



고강도 Al-Zn-Mg-Cu 합금에서 조성에 따른 응력부식균열 특성

김준탁, 김상호*

한국기술교육대학교 신소재공학과

Stress Corrosion Cracking of High Strength Al-Zn-Mg-Cu Aluminum Alloy with Different Compositions

Jun-Tak Kim, Sang-Ho Kim*

Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education 307, Gajeon-ri, Byungchun-myun, Chunan-city, Chungnam 330-708, Korea

(Received June 11, 2008 ; revised June 25, 2008 ; accepted June 29, 2008)

Abstract

High strength 7xxx series Al-Zn-Mg alloy have been investigated for using light weight automotive parts especially for bump back beam. The composition of commercial 7xxx aluminum has the Zn/Mg ratio about 3 and Cu over 2 wt%, but this composition isn't adequate for applying to automotive bump back beam due to its high resistance to extrusion and bad weldability. In this study the Zn/Mg ratio was increased for better extrusion and Cu content was reduced for better welding. With this new composition we investigated the effect of composition on the resistivity against stress corrosion cracking. As the Zn/Mg ratio is increased fracture energy obtained by slow strain rate test was decreased, which means degradation of SCC resistance. While the fracture energy was increased with Cu contents although it is below 1%, which means improvement of SCC resistance. These effects of composition change on the SCC resistivity were identified by observing the fracture surface and crack propagation.

Keywords: Stress corrosion cracking, Slow strain rate test, Zn/Mg ratio, Cu content, 7xxx aluminium alloy

1. 서 론

차량 안정성에 대한 사람들의 관심이 높아짐과 동시에 세계적으로 배기 및 CO₂ 배출에 대한 규제가 강화됨에 따라¹⁾ 차량 부품을 고강성화하고, 경량화하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 알루미늄(Al) 합금은 기존에 쓰이던 steel 계 합금에 비해 가볍고 가공이 쉬우며 적당한 강성을 가지고 있어 자동차의 범프 백 빔용 경량화 재료로 적합하다. 특히 7xxx계(Al-Zn-Mg) 합금은 강성이 뛰어나고, 내식성 및 응력부식균열에 대한 저항성이 우수한 특징을 가지고 있다. 또한 7xxx계 합금은 일정량의 Cu를 첨가하면 내 충격성이 상당히 향상되는 것으로 알려져 있다. 상업적으로 사용되는 7075합금의

경우 Zn와 Mg의 함량을 합하여 8% 정도가 일반적이다. 이 합금의 응력부식균열에 대한 저항성은 Zn/Mg의 비가 2.7~2.9인 범위에서 Cu의 함량이 2% 이상까지 증가할수록 향상되고, Cu의 함량이 1% 미만에서는 응력부식균열에 대한 저항성이 나타나지 않는다는 보고되었다²⁻⁵⁾. 그러나 자동차 범퍼 백 빔을 제조하는 과정은 알루미늄의 압출, 밴딩, 용접 등의 공정을 거치므로 Zn/Mg 비가 낮아질수록 압출저항이 커지고 표면이 거칠어지며, Cu의 함량이 1% 이상 증가할 때 용접성이 급격히 저하되는 문제점이 있다. 따라서 알루미늄 범퍼 백 빔 제조공정의 생산성 측면에서 고려할 때 가능하면 Zn/Mg 비를 증가시키고 Cu의 함량을 1% 미만으로 억제할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 Cu의 함량을 1% 미만으로 하고 Zn/Mg 비를 7.7%까지 증가시킨 7xxx계 알루미늄 합금을 제조하고 이러한 합

*Corresponding author. E-mail : shkim@kut.ac.kr

금의 응력부식균열 특성을 살펴보고자 한다. 일반적으로 7075합금의 응력부식균열은 해수성분인 0.6M의 NaCl 분위기에서 민감하게 나타나고^{6,7)}, Zn의 함량이 많을수록 입계파괴가 활성화되는 것으로 보고되고 있어⁴⁾ 본 연구에서 제조된 고 Zn/Mg 비와 저 Cu 합금의 경우 NaCl 분위기에서 낮은 응력부식 저항성을 가질 것으로 예상되었으나 0.6M NaCl 분위기에서 응력부식균열이 관찰되지 않을 정도로 높은 응력부식균열에 대한 저항성을 가지고 있었다. 따라서 응력부식균열을 야기하는 1M NaCl, + 0.3% H₂O₂ + 0.6 M Na₂SO₄의 높은 부식성 분위기에서 Zn/Mg 비와 Cu의 함량에 따른 응력부식균열에 대한 저항성을 평가하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 합금 조성에 따른 응력부식균열에 대한 특성을 알아보기 위하여 표 1과 같은 조성의 시료를 제작하였다. 3원계 7xxx계열의 Al-Zn-Mg 알루미늄 합금을 모 합금으로 하여 용융하고 용융상태에서 Zn, Mg, Cu 성분을 조정하여 냉각 압연하고, T6 열처리한 후 시험편을 제작하였다. 이러한 시험편의 부식거동시험을 알아보기 위하여, SiC 연마지 #1000으로 연마하여 시료표면의 균질함을 유지한 후, EG & G사의 Model 273A potentiostat를 사용하여 동전위 분극실험을 실시하였다. 이 때 사용된 reference electrode는 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였고, counter electrode는 graphite rod를 사용하였다. 또한, 위의 시료들에 대한 응력부식균열에 대한 저항성을 알아보기 위하여 저속인장시험용 시험편을 제작하였다. NACE TM0177-90의 절차에 따라 지름 6.35 mm, 게이지 길이 25.4 mm의 노출부를 갖는 봉상 인장 시험편의 형태로 제작하였고, 시험편의 양 끝은 인장시험기에 연결할 수 있도록 나사선 모양으로 가공하였다. 저속인장시험에서 변형속도는 응력부식 균열 특성을 나타나도록 하는 조건인 1×10^{-6} 으로 제어하였고, 응력부식거동을 구분하여 알아보기 위하여 용액 속에서 인장시험을 한 solution 시험 그리고 solution 시험과 동일한 시간 동안 같은 용액 속에 같은 부위만큼 담근 후에 air

