

3.5% NaCl 용액에서 Al-Li 2090 합금의 국부부식 및 응력부식에 미치는 시효처리의 영향

김희산* · 서민석** · 권혁삼** · 이응조***

*Case Western Reserve Uni. 재료공학과

**한국과학기술원 재료공학과

***국방과학연구소, 기술연구본부

Effects of Aging on the Localized and Stress Corrosion of AlLi 2090 Alloy in Deaerated 3.5% NaCl

Hee-San Kim*, Min-Suk Suh**, Hyuk-Sang Kwon**, Weung-Jo Lee***

**Dept. of Materials Sci. and Eng.,
Case Western Reserve University, Cleveland OH*

***Dept. of Materials Sci. and Eng.,
Korea Advanced Institute of Science and Technology*

****Advanced Technology Research Center,
Agency for Defense Development*

Effects of aging on the localized and stress corrosion of AlLi 2090 alloy were investigated by measuring relevant critical potentials using cyclic polarization test and constant extension rate test (CERT) in a deaerated 3.5% NaCl solution at 30°C. The resistance to localized corrosion, when evaluated in terms of the film breakdown potential (E_b) and repassivation potential (E_{rp}) from cyclic polarization curve measured potentiodynamically, decreased with aging. Pitting corrosion initiated at Al-Fe-Cu particles, which was confirmed by the enrichment of Fe and Cu inside of pit. Stress corrosion cracking of 2090 alloy aged did not occur under freely corroding condition when load applied in longitudinal transverse direction. The susceptibility to SCC of the alloy, however, was very sensitive to applied potentials. At applied potentials above E_b , the SCC susceptibility increased with applied potential. On the other hand, at potentials below E_{rp} , the SCC susceptibility decreased with decreasing the applied potential. The critical cracking potential (E_{cc}) of aged 2090 alloy was found to exist between E_b and E_{rp} when SCC was assumed to occur at the strain to failure ratio ($\epsilon_{NaCl}/\epsilon_{air}$) lower than 0.8. The resistance to SCC decreased in the order of underaging, peak aging and overaging, that is, with aging. The cracking mechanism of the alloy was well explained by the active path mechanism.

1. 서 론

Al-Li 합금은 밀도가 낮고 탄성비가 높아 전통적인 고강도 알루미늄 합금을 대체할 새로운 우주 항공용 재료로 주목을 받고있어 이들 재료 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 2090, 8090, 8091등의 Al-Li 합금이 상품화되었지만 고강도 알루미늄 합금에 비하여 동일 강도에서 인성과 용력부식(stress corrosion cracking, SCC)에 대한 저항성이 낮아 항공용 소재로 대체 사용하는 것은 아직 꺼리는 실정이다.^{1,2)} 새로운 Al-Li 합금을 설계하는데 있어 최적의 기계적 성질과 내식성을 얻을 수 있는 열 및 기계적 처리를 개발하는 것이 필수적이며, 특히 부식성 분위기에서 합금의 변질 및 파괴등을 조사하여 사용의 한계성을 설정하는 것은 매우 중요하다.

Li은 전기화학적으로 매우 활성적(active)원소이지만 Li 단독으로는 Al-Li 합금의 핏팅부식과 용력부식의 민감도를 증가시키지 않는 것으로 알려졌다.^{3,4)} 실제로 Holroyd⁴⁾등은 3.5% NaCl 반복침지(alternate immersion)실험에서 Cu를 함유하지 않은 Al-Li, Al-Li-Zr, Al-Mg-Li, Al-Mg-Li-Mn 합금에서 용력부식균열이 50일 동안에 일어나지 않음을 보였다. 그러나 1%이상의 Cu를 함유한 모든 Al-Li 합금들은 200MPa의 용력을 받을때 2~3일내에 파괴되었고 용력부식균열에 대한 저항성은 Cu함량이 증가함에 따라 감소하였다. Vasudevan⁵⁾등은 3.5% NaCl 분위기에서 DCB시편을 사용하여 AlLiCu 합금의 균열성장속도를 측정한 결과 합금의 (Li/Cu)비가 증가함에 따라 균열성장속도가 뚜렷이 감소함을 제시하였다. 이러한 실험결과는 SCC의 발생이 δ' (Al_3Li)이나 Al_3MgLi 과 같은 active한 상의 석출보다는 $T_1(Al_2CuLi)$ 등 Cu를 함유하는 상의 석출과 밀접한 관계가 있음을 보여준다.

