

## Al-Zn-Mg 합금에서의 應力腐蝕 機構에 대한 考察

金洪杓 · 邊秀一 · 鄭漢洙

韓國科學技術院 材料工學科

## Contribution to the Mechanism of Stress-Corrosion Cracking in Al-Zn-Mg Alloy

Hong-Pyo Kim · Su-Il Pyun · Han-Soo Jung

*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology*

### ABSTRACT

Various models for the stress-corrosion cracking (SCC) process in Al-Zn-Mg alloy are reviewed. They can essentially be classified into two main groups: anodic dissolution theory and hydrogen embrittlement-assisted electrochemical theory. The first group is excluded and only the second can be accepted on the basis of the present experimental results for SCC and the observations of SCC fracture surfaces.

### 1. 緒 論

應力腐蝕은 가장 重要한 腐蝕現象의 하나임에도 불구하고 아직도 그 機構와 原因이 究明되지 않았고 또한 腐蝕研究의 未解決의 問題로 남아있다. 그 이유는 이 現象에는 材料, 腐蝕媒質, 材料/媒質사이의 界面과 應力이라는 4 가지 要素가 相互 복합적으로 作用하기 때문이다. 아직까지 모든 材料/腐蝕媒質系에 적용될 수 있는 유일한 機構와 kinetics는 발견될 수 없었다. 어떤 特殊한 材料/媒質사이의 界面에서의 應力腐蝕은 特殊한 kinetics에 의하여 지배되고 있다: 같거나 비슷한 應力腐蝕 現象이라도 아주 다른 kinetics에 의하여 일어날 수 있으므로 오히려 현재에 있어서 이 現象은 항상 材料/媒質系에 따라 개별적으로 취급해야 할 것이다. 換言하면 지금까지 材料/媒質系를 초월한 일반적인 理論은 없는 것이다.

따라서 本 研究에서는 지금까지 문헌에 알려진 Al-Zn-Mg 합금의 應力腐蝕機構와 原因을 綜合 整理하고, 同時에 分極에 의한 Al-Zn-Mg 합금의 應力腐蝕 破斷時間 내지 相對破壞에너지의 變化와 그 때의 破斷面을 觀察하여 그 kinetics를 究明하고자 하였다. 또한 應力腐蝕에 대한 活性化에너지를 測定하여 이 값을 Al-Zn-Mg 합금의 應力腐蝕 龜裂傳播의 律速段階인 水素擴散 내지 水素脆성과 關聯시키고자 하였다.

### 2. Al-Zn-Mg 합금의 應力腐蝕 機構

現在까지 제안된 많은 應力腐蝕 機構들은 크게 다음 2가지로 나눌 수 있다.

- (1) 陽極溶解理論(anodic dissolution theory)<sup>1-3)</sup>
- (2) 水素脆성에 의한 電氣化學說(hydrogen embrittlement-assisted electrochemical theory)<sup>4,5)</sup>

一般的으로 應力腐蝕 現象의 極限的인 경우로써 陽極統制 應力腐蝕(anodic controlled SCC)과 陰極統制 應力腐蝕(cathodic controlled SCC)의 2가지로 나누어 생각할 수 있으며 實際에 있어서 陽極統制에서 陰極統制로 連續的으로 轉移한다고 볼 수 있다. 이런 觀點에서 생각하면 陽極溶解理論은 순수한 陽極統制 機構에 가깝고 水素脆性에 의한 電氣化學說은 순수한 陰極統制 機構의 近處에 위치하게 될 것이다.

2.1 陽極溶解理論

龜裂先端(crack tip)에서 塑性變形이 일어나 이 部分이 陽極으로 作用하고 녹어나면서 龜裂이 傳播하거나 주위에 대해 陽極인 部分이 녹고 나머지 部分이 機械的인 破壞로 龜裂이 傳播한다는 理論이다. 金屬學的 因子에 따라 變化되는 微細組織과 관련하여 보면.