Table 1. Composition of 7xxx alloy used in this study

Sample	Zn/Mg	Cu	Si,Fe,Cr	Al
7x71	7.7	<0.2	Max.0.2	Bal.
7x75	4.6	0.35	Max.0.2	Bal.
7x76	3.8	0.45	Max.0.2	Bal.
7x79	3	0.65	Max.0.2	Bal.

상태에서 인장시험 하는 pre-exposure 시험을 실시하였다. 이에 사용된 부식액은 응력부식균열이 나타나는 1M NaCl + 0.3% H₂O₂ + 0.6M Na₂SO₄이었다. Fracture energy는 시험 후 응력-변형곡선에서 stress(MPa) 값이 100 이상인 하단부의 면적을 적분하여 계산되었다. 파단부의 파면상태를 알아보기 위하여 SEM을 사용하여 파단면을 관찰하였으며, 파단된 시험편의 균열전과 형태를 관찰하기 위하여 파단면을 수직으로 절단하고 연마한 후 증류수 96% + 질산 2.5% + 염산 1.5% 용액으로 부식시켜 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 표 1에 표시한 바와 같이 Zn/Mg 비와 Cu의 함량이 상이한 조성을 가진 시험편의 동전위 분극곡선을 측정한 그래프이다. 표 2는 그림 1의 분극곡선에서 얻어진 부식전류밀도와 부식전위를 Zn/Mg 비나 Cu의 함량에 따라 요약한 것이다. Zn/Mg 비와 Cu의 함량 변화에 따라 큰 부식거동의 변화를 관찰할 수는 없었지만, 7x71과 같이 Zn의 함량이 상대적으로 높은 시험편의 부식속도가 다소 큰 것을 알 수 있다. 이것은 Zn의 함량이 많을수록 Mg과 반응하여 MgZn₂의 석출물을 형성하고 남은