2090 합금의 경우 시효 처리시 $T_1(Al_2CuLi)$, $T_2(Al_6CuLi_3)$, $\delta'(Al_3Li)$ 과 $\theta(Al_2Cu)$ 가 석출되는 것으로 알려졌다. 이 중에서 아결정립계(subgrain

boundary)에 주로 석출하는 T_1 상은 재료의 강도를 높일 뿐만 아니라 전기화학적으로 매우 active하여 2090 합금의 선택적 아결정립계부식을 일으키는 것으로 보고되고 있다.^{2,6)}

염화물 분위기에서 시효 처리가 Al-Li 합금의 용력부식에 미치는 영향은 시험조건에 따라 상반된 결과가 보고되고 있다. Holroyd⁴⁾은 반복침지시험에서 8090 합금의 균열의 발생과 성장이 과시효상태에서 상당히 감소됨을 관찰하였고 Dorward⁷⁾은 전자의 실험결과와 일치하여 평활한 인장시편을 사용하였을때 8090 합금의 SCC저항성이 시효 시간에 따라 향상됨을 보였다. 그러나 precracked시편을 사용하였을때 8090 합금의 용력부식저항성은 시효 시간에 따라 감소하였다. Lumdsen⁸⁾은 일정변형시험(constant extention rate testing, CERT)으로 8090 합금의 용력부식 민감도가 시효 조건에 무관하게 거의 비슷함을 보였고 Duquette⁹⁾은 같은 CERT방법으로 2090 합금의 용력부식 민감도가 0.5M NaCl용액에서 underaging→peak aging→overaging순으로 증가함을 관찰하였다. Lumdsen⁸⁾은 8090 합금의 용력부식 민감도가 전기화학 전위에 의존하고 임계전위가 존재하여 그 이하의 전위에서는 SCC가 일어나지 않음을 보였다. 특히 8090 합금의 SCC 민감도가 인가전위(applied potential)가 핏팅전위로 접근함에 따라, 급격히 증가하는 것을 보여 Al-Li 합금의 용력부식과 국부부식사이 에 밀접한 연관성이 있음을 보여주었다. 그러나 Al-Li 합금의 국부부식과 용력부식에 대한 임계전위의 상관관계에 대하여는 거의 연구되지 않고 있다.

본 연구는 탈기한(deaerated) 염화물 분위기에서 2090 합금의 국부부식 및 용력부식 거동에 시효 처리가 미치는 영향을 측정하여 2090 합금의 국부부식과 용력부식간의 관계를 밝히는 데 목적을 두었다.

2. 실험 방법

2.1 재료 및 시편처리

본 연구에 사용된 2090 합금은 유도로서 용해하여 균질화 처리→열간압연된 두께 10 mm의 slab으로 제공받았으며 합금의 화학조성은 Table 1과 같다. 이를 500 °C에서 다시 두께 2.1 mm 판재로 열간압연한 후 580 °C에서 1시간 동안 가열 후 0 °C의 물에 급냉하여 용체화처리를 하였다. 시효 처리시 석출물이 균일하고 미세하게 분포하도록 시효 처리 전 5%의 냉간압연을 가하여 두께 2.0 mm의 판재로 만들고 160 °C로 유지된 silicone oil에서 시효 시간에 따른 경도값을 측정하여 30, 60, 180시간 시효 처리한 시편을 각각 underaging(UA), peak aging(PA), overaging(OA)시편으로 취하였다. 모든 부식시험에 사용된 시편은 표면을 #1200 SiC 까지 연마하여 사용하였다.

2.2 순환 분극곡선 측정시험

시효 처리가 2090 합금의 부식거동에 미치는 영향을 조사하고 국부부식의 민감도를 나타내는 피팅전위 및 재부동태 전위를 측정하기 위하여 순환분극시험을 행하였다.

순환분극곡선은 1 l 용량의 polarization cell (ASTM G5-82)을 이용하여 pH가 6.3, 30 °C의 탈기된(deaerated) 3.5% NaCl 용액에서 EG & G 273 potentiostat를 사용하여 0.5 mV/sec 속도로 주사시키면서 측정하였다. 대전극은 Pt전극, 기준전극으로는 포화 칼로멜(saturated calomel)전극을 사용하였고 시편은 면적 1 cm²를 제외하고 masking 하였다. 전위는 시편침지후 부식전위가 안정한 값에 도달하는 1시간 경과 후에 부식전위보다 50 mV 낮은 전위로부터 분극시켰다.

2.3 응력부식균열시험

응력부식에 사용된 인장시편은 시효 처리한 두께 2 mm의 판재로부터 압연 방향에 수직한

방향으로(longitudinal transverse)취하여 gage section을 길이 10 mm, 폭 4 mm로 가공하였다. 응력부식시험은 인장시편을 Cortest Co.의 일정 변형율 시험기(Constant Extension Rate Tester)에 설치하여 부식분위기에서 $1.9 \times 10^{-6}/\text{sec}$ 의 변형속도로 시편을 연신하면서 행하였다. 부식분위기는 pH 6.3, 30 °C의 탈기된 3.5% NaCl 용액을 사용하였다. 응력부식 cell의 대전극은 Pt전극, 기준전극은 포화 칼로멜전극을 사용하였으며 응력이나 인가전위는 시편이 안정한 부식전위에 도달한 후 적용하였다. 피팅부식형태와 응력부식파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시효 처리가 2090 합금의 기계적성질과 미세조직에 미치는 영향