(1) PFZ 溶解理論 (precipitate free zone dissolution theory)

Thomas 등<sup>8)</sup>에 의하면 時效가 進行됨에 따라<sup>7)</sup> 粒界에 優先的으로 析出하거나 粒界가 空孔消滅(vacancy sink) 地域으로 作用함에 따라 粒界 近處에 PFZ가 생긴다. 이 PFZ는 時效硬化된 基地에 비해 弱하므로 우선적인 變形을 받게되어 이 部分에 應力集中이 일어나 粒界脆性破壞(intergranular brittle fracture)를 일으키므로 粒界의 析出物이 연속적으로 분포되는 最大時效 近處에서 가장 變形이 심하게 일어나 이 때가 가장 應力腐蝕에 敏感하다고 하였다. Sedriks 등<sup>3, 8, 9)</sup>은 變形이 PFZ에만 局限됨에 따라 이 部分이 陽極으로 作用한다고 하여 PFZ의 幅이 좁을수록 應力腐蝕에 敏感하다고 하였다. 그러나 Holl<sup>2)</sup>은 PFZ에 優先的인 變形을 볼 수 없다고 했고 DeArdo 등<sup>10)</sup>은 末時效, 過時效를 하되 PFZ의 幅은 같게 되는 熱處理를 하였으나 破斷時間이 過時效에서 훨씬 길게 나타난다고 하였으며 Sedriks 등<sup>3)</sup>이 PFZ의 幅만 考慮하였지 다른 微細組織의 變化는 考慮하지 않았다고 반박하였다.

(2) 転位와 基地 析出物의 相互作用理論 (dislocation-matrix precipitate interaction theory)

Holl<sup>2)</sup>은 基地의 析出物이 G. P. zone, 整合을 이루고 있을 때는 転位가 원래의 슬립面(slip plane)인 {111} 면을 따라 움직이면서 G. P. zone이나 整合(coherent) 析出物을 자르고 (shear) 지나간다고 하였다. 한 転位가 지나가게 되면 析出物이 그만큼 shear-

ring이 생겨 그 다음 転位가 지나가는데 妨害하는 面積이 감소하게 되어 점차 転位の 移動이 쉬워지는 weakened plane<sup>11, 12)</sup>을 만들어 制限된 슬립(restricted slip)을 한다. 따라서 転位가 몇 개의 {111} 面에만 集積하게 된다. 즉 不均一슬립(inhomogeneous slip)을 하여 粒界에 転位の 集積이 심하여 지게 되고 slip band 사이의 間隔이 넓어지게 된다. 따라서 應力集中이 되어 corrosion fissure를 brittle crack으로 만들거나<sup>13)</sup> corrosion fissure에 active site를 만들어<sup>14)</sup> 破壞를 일으킨다. 이에 비하여 析出物이 不整合(incoherent)을 이룰 때는 転位가 析出物을 자르고 지나가기가 힘들기 때문에 bowing이나 cross slip을 하게 되어 転位가 서로 엉키게 된다(tangled structure). 따라서 여러 転位슬립面이 活性化되어 均一한 転位슬립(homogeneous slip)을 하여 粒界에 転位の 集積을 거의 나타내지 않게 되며 slip band 사이의 間隔이 좁게 되어 應力腐蝕에 대한 抵抗性이 커지게 된다. 그러므로 基地內 析出物이 整合이나 半整合을 이루는 末時效나 最大時效의 경우가 過時效의 경우보다 應力腐蝕에 敏感하게 된다. 또한 DeArdo 등<sup>10)</sup>은 PFZ와 降伏強度를 一定하게 하고 基地와 粒界의 析出物 間隔을 變化시켜 본 결과 應力腐蝕에 대한 抵抗性은 基地의 析出物이 커질수록 증가하고, 基地의 析出物의 크기가 서로 같을 때는 粒界의 析出物 間隔이 넓어지면 抵抗性이 증가하지만 PFZ와는 無關하다고 하였다.

