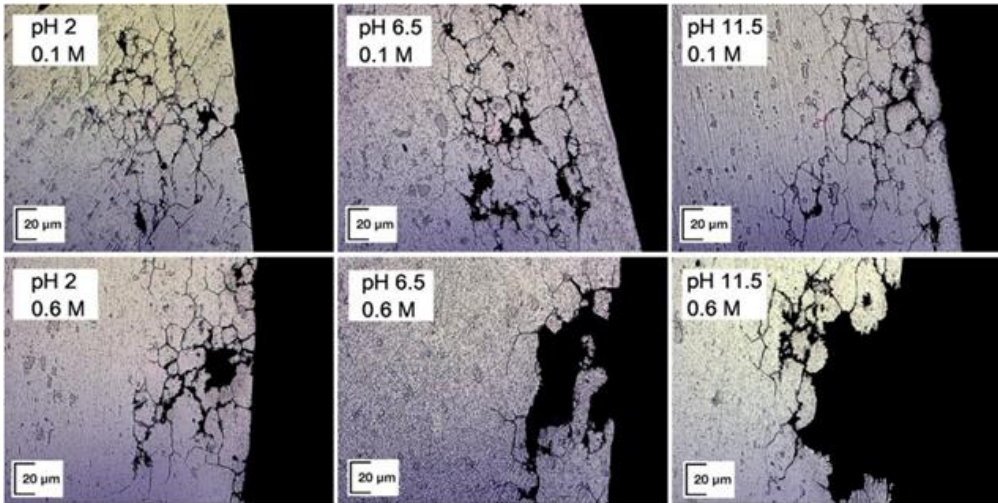


Figure 1.1 Images at metallographic microscope of cross-sectioned specimens after pitting scan in stagnant, naturally aerated NaCl solutions with different concentrations and pH<sup>[16]</sup>

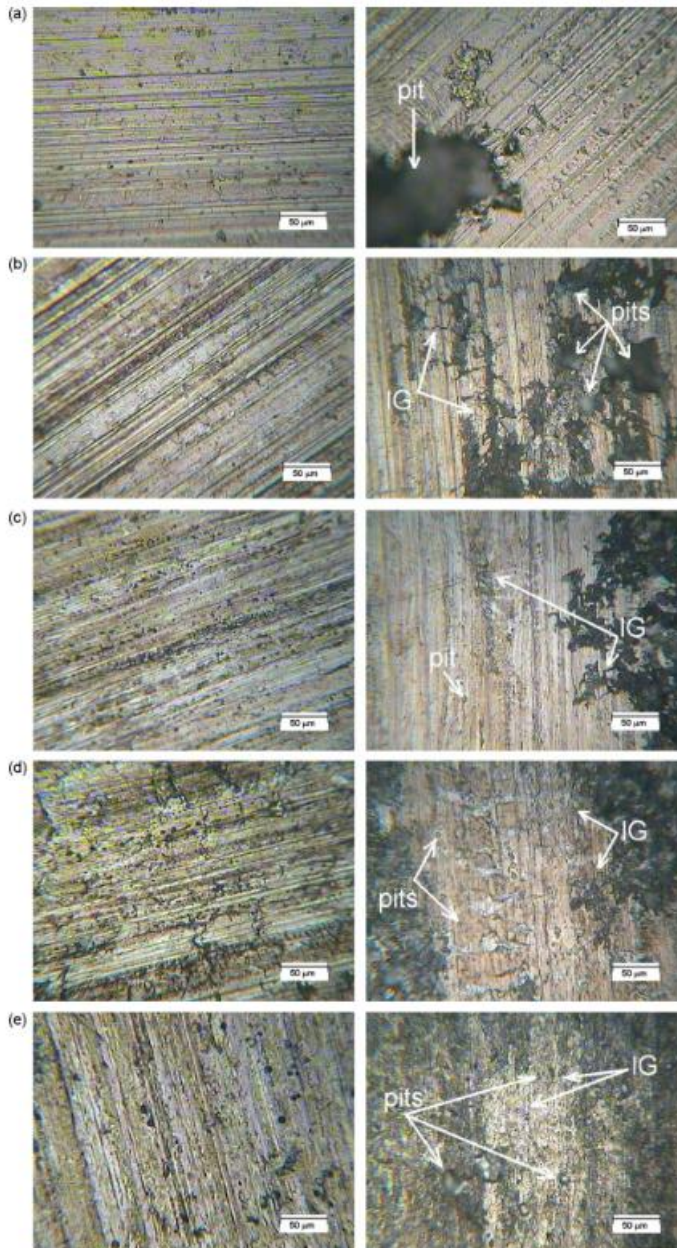
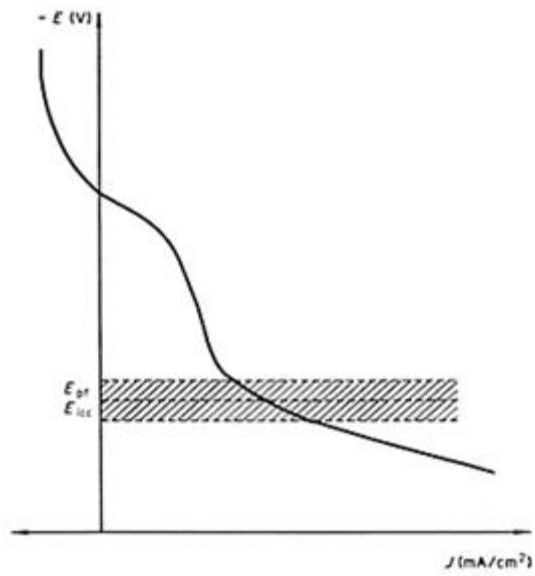


Figure 1.2 Optical examination of: (a)AA1050, (b)AA6082, (c)AA5754, (d)AA5083, and (e)AA2024; left side : as-received; right side : after pitting scans( $I_{rev} = 5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ) in deaerated near-neutral 0.6 mol/L NaCl<sup>[17]</sup>





$E_{pt}$  = 공식 생성 전위

$E_{icc} = E_{pt} + 20 \text{ mV}$


입계 부식 영역 

Figure 1.3 Typical anodic polarization curve<sup>[18]</sup>

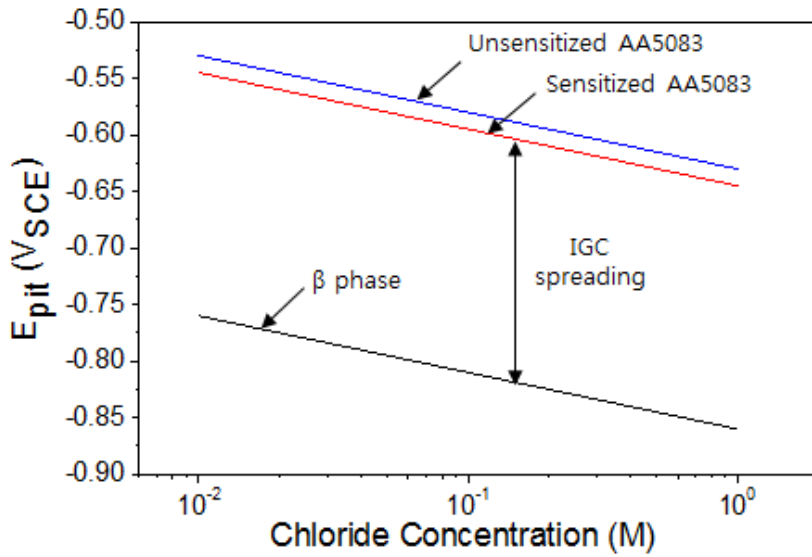


Figure 1.4 Pitting and spreading potential of AA5083-H131 and  $\beta$ -phase at pH 8.3 as a function of chloride concentration<sup>[19]</sup>

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 알루미늄<sup>[13,21,25]</sup>

알루미늄은 지각에서 세 번째로 가장 풍부한 원소이다. 표면이 은회색을 띠고 있으며 다른 금속에 비해 상대적으로 기계가공 및 성형도 쉬운 부드러운 특성을 보여주고 있다. 원자번호 13으로 주기율표에서 제 3족에 속하고, 순수 알루미늄은 면심입방격자(Face Centered Cubic, FCC) 구조를 가진다. 연성과 전성이 뛰어나서 성형이 쉽고 전기 및 열전도도가 뛰어나서 전기 부품이나 전열 제품으로 활용된다. 대기 중에서 산화막을 형성하여 약간의 광택을 잃게 되지만 보호 피막의 형성으로 내식성을 얻게 된다. 녹는점인 660℃ 가까이 가열하면 흰 빛을 내면서 연소하여 산화알루미늄이 된다.

자연 상태에서 산화알루미늄의 형태로 존재하기 때문에 고대에는 알루미늄을 사용하는데 어려움이 있었으나, 1866년 처음으로 알루미늄 원광석로부터 알루미늄 산화물을 만들고 이것을 다시 전기로 분해하여 알루미늄을 추출하는 기술이 미국과 프랑스에서 동시에 소개되었다. 원광석으로부터 만들어진 산화물은 보크사이트라고 부르며 이를 전기 분해하여 순수한 알루미늄을 얻게 된다. 그 이후 지금까지 약 150여 년 동안에 가벼우면서도 기계적 강도가 우수하고 내식성을 확보할 수 있는 금속 소재의 요구에 부응하여 알루미늄의 수요와 관련 산업은 비약적으로 발전해왔다.

알루미늄 합금은 그 합금 원소에 따라 미국 Alcoa 사의 합금명을 사용하고 있다. 이는 4자리 숫자로 구성되어있고, 각 숫자의 첫째 자리는 합금 성분 중에 가장 많은 함량은 가진 원소를 의미한다. 알루미늄 합금은 매우 다양한 종류가 있으며, 크게 구분하여 열처리가 가능한 열처리 합금과 열처리를 실시하지 않은 비열처리 합금으로 구분한다. 실용 알루미늄 합금을 크게 분류하면 열처리형 합금(Al-Cu 계, Al-Mg-Si 계, Al-Zn 계)과 비열처리형 합금(순 알루미늄계, Al-Mn 계, Al-Si 계, Al-Mg 계)으로 나눌 수 있다.

Table 2.1 Physical properties of aluminum<sup>[21]</sup>

Atomic mass	26.9815 u	Thermal conductivity	2.37 W/cm · K
Atomic radius	1.82 Å	covalent radius	1.18 Å
Density	2.70 gm/cm <sup>3</sup>	Atomic volume	10.0 cm <sup>3</sup> /mol
Melting point	933.52 K	Oxidation states	3
Boiling point	2740 K	Stable isotopes	1
Heat of vapor	293.4 kJ/mol	Electronegativity	1.61
Heat of fusion	10.79 kJ/mol	First ionization	5.986 eV
Specific heat	0.90 J/gm · K	Electrical conduct	35.5 · 10 <sup>6</sup> /Ωm

Table 2.2 Nomenclature of aluminum alloy<sup>[21]</sup>

Major alloying element	Processed material nomenclature	Casting material nomenclature
Al Purity 99.0% or higher pure Al	1XXX	1XXX0
Al-Cu alloy	2XXX	2XXX0
Al-Mn alloy	3XXX	
Al-Si alloy	4XXX	4XXX0
Al-Mg alloy	5XXX	5XXX0
Al-Mg-Si alloy	6XXX	6XXX0
Al-Zn-(Mg,Cu) alloy	7XXX	7XXX0
Other alloying elements	8XXX	
Unused steel grade(spare number)	9XXX	9XXX0

Table 2.3 Classification of aluminum alloy<sup>[21]</sup>

Aluminum alloy	Processing material	Non-heating alloy	Pure Al(1XXX)
			Al-Mn alloy(3XXX)
			Al-Si alloy(4XXX)
		Al-Mg alloy(5XXX)	
		Heat-treated alloy	Al-Cu alloy(2XXX)
			Al-Mg-Si alloy(6XXX)
	Al-Zn-Mg alloy(7XXX)		
	Casting material	Non-heating alloy	Al-Si alloy(AC3A, ADC1)
			Al-Mg alloy(AC7A, ADC5, 6)
		Heat-treated alloy	Al-Cu-Mg-Si, Al-Mg-Si alloy (AC2X, AC4X, ADC3, 10, 12)
Al-Cu alloy(AC1X, AC5A)			

## 제 2 절 부식

### 1. 부식

부식(corrosion)이란 금속이 그 주위환경의 여러 가지 물질과 화학적 반응이나 전기 화학적 반응에 의해 발생하는 금속의 파괴 및 유효수명의 단축을 말한다. 즉, 금속의 대부분은 자연 상태에 있는 광석에 많은 에너지를 가해 정련한 불안정한 물질이므로 금속의 부식에 의해 다시 안정한 자연 상태로 되돌아가려는 성질을 가지고 있다. 대부분의 금속이 금속 고체보다는 이온(+ 이온 또는 - 이온)으로서의 형태가 안정적이다. 따라서 혼합물로 되돌아가려는 성질과 마찬가지로 금속은 조건만 갖추어진다면 이온화하려는 경향성이 있다.

