

전기화학적 방법에 의한 Al-Li 및 Al-Li-Zr합금의 내식성평가

황 상 오 · 최 한 철* · 김 관 휴
전남대학교 금속공학과, *광양대학 제철금속과

Evaluation of Corrosion Resistance of Al-Li and Al-Li-Zr Alloys by Electrochemical Method

S. O. Hwang, *H. C. Choe, K. H. Kim

Department of Metallurgical Eng., Chonnam National University, Kwang Ju, 500-757, Korea

*Department of Iron Manufacture and Metallurgical Eng.,

Kwang Yang College, Kwang Yang City, Chonnam 545-800, Korea

Evaluation of corrosion resistance of the Al-Li and Al-Li-Zr alloys age treated at 190 and 260°C has been studied by electrochemical potentiokinetic method. It was observed that the corrosion resistance of Al-Li and Al-Li-Zr alloys decreased during overaging treatment due to precipitation of δ phase, whereas growth of δ' phase did not affect the corrosion resistance of Al-Li and Al-Li-Zr alloys. Also, the corrosion resistance of the alloys aged at 260°C was much lower than that of the alloys aged at 190°C, which is considered to result from that δ phase due to overaging precipitates and grows at grain boundaries.

1. 서 론

1924년에 Li이 Al의 합금원소로서 Soleron (Al-12Zn-3Cu-0.6Mn-0.1Li) 합금에¹⁾ 처음으로 이용되었으나 항공기 구조용 재료로 사용되고 있는 2000계(Al-Cu-Mg계) 및 7000계(Al-Zn-Mg계) 등의 고력 Al 합금의 개발로 인하여 소위 되어 오던 중, 3차례에 걸친 유가 파동으로 인하여 에너지 절약 차원의 항공기 경량화 요구에 따라 비중($\rho=0.53\text{g/cm}^3$)이 낮은 Li를 첨가함으로써 밀도를 감소시키고 탄성계수 뿐만 아니라 강도도 증가시킬 수 있는 Al-Li합금으로 대체하려는 추세이다.

Al에 대한 합금 원소로서 Li 함량은 보통

2-3wt%가 추천되고 있는데 1wt% 첨가당 3% 정도의 밀도감소와 6% 정도의 탄성계수 증가로 인하여²⁻⁴⁾ 기존의 항공기 재료를 Al-Li 합금으로 대체할 경우 약 10%의 질량감소 효과를 가져올 수 있는 반면에 연성과 파괴인성이 저하되므로 이에 따른 개선책을 연구중에 있다. 이러한 Al-Li합금의 취약성은 준안정상인 δ' 상이 전위에 의해 쉽게 전단되기 때문이며⁵⁻⁶⁾ 또한 δ 상이 석출됨에 따라 무석출대 (precipitate free zone)가 형성됨으로써 응력이 입계에 집중되어 입계파괴를 조장시킨다고 보고되어 있다.⁷⁻⁸⁾ 이러한 문제점을 개선시킬 목적으로 전위의 이동을 억제할 수 있는 Zr 등과 같은 합금원소를 첨가하여 δ 상과 복합상

을 석출시킴으로써 파괴인성을 증가시키는 등, Al-Li합금의 응용 범위가 넓어짐에 따라 상의 석출기구와 물리적, 기계적 성질에 대한 많은 연구가 진행되고 있지만, 해수중에서와 같이 Cl^- 이 존재하는 부식 환경에 노출 되었을 경우의 부식특성에 관한 연구가 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Al-Li합금과 Al-Li-Zr합금의 경도곡선에 준하여 용체화 처리, 미시효, 최대시효 및 과시효 처리 시간을 결정하고 전기화학적 방법을 이용하여 3.5% NaCl 용액 중에서 Al-Li 합금의 시효 처리에 따른 미세구조의 변화와 Zr첨가로 인한 결정립이 미세화가 내식성에 미치는 영향을 조사 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 Ar 분위기에서 용해 및 주조된 Al-2.18Li 합금과 Al-2.0Li-0.12Zr 합금이며 용해용 재료로는 Alcoa회사의 순수 Al, 99.9%의 Li 및 99.9%의 Zr을 사용하였다. 용해용 순수 Al은 주괴(ingot) 표면의 불순물을 제거하기 위하여 탈지→에칭(30% NaOH, 70°C)→중화(10% HNO_3) 처리하여 초음파세척후 항온 건조기에서 수분을 제거하였다.