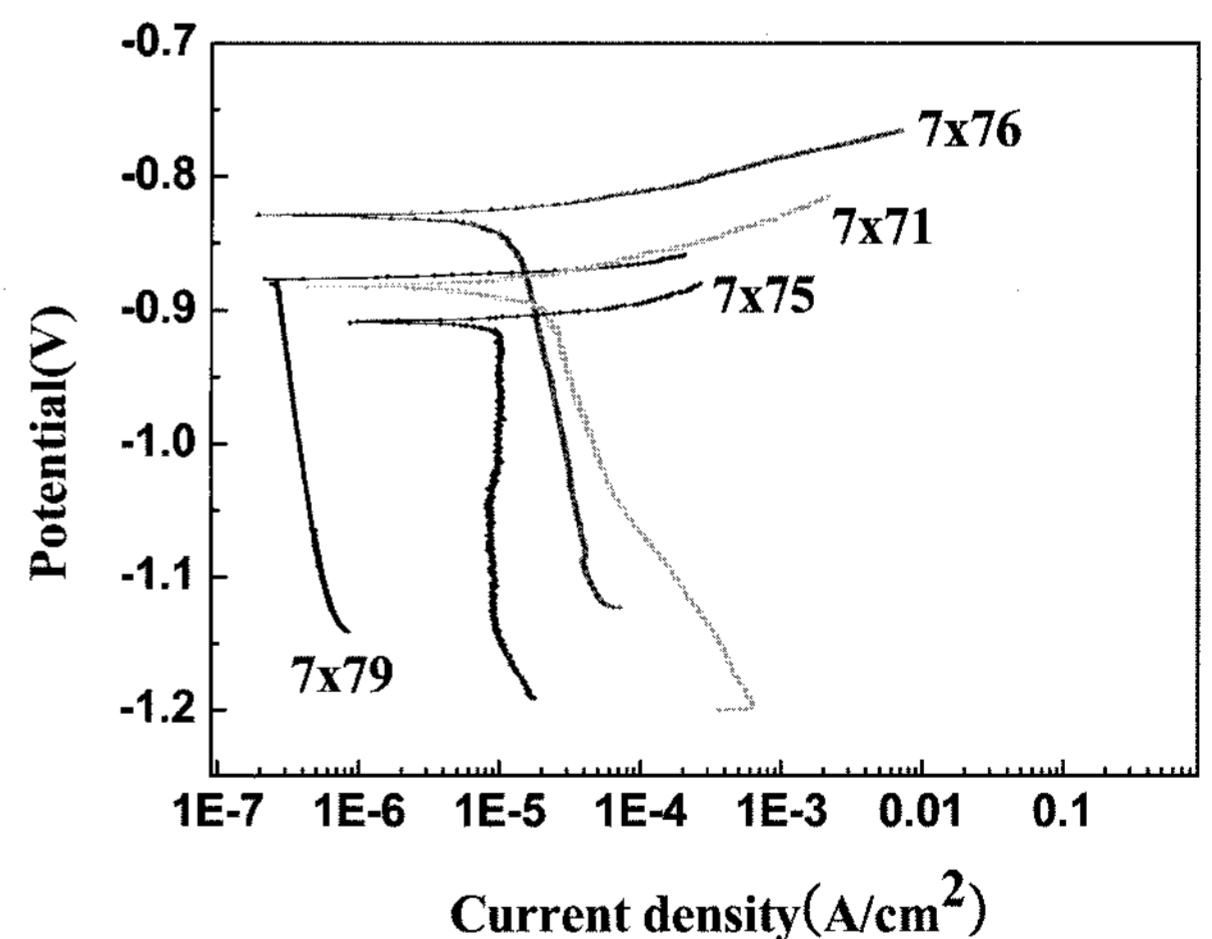


Fig. 1. Polarization curves with different compositions obtained in 1M NaCl + 0.3% H₂O₂ + 0.6M Na₂SO₄.

Table 2. Corrosion current density and voltage obtained from polarization curves

Sample	I _{corr} [A/cm ²]	V _{corr} [mV]	Corrosion rate [MPY]
7x71	5.73E-06	-881.1	8.20E-07
7x75	1.13E-06	-909.7	1.61E-07
7x76	9.70E-06	-831.1	1.39E-06
7x79	2.74E-07	-887.1	3.91E-08