그러나 금속이 주위 환경과 반응하여 원래의 안정한 산화물 상태로 돌아가기 위해서는 외부 환경과 반응하여야만 하는데 이때 환경과 금속 간에 다음과 같은 조건이 충족될 때 산화물 즉 부식이 발생한다[22,23].

첫째, 양극과 음극이 존재하여 전지(Corrosion cell)를 형성해야 한다.

둘째, 양극과 음극이 전기적으로 접촉하여 전자의 이동이 있어야 한다.

셋째, 전해질이 존재하여 양극과 음극 사이에서 이온의 이동에 의한 전하의 운송이 있어야 한다.

여기서 양극(anode)은 이온화 경향이 커서 전류를 금속에서 용액으로 유출하는 전극을 말하고, 음극(cathode)은 상대적으로 이온화 경향이 작고 안정하여 용액으로부터 금속 표면으로 전류가 유입되는 전극을 말한다. 즉, 양극은 식(1.1)과 같이 어떤 금속이 용해되는 반응에 의해 그 금속이 이온화되는 전극을 말하여, 음극은 식 (1.2)와 같이 양극으로부터 용해된 이온이나 전해질 내에 있던 양이온이 전자와 반응하여 환원 석출하는 전극을 말한다.



## 2. 균일 부식

표면에서 균일하게 부식이 발생한 것을 말한다. 균일 부식을 위해서는 부식 환경에 금속 표면의 모든 부분에 동일한 접근성을 가져야하고 금속 자체의 조성이 균일해야한다. 이러한 것은 작동하는 장비에는 잘 발생하지 않으며 균일부식이 발생하더라도 약간의 비 균일성이 허용된다. Figure 2.1은 오래된 기차에 균일 부식이 발생한 사례이다.

특별히 높은 산성 또는 알칼리성 환경이 아니라면 알루미늄의 균일 부식은 거의 발생하지 않는다. 그러나 표면 산화막이 인산 또는 수산화나트륨 환경에 용해되면, 알루미늄은 일정한 속도로 균일하게 용해된다. 그 농도 및 온도에 따라 부식은 표면 에칭에서 급속 용해까지 다양할 수 있다. 균일 부식은 무게 감소 또는 두께 손실 측정을 통해 평가할 수 있다[14,21].





Figure 2.1 Train with uniform corrosion

### 3. 공식

공식은 알루미늄에서 볼 수 있는 가장 대표적인 부식 현상이다. 표면의 산화층이 손상되었거나 약화된 부분에서 발생하며 일단 발생하기 시작하면 스스로 성장하여 두께를 관통하는 손상을 유발한다. 공식은 표면에 작은 구멍만을 만들기 때문에 쉽게 확인이 어렵고 그만큼 위험성이 큰 부식이다. 동일한 부식 환경에 노출되더라도 발생하는 공식의 깊이는 합금의 종류에 따라서 차이를 보이게 되고, 합금 원소가 많을수록 특히 구리와 같은 합금원소가 많을수록 공식의 피해는 크게 된다. 공식과 같은 국부적인 부식은 노출 환경의 부식성 인자에도 많은 영향을 받게 되는데, 특히 염소 이온과 같이 침투성이 좋은 성분들에 노출되면 부식이 국부적으로 촉진될 수 있다[13].

공식이 발생하는 과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. 염소 이온의 공격에 의하여 부동태 피막의 일부가 파괴 되면서 부식 pit가 형성된다. pit가 형성된 후 pit 내부에 용액정체가 발생하게 되면서 용존산소가 고갈된다. 산소가 고갈되면서 pit 내부의 전위가 pit 외부의 전위보다 낮아지게 된다. 이때 pit 내부와 외부는 갈바닉 쌍을 이루게 된다. 갈바닉 쌍을 이루게 되면서 pit 내부와 외부의 전위 차에 의하여 부식이 가속화 된다(Fig 2.2)[14,21].

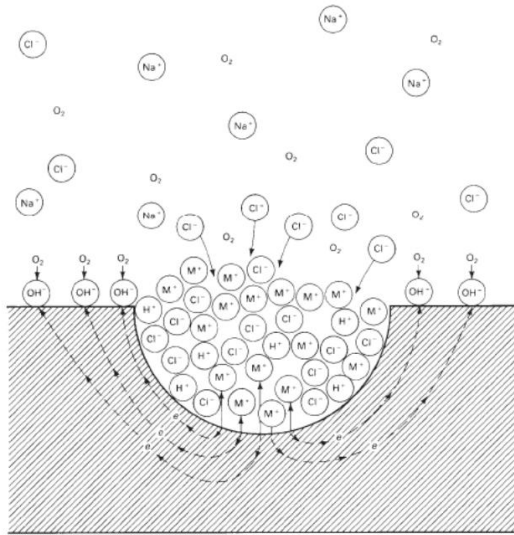


Figure 2.2 Pitting mechanism<sup>[26]</sup>

#### 4. 입계 부식

알루미늄 조직의 입계를 따라서 부식이 발생하는 현상이다. 외부에서 식별할 수 있는 특징적인 현상 없이 내부적으로 기계적 특성을 저하시키고 결국 파단에 이르게 하는 위험성이 있는 부식이다. 입계부식의 발생 정도는 합금원소의 성분과 함량 그리고 열처리에 따라 달라지기 때문에 강재 선정과 열처리 적용에 많은 주의가 필요하다. 용접 열영향부의 경우에는 입계부식에 취약하기 때문에 역시 주의를 요한다. 용접금속은 합금원소의 미세 편석으로 인해 입계 부식이 발생할 수 있으므로 역시 입계부식에 노출될 수 있다.

입계부식은 입계와 이에 인접한 영역 사이의 부식 전위의 차이에 의해 발생하게 된다. 2000계, 5000계, 7000계에서 종종 발견되며, 6000계열에서는 거의 발생하지 않는다. 6000계열의 합금은 Mg/Si의 비율이 1.73을 넘지 않는 한 입계부식에 강한 것으로 평가되며, 합금 성분 중 구리의 함량을 가능한 줄이는 것이 좋다[14,21].

입계 부식은 공식보다 빠르게 침투하지만 산소의 이동이 제한됨에 따라 자체 한계 깊이에 도달하고 좁은 부식 경로로 부식물을 부식시킨다. 침입이 멈추게 되면 입계부식은 전체 표면에 걸쳐 옆으로 퍼지게 된다. 이는 종종 불연속한 장소에만 국한되는 공식과는 다르다. 공식과 입계부식은 모두 부식 피로에 해로운 영향을 미치지만, 입계부식에 의해 생성된 뾰족한 틈은 강한 응력으로 작용하여 피로 균열을 발생하기 좋게 만든다.

입계부식은 2000계열 알루미늄 합금에서 주로 모든 용질 원소를 고용체로 유지하기에 충분히 빠르게 냉각되지 않는 합금에서 발생한다. 알루미늄-구리 합금을 서서히 퀴칭하면, 큰 구리가 많은 석출물( $\text{CuAl}_3$  및  $\text{CuMgAl}_3$ )이 결정립계에 형성된다. 과포화된 고용체로부터 구리 함량이 높은 상이 석출되면 Anodic으로 기지의 전위가 바뀌게 되고 미세 구조에서 전기 화학적 관계가 발생할 수 있다. 구리 석출물은 결정립계에서 우선적으로 석출되며, 석출물 주변의 결정립계에는 구리 고갈 영역이 형성된다. 구리 석출물은 기지에 상대적으로 cathodic이며, 염화나트륨 용액과 같은 부식성 전해질에서는 구리가 고갈된 결정립계에서 부식이 발생한다. 즉, 2000계열 합금의 입계부식은 구리가 풍부한 음극 영역과 구리가 고갈된 양극 영역의 갈바닉 부식으로 인해 발생한다.

3% 미만의 마그네슘을 함유한 5000계열 알루미늄은 입계부식에 상당히 저항성이 있다. 마그네슘 농도가 높더라도 상온에서는 입계부식이 잘 발생하지 않는다. 하

지만 합금이 27℃ 이상의 고온에 장시간 노출된 후에는 입계부식이 발생할 수 있다. 이것을 일반적으로 예민화라고 하는데, 예민화 정도는 마그네슘 함유량, 냉간 가공 작업량 등에 따라 증가한다[14,25].

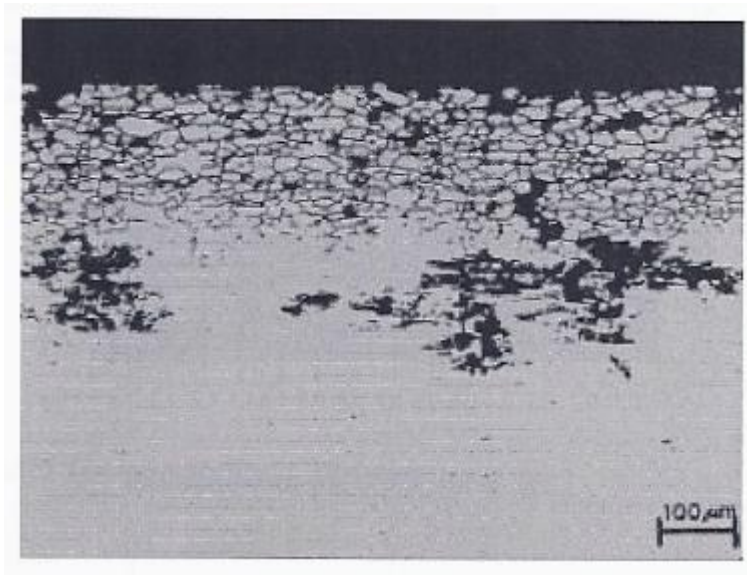


Figure 2.3 Intergranular Corrosion of Al-4.5 wt.% Mg Alloy<sup>[21]</sup>

### 제 3 절 알루미늄의 부식

알루미늄은 일반적으로 내식성이 뛰어나며 자연 환경, 담수, 해수, 많은 토양 및 화학 약품 및 대부분의 식품에서 수년간 유지 보수가 필요 없다. 이 때문에 알루미늄 및 그 합금은 건물, 전력선 및 대형 선박, 선상, 운송 분야에 노출된 장비, 물을 운반하는 파이프라인 및 탱크, 배관 등의 형태의 화학 산업에 사용된다. 앞에서 설명한 바와 같이 부식성 환경에서의 알루미늄의 내식성이 좋은 이유는 보호성 산화막, 즉 부동태 피막 때문이다[21].

기전력(Electromotive Force; EMF) 시리즈에서 알 수 있듯이 알루미늄은 열역학적으로 활성 금속에 속한다. 구조 금속 중 베릴륨과 마그네슘만이 알루미늄보다 높은 기전력을 나타내고 있다(Figure 2.4). 언급한 바와 같이 알루미늄은 우수한 내부식성과 그 표면에 강하게 결합된 산화막 덕분에 상업에서의 주요 금속 중 하나로서 사용된다. 상온의 공기 중에서 형성되는 정상 표면 필름은 약 50 nm의 두께이다. 만약 표면이 손상된 경우 이 박막은 대부분의 환경에서 신속하게 재형성되어 계속 알루미늄을 부식으로부터 보호한다. 하지만 이와 같이 표면에 산화막이 재생성 되지 않는 환경에서 산화막을 제거하거나 손상시키면 부식이 발생하게 된다[14].