Fig. 1은 160 °C 시효 처리에 따른 2090 합금의 경도의 변화를 보여준다. 용체화 처리시 경도가 H_{RB} 27로부터 시효시간에 따라 증가하여 60시간 시효에서 최대경도 H_{RB} 90를 나타내었다. 본 연구에서는 160 °C에서 30, 60, 180시간의 시효 처리를 각각 underaging(UA), peakaging(PA), overaging(OA)로 정하였다. 이러한 시효 처리에 따른 합금의 경도변화는 시효시 석출하는 상들의 분포와 크기에 의존한다. 2090 합금은 시효시 여러 형태의 석출물이 석출하지만, 이 중 시효시 강도를 증가시키는 데 주역할을 하는 것은 판상의 $T_1(Al_2CuLi)$ 상이다. T_1 은 모재 전위나 low-angle 아결정립계에 석출하는데 시효전 2~6% 냉간 변형(stretching)은 T_1 의 입내에 추가적인 석출이 가능케하는 것으로 알려졌다.¹⁰⁾ 이에 비하여 $T_2(Al_6CuLi_3)$ 상은 과시효시 high-angle 입계에 석출하며 시효 초기에 석출하는 $\delta'(Al_3Li)$ 상은 아결정립계와 입내에 균일하게 분포하는 것으로 알려졌다.^{11,12)}

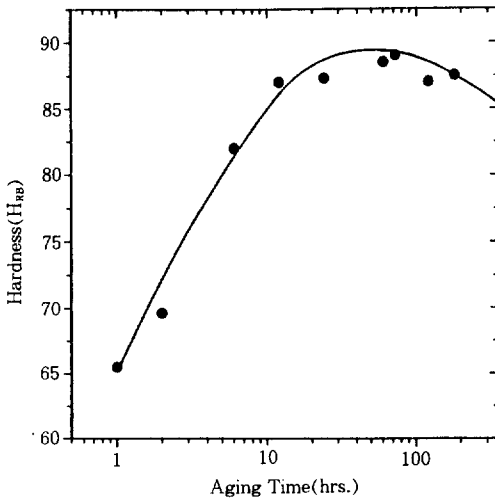


Fig. 1. Age hardening curve for alloy 2090 at 160°C

Table 1. Composition and Mechanical Properties of AlLi 2090

Al	Li	Cu	Zr	Fe	Si
Bal	2.10	2.86	0.13	0.14	0.07

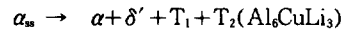
Tensile Properties of AlLi 2090 (Peak Aged)		
Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation
489	525	6.1

3.2 2090 합금의 부식전위(Corrosion Potential, E_{corr})

Fig. 2는 본 연구에 사용된 OA처리한 Al-Li 2090 합금의 산소를 제거한 3.5% NaCl 용액에서 침지시간에 따른 E_{Corr}변화를 보여준다. E_{Corr}은 침지초기에는 active하나 침지시간이 증가함에 따라 noble한 방향으로 변하여 약 1시간후 안정된 전위에 도달한다. 어느 순간에 E_{Corr}값은 산화반응속도의 총합과 환원반응속도의 총합이 같아지는 조건에서 정하여지는 일종의 혼합전위로서¹³⁾ 2090 합금의 E_{Corr}이 침지후 -1120 mV의 active한 값에서 점차적으로 증가하여 -960 mV의 안정화된 부식전위(E_{Corr,s})로 되는 것은 공기중에 형성된 산화피막이 3.5% NaCl 용액에

서 변화되어 보다 보호성이 양호한 부동태 피막의 성장에 따른 양극반응(산화반응)속도의 감소에 기인한다.^{14,15)} Table 2는 시효시간에 따른 안정화된 부식전위(E_{Corr,s})의 값을 나타낸것으로 시효 시간이 증가함에 따라 부식전위가 active해지는 것을 알 수 있다.

Al-Li 합금의 E_{Corr,s}값은 시효 처리시간과 합금 원소에 의존한다. Niskannen등¹⁶⁾은 3.5% NaCl용액에서 Al-Li-X 합금의 부식전위에 미치는 시효 시간과 합금원소의 영향을 조사하여 Al-Li-Mn과 Al-Li-Zr 합금의 부식전위가 overaging시 급격히 active한 방향으로 이동하는 것을 관찰하였다. 그들은 이러한 현상을 시효 초기에 석출하는 δ'(Al₃Li)상이 overaging시에 더 active한 상인 δ(AlLi)상으로 변태하는데 기인하는 것으로 설명하였다. 그러나, Al-Cu-Li 3원계 합금의 경우 δ상이 열역학적으로 존재할 수 있으나 실제로 관찰되지 않아 상변태가 아래와 같이 진행되는 것으로 알려졌다.¹⁷⁾



T₁과 T₂상은 모상에 비하여 active한 상으로 T₁상의 경우 탈기된 3.5% NaCl용액에서 부식전위가 -815 mV로¹⁸⁾ 모상에 대하여 약 90 mV active하다. 그러므로 Table 2에서 시효 시간이 증가할수록 2090 합금의 부식전위가 active한 방향으로 변하는 것은 매우 active한 T₁이나 T₂상의 석출과 성장에 기인한다고 사료된다.