Al-2.18Li 합금은 800°C 정도에서 Li을 첨가하여 용해 및 주조하였으며, Al-Li-Zr 합금은 우선 Al-Li 모합금을 만든 후, 이원 합금과 마찬가지로 방법으로 용해 및 주조하였다.

Ar 분위기에서 주조된 주괴는 표면을 선반으로 면삭한 후 pot형 염욕에서 540°C로 20시간 균질화 처리하여 용점이 낮은 비평형상의 미세편석을 제거하였다. 이때 사용된 염욕은 용점을 낮추기 위해 KNO_3 와 $NaNO_3$ 를 1:1 (wt%)로 혼합하였으며 용융염을 장시간 사용함으로써 질산염이 분해됨에 따라 염기성으로 되어 시료표면을 부식시키는 것을 방지하기 위해 0.03wt%의 $K_2Cr_2O_7$ 을 염욕에 첨가하였다.

균질화 처리된 시료는 압연용 용이하게 하

기 위하여 에어햄머로 6.5mm까지 열간단조하여 공냉 후, 고온의 처리로 인한 탈 Li을 고려하여 면삭하였다. 면삭된 시료는 400°C에서 30분 예열 후 3.5mm까지 열간단조하였으며 위와같은 가공과정을 거쳐 만든 시료의 성분을 ICP로 분석한 결과는 Table 1과 같다. Al-2.18Li 합금과 Al-2.0Li-0.12Zr 합금은 편의상 Al-Li 합금과 Al-Li-Zr 합금으로 각각 명명하였다.

열간 압연된 시료는 1.5mm까지 냉간 압연하였으며 경도 시편용으로는 $20 \times 20 \times 1.5$ mm 크기로, 내식성 시험용 시편으로는 $10 \times 10 \times 1.5$ mm크기로 절단한 후, 자체 제작한 관상로에서 540°C의 Ar분위기로 1 시간 동안 용체화 처리를 하였으며 용체화처리 후 얼음물에 급랭시켰다.

용체화처리된 Al-Li합금과 Al-Li-Zr합금은 190°C와 260°C에서 각각 시효처리 하였다. 190°C에서의 시효처리는 실험온도의 오차 범위를 $\pm 1^\circ C$ 로 유지시키면서 항온 시효처리를 하였다. 260°C 시효처리는 염욕로를 사용하여 실험온도의 오차범위를 $\pm 3^\circ C$ 로 유지시키고, 시편을 철망으로 씌워 용융염이 시편사이로 이동하게 함으로써 균일하게 가열되게 하였다. 경도시험은 마이크로비커스 경도계(Shimadzu, load 200g, time 15sec)를 이용하여 7회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다.

준비된 시편을 작업전극으로 하고 보조전극으로는 고밀도탄소를, 기준전극으로는 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode:SCE)을 사용하여 전기화학시험을⁹⁾ 행하였다. 전해액은 3.5% NaCl용액을 사용하였으며 실험 용액 내의 용존산소를 제거하기 위하여 Ar 가스로 30분 이상 탈기시켰으며 cell내의 분위기를 일정하게 유지하기 위하여 실험중에도 계속 Ar 가스를 주입하였다. 전기화학시험은 potentiostat(EG & G사)를 사용하였으며 전위주사속도는 0.2mV/sec로 하여 실험을 행하였다.

Table 1. Chemical Composition of the sample

Materials	Element (wt%)					
	Li	Mg	Zr	Fe	Na	Al
Al-Li	2.180	0.001	0.001	0.090	0.009	bal.
Al-Li-Zr	2.000	-	0.120	0.050	0.008	bal.