깨끗한 알루미늄 표면은 자발적으로 산소 및 수분과 반응하여 산화알루미늄의 층을 형성하게 된다. 이 산화층은 매우 안정적이며 알루미늄 표면과 강하게 결합되어 더 이상의 산화가 지속되지 않도록 하여 알루미늄을 노출된 환경으로부터 보호한다. 이 산화층이 안정적으로 유지되는 한 알루미늄은 일반적인 대기 분위기에서 우수한 내식성을 가지게 된다.

그러나 이 산화층은 별도의 처리를 하지 않는 한 불균일하기 때문에 전체적인 관점에서는 내식성이 다소 부족할 수 있다. 특히 강산 혹은 강알칼리 분위기에서는 이 산화층이 쉽게 소실되어 내식성이 저하한다. 산성으로는 pH 4 이하, 염기로는 pH 8.5 이상이 되면 알루미늄의 내식성은 급격하게 저하한다.

특히 염소와 같은 침투성이 좋은 부식 촉진 원소가 있는 환경에서는 내식성이 더욱 저하하게 된다. 알루미늄의 경우에는 강산이나 강염기의 분위기가 아닌 이상 전면부식에 대한 고려는 굳이 필요가 없다. 그보다는 공식이나 틈부식과 같은 국부적인 부식 손상이 주요 고려 대상이 된다. 이런 내식성 저하의 위험성을

최소화하기 위해 알루미늄의 부식성 환경하에서는 아노다이징이나 도장을 통해 내식성을 확보한다.

알루미늄은 석출물상의 전기화학적 특징 및 크기에 따라 부식 양상이 달라진다. Figure 2.5와 같이 석출물 상이 알루미늄의 모재에 비해 양극의 성격을 가지는 경우와 음극의 성격을 가지는 경우로 구분할 수 있다. 석출물 상이 음극(Cathodic)의 특성을 가지는 경우에는 주변의 알루미늄 조직이 양극이 되어 석출물 주변이 부식되는 양상이 나타나고 반대로 석출물이 양극(Anodic)의 특성을 가지는 경우에는 석출물이 기지보다 먼저 직접 부식되는 양상이 나타난다.

석출물은 노출된 환경에 따라 부식 특성이 달라질 수 있으나, 대부분 음극의 특성을 가지고 있기에 주변의 알루미늄 모재를 부식시켜서 공식(Pitting)을 유발하는 특성을 보이고 있으며 석출물 상에 따라 다음과 같이 구분된다. Table 2.4에서 중성(Inert)은 Figure 2.5에 표현된 바와 같이 알루미늄 모재와 극성을 구분하지 않는 특성을 보이고 있다.

알루미늄의 표면 특성 중에 하나는 약간의 손상을 입은 표면에 스스로 회복되는 경향을 가지고 있는 것이다. 석출물상의 크기가 100 nm 이하의 작은 크기이면 석출물 상의 부식 특성이 양극이건 음극이건 간에 모두 일정 시간이 지난 후에 해당 석출물 주변이 회복되는 특성을 가지고 있지만, 석출물 상이 1  $\mu\text{m}$  이상이 되면서 음극의 특성을 가지게 되면, 석출물 주변의 조직이 공식(Pitting)의 손상을 입게 된다(Figure 2.6)[21].



Electrode reaction	Standard potential at 25 °C (77 °F), V vs. SHE
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.50
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}$	0.987
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	0.854
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.789
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	(Reference) 0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.277
$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.336
$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}$	-0.342
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ga}$	-0.53
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Zr}$	-1.53
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Hf}$	-1.70
$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{U}$	-1.80
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

SHE, standard hydrogen electrode

Figure 2.4 Electromotive force series for metals<sup>[14]</sup>

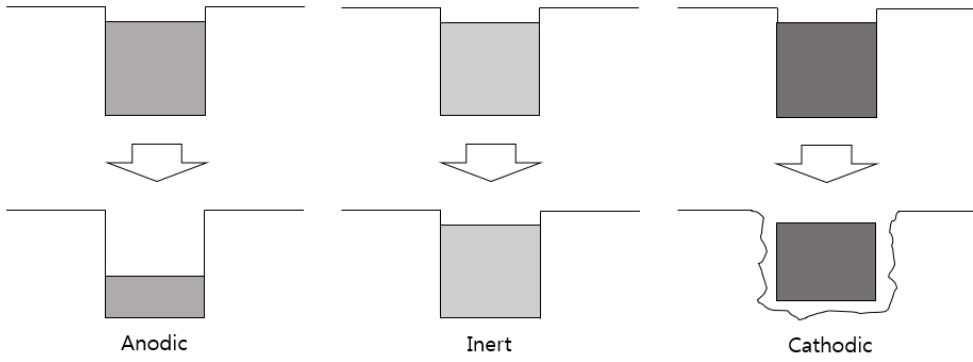


Figure 2.5 corrosion behavior due to aluminum precipitation phase<sup>[21]</sup>

Table 2.4 Corrosion properties on precipitates<sup>[21]</sup>

Precipitation	Corrosion characteristic
$Al_3Fe$	Cathodic
$Al_6Fe$	Inert
$Al_3Mn$	Cathodic
$Al_6Mn$	Inert
$Al_3(Fe, Mn)$	Cathodic
$Al_6(Fe, Mn)$	Inert/Cathodic
$Al_3(Mn, Cu)$	Inert/Cathodic
$\alpha-AlFeSi$	Cathodic
$\alpha-Al(Fe, Mn)Si$	Cathodic
$\alpha-AlMnSi$	Cathodic
$Al_2Cu$	Cathodic
$Al_3(Fe, Cu)$	Cathodic
$Al_6(Mn, Cu)$	Inert
$Al_2CuMg$	Anodic/Cathodic
$Al_6(Cu, Fe, Mn)$	Cathodic
$\eta-MgZn_2$	Anodic
$\beta-Al_8Mg_5$	Anodic
$\beta-Al_3Mg_2$	Anodic
$\gamma-Mg_{17}Al_{12}$	Cathodic

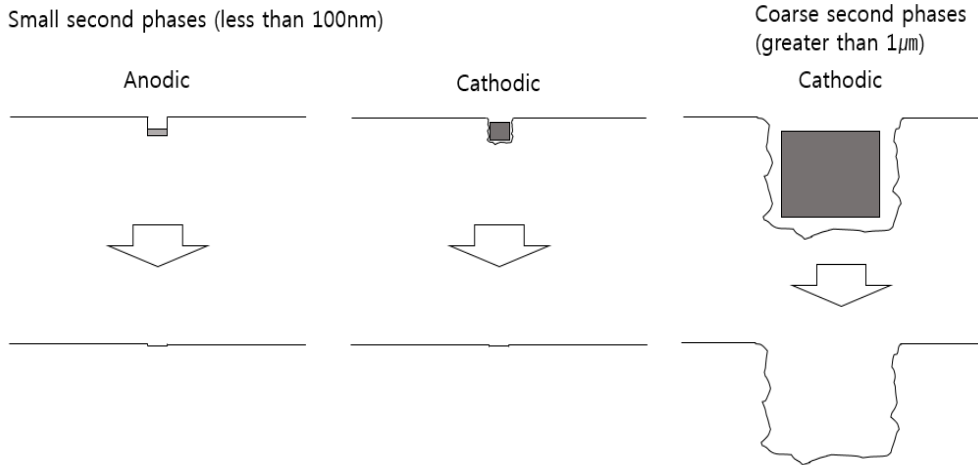


Figure 2.6 Difference in the phenomenon of self-healing by precipitate size<sup>[21]</sup>

## 제 3 장 실험 방법

### 제 1 절 시료 제작

알루미늄 합금의 부식 특성 조사를 위하여 알루미늄 5454 합금을 시료로 사용하였다. 알루미늄 5454 합금의 표준 조성을 Table 3.1에 나타내었고, 본 연구에 사용한 시료를 XRF(X-ray Fluorescence)로 분석한 결과가 Table 3.2와 같다.

Table 3.1 Standard chemical composition of Al5454 alloy

Mg	Mn	Fe	Si
2.4~3.0	0.5~1.0	0.4	0.25
Zn	Ti	Cu	Al
0.25	0.2	0.1	Rema inder

(단위 : %)

Table 3.2 Chemical composition of Al5454 alloy used in this study

Mg	Mn	Fe	Si
2.81	0.95	0.31	<LOD
Zn	Ti	Cu	Al
0.04	0.03	0.04	Remainder

(단위 : %)

## 제 2 절 조직 분석

알루미늄 합금의 조직과 석출물이 부식속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 조직 분석을 진행하였다. 시편을 에폭시 수지로 마운팅하여 SiC 연마지로 #4000까지 조연마한 뒤 1  $\mu\text{m}$  Diamond suspension 을 사용하여 미세연마를 진행하였다. 연마 후 Keller 용액(60%  $\text{HNO}_3$  1 ml + 35~37%  $\text{HCl}$  2 ml + 49~52%  $\text{HF}$  2 ml + Distilled water 50 ml)으로 에칭을 진행하고 광학현미경과 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 조직을 관찰하였다. 또한 SEM에 장착된 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 통해 조성을 조사하였다.



## 제 3 절 전기화학 분석

### 1. 동전위 분극실험

시편의 부식 거동을 측정하기 위하여 통상적인 3 전극 전기화학 셀을 이용하였다. 실험을 시작하기 전 SiC 연마지를 사용하여 #2000 까지 연마를 한 후 실험을 진행하였다. 작동전극으로 알루미늄 시편을 사용하고 대전극으로는 백금을 사용하였다. 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode; SCE)을 사용하였다. 실험에 사용된 용액은 탈기하지 않은 25°C 5 wt.% NaCl 수용액이다. 분극곡선 측정 전에 600 s 동안 개방회로전위(open circuit potential; OCP)를 측정하였고, OCP로부터 -0.3 V 낮은 전위로부터 1.5  $V_{SCE}$ 까지 1 mV/s의 속도로 전위를 상승시키면서 전류밀도를 측정하였다.

### 2. 순환전위 분극실험

재부동태 거동을 측정하기 위하여 순환 전위 분극 시험을 진행하였다. 동전위 분극 시험과 마찬가지로 작동전극으로는 알루미늄 시편을 사용하고 대전극으로는 백금을 사용하였다. 기준전극으로는 포화칼로멜전극을 사용하였다. 실험에 사용된 용액은 탈기하지 않은 25°C 5 wt.% NaCl 수용액이다. -0.9  $V_{SCE}$ 부터 -0.7  $V_{SCE}$ 까지 1 mV/s의 속도로 전위를 상승시키고, -0.7  $V_{SCE}$ 에 전위가 도달하면 다시 1 mV/s의 속도로 -0.9  $V_{SCE}$ 까지 전위를 내리면서 측정을 진행하였다.

### 3. 정전위 분극실험

시간에 따른 전류 밀도의 변화를 알아보기 위하여 정전위 분극 실험을 진행하였다. 동전위 분극 시험과 마찬가지로 3전극 셀을 이용하여 실험하였다. 작동전극으로는 알루미늄 시편을 사용하고 대전극으로는 백금을 사용하였다. 기준전극으로는 포화칼로멜전극을 사용하였다. 실험에 사용된 용액은 탈기하지 않은 25°C 5 wt.% NaCl 수용액이다. -0.7  $V_{SCE}$  와 -0.75  $V_{SCE}$ , 그리고 -0.8  $V_{SCE}$ 로 1800s 동안 전위를 가하면서 실험을 진행하였다.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1절 조직 분석

미세 조직 분석 결과 5454 합금의 조직 형태는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 시편에 석출물로 추정되는 검은 알갱이들이 많이 나타났다(Figure 4.1). 석출물 EDS 분석 결과를 Figure 4.2에 나타내었다. EDS 분석 결과 Al5454 시편에서는  $Al_3(Fe,Mn)$ 과  $Al_6(Fe,Mn)$ 로 추정되는 석출물이 발견되었다[21].  $Al_3(Fe,Mn)$ 은 부식 전위가 기지보다 높으므로 주변의 알루미늄 시편의 부식을 촉진시켜 공식을 발생시키는 특징이 있다[21].  $Al_6(Fe,Mn)$ 은 기지와 부식전위가 비슷하거나 기지보다 높아 부식을 발생시키지 않거나  $Al_3(Fe,Mn)$ 과 같이 주변의 알루미늄 시편의 부식을 촉진시킨다[21].