(3) 粒界溶解理論 (grain boundary dissolution theory)

이 理論은 粒界 析出物 내지 偏析物(seggregate)와 같은 金屬學的 因子와 應力腐蝕 抵抗性과 關聯시키자는 것이다.

Dix<sup>1)</sup>는 粒界 析出物이 基地에 대해 陽極으로 作用하므로 優先的으로 녹고 나머지 部分이 機械的으로 破壞가 일어난다고 하였고 Jacobs<sup>15)</sup>, Sedriks 등<sup>16)</sup>은 粒界의 析出物이 녹고 龜裂은 析出物 粒子사이를 連結시키면서 傳播되므로 粒界 析出物의 間隔이 넓을수록 應力腐蝕에 대한 抵抗性이 커진다고 하였다. Adler 등<sup>17)</sup>도 粒界 析出物이 粒界에 均一하게 연속적으로 分布될수록 應力腐蝕에 대한 抵抗性이 減少한다고 하였다. 한편 Poulouze 등<sup>18)</sup>은 定常狀態(steady state)에서의 應力腐蝕 龜裂 傳播速度가 粒界 析出物의 부피에 反比例한다고하여 粒界 析出物이 犧牲陽極(sacrificial anode)으로 作用한다고 했다. Doig 등<sup>19, 20)</sup>은 PFZ 幅을 같게 하고 溶質原子分布(solute atom profile)를 다르게 한 結果

応力腐蝕 破断時間이 變하였다고 하였고 Shastry 등<sup>21)</sup>은 溶体化處理 溫度를 다르게 하여 본 결과 Mg, Cu, Zn의 粒界에서의 量과 龜裂 傳播速度가 같은 傾向을 나타낸다고 하였다. 溶質原子의 役割로서는 粒界와 溶質原子 枯渴地域(solute atom depleted zone)과의 電位 差를 形成하여 龜裂을 發生시킨다는 說<sup>22)</sup>과 龜裂先端의 oxide film을 弱하게 한다는 說<sup>23)</sup>이 있다.

### 2.2 水素脆性에 의한 電氣化學說 (hydrogen embrittlement-assisted electrochemical theory)

溶解反應이 일어나면서 發生하는 水素가 龜裂先端의 3軸應力 地域으로 擴散해 들어가 脆性破壞를 일으킨다는 理論이다. 이 理論은 水素가 擴散되어와 어떤 臨界값이 될 때까지의 潛伏期를 가지게 되므로 應力腐蝕이 不連續적으로 일어나는 것을 잘 說明할 수 있다.

Gest<sup>4)</sup> 등에 依하면 應力腐蝕이 陰極分極 때에도 일어나는데 分極에 따른 應力腐蝕 敏感性和 水素浸透率이 서로 關係를 갖고 있다는 사실로부터 水素가 應力腐蝕을 일으킨다고 하였다. Montgrain 등<sup>24)</sup>도 水素脆性 破壞面과 應力腐蝕 破壞面이 같다고 하였다. 이 理論을 微細組織과 關聯시켜 보면 水素가 轉位에 의해 소위 Cottrell 雰圍氣를 形成하여 移動한다고<sup>25)</sup> 할 때에 基地의 析出物이 G. P. zone이나 整合을 이룰 때는 몇 개의 {111} 슬립面에서만 轉位가 集中하게 되어 粒界에 水素의 濃도가 높아지게 되어 水素에 의한 脆性 破壞가 일어나기 쉬우므로 應力腐蝕에 敏感해 진다고 할 수 있다. Albrecht 등<sup>25)</sup>은 粒界 析出物이 水素 貯藏體로 作用한다고 하였고 Viswand-ham 등<sup>26)</sup>은 粒界의 溶質原子(특히 Mg)가 酸化保護膜을 弱하게 하여 planar slip에 의해 쉽게 破壞되므로 粒界에 水素가 들어오기 쉽다고 하였다. 또한 粒界析出物이 조대하거나 Cu가 첨가된 Al-Zn-Mg