3.3 2090 합금의 국부부식

염화물 분위기에서 Al 합금의 국부부식 저항성은 분극곡선으로부터 측정된 피막파괴전위(E_{film breakdown potential})에 의하여 나타낼수 있다. Fig. 3은 OA처리한 Al-Li 2090의 산소를 제거한 3.5% NaCl 용액에서 0.5 mV/sec의 저주사 속도로 측정된 순환분극곡선을 보여준다. 이 합금의 E_{Corr,s}은 -970 mV로 전위를 증가시킴에 따

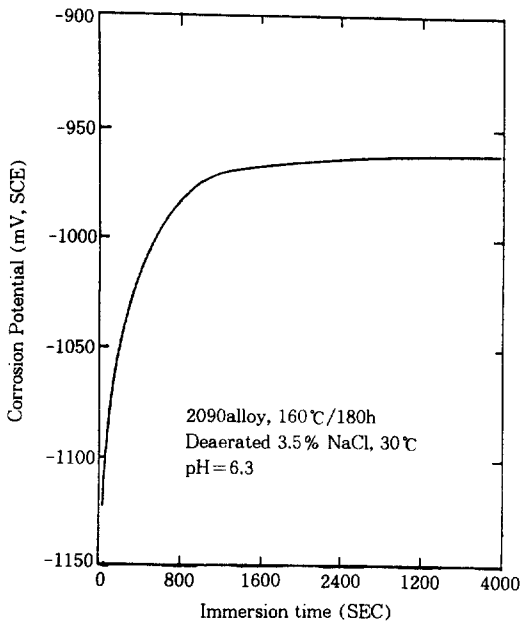


Fig. 2. Transient response of corrosion potential for overaged 2090 alloy in deaerated 3.5% NaCl at 30°C

Table. 2 Effect of Aging Treatment on the Stabilized Corrosion Potential of Al-Li 2090 Alloy in Deaerated 3.5% NaCl at 30°C

Aging Conditions	Corrosion Potential (E_{Corr} , mV)
Solution treated, 580°C 1Hr.	-930
Underaged, 160°C, 30Hrs.	-960
Peakaged, 160°C, 60Hrs.	-970
Overaged, 160°C, 180Hrs.	-970

라 부동태상태를 유지하다가 -700 mV에 이르러 전류밀도가 급격히 증가하여 부동태 피막이 파괴되고 핏팅부식이 시작된다. 그러므로 E_b 는 -700 mV로 정하여진다. 전위를 E_b 이상으로 증가시켜 핏트를 성장시킨 후 전위를 역주사함에 따라 전류밀도는 감소하였고, -730 mV에서 급격히 감소하여 재부동태를 나타내었다. 그리고, 역주사시 부식전위 (E_{Corr})는 -900 mV를 나타내어 E_{Corr} (-970 mV)보다 70 mV noble한 값을 보였다.

Table 3은 시효 처리한 2090 합금의 순환분극 곡선으로부터 Fig. 3에서 정의한 각 임계전위들

에 대한 값을 나타내었다. Table 3에서 분명한 것은 E_b 가 시효시간에 따라 -600 mV(용체화 처리)로부터 -700 mV(OA)까지 active한 방향으로 변하는 것이다. 이는 시효 시간이 증가함에 따라 2090 합금의 국부부식의 민감도가 증가함을 나타내고 부동태피막의 안정성도 저하됨을 보여준다. 시효 시간에 따라 부동태피막의 안정성이 감소하여 국부부식의 민감도가 증가하는 것은 아결정립계와 입계에 각각 석출한 T_1 상과 T_2 상의 조대화와 이들 상들의 우선적 용해에 기인하는 것으로 사료된다.

양극분극시 핏팅부식이 시작되는 장소를 아는 것은 매우 중요하다. Fig. 4는 PA 시편의 순환분극실험의 관찰된 핏트를 가로질러 측정된 EDAX line profile로 핏트내부에서 Fe와 Cu의 농도가 뚜렷이 높아진 것을 보여준다. 이는 Al 합금에 제련시 필연적으로 들어가는 불순물 Fe가 2090 합금에서 Al-Fe-Cu 입자로 존재하여 양극분극시 이들 Al-Fe-Cu 주위에서 부동태피막이 우선적으로 파괴되어 핏팅부식이 시작되어 핏팅부식이 진행함에 따라 active한 Al은 용해되고 noble한 Fe와 Cu는 핏트내벽에 재전착되어 핏트내벽에서 이들 원소의 농도가 뚜렷이 높아진 것을 EDAX line profile로 확인할 수 있다. 이러한 실험결과는 2090 합금의 핏트발생이 Al-Fe-Cu 입자주위에서 시작되어 T_1 과 T_2 상이 석출하는 입계와 아결정립계로 발전한다는 Buchheit등⁶⁾의 주장과 일치한다. 그들의 실험결과에 따르면 탈기된 3.5% NaCl 용액에서 2090 합금의 구성상종에서 Al-Fe-Cu 입자(-670 mV)→용체화처리한 2090 α 상(-720 mV)→ T_1 석출상(-1100 mV)순으로 부식전위가 감소한다. 뿐만 아니라, T_1 석출상은 T_1 주위에 형성되는 Cu 결핍영역보다 더 active하며, α 상 및 Cu 결핍영역보다 부식속도가 100배 이상 높은 것으로 알려졌다.²⁾