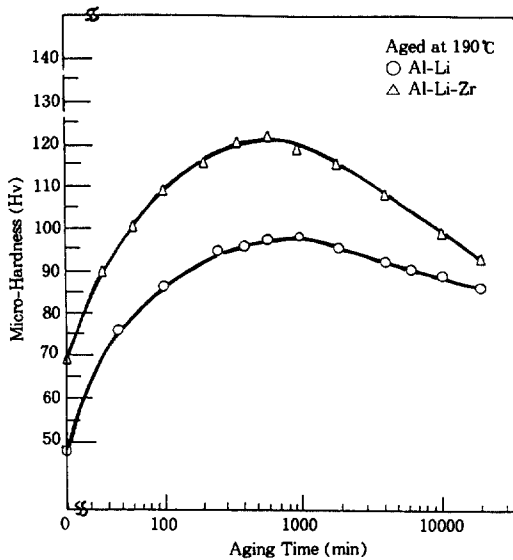


Fig. 1. Micro-vickers hardness of Al-Li and Al-Li-Zr alloy with the aging time at 190°C.

3. 결과 및 고찰

3.1 시효처리시간에 따른 Al-Li 합금과 Al-Li-Zr 합금의 경도변화

Fig. 1은 Al-Li 합금 및 Al-Li-Zr 합금을 190°C에서 시효처리 하였을 때, 시간에 따른 경도 변화이다. Al-Li 합금의 시효시간에 따른 경도 변화는 용체화 처리후 급냉시킨 경우가 48Hv정도이며 시효처리시간이 1000분으로 증가되면 97Hv정도로 최대시효를 나타내고 과시효됨에 따라 경도가 감소하여 20000분에는 83Hv정도로 나타났다. 시효처리에 따른 이와 같은 경도의 변화는 석출상과 기지와의 정합성등에 관계하며¹⁰⁾ δ 상이 조대화됨에 따라 경도가 감소된 것으로 생각된다. Al-Li-Zr합금의 경도는 용체화 처리

후 급냉시킨 경우 이원합금보다 20Hv정도가 증가한 68Hv를 나타내었다. 이와 같이 경도가 이원합금보다 증가한 이유는 Zr첨가로 인하여 결정입자가 미세화되었기 때문이며¹¹⁻¹²⁾ 시효가 진행됨에 따라 이원합금의 최대 시효시간과 비교해보면 δ 상 성장보다도 복합석출상(composite phase)의 성장이¹¹⁻¹²⁾ 빠르기 때문에 약 20 Hv 정도 증가하였음을 알 수 있으며 시효처리의 증가에 따라 복합석출상의 조대화 δ 상의 조대화 및 δ 상의 석출로 인하여 경도가 감소하는 것으로 생각된다.

3.2 시효처리시간에 따른 Al-Li 합금의 내식성

시효처리시간에 따른 내식성을 비교 관찰하기 위하여 Al-Li 합금의 경도곡선에 준하여 용체화 처리된 시편과 1000분 및 20000분 시효된 시편을 선택한 후, 3.5% NaCl 용액에서 분극시험하여 측정된 곡선이 Fig. 2이다. A는 용체화 처리된 시편의 분극곡선으로 공식전위는 -720mV, 부식전위는 -1211mV이며 부동태전류밀도는 $6.3 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 정도이며 B는 시효가 1000분으로 진행됨에 따라 δ 상이 점차 집합, 성장하여 미시효를 나타낸 시편의 것으로 공식전위는 -735mV, 부식전위는 -1225mV이고 부동태전류밀도는 $6.25 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 이다. C는 최대시효인 1000분시의 분극곡선으로 공식전위는 -740mV, 부식전위는 -1230mV이고 부동태전류밀도는 $6.5 \times 10^{-6} \text{A/cm}^2$ 이다. 따라서 용체화 처리, 미시효 및 최대시효에 이르기 까지 시효가 진행됨에 따라 δ 상의 성장에 의해 경도는 증가될지라도 분극곡선에서의 공식전위, 부식전위 및 부동태피막의 치밀성을¹³⁾ 보여 주는 부동태전류밀도는 큰 영향을 받지 않으나 D는 20000분 동안 시효처리한 과시효 상태의 분극곡선으로 공식전위는 -750mV, 부식전위는 -1250mV이며 부동태전류밀도는 $1.2 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$ 으로 과시효상태는 입자간의 충돌에 의한 δ 상의 집합(coalescence)과 조대화로 입내와 입계에 주