합금에서는 粒界에 溶解되었던 수소원자가 粒界析出物에서 수소분자로 되면서 기포(blister)가 형성되어 應力腐蝕에 저항성을 갖으며, 반대로 粒界析出物이 미세하거나 Cu가 없는 Al-Zn-Mg 합금에서는 粒界에 수소가 용해된 상태로 존재하게 되어 應力腐蝕에 민감하다고 하였다<sup>27)</sup>. 한편 Gruhl 등<sup>28)</sup>은 微細組織의 變化가 應力腐蝕 敏感度를 좌우하지 않고 오히려 粒界에서의 水素含量이 應力腐蝕 敏感度를 決定한다고 主張하였다.

以上の 2가지 學說에서 살펴 보았듯이 粒界 偏析物<sup>19, 26)</sup>과 基地內 析出物<sup>2, 25)</sup>과 같은 金屬學的 因子를 應力腐蝕 抵抗性和 關聯시켜 서로 反對가 되는 陽極溶解理論<sup>2, 19)</sup>과 水素脆性에 의한 電氣化學說<sup>25, 26)</sup>을 主張하였음을 알 수 있다.

### 3. 實驗方法

本 研究에서 使用한 試片은 工業用 Al-Zn-Mg-Cu(AA 7075) 합금과 순수한 Al-Zn-Mg 합금이었으며 各各의 化學的 組成은 Table 1에 表示하였다. 이 두 試片은 465°C의 塩浴(KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> = 1/1)에서 溶体化 處理한 後 人工時效處理하였다. 즉 前者는 120°C, 24時間에서 時效한 후 다시 160°C, 24時間에서 時效한 二段時效處理하여 過時效 狀態가 되도록 하였으며<sup>29)</sup> 後者는 180°C, 0.5時間동안 時效하여 未時效의 狀態가 되도록 하였다<sup>30)</sup>.

應力腐蝕 實驗은 前者의 試片의 경우에 400 N·mm<sup>-2</sup>의 一定應力下에 一定荷重法에 의하여, 後者의 試片의 경우에 8.3×10<sup>-7</sup> sec<sup>-1</sup>의 一定伸延率下에 一定變形率速度法에 의하여 수행하였다. 應力腐蝕 龜裂 生成期間을 되도록 짧게(≈0)하여 진정한 應力腐蝕 傳播現象을 관찰하기 위하여 腐蝕溶液으로서 pH=1인 3.5wt. % NaCl 溶液을 使用하였다. 試驗溫度는 27~30°C였으며, 標準電極으로서 飽和 calomel 電極(SCE)를 使用하였다.

Table 1. Chemical composition of the Al-Zn-Mg alloy specimens in weight %.

|                             | Zn    | Mg    | Cu    | Si    | Fe    | Mn    | Cr    | Ti   | V     | Zr    | Al      |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|---------|
| technical Al-Zn-Mg-Cu alloy | 5.56  | 2.58  | 1.45  | 0.25  | 0.24  | 0.17  | 0.24  | 0.25 | .     | .     | balance |
| high purity Al-Zn-Mg alloy  | 5.075 | 2.180 | 0.004 | 0.036 | 0.020 | 0.004 | 0.002 | .    | 0.007 | 0.002 | balance |

### 4. 實驗結果 및 考察

#### 4.1 負荷電位가 應力腐蝕 破壞에 미치는 영향

工業用 Al-Zn-Mg-Cu 合金의 負荷電位에 따른 應

力腐蝕 破断時間의 變化를 Fig. 1에 나타내었다. 이때 試片의 靜止電位(open circuit potential)는 -566 mV<sub>SHE</sub>를 나타내었다. +200mV 陽極分極 시켰을 때의 破断時間은 10分 以內였고 破断時間은 陰極分極

