

〈 論 文 〉

## Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr합금의 시효에 따른 전기화학적 분극 거동과 공식특성

민병철 · 정동석\* · 손태원 · 조현기\*

홍익대학교 화학공학과

\*경북대학교 금속공학과

Pitting Characteristics and Electrochemical Polarization Behaviors in  
Al-Cu-Si-Mg-Ag-Zr Alloys with Ageing

**B.C. Min, D.S. Chung\*, T.W. Shon and H.K. Cho\***

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul, 121-791

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, 701-702

### ABSTRACT

In this paper, we studied on both electrochemical polarization behaviors and pitting characteristics of ultra high strength Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr alloys (named C1 and C2) and 2090 alloy according to their treatments in the deaerated 3.5% NaCl, using by the potentiodynamic and the potentiostatic method, SEM micrograph and surface roughness including depth of pitting attack.

With the cyclic polarization curves, the hysteresis of the C1 and C2 alloys appeared more remarkably than that of the 2090 alloy, because of precipitation microstructural difference between C1, C2 alloys and 2090 alloy.

In the pitting experiments, the correlations between pitting growth and aging conditions were analyzed with the SEM micrograph and measurement of the pit depth.

### 1. 서론

Al-Li합금은 초경량, 고비강도 및 고비탄성의 재료 물성을 갖기 때문에 선진 각국에서 우주 항공용, 각종 첨단 장비의 부품과 고속 전철 차량 및 건축 등의

구조용 재료로서 개발하고 있는 실정이며, 이들 합금 중 일부는 현재 우주 항공 및 자동차 부품용 등으로 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

High Li(2-3%)/Low Cu (2-4%) 조성 영역의 Al-Li-Cu합금과 더불어 최근 우수한 용접성과 초고강도

의 특성을 갖는 High Cu(4.5-6.3%)/Low Li (1-1.3%)계열의 Al-Cu-Li합금이 개발됨에 따라 이 합금계의 물성을 조사하기 위한 연구들이 진행되고 있다.<sup>3,9)</sup> High Cu/Low Li계열의 Al-Cu-Li합금은 T<sub>0</sub> 상태에서 인장강도가 720MPa로 다른 조성의 고강도 Al합금에 비해 보다 우수한 기계적 특성을 나타내고 있으며, 용접성도 다른 고력 Al합금보다 우수하다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 이러한 우수한 용접성과 초고강도의 High Cu/ Low Li조성을 갖는 Al-Cu-Li합금계의 조성 제어, 미세 조직 제어, 기계적 성질, 부식, 파괴, 고온물성 및 극저온 성질 등의 재질 전반에 대한 체계적이고도 구체적인 연구가 필요하며, 특히 이들 분야중 산업 사회가 고도화됨에 따라 재료의 사용 환경이 점차 가혹화 되고 있기 때문에 이러한 가혹 환경속에서 사용되어지는 재료의 부식 특성에 대한 충분한 이해가 중요한 과제라고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 High Cu/ Low Li조성을 갖는 Al-Cu-Li합금계의 시효처리에 따른 부식 성질 변화를 평가하기 위하여 현재 상용되고 있는 High Li/ Low Cu 조성의 Al-Li-Cu계인 2090합금을 비교 대상으로 하여, 3.5% NaCl용액의 부식환경 하에서 이들 합금의 전기화학적 분극 거동을 조사하고, Al합금의 부식 거동에 있어서 가장 문제점이 되는 공식거동을 조사·분석코저 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 합금의 제작 과정, 조성 및 시효처리 과정은 이미 보고한 실험 방법과 동일하며<sup>8,9)</sup>, 합금의 조성은 Table 1에 나타내었다. High Cu/

Low Li조성을 갖는 Al-Cu-Li합금계(C1 및 C2)와 현재 상용되고 있는 High Li/ Low Cu조성의 Al-Li-Cu계인 2090합금의 시효처리에 따른 가속 부식 환경하에서의 전기화학적 분극 거동과 공식 현상을 비교·분석하고자 하였다.

분극시험의 시편은 시효처리가 끝난 합금들을 직경 12mm의 원판형으로 절단한 후, 시편의 표면을 SiC연마지 #2000까지 연마하고, 탈지, 세척 및 건조 등의 전처리를 거쳐, 노출 직경 10mm, 노출 면적 0.785cm<sup>2</sup>인 시편 홀더에 삽입하여<sup>10)</sup> Fig. 1과 같이 작용 전극으로 이용되었으며, 고순도 흑연봉을 상대 전극 및 포화 칼로멜 전극을 기준 전극으로 이용하여, EG & G PARC사의 model 273A Potentiostat/Galvanostat로 분극 시험을 행하였다.