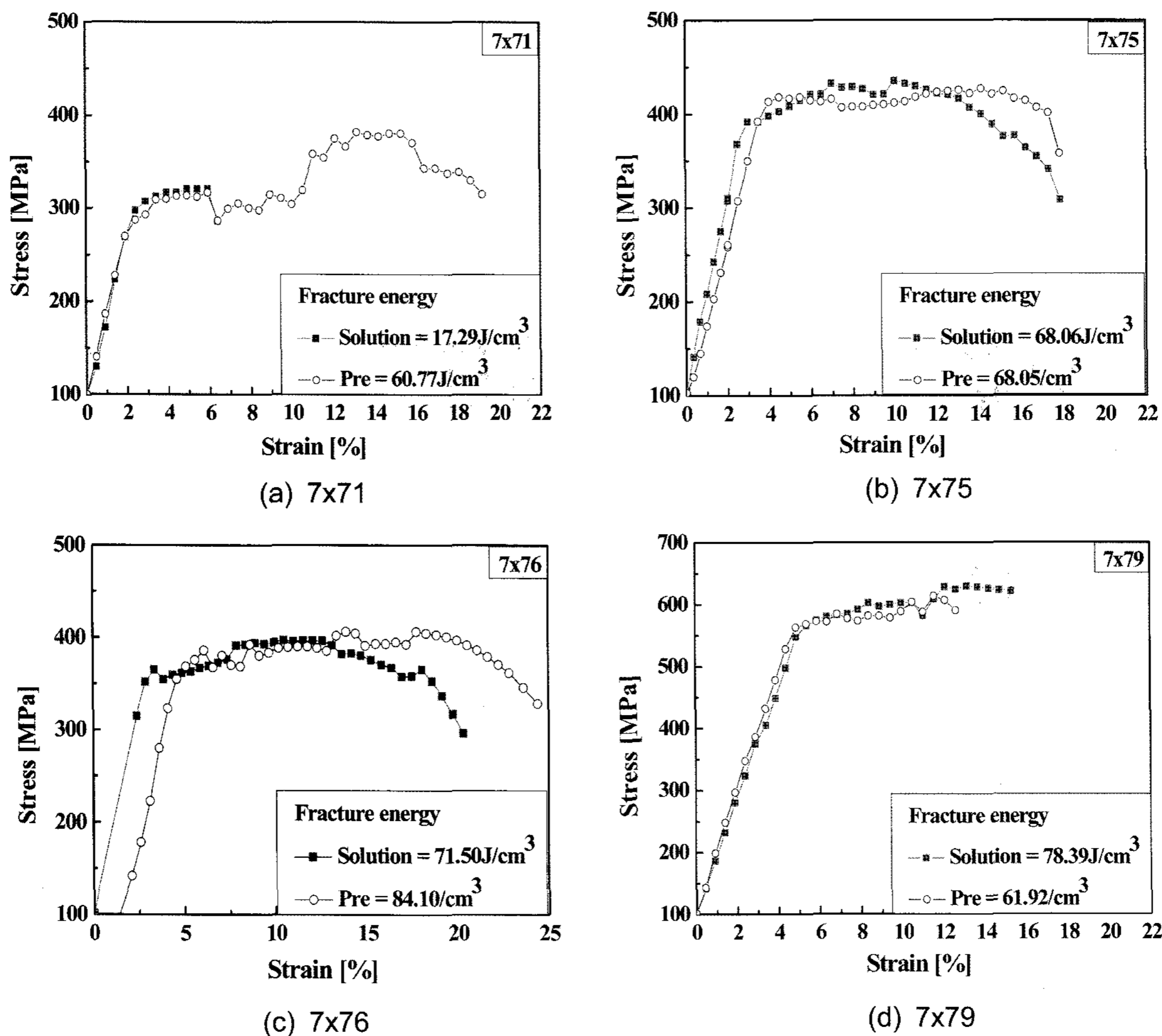


Fig. 2. Stress-strain curves and fracture energies with different compositions measured by SSRT carried out in 1M NaCl + 0.3% H₂O₂ + 0.6M Na₂SO₄ at 10⁻⁶s⁻¹ (a) 7x71, (b) 7x75, (c) 7x76, (d) 7x79.

여분의 Zn 성분이 입계에 잔류되어 입계의 부식에 대한 저항성을 감소시키기 때문이다⁴). 그러나 Cu의 함량이 증가하는 7x79 합금의 경우 Cu가 Zn을 고용하여 입계 잔류 Zn의 함량을 감소시킴으로써 부식속도가 다소 감소되는 것을 알 수 있다.

그림 2는 Zn/Mg 비와 Cu의 함량이 다른 시편의 응력부식균열에 대한 저항성을 평가하기 위하여 저속인장시험기로 pre-exposure와 solution의 환경에서의 저속인장시험을 하여 얻은 응력-변형곡선들이며, 그 곡선들로부터 얻은 fracture energy를 표시한 그래프이다. 표 3은 그림 2에서 얻은 fracture 에너지를 표준화하기 위하여 pre-exposure 환경의 fracture

energy(E_{pre})를 solution 환경의 fracture energy(E_{sol})로 빼준 값 ($E_{pre}-E_{sol}$)을 pre-exposure 환경의 fracture energy로 나눈 값 ($(E_{pre}-E_{sol})/E_{sol}$)을 조성비가 다른 각 시편에 대하여 표시한 것이다. Pre-exposure 상태에서 시료는 피팅의 영향을 받아 형성된 크랙이 응력을 받아 전파되어 파괴되는 것으로 응력부식균열의 전파와 다른 파괴과정을 거치는 것이고, solution 상태에서는 생성된 크랙선단에서 양극용해와 음극수소발생에 의한 취성파괴가 동시에 발생하는 응력부식균열의 영향을 받아 크랙이 전파되기 때문에 ($E_{pre}-E_{sol})/E_{sol}$ 값은 각 시료의 일반적인 인장강도 및 연신율등의 기계적 성질과 피팅 발생등 내식성 요인을 분자로 나눔으로써 응력부식균열의 특성을 분리하여 파악할 수 있게 해 준다⁸).

표 3을 보면 Zn/Mg 비가 감소할수록 그리고 Cu 함량이 증가할수록 ($E_{pre}-E_{sol})/E_{sol}$ 값이 감소함을 알 수 있다. 특히 Cu이 함량이 많은 7x76이나 7x79 합금의 경우 E_{sol} 값이 E_{pre} 보다 높음을 알 수 있다. 일반적으로 알려진 바로는 Zn/Mg 비가 3 이상일 때 응력부식균열 과정에 있어서 자연균열을 만드는

Table 3. Fracture energy ratios with different compositions obtained by SSRT in 1M NaCl + 0.3% H₂O₂ + 0.6M Na₂SO₄ at 10⁻⁶s⁻¹

Sample	E_{pre}	E_{sol}	$(E_{pre}-E_{sol})/E_{pre}$
7x71	60.97	17.29	0.716
7x75	68.05	68.06	0.000
7x76	71.5	84.10	-0.176
7x79	61.92	78.39	-0.266