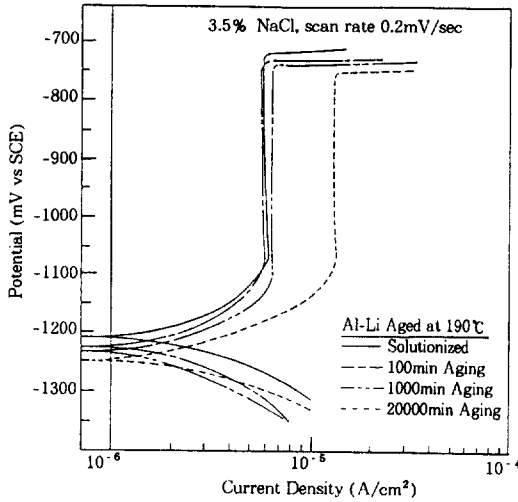


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of Al-Li alloy 190 °C-aged in 3.5% NaCl solution at 25 °C.

로 석출된 상태이며 전위망(dislocation network)으로 둘러싸여 모상과 부정합상태로 존재하고 있는 상태라고¹⁴⁻¹⁵⁾ 할 수 있으며 따라서 이러한 석출물자리에서 핏트의 발생이 쉽게 되어 용체화 처리처리된 경우에 비해 내공식성이 감소되었음을 알 수 있다.

시효처리온도를 증가시켰을 때의 내공식성을 조사하기 위해서 Fig. 3의 상태도와¹⁶⁾ 같이 δ 용해온도 근처인 260°C로 시효처리하여 부식실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. A는 100분 동안 시효처리한 분극곡선인데 공식전위가 -772mV, 부식전위가 -1190mV이며 부동태전류밀도가 $7.3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 으로 190°C항온시효처리한 최대시효의 분극곡선과 큰 차이가 없다. 260°C에서 100분 동안 시효처리시 δ 상이 δ 로 변태될 수 있는 양이 적을 뿐만 아니라 분극곡선상에서도 δ 상의 형성으로 인한 내식성의 감소가 없음을 확인할 수 있으나 B는 1000분 동안 시효처리한 분극곡선의 결과로 100분동안 시효처리한 경우보다 δ 상으로 변태될 수 있는 양이 많아 공식전위가 -801mV, 부식전위가 -1270mV로 감소되었으며 부동태전류밀도 또한 $1.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 으로 증가되어 내공식성이 크게 감소된

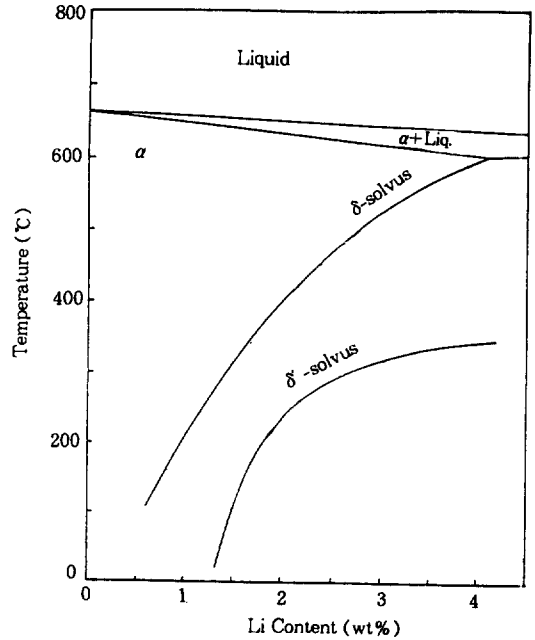


Fig. 3. Phase diagram for Al-Li system.

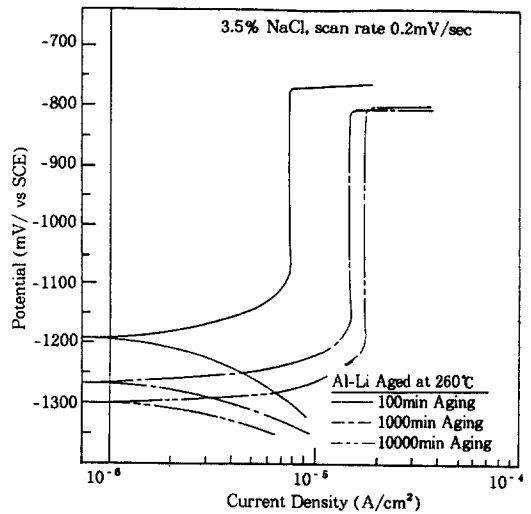


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of Al-Li alloy 260 °C-aged in 3.5% NaCl solution at 25 °C.