자연 부식 전위(free corrosion potential)는 질소가스로 탈 산소 처리한 3.5%NaCl 용액중에서 Potentiostat를 이용하여 시간에 따른 부식 전위의 변화로부터 구하였다. 전위 주사 순환 분극법(Cyclic polarizarion method)에 의한 분극 시험은 1시간 침적 후 자연 부식 전위보다 약 150mV 아래의 전위에서 양극 분극 방향으로 산화 피막이 깨지는 순간의 전위(분극 곡선상의 변곡점을 외삽하여 미추진 점점)보다 약 20mV 높게, 0.5mV/sec의 전위 주사 속도로 전극 전위를 변화시키어 분극 곡선(Polarization curve)을 작성하였으며, 이 때 일정한 전류 밀도값(10<sup>-3.5</sup>A/cm<sup>2</sup>)에 이르렀을 때 전위 주사 방향을 음극 방향으로 반전시켜 이력 곡선(Hysteresis curves)을 작성하였다.<sup>11)</sup>

공식현상은 정전위법(Potentiostatic polarization method)에 의하여 정전위를 부가하여 시간에 따른 공식 전류 밀도의 변화를 측정하였으며, 정전위 부가

**Table 1** Chemical Analysis of Al-Cu-Li Alloys (wt%)

Alloys	Cu	Li	Mg	Ag	Zr	Ti	Be	Fe	Si	Na	K	Al
2090	2.57	2.00	-	-	0.12	-	-	<0.007	<0.05	<0.005	<0.005	Bal.
C1	6.09	1.16	0.37	0.27	0.14	0.015	-	<0.09	<0.05	<0.005	<0.005	Bal.
C2	5.79	1.22	0.42	0.38	0.14	0.04	0.02	<0.007	<0.05	<0.005	<0.005	Bal.

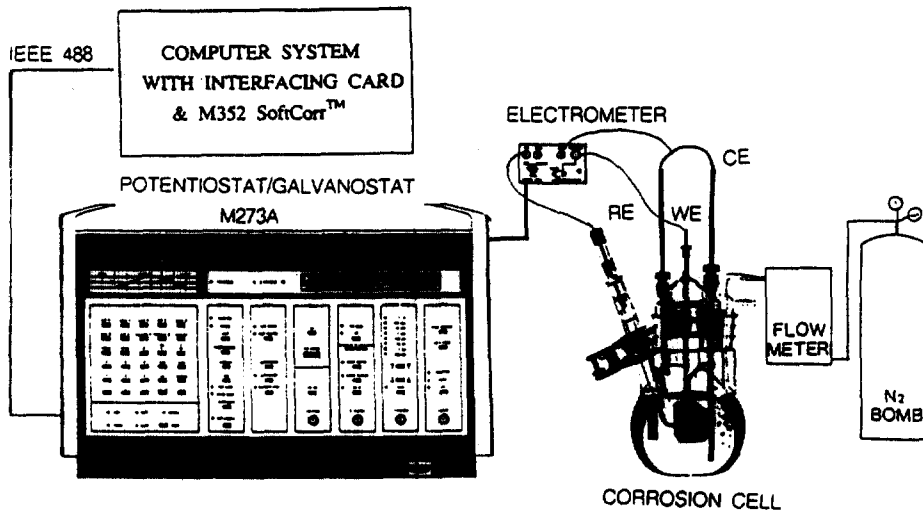


Fig. 1 Experimental apparatus for corrosion tests.

WE: working electrode CE: counter electrode RE: reference electrode

는 공식 전위보다 약 20mV 높게 부가하였다.