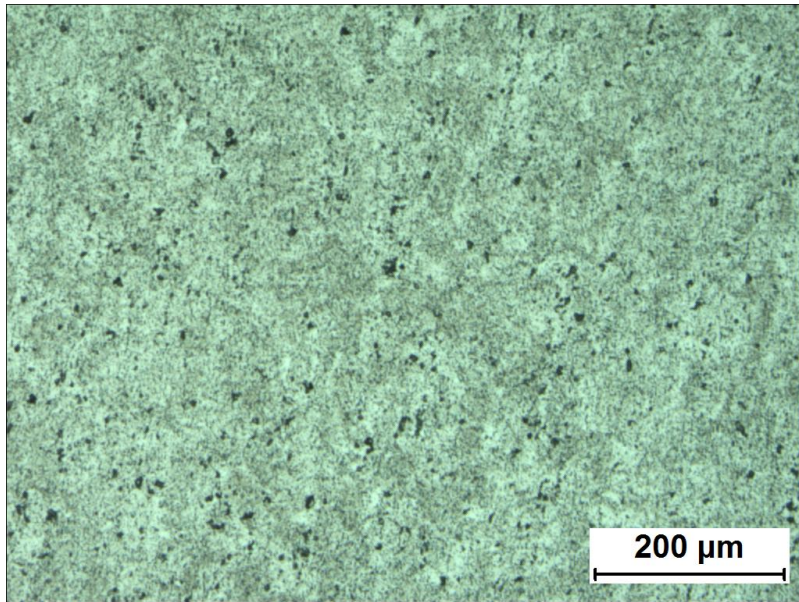
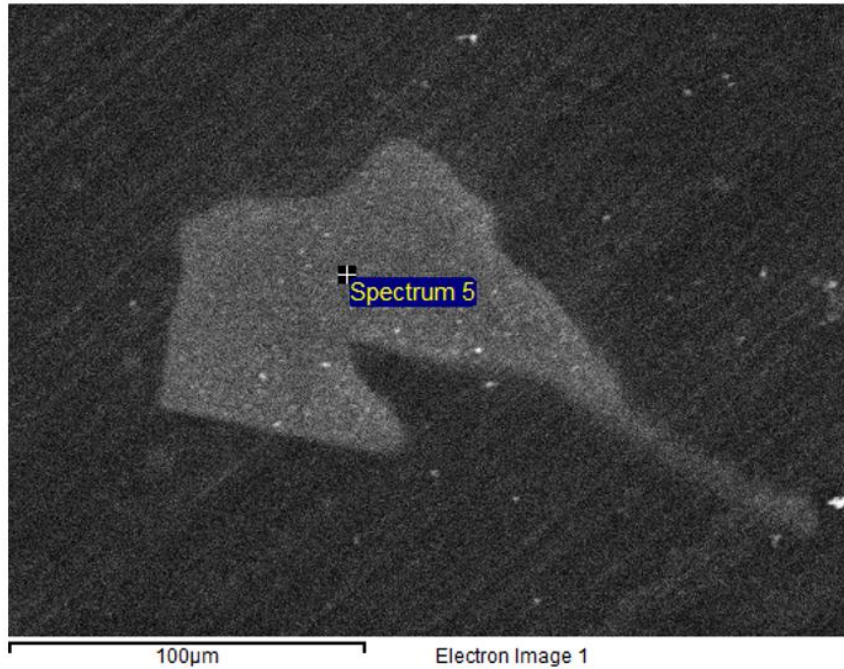


Figure 4.1 Microstructure image of Al5454



Element	at%
Al	90.03
Mn	4.35
Fe	5.62
Totals	100

Figure 4.2 EDS analysis of precipitation

## 2. 전기화학 분석

### 1. 동전위 분극실험

Figure 4.3은 5 wt.% NaCl 용액에서 얻은 알루미늄 합금의 동전위 분극 곡선이다. 전위가 높아짐에 따라 환원 전류가 감소하다가  $-0.95 V_{SCE}$  에서 환원속도와 산화속도가 같아지는 부식 전위가 나타났고, 부식 전위를 지나 부동태화 되면서 전류 밀도가 거의 증가하지 않다가  $-0.77 V_{SCE}$  에서 갑자기 전류 밀도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 이 전위를 공식 전위라고 하며, 부동태 피막이 깨지면서 공식이 발생하는 전위이다. 이를 바탕으로 KS D ISO 11846 입계부식 표준 시험법의 방법 C를 참고하여 공식 전위에서 20 mV 높은  $-0.75 V_{SCE}$  와 공식 전위보다 낮고 Al-Mg 석출상의 공식전위인  $-0.86 V_{SCE}$  보다 높은  $-0.8 V_{SCE}$ , 그리고 공식 전위보다 높은  $-0.7 V_{SCE}$  를 실험 조건을 설정하였다.

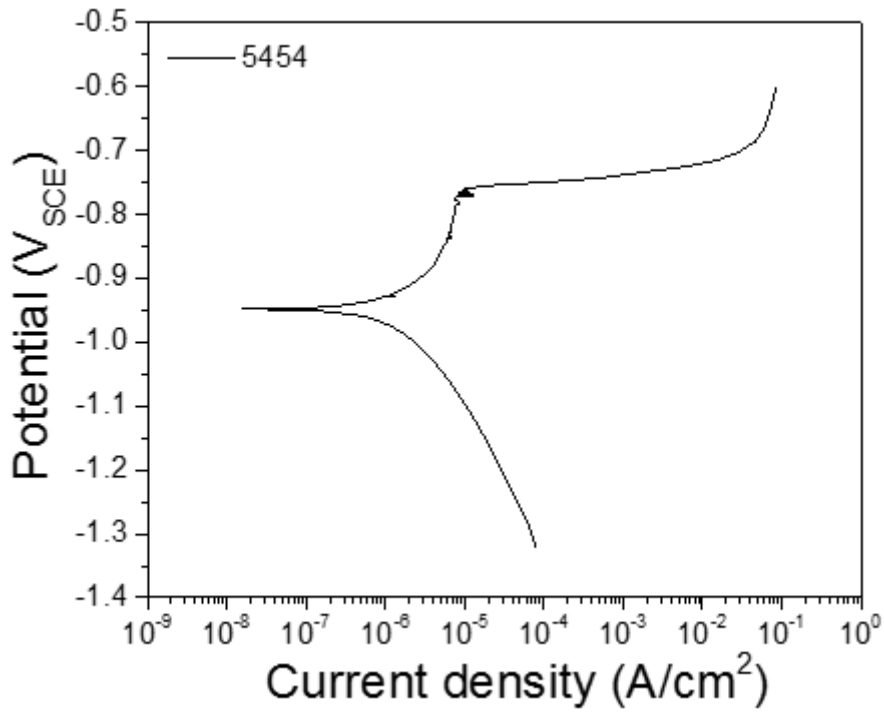


Figure 4.3 Potentiodynamic polarization curve of Al5454 in 5 wt.% NaCl solution

## 2. 순환전위 분극실험

Figure 4.4는 순환전위 분극 실험 결과를 나타낸 그래프이다. 전위가 상승하면서 전류밀도가 거의 증가하지 않다가  $-0.77 V_{SCE}$  에서 갑자기 전류 밀도가 증가하는 현상이 발생한 후 전위가  $-0.7 V_{SCE}$  에 도달하였다. 이때 전류 밀도가 갑자기 증가하는 전위인  $-0.77 V_{SCE}$  가 공식 전위이다.  $-0.7 V_{SCE}$  에 도달 후 다시 전위를 내리면서 전류 밀도를 측정하였는데, 전위가 낮아지면서 재부동태화 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 순환전위 분극실험을 마친 후 시편의 표면에는 많은 양의 공식이 관찰되었다(Figure 4.5). 이는 전위를 상승시키면서 공식전위를 지나  $-0.7 V_{SCE}$  에 도달할 때까지의 전류밀도가 계속적으로 상승하는 것으로 보아 공식 전위를 지나 부식이 계속해서 발생하기 때문이라고 생각된다. 또한  $-0.7 V_{SCE}$  에 도달 후 다시 전위를 내리면서 재부동태화가 발생하는데, 이때의 전위를 금속의 국부부식 전파의 저항의 척도로 볼 수 있다. 이 전위 값이 더욱 더 큰 값을 가질수록 국부 부식에 대한 저항성이 크다고 볼 수 있다.