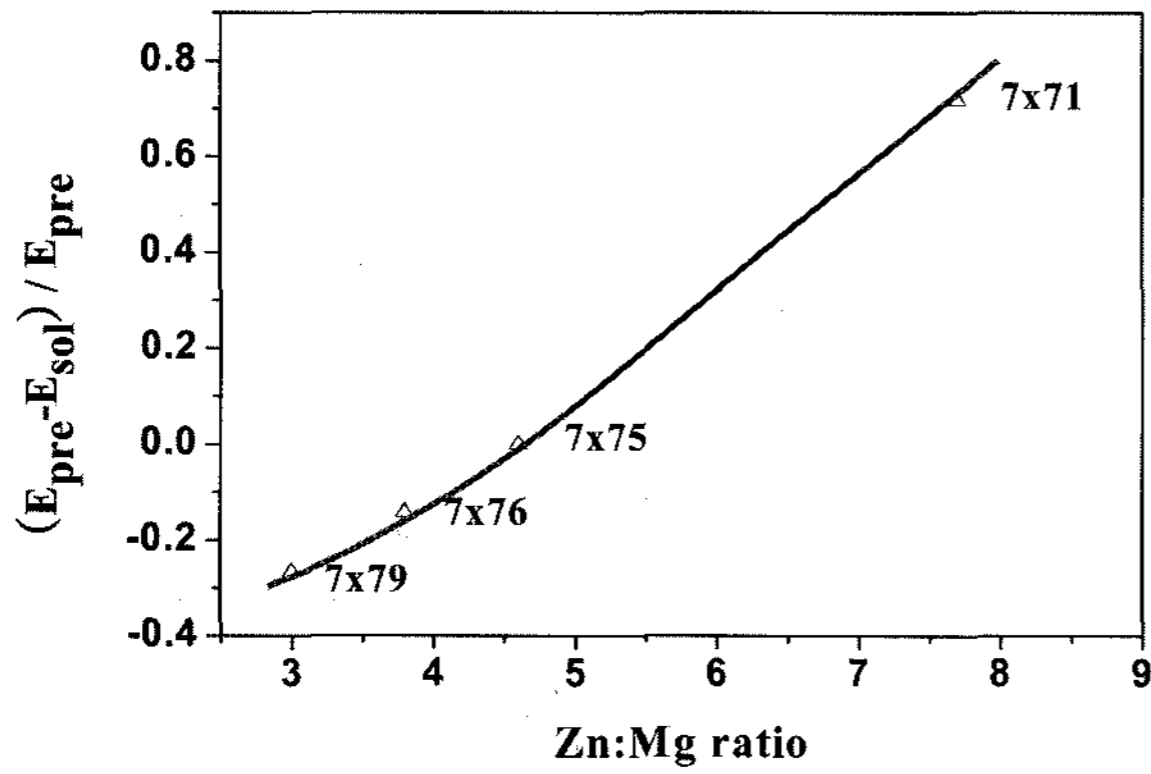


Fig. 3. Fracture energy ratios with different Zn/Mg compositions measured by SSRT.

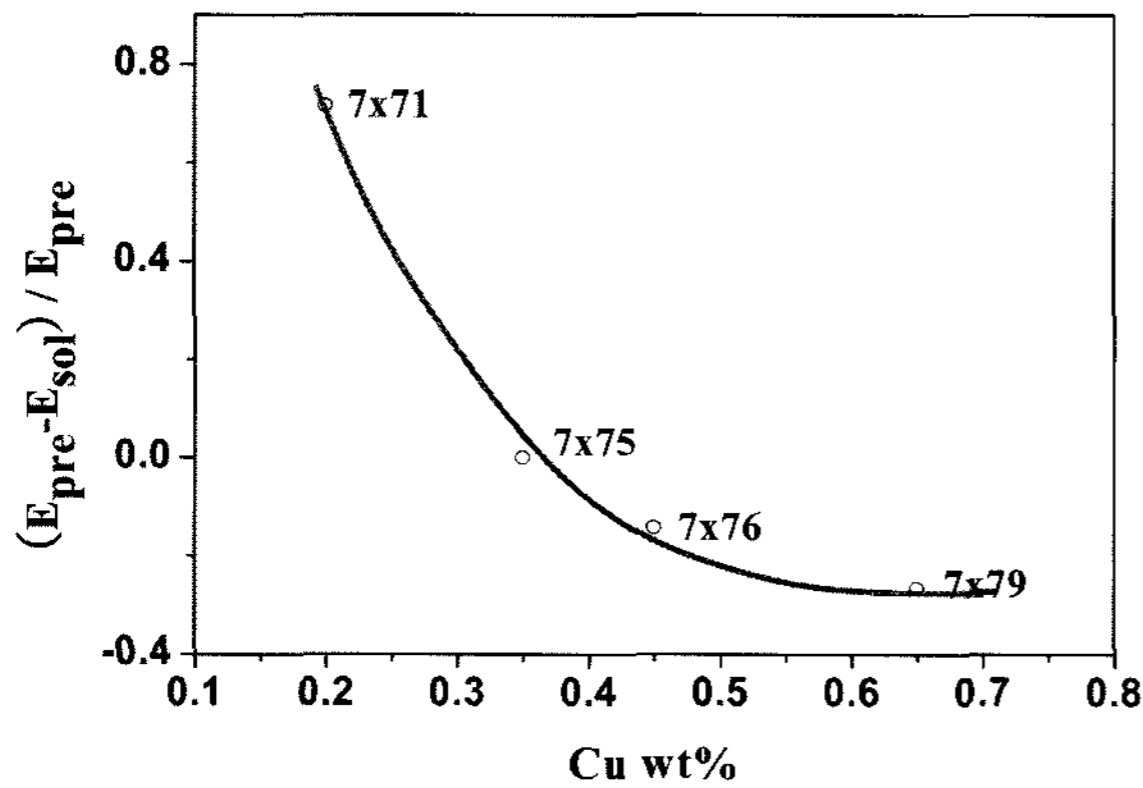


Fig. 4. Fracture energy ratios with different Cu contents measured by SSRT.