공식 반응 후 공식 부위에서의 조직 변화는 각 합금과 시효 조건별로 주사 전자 현미경(Hitachi S-2700)을 이용하여 관찰하였고, 또한 공식 시험 후 시험편의 표면에 형성된 공식의 깊이와 분포는 Rank Taylor Hobson의 Form Talysurf Series를 이용하여 Al-Li-Cu계 합금의 공식 특성 등을 측정·분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 재료의 시효에 따른 인장 강도 및 부식 전위의 경시 변화

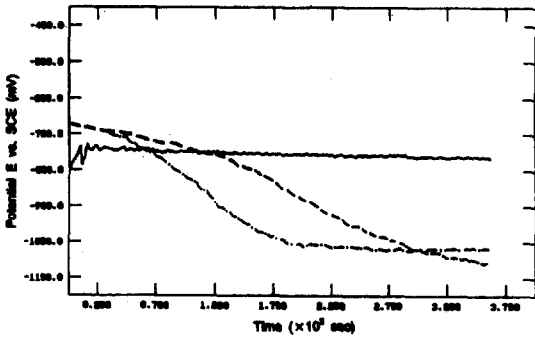
High Li/ Low Cu 조성의 2090과 High Cu/

Low Li조성의 C1 및 C2합금의 시효에 따른 기계적 성질은 Table 2에 나타내었으며, C1 및 C2합금의 인장 강도는 모든 시효 조건에서 2090합금보다 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 과 시효된 2090, C1 및 C2합금을 부식 용액에 침지시켰을 시 시간의 변화에 따른 부식 전위의 변화를 나타낸 것이다. 2090합금은 초기상태와 3600초 침지 후의 전위값의 차이가 거의 존재하지 않았으나, C1 및 C2합금의 경우는 전위 변화가 크게 나타나고 있었다. 또한 C2합금의 초기 전위 변화는 C1합금보다 급격하게 감소되었으나 약 2000초가 경과 되었을 때 안정된 전위 값을 나타내었으며, C1은 3600초가 경과되어도 전위가 계속 감소되고 있었다.

Table 2 Tensile strength of Al alloys by Ageing Conditions.

Alloys	Ageing Cond.	ST(solution treatment	UA(under ageing)		PA(peak ageing)		OA(over ageing)	
		Time(hr)	UTS(MPa)	Time(hr)	UTS(MPa)	Time(hr)	UTS(MPa)	Time(hr)
	Ageing Temperature : 180℃							
2090	-	230	2	280	20	370	200	367
C1	-	415	2	507	20	627	200	547
C2	-	420	2	400	6	560	200	540



**Fig. 2** Corrosion potential vs. time curves for over aged Al alloys.  
2090:— C1:-- C2:-.-

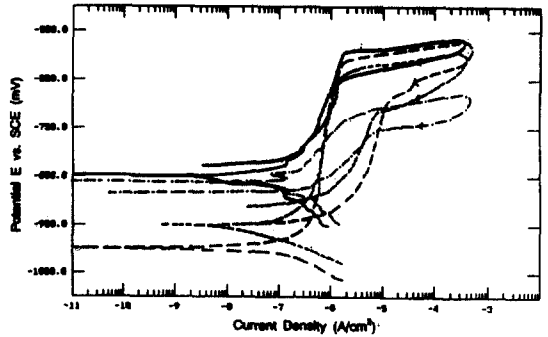
Table 3은 2090, C1 및 C2합금의 자연 부식전위를 나타내었다. 자연 부식 전위는 시편을 3600초간 부식 용액에 침지시킨 후의 전위 값을 택하였으며, 최초에 시편을 침지시켰을 때 2090합금과는 달리 C1 및 C2합금의 전극 전위 값은 유사하였고, 세가지 합금 모두가 300초 경과 후 자연 부식 전위값이 비한 전위값으로 이동된 것을 알 수 있었다.

이는 전처리 및 시효 처리된 각 시편이 부식 환경에서 표면에 형성된 산화물이 견고한 보호 피막을 형성할 수 있는 정도의 차이를 나타내는 것으로 판단되며, 특히 C2합금은 시효 처리 시간이 증가할 수록 자연 부식 전위가 보다 비한 방향으로 이동하는 것을 알 수 있었으나, 2090합금은 전위의 큰 변화없이 안정화되는 것을 알 수 있었다.

**Table 3.** Free corrosion potential of Al alloys by ageing conditions after immersion test in the 3.5% NaCl solution during 1 hr.

ageing cond. / sample	ST	PA	UA	OA
2090	-805	-872	-841	-803
C1	-685	-785	-651	-1112
C2	-705	-805	-902	-1072

(mV vs. SCE)