3.4 2090 합금의 응력부식 민감도

본 연구에서는 2090 합금의 응력부식 민감도

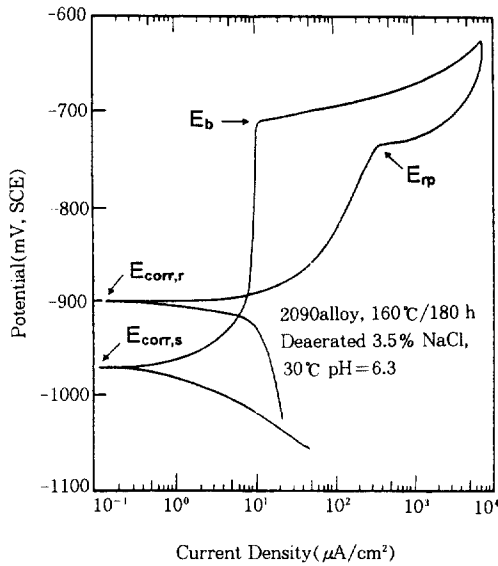


Fig. 3. Cyclic polarization curve of overaged 2090 alloy in deaerated 3.5% NaCl at 30°C. scan rate : 0.5mV.sec

Table 3. Effect of Aging Treatments on the Electrochemical Parameters of Al-Li 2090 in Deaerated 3.5% NaCl at 30°C

Aging Condition	Stabilized Corrosion Potential (E _{corr,s} , mV)	Film Breakdown Potential (E _b , mV)	Repassivation Potential (E _{rp} , mV)	Corrosion Potential at reverse scan (E _{corr,r} , mV)
Solution Treated 580°C, 1 Hr	-930	-600	-620	-945
Underaged 160°C, 30 Hrs.	-960	-650	-695	-975
Peakaged 160°C, 60 Hrs.	-970	-690	-730	-960
Overaged 160°C, 180 Hrs.	-970	-700	-730	-900

를 1.92×10^{-6} /sec의 지속변형속도로 연신되는 인장시편이 공기중에서 파괴되었을 때의 파괴변형 (strain to failure, $\epsilon_{f, AIR}$)에 대한 3.5% NaCl 용액중에서 파괴되었을 때의 파괴변형 ($\epsilon_{f, NaCl}$)의 비율 즉 상대 파괴변형비 ($\epsilon_{f, NaCl} / \epsilon_{f, AIR}$)로 나타내었다. Table 4는 시효 처리가 공기중에서의 파괴변형과 3.5% NaCl 용액중에서의 파괴변형에 미치는 영향을 보여준다. 열림회로 (open circuit)하에

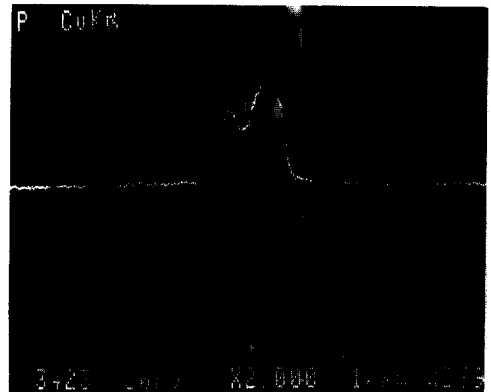


Fig. 4. SEM micrographs showing pits and EDAX line scan across the pits for peak aged 2090 alloy subjected to cyclic polarization in deaerated 3.5% NaCl a 30°C

서 2090 합금의 상대파괴변형비가 시효 조건에 관계없이 0.94~0.97로 용력부식이 일어나지 않음을 보여 2090 합금의 용력부식 저항성이 매우 우수함을 나타내었다.

Fig. 5는 OA처리한 2090 합금의 상대 파괴변형비에 인가전위가 미치는 영향을 보여준다. 인가전위를 피팅전위 (-700 mV) 이상으로 증가하였을 때 파괴변형비가 0.5이하로 용력부식 민감도가 급격히 증가하였으나 재부동태전위 (E_{rp} , -730 mV)보다 active한 방향으로 인가전위를 감소함에 따라 상대변형비가 0.82이상으로 증가하여

응력부식 민감도가 급격히 감소하였다. 인가전위가 -780 mV 이하인 경우 상대변형비 0.97 이상으로 SCC가 일어나지 않았다. 이러한 양상은 underaged와 peakaged 2090 합금에도 유사하게 나타났다. Fig. 6은 이를 보여주는 것으로 UA, 혹은 PA처리한 2090 합금은 OA처리한 2090 합금과 같이 재부동태전위 (E_{rp})보다 active한 전위에서 응력부식 민감도가 급격히 감소하고, E_{rp} 보다 noble한 전위에서 응력부식 민감도가 점차적으로 증가하여 피팅전위(E_b) 이상에서는 응력부식 민감도가 급격히 증가하였다.