다. 이로 부터 δ 상이 입계에 석출되면 그 주위의 화학적 농도차이로 인하여 공식에 민감해지며¹⁷⁾ 부동태피막의 치밀화가 저하되는 것으로 생각된다. 시효시간을 10000분으로 더욱 길게 한

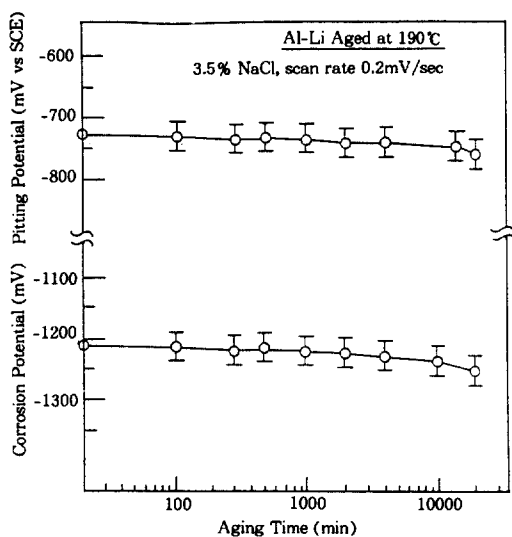


Fig. 5. Pitting and corrosion potential of Al-Li alloy with the aging time at 190 °C.

C의 경우에는 공식전위가 -795mV , 부식전위가 -1303mV 이며 부동태전류밀도가 $1.8 \times 10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 더욱 내식성이 감소되었음을 보여주고 있다. 따라서 260°C 로 시효처리한 경우에서 고찰한 바와 같이 δ 상이 지배적으로 석출되면 내식성이 현저히 감소되므로 Al-Li이원합금에서는 δ 상이 내식성을 감소시키는 상임을 알 수 있다.

Fig. 5는 Al-Li합금의 공식전위와 부식전위를 시효시간에 따라 나타낸 것으로 20000분 과시효된 시편이 용체화처리된 시편보다 공식전위가 약 20mV , 부식전위가 약 40mV 가 감소되었다.

Fig. 6은 Al-Li합금의 시효시간에 따른 부동태전류밀도 변화를 표시한 것으로 과시효될수록 부동태전류밀도가 증가함을 보인다. 이러한 결과들은 시효시간이 증가됨에 따라 내식성이 감소되고 있음을 나타낸다. Niskanen등은¹⁸⁾ Al-3Li 합금을 190°C 에서 과시효처리를 함으로써 용체화, 미시효 및 최대시효보다 부동태전류밀도가 증가한다고 보고하였으며, 본 실험에서는 $6.2 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $1.2 \times 10^{-5}\text{A}/$

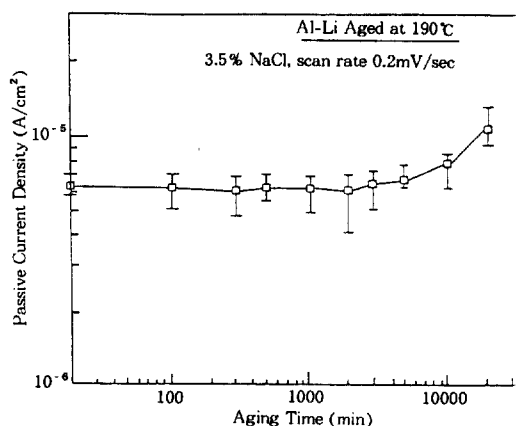


Fig. 6. Passive current density of Al-Li alloy with the aging time at 190 °C.

cm^2 으로 증가함으로써 Niskanen결과와 일치함을 알 수 있다. 또 과시효된 경우가 내식성이 감소된 이유는 δ 상 구조가 Al_3Li 구조인 반면, δ 상은 AlLi 구조¹¹⁻¹²⁾이므로 δ 상이 δ 상보다 Li를 더욱 많이 포함하고 있기 때문에 기지와 농도차이가 크게되어 결국 δ 상보다 δ 상이 내식성을 더욱 감소시킨다는 보고¹⁸⁾에서도 확인할 수 있다.