**Fig. 3** Cyclic polarization curves of 2090 alloy by ageing conditions.  
ST:— UA:-- PA:..... OA:-.-

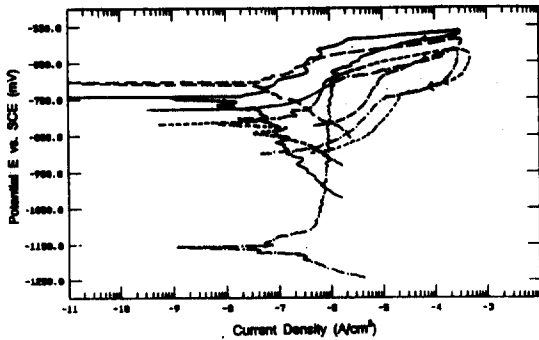
그러나 Fig. 2에 나타난 OA처리된 시편들의 전위 값 변화는 C1 및 C2합금은 크고 2090합금은 그다지 작은 현상을 발견할 수 있었는데 이는 Fig. 3, 4 및 5의 양극 분극 곡선에서도 나타나 있듯이 C1 및 C2합금은 폭 넓은 부동태 전위 영역을 갖는 사실과 최초 공식의 발생 정도에 있어서 2090합금에 형성된 산화물 피막보다 상대적으로 안정된 부동태 필름을 형성한 것으로 추측된다.<sup>12)</sup>

### 3.2 전기화학적 분극거동

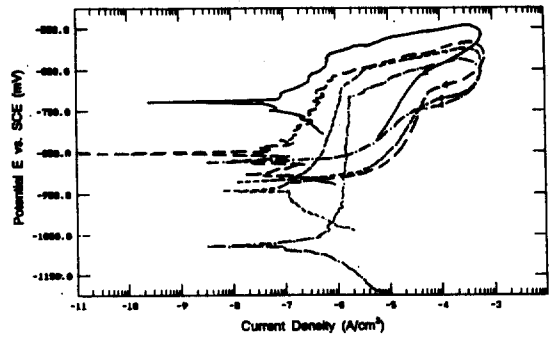
각 합금별로 시효에 따른 부동태화 현상, 공식전위 및 이력특성을 살펴보기 위하여 전위 주사 순환 분극법에 의하여 음극 및 양극 분극 곡선을 측정된 결과 Fig. 3, 4 및 5와 같은 분극곡선을 작성할 수 있었다.

Fig. 3은 2090합금의 시효에 따른 분극 곡선을 나타내었다. 2090합금에 있어 UA상태는 ST상태보다 공식 전위는 다소 낮으나 동일 부식 전위를 갖는다고 가정하여 비교하여 보면 전위 영역이 넓은 UA상태가 가장 안정된 passive film을, 반면 OA상태는 가장 불안정한 passive film을 형성하는 것을 알 수 있었다.

순환분극법에 의하여 역방향으로 scan할 때와 순방향으로 scan할 때의 전류밀도의 폭을 비교하면 pitting에 의한 부식현상을 정성적으로 고찰할 수 있으며<sup>11)</sup>, 2090합금의 UA상태가 가장 넓고 폭이 큰



**Fig. 4** Cyclic polarization curves of C1 alloy by ageing conditions  
ST:— UA:— — PA:..... OA:— · —



**Fig. 5** Cyclic polarization curves of C2 alloy by ageing conditions  
ST:— UA:— — PA:..... OA:— · —

hysteresis고리를 형성한 것을 알 수 있었다. 그러므로 2090합금의 UA상태는 pitting 전위가 비교적 높아 pitting에 대한 저항성은 좋으나, 일단 pitting이 일어나서 작고 깊은 구멍에 의한 부식으로 진행되기 시작하면 자기 촉매 반응에 의하여 부식이 가속화되어 양극 방향으로 전위 주사하여 가해진 전위가 처음과 같더라도 처음의 전류 밀도 보다 큰 값의 전류 밀도 값이 나타 난 것으로 판단된다. 반대로 2090합금의 ST상태인 경우는 UA, PA 및 OA에서 발견된 hysteresis고리보다 작은 형상을 나타 내고 있으며, 이는 pitting후 재 passive가 잘 일어 난다는 것을 알 수 있었다. 또한 ST 즉 용체화 처리된 시편과 aging처리된 시편의 표면 조직과도 상관 관계가 있는 것으로 판단된다.

그러므로 분극 곡선으로부터 2090합금은 UA상태가 내공식성은 크지만 한번 pitting에 의한 부식이 발생하면 ST, PA 및 OA 보다 상대적으로 심한 국부 부식 현상을 일으킨다고 판단된다.