동일전위에서 상대 파괴변형비를 비교하여 시효 처리에 따른 응력부식 민감도를 평가하면 UA→PA→OA순으로 응력부식 민감도가 증가하였다. 이러한 실험결과는 2090 합금에서 응력부식 민감도가 시효 시간에 따라 증가한다는 Duquette⁹⁾의 실험결과와 일치하는 반면에 다른 Al-Li 합금에 대한 응력부식 시험결과^{19,20)}와는 상반된다. Lumdson⁸⁾은 CERT를 이용하여 8090 합금의 응력부식 민감도가 시효 조건에 관계없이 별 차이가 없음을 보였다. 이러한 실험결과의 차이는 시편 형상(geometry), Loading mode, 부식분위기 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 7(a)는 공기중에서 파괴한 2090 합금의 파단면을 보여주고 Fig. 7(b)와 Fig. 7(c)는 각각 탈기된 3.5% NaCl용액에서, UA와 OA처리한 2090 합금의 파단면을 나타낸다. UA처리한 2090 합금은 $E_b(-650\text{mV})$ 보다 10mV noble한 -640 mV의 인가전위를 가하였고 OA처리한 2090 합금은 $E_b(-700$ mV)와 $E_{C_{corr}}(-730$ mV) 사이의 -720 mV를 인가전위로 적용하였다. Fig. 7(a)는 2090 합금의 입계나 아결정립계가 응력을 받을 때 취약함을 보여준다. UA처리한 2090 합금의 SCC파단면 (Fig. 7(c))에는 양극용해반응이 많이 일어나고 많은 터널이 형성되었다. 반면에 OA처리한 2090 합금의 응력부식 파단면 (Fig. 7(c))은 입계 및 아결정립계 파괴형태를 보여준다. 이러한 실험결과는 OA처리한 시편의 입계에 T₁과

T₂등 매우 active한 상의 성장과 이들 상의 선택적 용해에 기인하는 것으로 사료된다. 육안으로 응력부식실험으로 파괴된 시편의 표면을 관찰한 결과 E_b 이상의 인가전위에서 파괴된 시편들은 극심한 양극용해반응이 일어나 시편의 두께가 용액에 노출된 모든 표면에서 감소하였다. 이런 점에서 E_b 이상의 전위에서의 파괴는 응력부식에

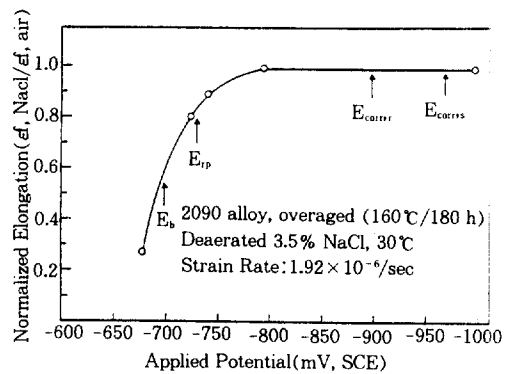


Fig. 5. Effects of applied potential on the ratio of the strain to failure in deaerated 3.5% NaCl to that in air for overaged 2090 alloy strained at the rate of 1.92×10^{-6} /sec

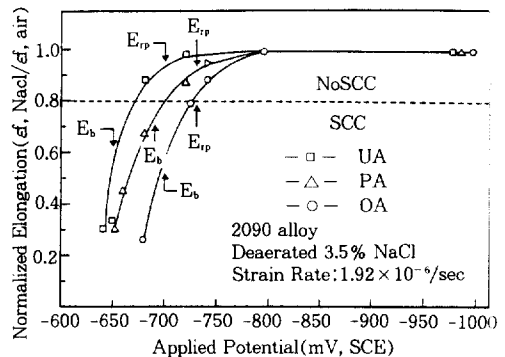
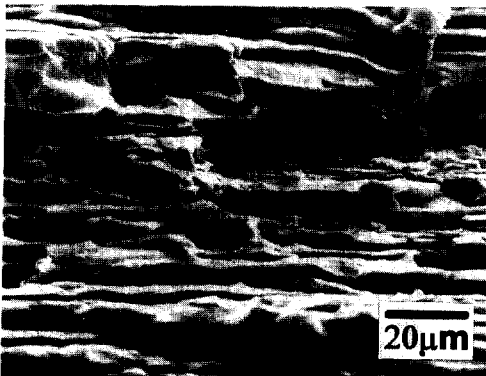
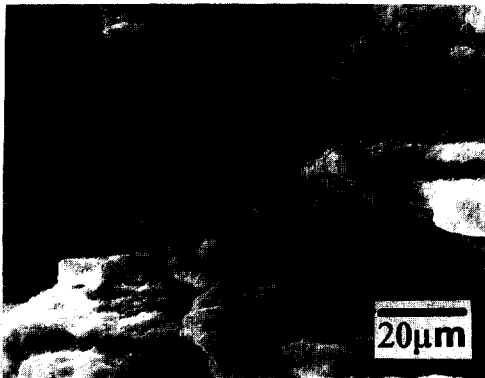


Fig. 6. Effects of applied potential on the ratio of the strain to failure in deaerated 3.5% NaCl to that in air for 2090 alloy strained at the rate of 1.92×10^{-6} /sec

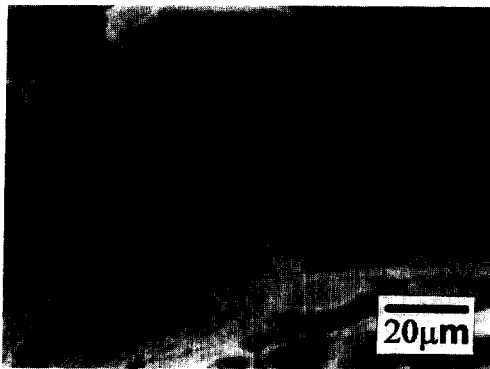
의한것보다는 균일부식(uniform corrosion)과 양극용해에 기인한다. 그러나 E_b 와 E_{rp} 사이의 전위를 가하였을 때 균일부식효과는 매우 감소하였고 파괴가 인장응력방향에 수직하게 일어나 응력부식에 의한 파괴특성을 나타내었다. E_b 이상