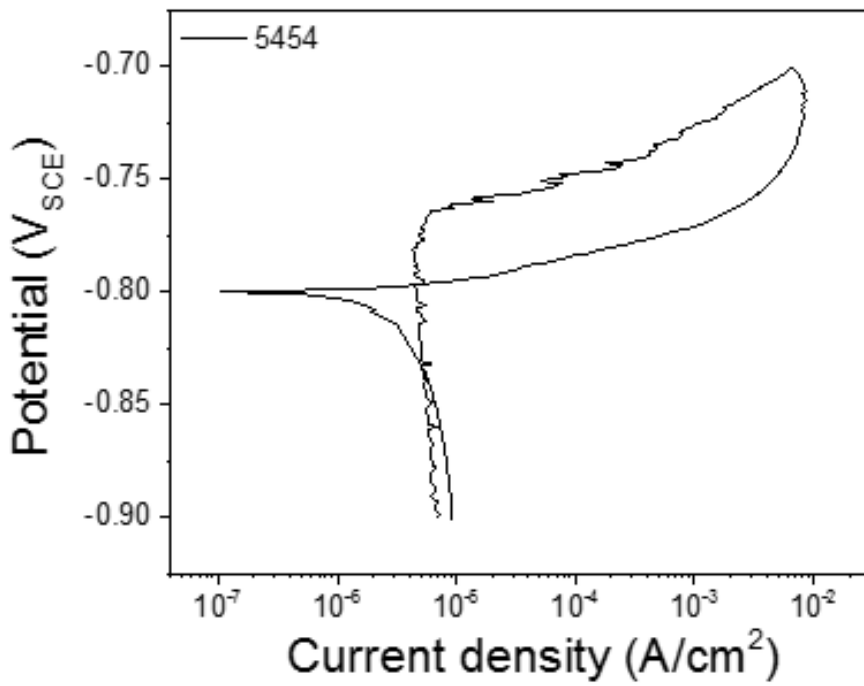


Figure 4.4 Cyclic polarization curve of Al5454 in 5 wt.% NaCl solution



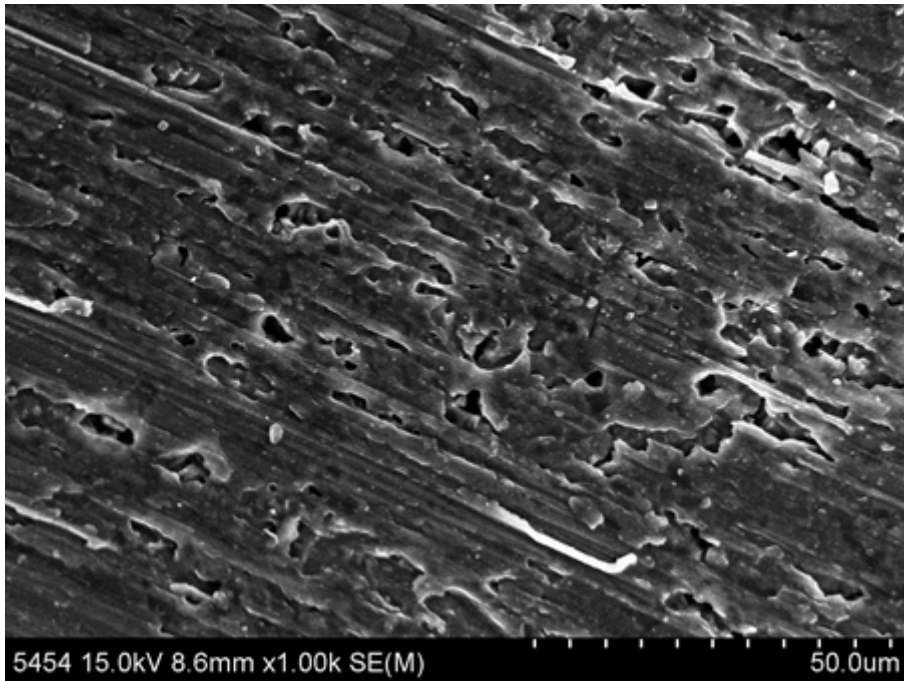


Figure 4.5 SEM image after cyclic polarization test in 5 wt.% NaCl solution

### 3. 정전위 분극실험

-0.8  $V_{SCE}$  에서 정전위 분극실험을 진행한 결과를 Figure 4.6에 나타내었다. 네 사이클의 정전위 곡선이 거의 유사한 거동을 보이고 있는 것을 확인할 수 있다. 정전위 실험 초기에 전류가 급격히 감소하였는데, 이는 알루미늄 합금의 부동태 피막이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 또한 시간이 지남에 따라 전류 밀도가 거의 일정하게 유지가 되는데 이는 부동태 피막이 알루미늄의 표면에 안정적으로 잘 형성되어 있기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다.

Figure 4.7에서 알 수 있듯이 실험을 진행하기 전 시편에는 30  $\mu m$  이내에 작은 석출물들이 시편에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 한 사이클 실험을 진행한 시편에서는 석출물 주변을 따라 부식이 발생해 있는 것을 확인할 수 있었다. 두 사이클에서 세 사이클 실험을 진행한 시편에는 한 사이클 실험을 한 시편보다 공식이 약 2~3배가량 증가 하였고, 공식의 크기 역시 커진 것을 확인할 수 있었다. 역시 공식은 석출물 주변에 발생한 것을 확인할 수 있다. 네 사이클 후 시편의 표면에는 세 사이클 실험을 한 시편과 공식의 수가 유사하였고, 크기 역시 비슷한 것을 확인할 수 있다. Figure 4.8은 정전위 분극실험을 총 네 사이클 진행한 후 시편의 SEM 관찰 사진이다. 사진에서 확인할 수 있듯이 곳곳에 공식이 발생한 것을 확인할 수 있다. 또한 공식이 발생한 곳에 석출물이 없는 것으로 보아 부식이 진행되면서 석출물이 빠져 나갔거나 기지보다 먼저 부식이 되었기 때문에 발생한 현상이라고 생각된다(Figure 4.9).

-0.75  $V_{SCE}$  에서 정전위 분극실험을 진행한 결과 두 번째 사이클의 정전위 곡선을 제외한 나머지 곡선의 분극 거동이 유사한 것을 확인할 수 있었다(Figure 4.10). -0.8  $V_{SCE}$  와 같이 실험 초기에 전류가 급격히 감소하는 현상을 확인할 수가 있고, 두 번째 사이클의 그래프가 불안정한 것은 아마 부동태 피막이 형성되었다 깨지는 현상을 반복하면서 발생하는 거동이라고 생각된다.

-0.75  $V_{SCE}$  에서 사이클에 따른 실험을 진행한 결과를 Figure 4.11에 나타내었다. 사이클 실험을 진행하기 전 시편의 표면에는 30  $\mu m$  이내의 석출물들이 있는 것을 확인할 수 있다. 사이클 실험을 한 번 진행한 시편의 표면에는 200  $\mu m$  이내의 입계부식과 50  $\mu m$  이내의 공식이 발생한 것을 확인할 수가 있다. 또한 공식과 입계부식 모두 석출물 주변을 따라 발생하였다. 실험을 두 사이클 진행한 시편에는 한 사이클 진행한 시편보다 넓은 영역에 걸쳐 입계부식이 발생한 것을 확인할 수가

있고, 공식의 크기는 한 사이클 실험을 진행한 시편과 유사하게 50  $\mu\text{m}$  이내로 나타났다. 세 번째 사이클을 마친 후 시편에는 시편의 절반 정도의 면적에 걸쳐 입계부식과 공식이 발생한 것을 확인할 수가 있었다. 네 번째 사이클을 마친 시편 역시 세 번째 사이클과 유사하게 부식이 나타났다. 네 번째 사이클을 마친 후 시편의 SEM 사진을 Figure 4.12에 나타내었다. 네 사이클 후 시편의 표면에는 공식 및 입계부식이 같이 발생한 것을 확인할 수 있다. 또한 공식과 입계부식이 발생한 위치에 석출물로 추정되는 물질이 발견되었다. 석출물 EDS 분석 결과 석출물에서 많은 양의 산소와 알루미늄 그리고 마그네슘이 검출되었다(Figure 4.13). 이를 통하여 시편에 석출물이 아닌  $\text{Al}_2\text{O}_3$  로 추정되는 개재물이 있는 것을 확인할 수 있었다. 개재물이 먼저 부식되지 않고 개재물 주변의 알루미늄 기지가 먼저 부식이 발생한 것으로 보아 알루미늄 기지의 부식전위가 개재물의 부식전위보다 낮기 때문인 것으로 생각된다(Figure 4.14).

$-0.7 V_{\text{SCE}}$  에서 정전위 분극실험을 진행한 결과 모든 사이클의 정전위 곡선이 불안정한 것을 확인할 수 있다(Figure 4.15).  $-0.7 V_{\text{SCE}}$  에서 사이클 수에 따른 시편 표면의 변화를 Figure 4.16에 나타내었다. 사이클 실험을 진행하기 전 시편의 표면은 앞서 보았던 두 시편과 유사하였다. 하지만 사이클 실험을 한 번 진행한 후 시편의 표면에는 앞서 보았던 두 시편과 다르게 시편의 절반이 넘는 면적에 부식이 발생한 것을 확인할 수가 있다. 부식이 발생한 곳 주변에 역시 석출물이 관찰되었다. 또한 사이클 수가 증가함에 따라 시편의 표면에 더 많은 양의 부식이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 네 사이클을 마친 후 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 Figure 4.17에 나타내었는데, 부식의 시작은 국부부식이었으나 네 사이클 후에는 부식이 전면적으로 전파된 것을 확인할 수 있다. 또한 공식이 발생한 곳에 석출물이 발견되지 않았다. 이 역시 석출물의 전위가 금속의 전위보다 낮아서 먼저 부식이 되었기 때문이라고 생각된다.

$-0.8 V_{\text{SCE}}$  는 알루미늄 5454 합금의 공식전위보다 낮다. 따라서 합금 기지에서 공식이 발생할 가능성은 낮다. 하지만  $\beta$  상의 공식전위보다는 높은 값이기 때문에  $\beta$  상에서는 공식이 발생할 수 있다[19].  $\beta$  상이 입계에 연속적으로 분포 하고 있다면  $\beta$  상을 따라서 입계부식이 발생할 것으로 생각된다. 하지만 실험 결과에서는 입계부식이 발견되지 않았다. 이는 알루미늄 5454합금의 마그네슘 함량이 3% 이하로 낮은 편이기 때문에  $\beta$  상이 입계에 연속적으로 존재할 가능성이 별로 없기 때문이라고 생각된다.

$-0.75 V_{SCE}$  는 알루미늄 5454 합금의 공식전위보다 높은 값이다. 만약 5454 합금의 공식이 석출물에서 우선적으로 발생할 확률이 높다면 즉, 주요 석출물이  $\beta$  처럼 기지보다 공식전위가 낮은 상이라면,  $-0.75 V_{SCE}$  에서 부식은 석출물에서 시작되었을 것이고, 만일 석출물이 기지보다 공식전위가 높다면 기지에서 부식이 시작되었을 것이다. 하지만 석출물이 기지보다 공식전위가 높다면 입계 석출물 주변의 기지에서 부식이 우선적으로 발생함에 따라 기지의 공식전위 이상에서 입계부식이 발생할 수 있다.  $-0.8 V_{SCE}$  와 달리  $-0.75 V_{SCE}$  에서 입계부식이 관찰되는 이유는 알루미늄 5454 합금의 공식전위보다 높은 전위이기 때문에 석출물 주변에 공식이 발생하면서 공식이 발생한 부분의 석출물 또는 개재물 주변의 입계가 취약해지면서 입계부식이 발생하기 때문이라고 생각된다.

따라서, 서론에서 언급한 KS 입계부식 시험 규격[18]과 Mary Lyn C. Lim[19]의 연구 결과는 본 연구에서 조사한 결과 KS 입계부식 시험 규격이 알루미늄 5454 합금의 입계부식 시험을 하기에 더욱 적합하다는 결론을 도출하였다. 이는 Mary Lyn C. Lim의 연구 결과처럼 공식전위보다 낮지만  $\beta$  상의 공식 전위보다 높은 범위인  $-0.8 V_{SCE}$  에서 실험을 진행하였을 때 시편의 표면에서 입계부식을 관찰하지 못하였고, 공식만이 관찰되었다. 하지만 KS 입계부식 시험 규격에 따라 공식전위에서 20 mV를 더한  $-0.75 V_{SCE}$  에서 실험을 진행하였을 때 시편의 표면에는 공식 및 입계부식이 많이 발생한 것을 확인할 수 있었기 때문이다.

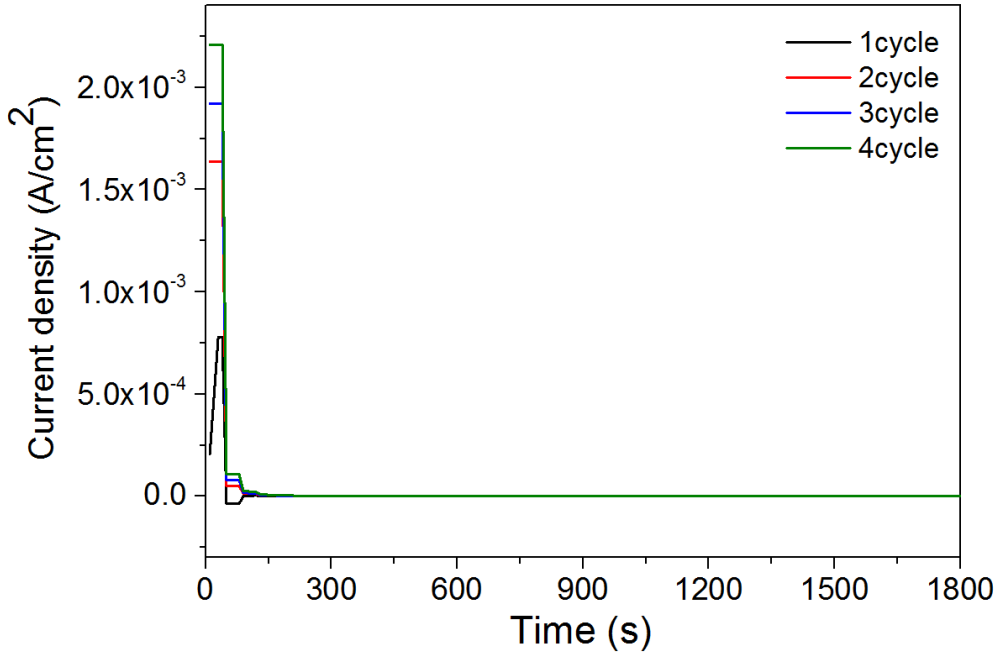
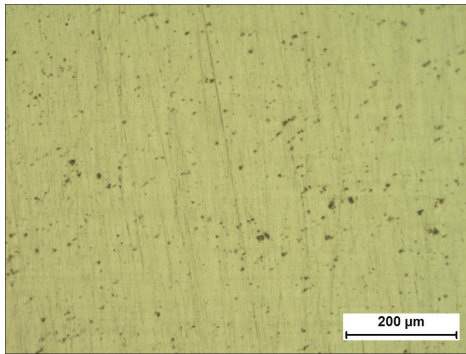
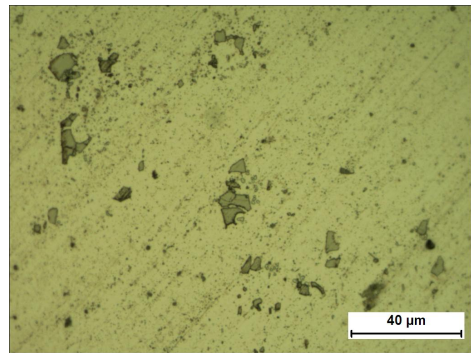