시킴에 따라 -400mV까지는 增加하다가 그 以後에는 減少하였다. 즉 破断時間의 포텐셜依存度가 2 個의 領域이 있음을 알 수 있다. 순수한 Al-Zn-Mg 合金의 경우 負荷電位에 따른 相對破壞에너지(relative fracture energy in corrosive medium compared with fracture energy in inert medium)의 變化도 Fig. 1과 비슷한 傾向을 나타내었다. 後者の 試

는 試片이 陰極으로 作用함에 따라 還元反應에 의하여 생긴 수소원자가 재료내로 침투하게 되는데 이 수소원자가 龜裂 앞으로 擴散해 들어가 水素脆性を 일으켜 應力腐蝕이 發生함을 알 수 있다. 순수한 Al-Zn-Mg 合金은 腐蝕性 霧圍氣가 아닌 기름 속에서도 粒界破壞가 일어나는 것으로 보아도<sup>30)</sup> 應力腐蝕이 水素脆性에 의한 것으로 생각할 수 있다.

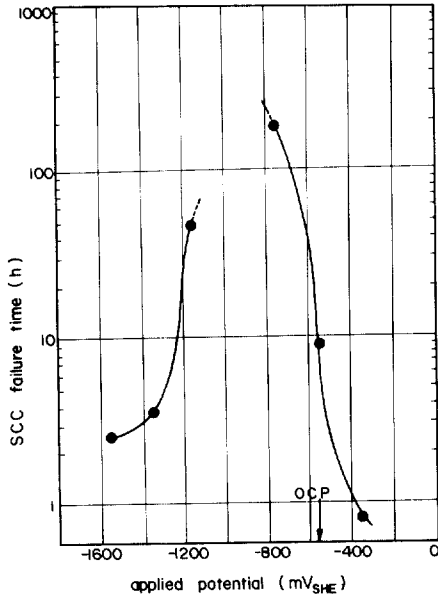
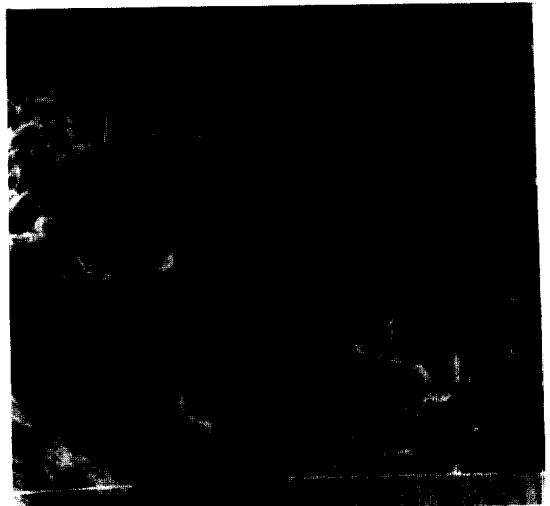
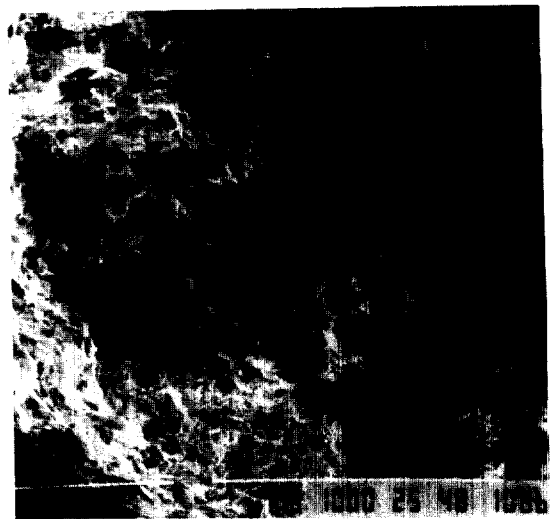


Fig. 1 Plot of stress-corrosion cracking (SCC) failure time against applied potential for overaged technical specimens, stressed with  $400 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , SCC test temperature =  $27^\circ\text{C}$ , the open circuit potential (OCP) =  $-566 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ .

片(순수한 Al-Zn-Mg 合金)의 破断面을 관찰한 結果 陰極포텐셜 領域에서 포텐셜이 減少함에 따라 破断面中 粒界脆性破壞가 차지하는 比率이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 特히 負荷電位가 -1150과  $-1650 \text{ mV}_{\text{SHE}}$  걸릴 때의 後者 試片의 應力腐蝕 破断面을 各各 Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에 表示하였다. (後者 試片의 静止電位는  $-750 \text{ mV}_{\text{SHE}}$  였다) 만약 應力腐蝕이 陽極溶解에 起因한 것이라면 陰極分極이 될수록 陽極溶解가 더욱 어려워지므로 破断時間이 길어지게 될 것이나 實際 破断時間은 짧아졌으며, Gest 등의 分極에 따른 水素浸透率 곡선과 Fig. 1과 比較해 보면 水素浸透率이 높은 포텐셜에서의 破断時間이 짧아짐을 알 수 있다. 陰極分極 시켰을 때



(a)



(b)

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the high purity specimen aged at  $180^\circ\text{C}$  for 0.5 h, in 3.5 wt. % NaCl solution of  $30^\circ\text{C}$ ,  $i_c = 8.3 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ , applied potential of (a)  $-1150 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ , (b)  $-1650 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ .

4.2 応力腐蝕 破壊에 대한 活性化에너지

최 용등<sup>31)</sup>의 方法에 의하여 応力腐蝕에 對한 活性化에너지를 求하기 위하여 순수한 Al-Zn-Mg 合金에서  $\Delta\sigma_\epsilon$ 과  $\Delta\sigma_T$ 의 關係를 Fig. 3에 表示하였다. 이때 試片의 負荷電位는  $-750\text{mV}_{\text{SHE}}$ 였고 試驗溫度는 288K와 303K였으며 一定伸延率은  $8.3 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$ 와  $8.3 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ 였다. Fig. 3으로 부터 計算한 活性化에너지는  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 나타내었다. 같은 試片을 應力腐蝕 破斷時間의 逆數의 溫度依存性으로 부터 活性化에너지를 求한 結果  $18 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ 을 나타내었다. 이것으로 부터 Al-Zn-Mg 合金內의 水素擴散 또는 水素脆性에 對한 活性化에너지가 대략  $18 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ 임을 알 수 있다.

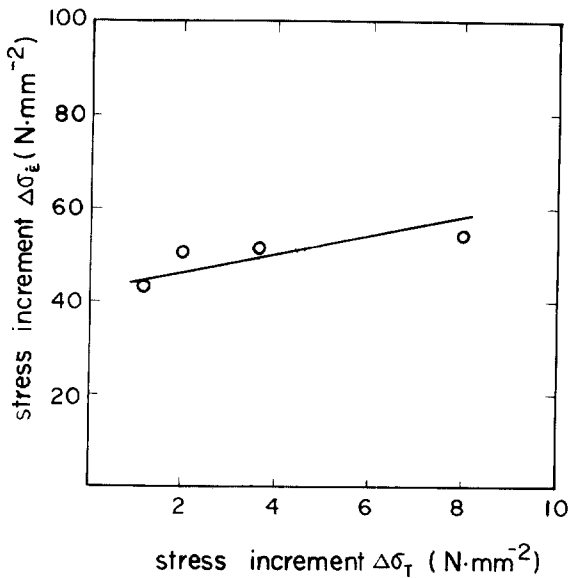


Fig. 3 Stress increment,  $\Delta\sigma_\epsilon$ , at constant strain rate against stress increment,  $\Delta\sigma_T$ , at constant temperature, high purity specimen, in 3.5 wt. % NaCl solution, applied potential of  $-750\text{mV}_{\text{SHE}}$ .