2090합금보다 고강도를 나타내는 C1 및 C2계 Al 합금의 분극 곡선은 각각 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타 내 었다. C1합금 및 C2합금의 분극 곡선에서 볼 수 있 듯이, passive film을 형성하는 passive 영역은 OA 상태가 낮은 전위에서 가장 넓었으며, 2090합금의 UA상태와 마찬가지로 내공식성은 크나 pitting에 의

한 부식이 발생하면 ST, PA 및 UA 보다 상대적으로 심한 pitting현상이 발생할 것으로 판단된다.

또한 Table 4에서 볼 수 있듯이 2090합금과 C1 및 C2합금의 pitting전위는 시효시간이 증가함에 따라 모두 비한 전위로 이동하는 것을 알 수 있었으나, pitting 개시 전위는 2090합금보다 C1 및 C2합금이 낮은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

**Table 4.** Pitting potential of Al-alloys with various ageing conditions (mV vs. SCE)

ageing cond. / sample	ST	UA	PA	OA
2090	-587	-618	-638	-718
C1	-585	-639	-692	-711
C2	-625	-663	-686	-724

특히 Fig. 3, 4, 5으로부터 알 수 있듯이 2090의 OA상태와 C1 및 C2합금의 모든 시효 조건에서 passive영역에 나타나는 전류 밀도의 심한 기복(양극 분극 곡선에서 매끄럽지 못한 현상)은 불안정한 산화 피막의 형성에 의한 것으로 판단되며, 이는 각 합금에 첨가되었던 합금의 미량 원소가 시효에 따라 passive film을 형성하는데 영향을 준 것으로 사료된다. 이에 대하여는 첨가되는 미량 원소의 함량과 분극 특성과의 상관 관계를 연구하여야 보다 자세한 내

부식특성을 고찰 할 수 있으리라 판단된다.

앞에서 언급한 전류 밀도의 매끄럽지 못한 현상은 시편 표면 및 내부에 형성된 석출상 및 개재물에 의한 부분적인 galvanic 반응에 의한 것으로 판단되며, 2090합금의 경우 OA상태에서는 UA나 PA상태에서 석출되지 않는 활성적인  $\delta(\text{AlLi})$ 상이 입계에 석출하여 부식 환경에 매우 민감하게 작용하기 때문으로 판단되며, 여기에 또한 추가 강화상으로 작용하는  $T_1$ 상 등이 anodic phase로서 작용한 것으로 사료된다.<sup>13)</sup> 특히 C1과 C2합금 외에도 이와 유사한 조건의 합금 조성을 갖는 Al합금에서도 똑같은 현상을 발견할 수 있었던 것으로 보아 Cu와 Li원소의 첨가량이 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그리고 C1과 C2합금의 시효 시간이 증가함에 따라 이러한 매끄럽지 못한 현상은 점차 줄어들을 수 있었는데 이는 시효에 의하여 합금의 미시 조직이 달라져서 boundary layer와 matrix의 anodic자리 경합이 줄어들어서 발생하는 현상으로 판단되었다.<sup>13)</sup>

C1과 C2의 hysteresis는 Fig. 4 와 Fig. 5에서 나타나 있듯이 pitting이 일어나는 전위의 전류 밀도와 pitting이 다시 일어나는 지점의 전위에서의 전류밀도 차로부터 살펴 볼 수 있듯이 2090합금보다는 전반적으로 심한 것으로 판단되었다. 이는 C1, C2합금의 주강상중  $T_1$  및  $T_2$ 상 등과 같은 anodic phase의 석출밀도가 2090합금보다 증가되었기 때문인 것으로 판단된다.