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. SEM fractographs 2090 alloy strained at the rate of 1.92×10^{-6} /sec (a) OA, fractured in air at room temperature (b) UA, $E_{app} = -640$ mV, fractured in deaerated in 3.5% NaCl at 30°C (c) OA, $E_{app} = 720$ mV, fractured in deaerated in 3.5% NaCl at 30°C

Table. 4. Effects of Aging Condition on the Ratio of the Strain-to-Failure in Deaerated 3.5% NaCl Ratio at Open Circuit to that in Air for Alloy 2090 Strained at the Rate of 1.92×10^{-6} /sec

Aging Condition	Air, $\epsilon_{fract}(\%)$	NaCl, $\epsilon_{fract}(\%)$	$\epsilon_{fract}/\epsilon_{fract,NaCl}$
UA 160°C 30 Hrs.	103	10.0	0.97
PA 160°C 60 Hrs.	6.9	6.5	0.97
OA 160°C 180 Hrs.	7.6	7.3	0.96

Table. 5. Effects of Aging Condition on the Critical Cracking Potential of 2090 Alloy Strained at Rate 1.92×10^{-6} /sec in Deaerated 3.5% NaCl at 30°C

Aging Condition	Critical Cracking Potential, E_{cc} (mV, SCE)
UA 160°C 30 Hrs.	-670
PA 160°C 60 Hrs.	-700
OA 160°C 130 Hrs.	-725

서 심한 균일부식이 일어난것은 순환분극곡선에서 E_b 이상의 전위에서 전류밀도가 급격히 증가하는 것으로부터 예측된다.

3.5 2090 합금의 임계균열전위와 응력부식 기구

Fig. 6에서 상대 파괴변형비가 0.8이하의 파괴를 응력부식에 의한 파괴기준으로 설정하면 상대 파괴변형비가 0.8에 상응하는 인가전위를 SCC가 일어나는 임계균열전위(critical cracking potential, E_{cc})로 정할 수 있어 이를 Table. 5에 나타냈다. E_{cc} 는 주어진 부식분위에서 그 이상의 전위에서는 응력부식이 일어나고, 그 이하의 전위에서는 응력부식이 발생하지 않는 전위로 E_{cc} 가 증가할수록 응력부식 저항성은 증가한다. Table 5에서 UA, PA, OA처리한 2090 합금의 E_{cc} 가 각각 -670 mV, -700 mV, -725 mV로 모두 각 시효처리한 재료의 E_b 와 E_{rp} 사이의 값으로

E_{rp} 에 약 20 mV 이내로 접근하였다. 이는 E_{rp} 가 순환분극에서 역주사시 전류밀도가 급격히 감소하는 전위로서 E_{rp} 이상에서 핏트의 성장이 가능하고 E_{rp} 이하에서 핏트의 성장이 억제되는 것을 고려할 때 용력부식균열과 핏팅의 성장에 동일한 기구가 작용될 것으로 사료된다.

고강도 Al합금의 용력부식기구는 주로 active path mechanism(양극용해기구와 동일)과 수소취성 기구에 의하여 설명되고 있다. Duequette⁹⁾는 3.5% NaCl 용액에서 2090 합금의 상대 파괴변형비가 인가전위가 $E_{Corr,s}$ 에 대하여 noble할수록 감소하여 본 연구의 결과와 일치하였다. 그러나 인가전위를 -1500 mV_{SCE}의 극심한 음극분극을 적용하였을 때 상대 파괴변형비가 0.36~0.58로 파괴가 일어나 이를 수소취성기구에 의하여 설명하였다. 반면에 Lumdson⁸⁾은 8090 합금이 부식전위보다 active한 인가전위에서 파괴가 일어나지 않음을 보였고 이를 양극용해기구로 설명하였다.

본 연구에서 부식전위보다 낮은 -1000 mV의 인가전위에서 시효 조건에 관계없이 상대파괴변형비가 1에 근접하여 용력부식균열이 관찰되지 않았고 -1500 mV의 극심한 음극분극을 가하였을 때 상대 파괴변형비가 UA처리한 2090 합금의 경우 0.8을 나타내었다. 그러나 시편의 표면에는 심한 균일부식이 일어나 시편의 두께가 1/2정도로 감소하였다. 이는 -1500 mV의 극심한 음극분극 분위기에서 시편 표면에 수소환원반응이 극심하게 일어나 용액의 H⁺이온이 감소하고 그 결과 용액의 알칼리성이 증가하여 알칼리성부식이 심하게 일어났기 때문이다. Duequette⁹⁾도 심한 음극분극을 적용하였을 때 2090 합금의 표면에서 심한 알칼리성 부식을 관찰하였다고 보고하였다. 산소가 용존된 용액의 경우 음극분극시 산소의 환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^{5-}$)에 의한 알칼리성의 증가로 Al-Li 합금의 부식속도는 더욱 증가된다. 2090 합금의 핏팅부식과 용력부식간의 밀접한 연관성으로부터 이들 부식에 동일한 기구가 작용할 것으로