3.3 시효처리시간에 따른 Al-Li-Zr합금의 내식성

앞에서 살펴본 바와 같이, Al-Li-Zr합금과 Al-Li합금의 석출상 차이는 Al_3Zr 상과 복합 석출상의 형성 및 성장이며¹¹⁻¹²⁾ Fig. 1에서 보여준 바와 같이 소량의 Zr첨가로 인하여 결정립이 미세화하여 경도가 증가되고 또한 최대시효시간과 과시효가 촉진된다는 것은 이미 고찰하였다. Fig. 7은 이러한 Al-Li-Zr합금을 3.5% NaCl용액 중에서 $0.2\text{mV}/\text{sec}$ 의 주사속도로 측정된 분극곡선으로 모든 분극곡선의 형태가 Al-Li 이원합금과 유사함을 알 수 있다. 여기서 A는 용체화 처리된 시료의 분극곡선의 결과로 공식전위는 -750mV , 부식전위는 -1240mV 이며 부동태전류밀도는 $6.1 \times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 Fig. 2의 용체화 처리된 Al-Li 합금과 비교해

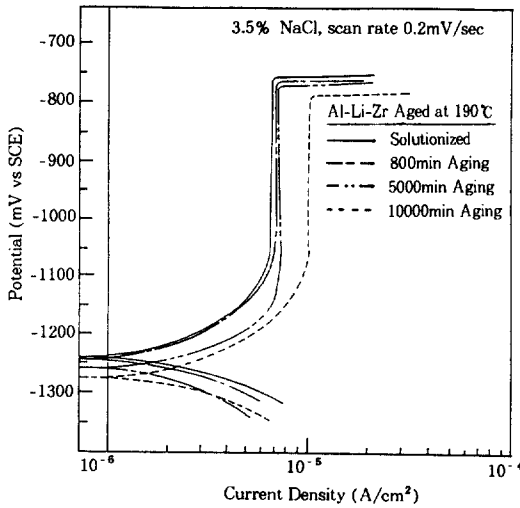


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves of Al-Li-Zr alloy 190 °C-aged in 3.5% NaCl solution at 25 °C.

보면 공식전위는 30mV, 부식전위는 29mV정도 감소하고, 부동태전류밀도는 크게 차이가 없지만 Zr첨가는 결정립의 미세화 영향과 Al_3Zr 상의 형성으로 기지와 농도차로 인해 공식전위를 감소시킴을 알 수 있다. B는 최대시효된 시편의 분극곡선인데 공식전위가 -762mV, 부식전위는 -1242mV이며, 부동태전류밀도는 $6.9 \times 10^{-6} A/cm^2$ 으로 Fig. 1의 경도-시효시간곡선상에 나타난 바와 같이 δ 상과 복합 석출상의 형성 및 성장으로 인하여 내식성이 약간 감소되었음을 알 수 있다. C는 5000분 동안 과시효처리한 경우의 분극곡선으로 공식전위가 -775mV, 부식전위는 -1262mV이며 부동태전류밀도는 $8.0 \times 10^{-6} A/cm^2$ 으로 증가되어 내식성이 역시 약간 감소되었다. 과시효처리를 10000분 동안 더욱 길게한 분극곡선 D는 공식전위가 -790mV, 부식전위는 -1275mV이며 부동태전류밀도는 $9.6 \times 10^{-6} A/cm^2$ 으로 증가하여 Al-Li이원합금과 마찬가지로 과시효될수록 내식성이 감소한다. 이는 시효처리시간 증가로 인해 δ 상이 조대화되어 기지와 석출물사이에서 국부부식이 발생되기 때문이며 Al-Cu합금