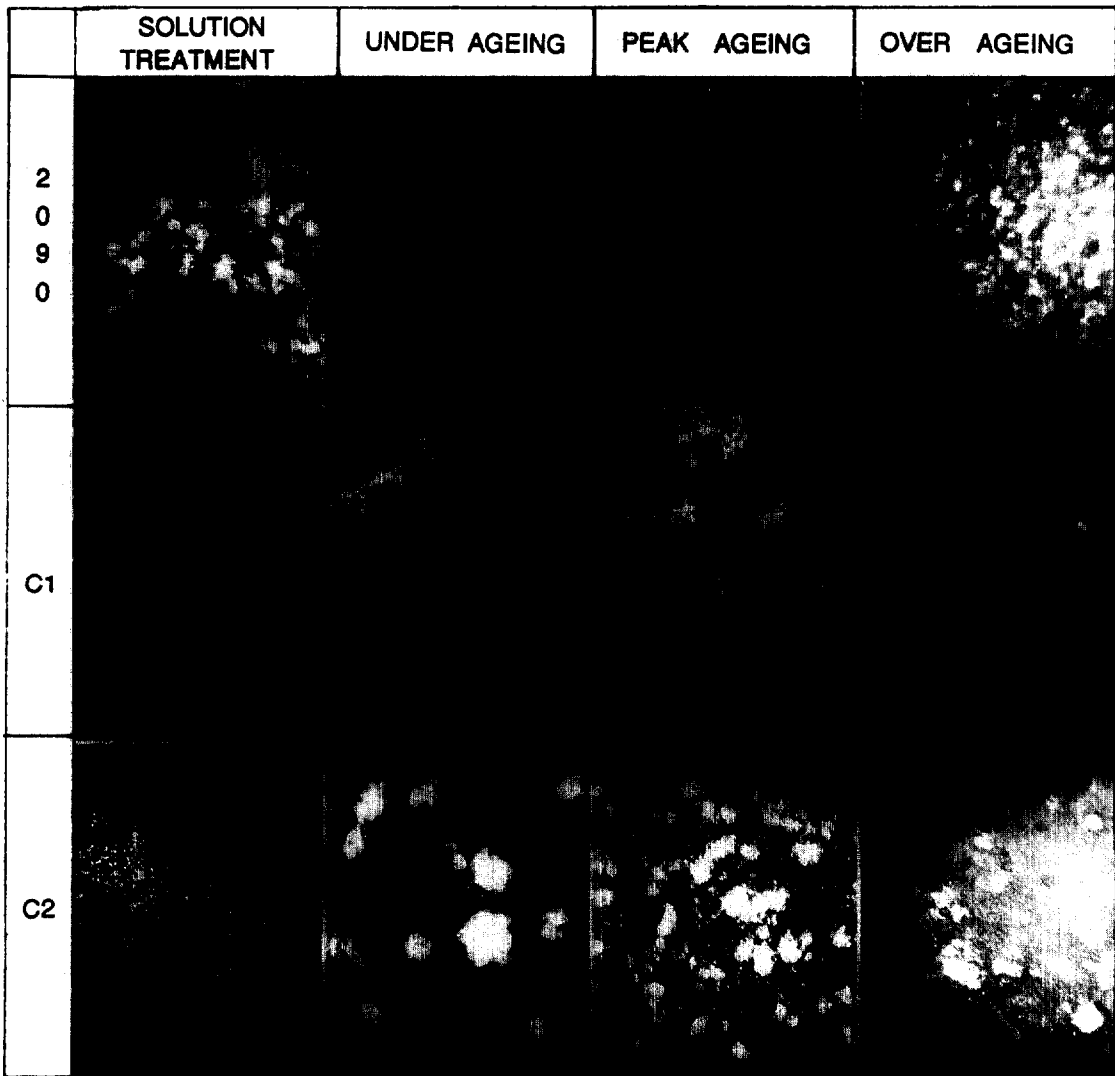
### 3.3 공식 및 시편의 표면상태 조사

각 합금의 공식 현상은 정전위 주사법에 의하여 작성된 분극곡선에서 구한 공식 전위 보다 약 20mV 높은 귀한 전위값을 약 3600초간 시편에 인가한 후 시편의 표면을 건조시켜 표면에 형성된 공식 부위를 SEM과 표면 조도 측정기등을 이용하여 비교, 분석하였다. Photo. 1은 각각 2090합금, C1합금 및 C2합금의 공식 부위를 시효 조건 별로 관찰한 것이며, Fig. 6은 공식 시험후 시험편의 표면에 생성된 공식의 깊이와 분포를 측정된 것이다.