MgZn₂를 5% 이상 형성하는데, MgZn₂는 강도는 높지만 내식성이 좋지 못한 화합물이다. 따라서 Zn/Mg 비가 높을수록 MgZn₂의 석출량이 많아지게 되어 solution 환경에서의 fracture energy 값을 낮춰 (E_{pre}-E_{sol})/E_{pre}의 값이 높아지는 결과를 나타낸다. 반면 Cu 함량이 많아질수록 (E_{pre}-E_{sol})/E_{pre}의 값이 낮아짐을 보이는데, 이것은 앞에서 서술한 바와 같이 Cu의 함량이 많아질수록 입계에 축적되는 Zn의 함량이 감소할 뿐 아니라, 입내에서도 Zn과 Cu가 고용하여 합금의 전체적인 내식성을 향상시키기 때문으로 생각된다. 즉 Cu가 증가함에 따라 응력부식균열에 대한 저항성이 향상되는 것을 알 수 있다. 그림 3은 Zn/Mg 비의 변화에 따른 표 3의 (E_{pre}-E_{sol})/E_{pre} 값의 변화를 나타낸 그림으로 Zn/Mg 비가 작을수록 응력부식균열에 대한 저항성이 커짐을 보여 준다. 그림 4는 Cu의 함량변화에 따른 (E_{pre}-E_{sol})/E_{pre} 값의 변화를 보여주는 것으로 Cu의 함량이 많아질수록 응력부식균열에 대한 저항성이 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 5와 그림 6은 앞에서 관찰한 바와 같이 Zn/Mg 비가 감소할수록 또한 Cu의 함량이 증가할수록 응력부식균열에 대한 저항성이 향상되는 것을

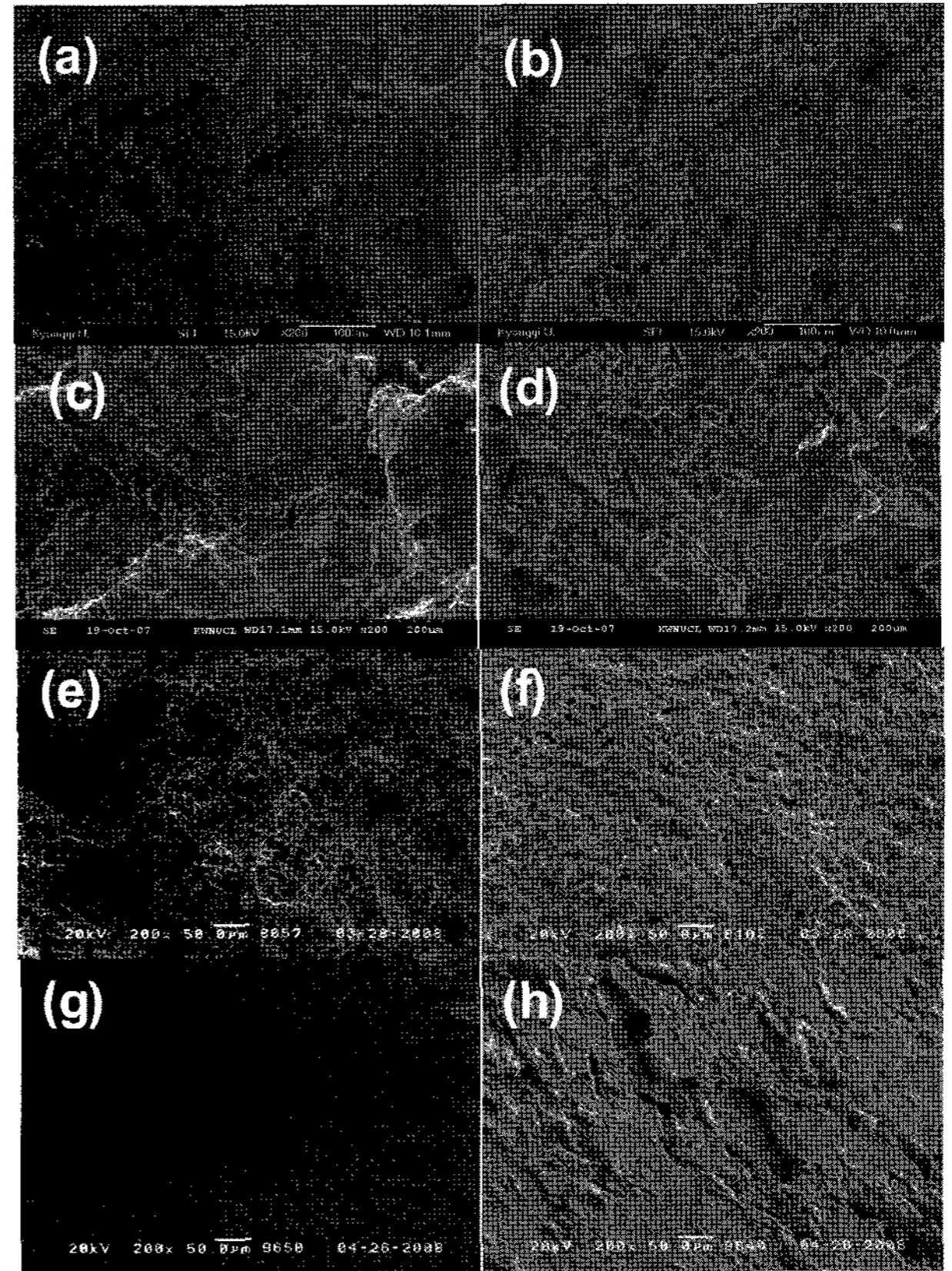


Fig. 5. SEM photographs showing the fractured surface obtained by SSRT (a) 7x71 at pre-exposure, (b) 7x71 at solution, (c) 7x75 at pre-exposure, (d) 7x75 at solution, (e) 7x76 at pre-exposure, (f) 7x76 at solution, (g) 7x79 at pre-exposure, (h) 7x79 at solution.