예측된다. 즉 noble한 상인 Al-Cu-Fe 입자와 모상사이의 Galvanic 부식과 입계나 아결정립계를 따라 석출하는 T₁과 T₂상의 선택적부식에 의한 터널과 입계부식이 서로 연결되어 용력부식 균열이 성장하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

탈기된 3.5% NaCl 용액에서 시효 처리된 AlLi 2090 합금의 국부부식 및 용력부식에 미치는 영향에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2090 합금의 부식전위는 침지시간후 active한 방향으로 변하여 약 1시간 후 안정된 값을 나타내는데 이는 부동태피막의 성장에 의한 양극반응속도가 감소한 결과이다.
2. 시효시간에 따라 부식전위와 피막과피전위(E_b)는 감소하였으며 이는 active한 석출상인 T₁과 T₂상의 석출 및 조대화에 기인한다.
3. 핏팅부식은 Al-Cu-Fe 입자주위에서 시작되었으며 이는 핏트내벽의 Cu와 Fe의 높은 농도에 의하여 확인하였다.
4. 2090 합금은 3.5% NaCl 용액에서 LT(lognitudinal transverse)방향으로 용력부식 저항성이 매우 우수하여 열림회로(open circuit)에서 용력부식균열이 일어나지 않는다. 그러나 E_b 이상으로 인가전위를 증가시킴에 따라 용력부식 저항성은 급격히 감소하였고, E_{rp} 이하로 인가전위를 감소함에 따라 용력부식 저항성은 급격히 향상되었다.
5. 3.5% NaCl 용액에서 2090합금은 입계균열전위(E_{cc})가 존재하여 E_{cc} 이상의 인가전위에서 SCC가 일어난다. E_{cc} 는 E_{rp} 와 E_b 사이의 값을 보였다.
6. 동일전위에서 상대 파괴변형비와 E_{cc} 에 의하여 평가한 결과 underaged→peak aged→overaged 순으로 SCC민감도가 증가하였다.
7. 염화물 분위기에서 2090 합금의 용력부식

은 Al-Cu-Fe입자 주위의 피막파괴와 입계와 아결정립계에 석출하는 T_1 과 T_2 상의 선택적부식에 의한 균열의 성장 즉 양극용해기구에 의하여 잘 설명된다.

참 고 문 헌

1. Donald Webster and Clive G.Bennett, *Advanced Material & Processes*, 49, 10(1989)
2. R. G. Buchheit, J. P. Moran, and G. E. Stoner, *Corrosion*, 50, 120 (1994)
3. J. P. Moran, E. A. Starke, G. E. Stoner and G. L. Cahen, Jr, *Corrosion*, 43, 374(1987)
4. J. H. Holroyd, A. Gray, G. M. Scamans and R. Herman, *Aluminum-Lithium AlloysIII*, The Inst. of Metals, London, 310 (1986)
5. A. K. Vasudevan, P. R. Ziman, S. C. Jha and T. H. Sanders Jr., *Aluminum-Lithium Alloy III*, Institute of Metal, London, 303 (1985)
6. R. G. Buchheit Jr., J. P. Moran, and G. E. Stoner, *Corrosion* 43, 610 (1990)
7. R. C. Dorward and K. R. Hasse, *Corrosion*, 43 408 (1987)
8. J. B. Lumson and A. T. Allen, *Corrosion*, 44, 527 (1988)
9. R. Balasubramaniam and D. J. Duquette, *Aluminum-Lithium Alloy V*. 1271 (1989)
10. R. J. Rioja, *Aluminum Alloy vol 2*, eds E.A. Starke. Jr., T.H.Sanders Jr. et al, 1781 (1986)
11. J. Glazer, J. W. Morris, *Aluminum-Lithium Alloys III*, eds C. Baker et al, The Institute of Metals, 191 (1986)
12. D. B. Williams, *Aluminum-Lithium Alloys I*, eds., T. H. Sanders, Jr., and E. A. Starke, Jr., TMS-AIME, 89 (1981)
13. Mar G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed, Mcgraw-Hill book Co, 463 (1986)
14. S. Barnatt and D. Van Rooyen, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 222 (1961)
15. R. W. Staehle, J. J. Royuela, T. L. Raredon and R. V. Farrar, *Corrosion* 26
16. P. Niskannen, T. H. Sanders, Jr, M. Marek and J. G. Rinker *Aluminum*
17. J. C. Huang and A. J. Ardell, *Alluminium-Lithium Alloys III*, The Institute of Metals, London, 455 (1986)
18. R. G. Bucheit Jr. and G. E. Stoner, *Aluminum-Lithium Alloys V*, Institute of Metals, London, 1347 (1989)
19. L. Christodoulou, L. Struble and J. R. Pickens, *Al-Li II*, TMS-AIME, Warrendale, 561 (1984)
20. P. P. Pizzo, R. P. Galvin and H. G. Nelson, *Aluminum-Lithium Alloys II*, TMS-AIME, 627 (1984)