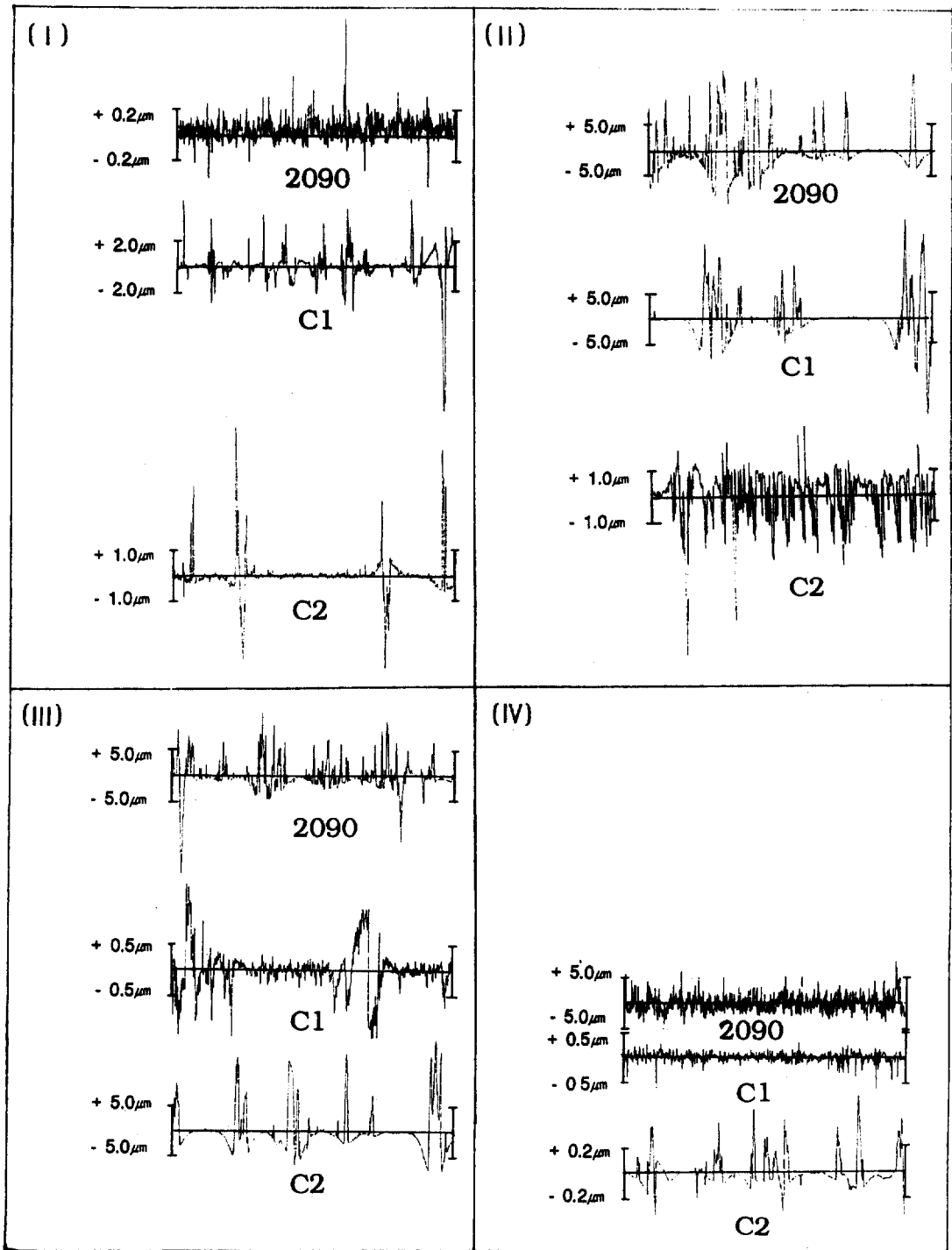
먼저 Photo. 1과 Fig. 6으로부터 전반적으로 시효 조건과 무관하게 2090합금은 표면에 발생된 pitting 부위가 증가되어 전면 부식의 성격을 나타 내었으며, C1은 pitting의 전개보다는 깊이 방향의 성장에 의한 공식 특성을 나타내는 것으로 조사되었고, C2인 경우는 대체로 C1보다 pitting의 갯수가 많고 성장 정도도 큰 것으로 나타났다. 특히 C1과 C2는 3회 이상의 반복 실험 결과, 틈새 부식현상을 발견할 수 있었는데 이는 2090보다 심하게 나타난 것으로 보아 C1과 C2와 같은 조성을 갖는 Al합금은 국부적인 부식 특성이 상대적으로 큰 것으로 판단되었다.

Fig. 6의 공식 표면 조사로부터 각 합금별로 살펴보면 2090합금은 ST 및 OA상태는 전면부식에 가까운 부식 특성을 나타내었으며, UA상태에서는 공식의 전개 및 깊이 방향의 성장이 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있었다. C1합금은 OA 상태에서만 전면적인 깊이 방향의 성장이 일어났으며, ST, UA 및 PA에서는 공식의 성장 및 전개가 발생하였으나 UA 및 ST상태가 심한 공식 생성물이 노출된 것을 볼 수 있었다. C2합금의 경우, ST상태는 Fig. 6의 (1)에서와 같이 공식의 전개후 성장의 현상이 뚜렷하게 발견되었으며, PA와 OA상태는 공식의 깊이 성장에 의하여 구멍이 넓어지면서 pit에서 hole로의 전개가 나타나는 것으로 조사되었다.