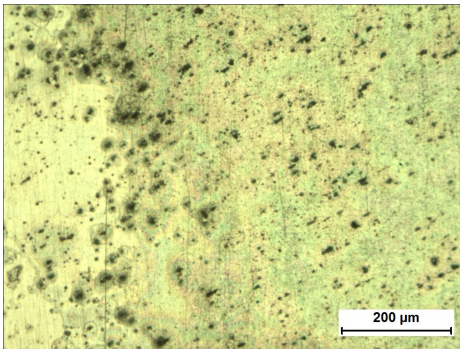
Figure 4.6 Potentiostatic polarization curves of Al5454 at  $-0.8 V_{SCE}$



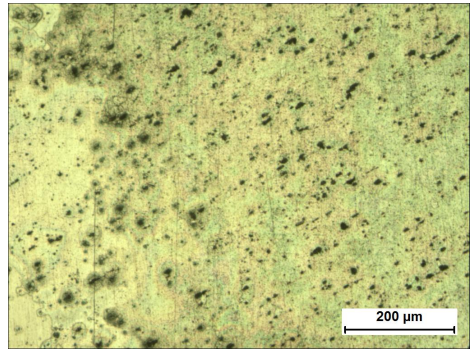
(a)



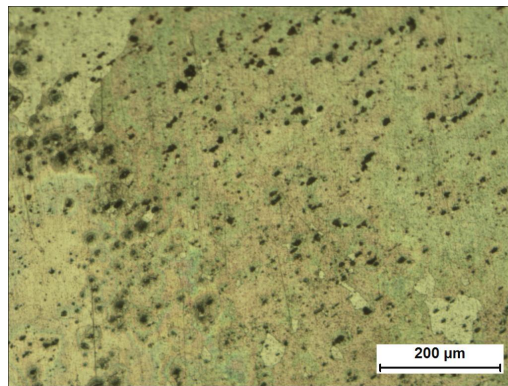
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4.7 Optical Microscope image according to cycle number at  $-0.8 V_{SCE}$

(a) 0 cycle, (b) 1 cycle, (c) 2 cycle, (d) 3 cycle, (e) 4 cycle

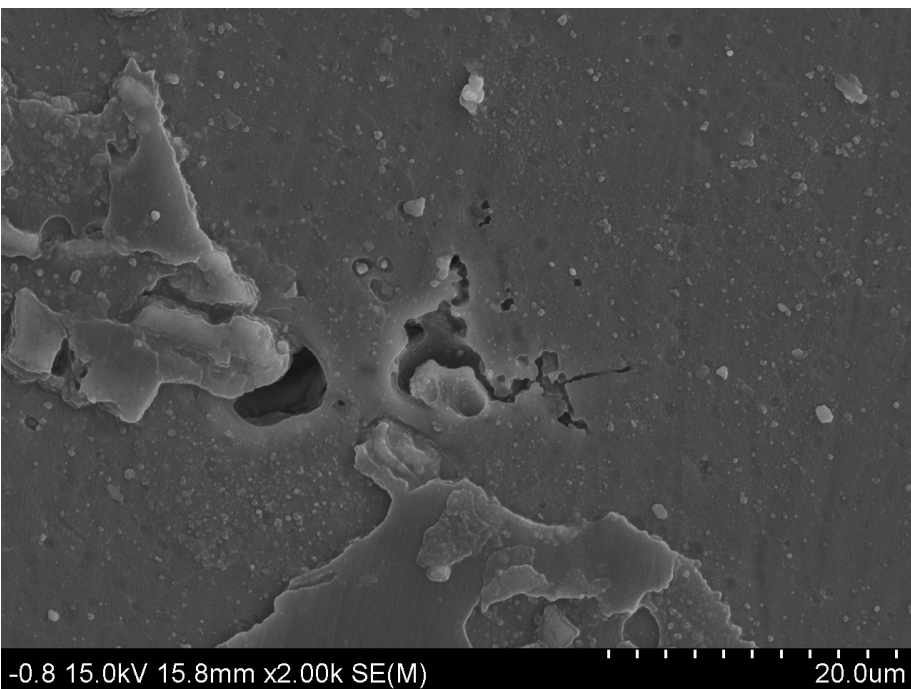
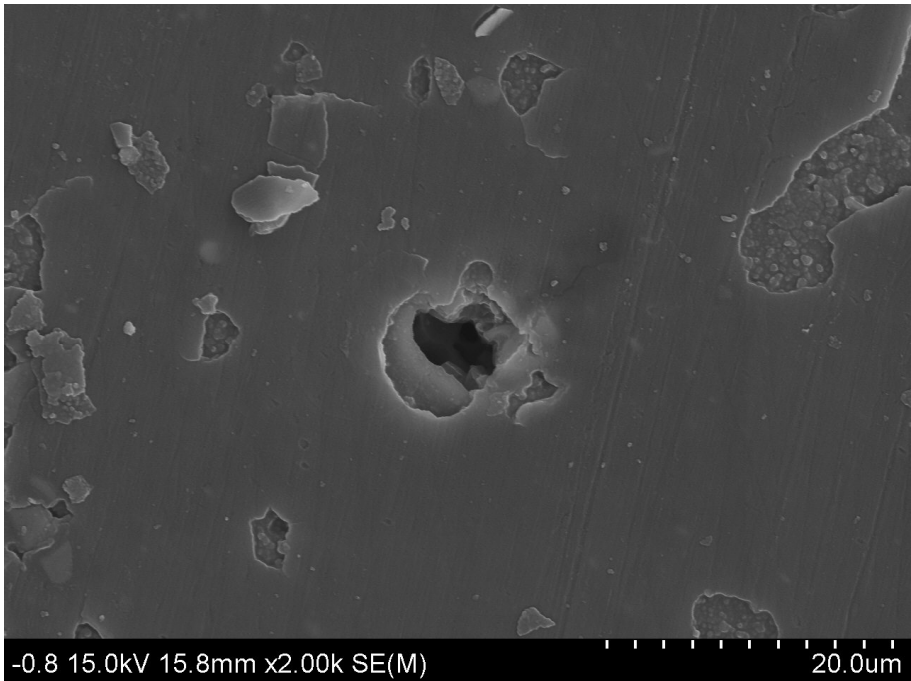


Figure 4.8 SEM image of sample after 4 cycles at  $-0.8 V_{SCE}$

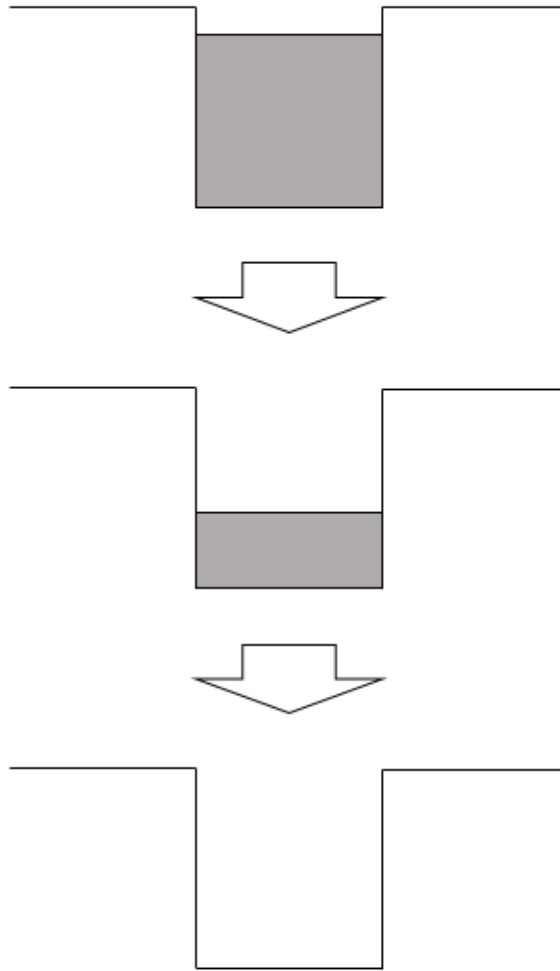


Figure 4.9 Corrosion behavior when precipitate is anodic



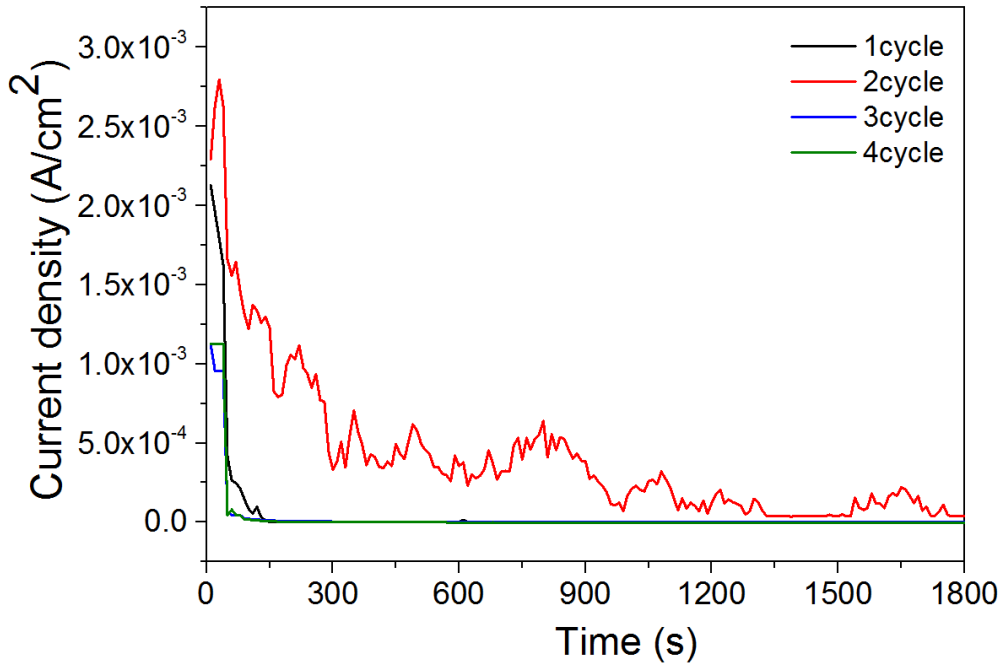
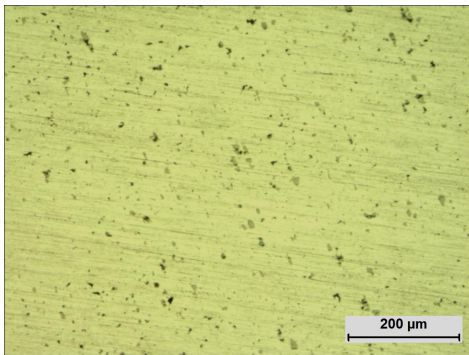
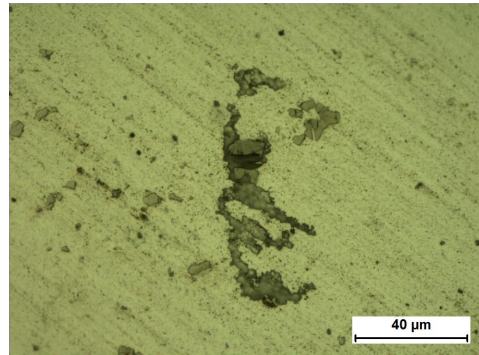