확인하기 위하여 SEM과 광학현미경으로 파단면과, 파단면에 수직으로 절단한 부분을 관찰한 것이다. 그림 5(b)와 (d)에서 볼 수 있듯이 Zn/Mg 비가 크고 Cu의 함량이 적은 7x71과 7x75 시편에서 크랙의 전파는 다수의 입계파괴와 소수의 입내파괴로 이루어져 있어 응력부식균열에 의하여 입계파괴가 주로 발생되고 슬립계의 방위 차이가 큰 소수의 결정립에서 입내 파괴가 발생됨을 알 수 있다. 이에 비하여 Zn/Mg 비가 적고 Cu의 함량 큰 7x76이나 7x79 시편의 파단면인 그림 5의 (f)와 (h)에서는 다수의 입내파괴와 연성파괴에서 볼 수 있는 dimple 들로 파면이 형성되어 볼 수 있어서 상대적으로 응력부식균열에 의한 크랙의 전파가 적은 것을 알 수 있다. 그림 6은 파단면에 수직으로 파면을 잘라 크랙의 전파 형태를 관찰한 광학현미경 사진으로 그림 6(a)~(d)에서 관찰할 수 있듯이 Zn/Mg 비가 크고 Cu의 함량이 적은 7x71과 7x75 시편의 미세조직에서는 날카로운 크랙이 입계를 통해서 전파되었다. 이에 비하여 Zn/Mg 비가 적고 Cu의 함량 큰 7x76이나 7x79 시편에서는 그림 6(e)~(h)에서 관찰