특히 직경 약 10mm의 시험편의 조도를 2차원으로 조사한 Fig. 6의 공식 깊이와 분포로부터 시효 조건 별로 비교하여 볼 때, ST, OA 및 PA상태에서는 C2합금이 2090 및 C1합금보다 깊이 방향으로의 공식 성장 현상이 뚜렷하며, UA상태에서는 3가지 합금 모두 거의 유사한 공식 성장을 관찰할 수 있었으나, pit 수와 깊이로 보아 C1과 2090이 C2보다 공식 성장 현상이 뚜렷하다고 볼 수도 있다. 이러한 상이한 공식 성장 및 전개를 나타나는 원인으로 합금에 첨가되는 원소의 종류에 따라 형성되는 석출상의 anodic site의 정도, 시효시간에 따른 미시구조의 변화 및 석출상 밀도의 상이성 등이 주요 원인으로 작용한 것으로 판단된다.



**Photo 1** SEM micrographs of various Al alloys after potentiostatic pitting test  
( ×30 magnitude)



**Fig. 6** Surface roughness and pitting depth of Al alloys after potentiostatic pitting test  
 (I)ST (II) UA (III) PA (IV) OA



#### 4. 결론

탈 산소처리된 3.5% NaCl용액 중에서 초고강도 Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr합금의 전기화학적 분극거동과 공식특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C1 및 C2합금의 자연 부식 전위는 2090합금과는 상이하게 낮은 전위로의 이동이 뚜렷이 나타났다.
2. 순환 분극곡선에 나타난 공식에 의한 hysteresis는 2090합금보다 C1 및 C2합금이 현저하게 나타났으며, 이는 2090합금보다 C1 및 C2합금에서 석출되는  $T_1$ 과  $T_2$ 상의 석출 밀도가 증가되었기 때문으로 판단된다.
3. 시험편의 공식부위를 관찰한 것과 공식 깊이를 측정 한 결과, 2090합금의 UA 및 PA상태에서는 공식의 깊이 성장이, C1의 ST,UA 및 PA상태와 C2합금의 ST상태가 공식의 성장 현상을 발견할 수 있었다.
4. 2090합금보다 우수한 강도를 나타내는 C1및 C2합금의 OA상태는 공식 형성에 대한 저항성은 passive영역을 비교하여 합금 표면에 생성된 passive film의 견고함과 내구성에 의하여 양호하나, 공식 현상이 발생하는 시점부터 깊이 방향으로 공식의 가속 성장에 의한 균열 현상이 우려된다.

#### 참 고 문 헌

1. R.J.Rioja and R.H.Graham: Advanced Materials and Process, (1992) 23.
2. W.T.Tack and L.W.Loehel: Aluminum-Lithium Alloys, Proc. 5th Int. Al-Li Conf., T.H.Sander Jr. and E.A.Starke Jr. (Eds.), Williamsburg, Virginia (1989) 1457.
3. J.R.Pickens, F.H.Heubaum, T.J.Langan and L.S.Kramer: Aluminum-Lithium Alloys, Proc. 5th Int. Al-Li Conf., T.H.Sander Jr. and E.A.Starke Jr. (Eds.), Williamsburg, Virginia (1989) 1397.
4. T.J.Langan and J.R.Pickens: *ibid*, 691.
5. F.W.Gayle, F.H.Heubaum and J.R.Pickens: *ibid*, 701.
6. F.W.Gayle, F.H.Heubaum and J.R.Pickens: Scripta Met. et Mat., 24 (1990) 79.
7. J.R.Pickens, F.H.Heubaum and L.S.Kramer: *ibid*, 457.
8. 李壽珍, 鄭棟碩, 姜石峰, 許甫寧, 趙顯麒: 大韓金屬學會誌, 31 (1993) 460.
9. 李壽珍, 鄭棟碩, 許甫寧, 趙顯麒: 大韓金屬學會誌, 31 (1993) 536.
10. ASTM Designation: G61-78
11. 한국표준과학연구원(KSRI-88-26-IR), "전기화학적 부식측정법 확립", (1988) pp18-35
12. 小林一徳 外4人: 輕金屬, 42 (1992) 211
13. G.S.Chen and D.J.Duquette: Met. trans., 23A (1992) 1563.