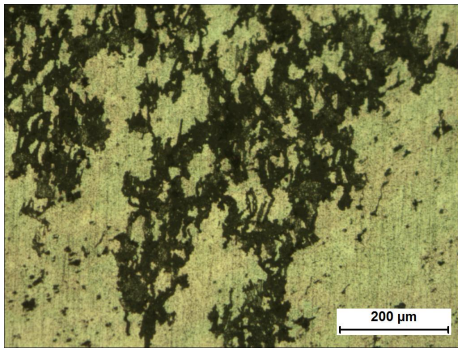
Figure 4.10 Potentiostatic polarization curves of Al5454 at  $-0.75 V_{SCE}$



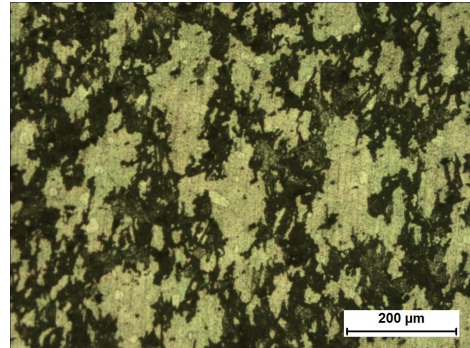
(a)



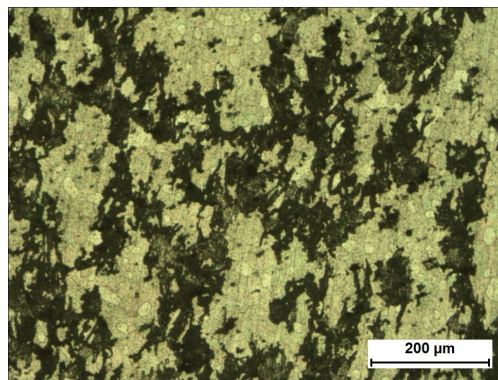
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4.11 Optical Microscope image according to cycle number at  $-0.75 V_{SCE}$

(a) 0 cycle, (b) 1 cycle, (c) 2 cycle, (d) 3 cycle, (e) 4 cycle

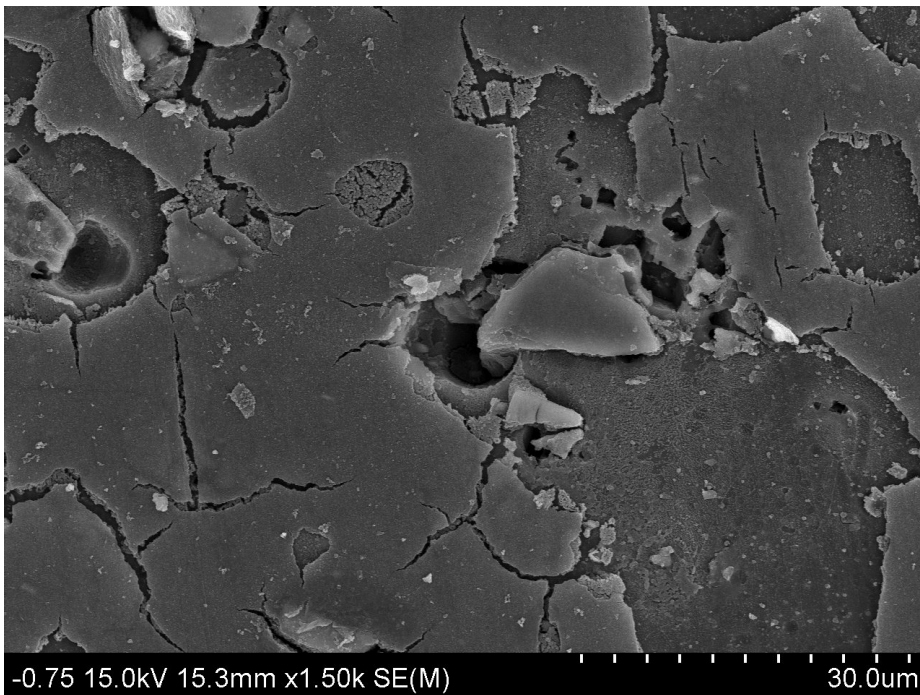
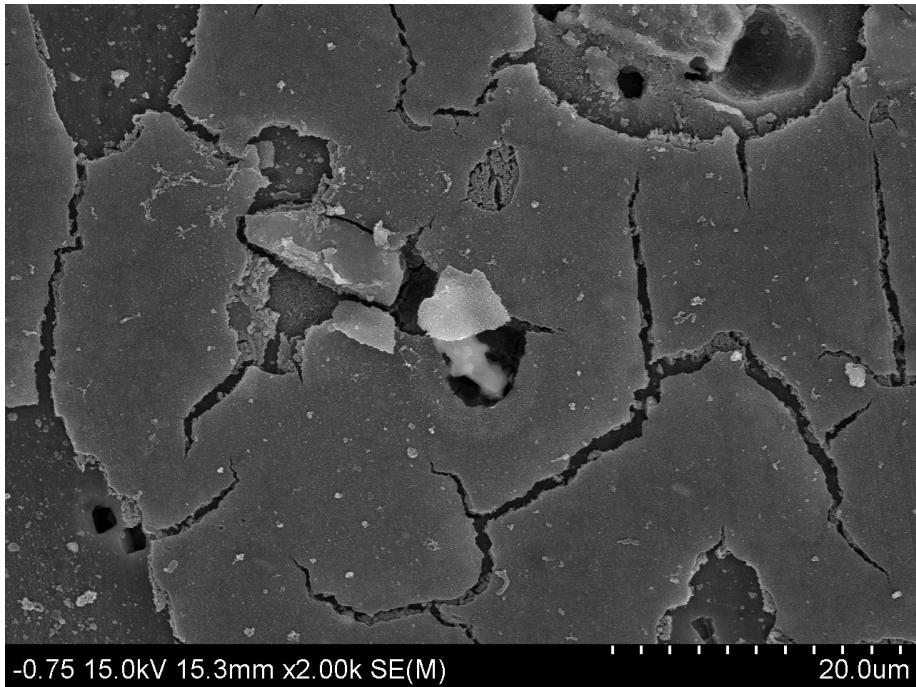
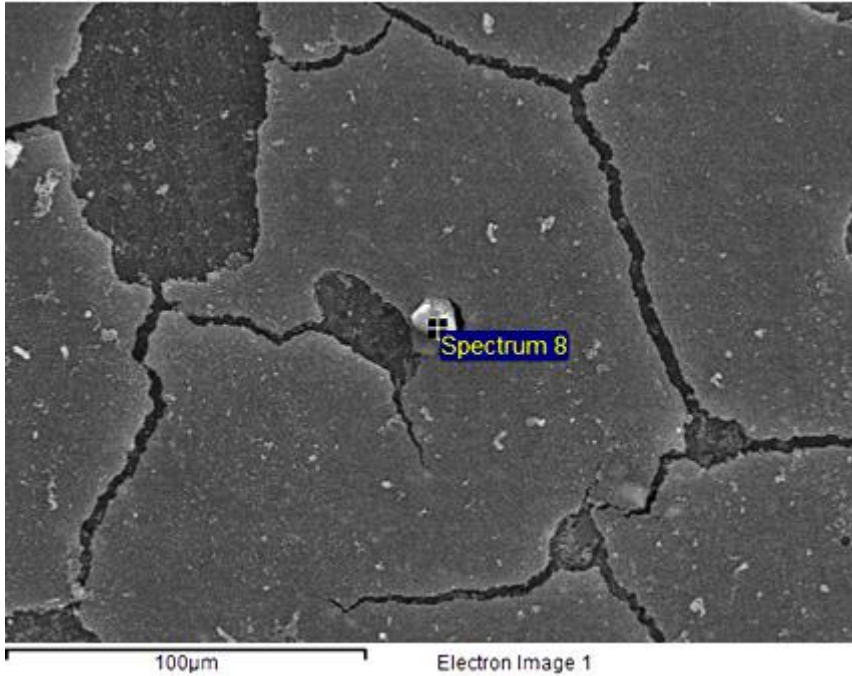


Figure 4.12 SEM image of sample after 4 cycles at  $-0.7 V_{SCE}$



Element	at%
Al	32.36
Mg	4.90
Si	3.62
O	59.11
Totals	100

Figure 4.13 EDS analysis of precipitation of sample after 4 cycle at  $-0.75 V_{SCE}$