5. 結 論

現在까지 알려진 Al-Zn-Mg 合金의 應力腐蝕 機構를 整理한 結果 陽極溶解理論과 水素脆性에 의한 電氣化學說의 2가지 說로 크게 나누어 생각할 수 있다. 工業用 Al-Zn-Mg-Cu 合金과 순수한 Al-Zn-Mg 合金을 이용한 應力腐蝕 實驗과 그때의 破斷面을 觀察한 結果 應力腐蝕 破壞는 水素擴散 내지 水

素脆性에 의한 破壞라는 것을 알 수 있다. 特히 水素擴散 내지 水素脆性에 對한 活性化에너지는  $18 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ 의 값을 나타내었다.

參 考 文 獻

1. E.H. Dix, *Trans. ASM*, 42 (1957) 1057.
2. H.A. Holl, *Corrosion*, 23 (6) (1967) 173.
3. A.J. Sedriks, P.W. Slattery and E.N. Pugh, *Trans. ASM*, 62(1) (1969) 238.
4. R.J. Gest and A.R. Troiano, *Corrosion*, 30(8) (1974) 274.
5. Y.S. Kim and S.I. Pyun, *Br. Corros. J.*, 18 (2) (1983) 71.
6. G. Thomas and J. Nutting, *J. Inst. Metals*, 88 (1959-60) 81.
7. A.J. Cornish and Miss M.K.B. Day, *J. Inst. Metals*, 97 (1969) 44.
8. A.J. Sedriks, P.W. Slattery and E.N. Pugh, *Trans. ASM*, 62(3) (1969) 815.
9. A.J. Sedriks, J.A.S. Green and D.L. Novak *Met. Trans.*, 1(7) (1970) 1815.
10. A.J. DeArdo, Jr. and R.D. Townsend, *Met. Trans.*, 1(9) (1970) 2573.
11. M.O. Speidel, *Proc. Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, Ohio State University, NACE (1967) p. 561.
12. N. Ryum, *Acta Met.*, 17 (7) (1969) 821.
13. W.D. Robertson and A.S. Tetelman, *Strengthening Mechanism in Solid*, ASM (1962) p. 217.
14. J.G. Hines, *Corr. Sci.*, 1 (1961) 21.
15. A.J. Jacobs, *Trans. ASM*, 58 (1965) 579.
16. A.J. Sedriks, J.A.S. Green and D.L. Novak, *Met. Trans.*, 4 (10) (1973) 1992.
17. P.N. Adler, R. Delasi and G. Geschwind, *Met. Trans.*, 3(12) (1972) 3191.
18. P.K. Poulouse, J.E. Morral and A.J. McEvily, *Met. Trans.*, 5(6) (1974) 1393.
19. P. Doig and J.W. Edington, *Corrosion*, 31(10) (1975) 347.
20. P. Doig, P.E.J. Flewitt and J.W. Edington, *Corrosion*, 33(6) (1977) 217.

21. C.R. Shastry, M. Levy and A. Joshi, *Corr. Sci.*, 21 (9) (1981) 673.
22. J.A.S. Green and W.G. Montague, *Corrosion*, 31(6) (1975) 209.
23. I.T. Taylor and R.L. Edgar, *Met. Trans.*, 2(3) (1971) 833.
24. L. Montgrain and P.R. Swann, *Hydrogen in Metal*, ASM (1974) p. 575.
25. J. Albrecht, A.W. Thompson and I.M. Bernstein, *Met. Trans. A.*, 10A(10) (1979) 1759.
26. R.K. Viswanadham, T.S. Sun and J.A.S. Green, *Met. Trans.*, 11A(1) (1980) 85.
27. L. Christodoulou and H. M. Flower, *Hydrogen in Metal*, ASM (1980) p. 493.
28. W. Gruhl, B. Grzempa and L. Ratke, 7. *Intern. Leichtmetall-Tagung, Montanuniv. Leoben* (1981) p.124.
29. 鄭漢洙, 韓國科學技術院 碩士學位 論文 (1984).
30. 金洪杓, 韓國科學技術院 碩士學位 論文 (1984).
31. Y. Choi, H-C. Kim and S-I. Pyun, *J. Mat. Sci.*, 19 (1984) 1517.