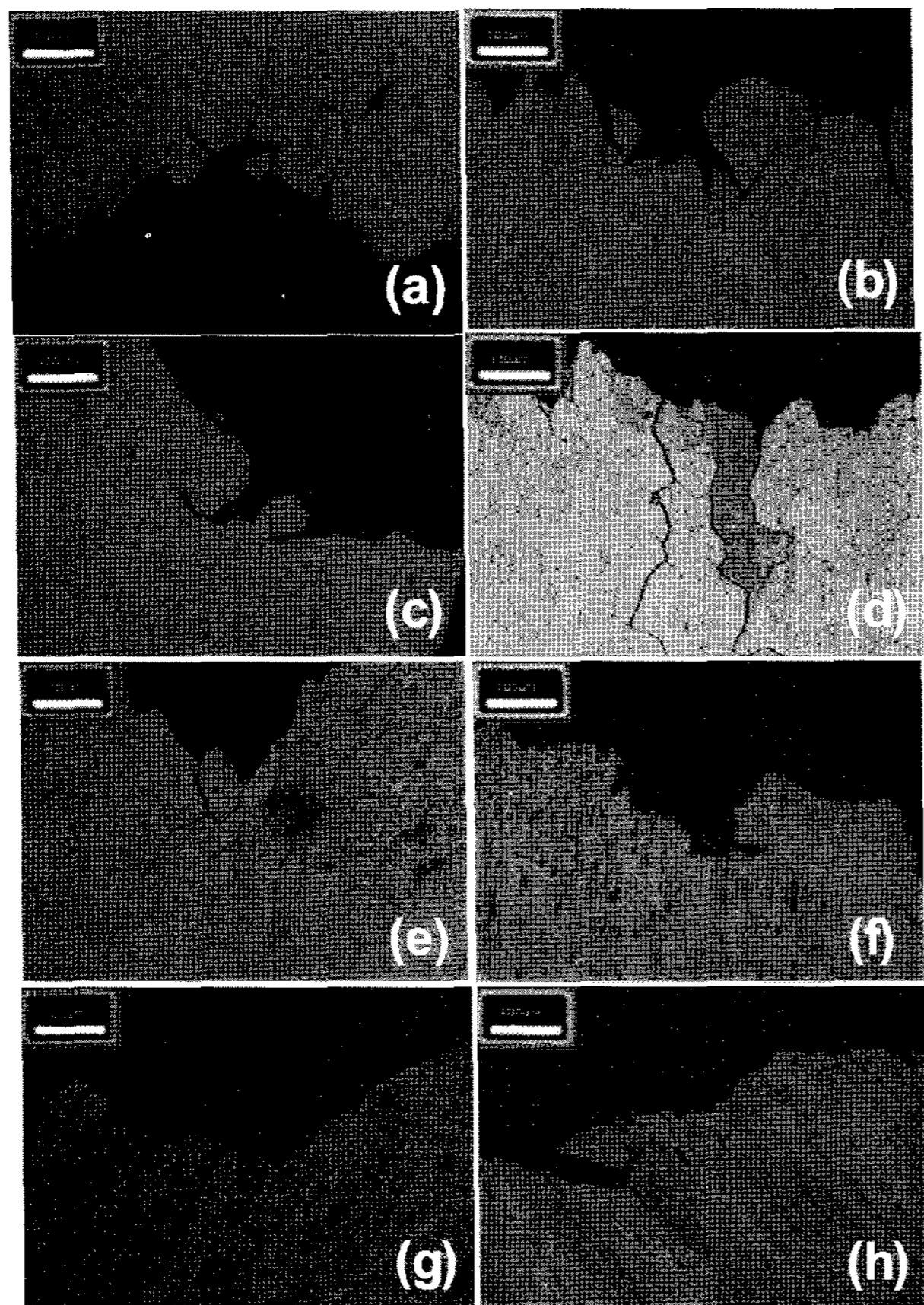


Fig. 6. Optical micrographs showing the cross section of the fractured surface obtained by SSRT (a) 7x71 at pre-exposure, (b) 7x71 at solution, (c) 7x75 at pre-exposure, (d) 7x75 at solution, (e) 7x76 at pre-exposure, (f) 7x76 at solution, (g) 7x79 at pre-exposure, (h) 7x79 at solution.

할 수 있듯이 이러한 날카로운 크랙의 전파가 거의 관찰되지 않았다. 즉 응력부식균열에 저항 특성이 낮은 시료들에서는 입계 파괴를 쉽게 관찰할 수 있고, 응력부식균열에 대한 저항성이 좋은 시료들에서는 입내균열을 동반한 연성 파괴양상을 띠는 것을 확인할 수 있다.

이러한 관찰 결과는 앞의 저속인장시험 결과에서 알 수 있었던 바와 같이 7xxx 계 알루미늄에서 Zn/Mg 비가 작고 Cu의 함량이 큰 합금조성에서 응력부식균열에 대한 저항성이 매우 커짐을 확인시켜 준다. 그리고 pre-exposure에서 pitting을 찾기 힘든 이유 중 하나는 부식액의 Na₂SO₄가 pitting을 야기시키는 Cl⁻ 이온의 반응속도를 늦추어 pitting에 비하여 응력부식균열 파괴가 유리한 환경이기 때문일 것이라 생각된다⁹⁾.

4. 결 론

Zn/Mg 비가 3~7.7 범위에 있고 Cu의 함량이 1%

미만인 7xxx계 Al 합금에서 Zn/Mg 비와 Cu의 함량에 따른 응력부식균열에 대한 저항성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분극시험 결과 Zn/Mg 비가 높아질수록 부식속도가 다소 증가하고 Cu의 함량이 높을수록 부식속도가 약간 감소하였다.

2) Zn/Mg 비가 높을수록 응력부식균열에 대한 저항성이 나빠진다. 이것은 잉여 Zn이 입계에 집중되어 입계 내식성을 감소시키기 때문으로 생각된다.

3) Cu가 1% 미만으로 첨가되어도 상대적으로 Cu의 함량이 큰 경우 응력부식균열에 대한 저항성이 좋아진다. 이것은 Zn/Mg 비가 높아 잉여 Zn이 Cu와 상호작용하기 때문으로 판단된다.

4) 자동차용 알루미늄 범퍼 백 빔의 생산성과 관련하여 압출성 및 용접성을 향상시키기 위하여 일반적인 상업용 7075합금보다 Zn/Mg 비와 크고 Cu의 함량이 적은 7xxx계 알루미늄 합금을 제조하고 이 합금의 응력부식균열을 평가한 결과 Zn/Mg 비가 낮을수록 Cu의 함량이 높을수록 응력부식균열에 대한 우수한 저항성을 가짐을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 중기거점기술개발 사업비의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y. W. Yun, K. C. Sung, Y. C. Jung, B. M. Lee, J. S. No, S. H. Kim, Evaluation on the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Extruded Aluminum Alloys, 2007 자동차기술통합 workshop, KATECH, (2007) 157.
2. F. S. Bovard, Environmentally Induced Cracking of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, University of Pittsburgh, (2005) 4-15.
3. F. Bovard, J. Kearns, Alcoa Report No. 471-LC-11, June 21 (1996) 21.
4. W. Gruhl, Zeit. Metallkunde, 75 (1984) 819-826.
5. B. Sarkar, M. Marek, E. Starke Jr., Metall. Trans., 12A (1981) 1939-1943.
6. M. Puiggali, A. Zielinski, J. M. Olive, E. Renauld, D. Desjardins, M. Cid, Corros. Sci., 40 (1998) 805.
7. S. S. Kim, E. W. Lee, K. S. Shin, Scripta Metall., 22 (1998) 91.
8. J. C. Lin, H. L. Liao, W. D. Jehng, C. H. Chang, S. L. Lee, Corrosion Sci. Eng., A303 (2001) 3139.
9. B. Davo', A. Conde, J. de Damborenea, Corrosion Science, 48 (2006) 4119-4124.