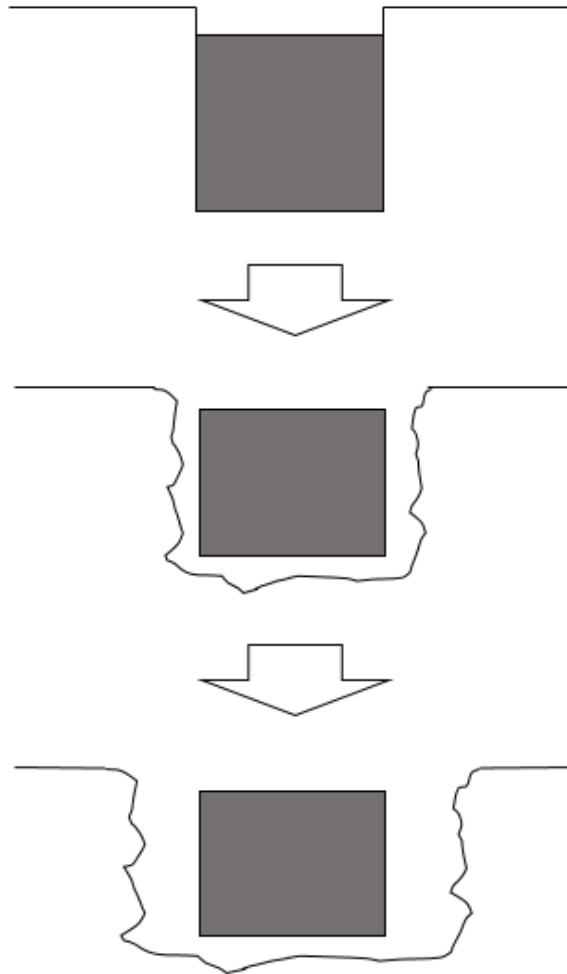


Figure 4.14 Corrosion behavior when precipitate is cathodic

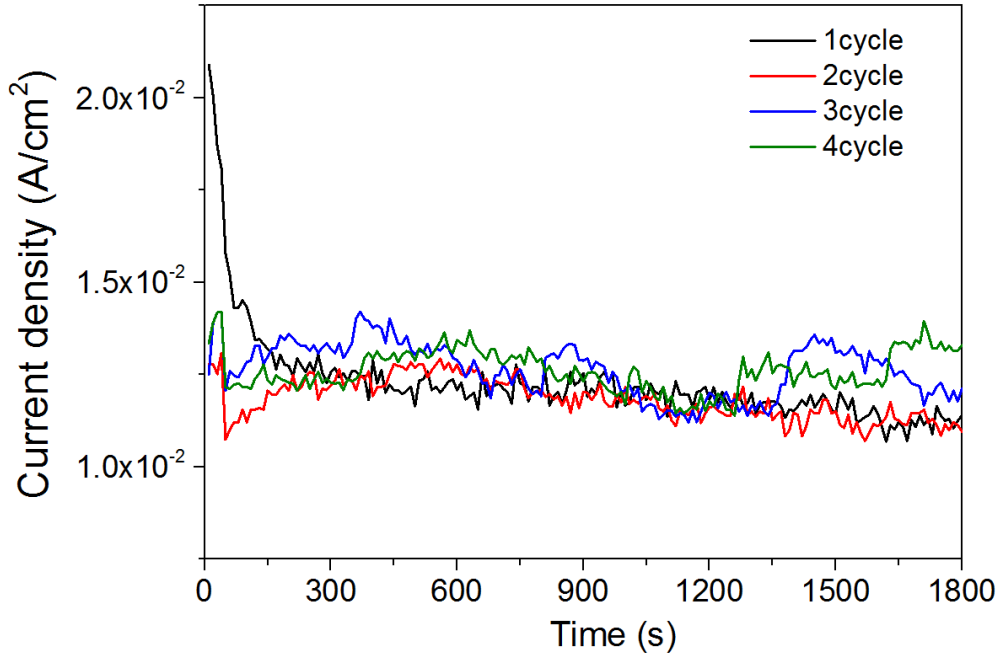
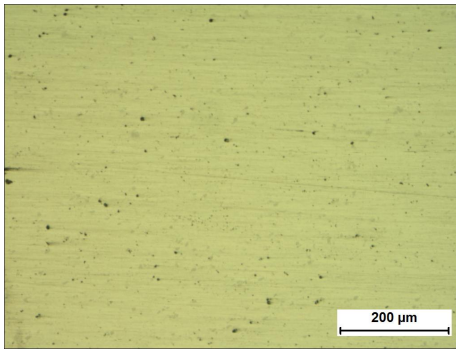
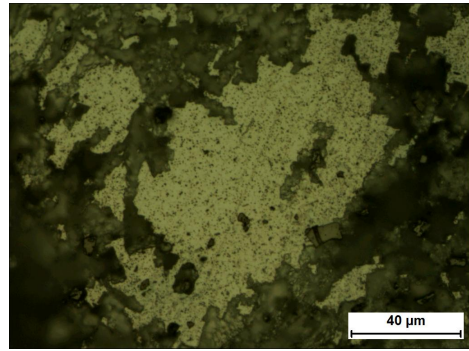


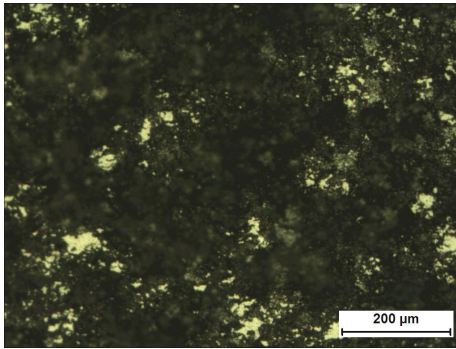
Figure 4.15 Potentiostatic polarization curves of Al5454 at  $-0.7 V_{SCE}$



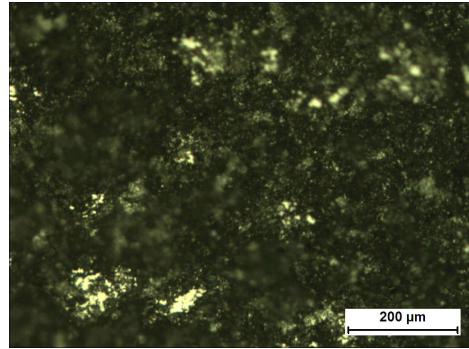
(a)



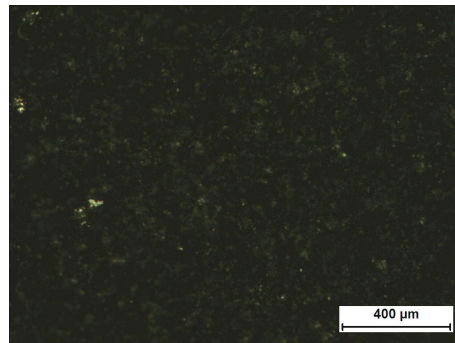
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4.16 Optical Microscope image according to cycle number at  $-0.7 V_{SCE}$   
 (a) 0 cycle, (b) 1 cycle, (c) 2 cycle, (d) 3 cycle, (e) 4 cycle

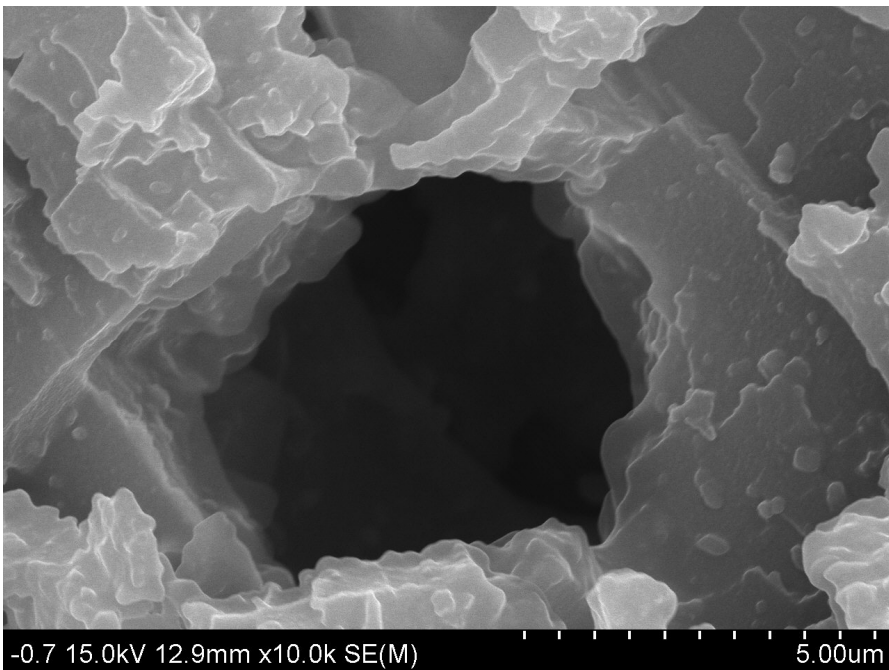
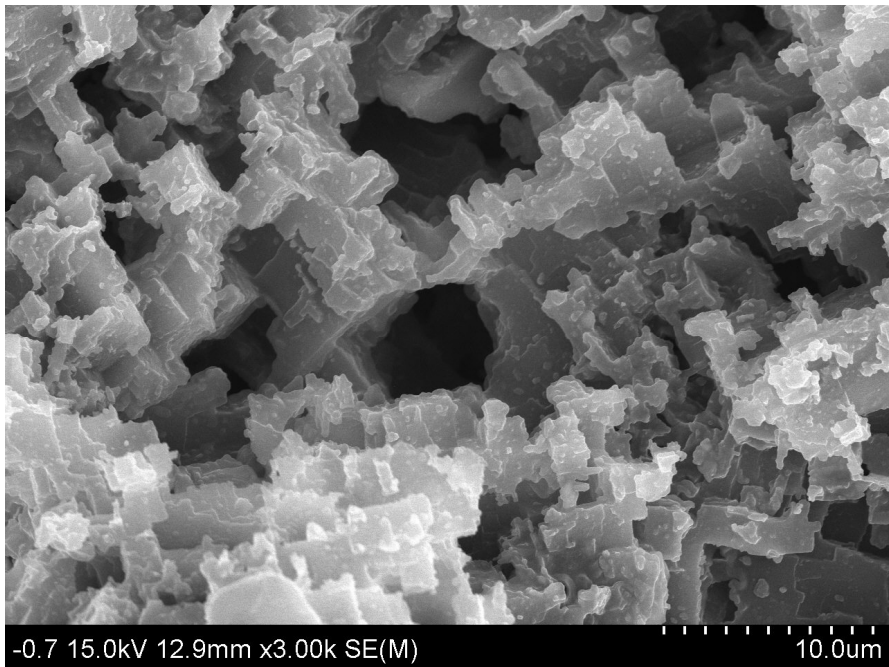


Figure 4.17 SEM image of sample after 4 cycles at  $-0.7 V_{SCE}$



## 제 5 장 결 론

동전위 및 정전위 시험 방법을 통해 전기화학 전위에 따른 입계부식과 공식의 발생 양상에 대해 알아보고 석출물이 입계부식 및 공식에 미치는 영향에 대하여 조사해본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미세조직 관찰 결과  $Al_6(Fe,Mn)$ ,  $Al_3(Fe,Mn)$  석출물 및  $Al_2O_3$  개재물이 관찰되었다.

2. 동전위 분극 실험 결과로 얻은 공식전위는  $-0.77 V_{SCE}$ 로 공식전위에서 20 mV 높은  $-0.75 V_{SCE}$ 와 공식전위보다 낮은  $-0.8 V_{SCE}$ , 공식전위보다 높은  $-0.7 V_{SCE}$ 를 실험 조건으로 설정하였다.

3. 순환전위 분극 실험 결과 공식 전위는  $-0.77 V_{SCE}$ 이고, 재부동태 전위는  $-0.8 V_{SCE}$ 이다.

4. 정전위 분극 실험 결과 인가 전위가 높아질수록 입계부식 및 공식의 경향성이 높아지나, 일정 전위를 넘었을 때에는 입계부식 및 공식의 수준을 넘어 전체적인 부식이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

5. 정전위 분극 실험을 네 사이클 진행한 후 표면을 관찰한 결과  $-0.75 V_{SCE}$ 에서 공식과 입계부식 모두 관찰된 것으로 보아 공식전위보다 약간 높은 전위가 입계부식 실험을 하기에 적합하다고 판단되었다.

6. 정전위 분극 실험 후 시편에서 발견된 석출물 주변의 기지가 우선 부식된 것으로 보아 석출물의 전위에 따라서 국부부식을 발생시키거나, 발생시키지 않는 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] M. Bournane, M. Nedjar and A. F. Sirenko, Scripta Mater., 40(1999) 375-382
- [2] D. Y. Maeng, S. I. Hong, and B. S. Chun, J. of the Korean Inst. of Met & Mater., 36 (1998) 494-501
- [3] T. R. McNelley, E. W. Lee and M. E. Aills, Metall. Trans, 17A (1986) 1035-1041
- [4] Kenji Takeoka, Dietrich Oelschlagel and Oamu Izumi, J. Japan Inst. Metals, 35 (1971) 780-787
- [5] L. Zhen and S. B. Kang, Scripta Mater, 36 (1997) 1089-1094
- [6] K. Matsumoto, T Shibayanag and Y. Umakoshi, Acta Mater., 45 (1997) 439-451
- [7] 최성배, 자동차 경량화 기술동향과 개발 전략, 한국과학기술정보연구원 정보분석연구소, 2013
- [8] 임차용, 자동차 차체 경량화 및 차체용 알루미늄 합금판재의 개발 동향, 재료연구소, 기계와 재료. 27 (2015) 6-18
- [9] 자동차 경량화 소재의 현주소 및 글로벌 전략, 김문태, 한화첨단소재, 2016
- [10] Chunyan Meng, Journal of Alloys and compunds. 655 (2016) 178-187
- [11] Crmer SD, Corrosion : environemnts and industries. ASM international. 9 (2006)
- [12] G.M.Scamans, Corros Science, 27 (1977), 329-347
- [13] Aluminum and Aluminum Alloys, ASM international
- [14] J.R. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International
- [15] V.S.Raja and Tetsuo shoji, Stress corrosion cracking, Woodhead publishing
- [16] M.Trueba, Electrochimica Acta, 124(2014), 27-35

- [17] M.Trueba, Materials Chemistry and Physics, 121(2010), 523-533
- [18] KS D ISO 11846
- [19] Mary Lyn C. Lim, Corrosion, Volume, 72(2016), 198-220
- [20] S.Jain, Corrosion Science, 59(2012), 136-147
- [21] 이진희 & 최병학, 알루미늄 : 알루미늄의 이해와 적용, 명진
- [22] D.A. Jones, Principles and Prevention of corrosion, Prentice Hall
- [23] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book co.
- [24] R.N.Parkins & A.J.MarkWorth & J.H.Nolbrook, Corrosion, p.44(1988)
- [25] William F. Smith Javad hashemi, 재료과학과공학, McGraw-Hill Korea, 5 (2012)
- [26] E.E. Stansbury & R.A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International