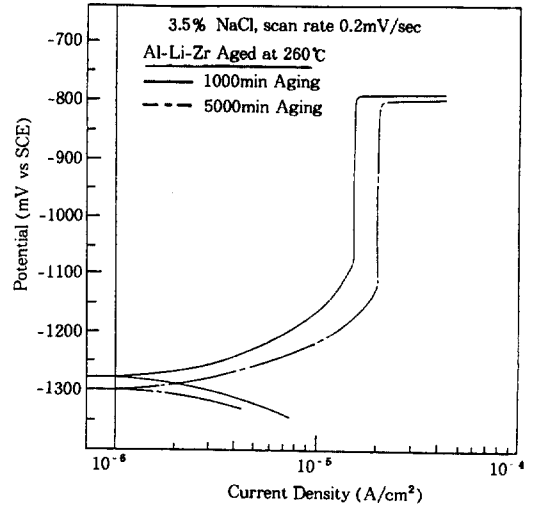


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves of Al-Li-Zr alloy 260 °C-aged in 3.5% NaCl solution at 25 °C.

에서 θ 상의 양극거동시험 결과¹⁹⁾와 일치하는 경향을 보인다.

Fig. 8은 260°C로 시효처리온도를 높여 처리한 시편의 분극곡선이다. A는 1000분 동안 시효처리한 경우로서 공식전위가 -795mV, 부식전위가 -1276mV이며, 부동태전류밀도는 $1.9 \times 10^{-5} A/cm^2$ 를 나타내 앞의 190°C에서 시효처리한 Fig. 7의 경우 보다 공식 및 부식전위가 감소하고 부동태전류밀도가 증가하여 내식성이 감소되었으며 5000분 동안 처리한 시편은 B와 같이 내식성이 더 감소함을 보이는데 이러한 결과들은 δ 상을 지배적으로 석출시킨 경우에 내식성이 저하됨을 알 수 있다.

Fig. 9는 Al-Li-Zr합금의 시효처리시간에 따른 공식전위와 부식전위의 변화를 나타낸 것으로 최대시효 때까지는 크게 변화가 없으나 과시효 될수록 공식전위 및 부식전위가 감소하는 경향을 볼 수 있으며 Fig. 10은 각각의 부동태전류밀도를 나타낸 그림으로서 부동태전류밀도는 커다란 차이가 없다가 과시효된 경우 크게 증가함을 알 수 있다.

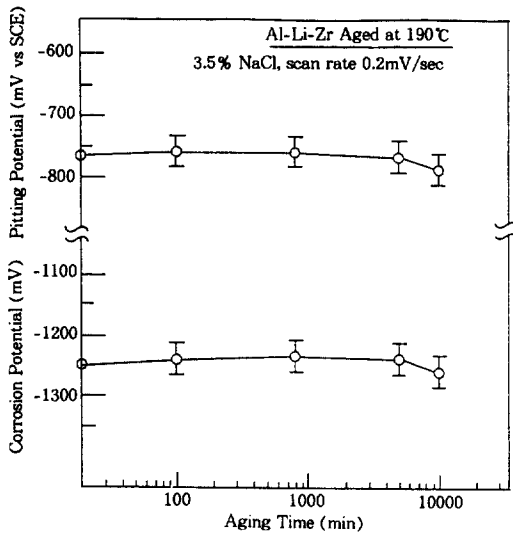


Fig. 9. Pitting and corrosion potential of Al-Li-Zr alloy with the aging time at 190 °C.

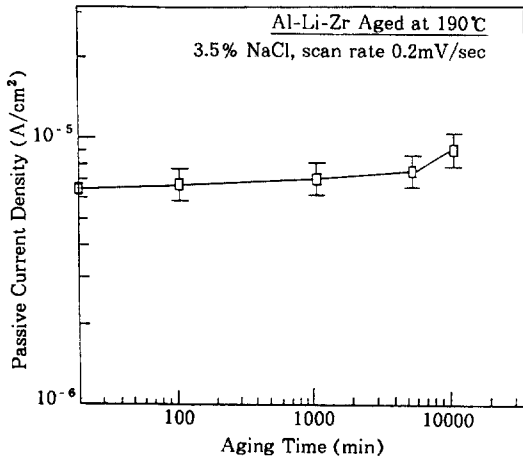


Fig. 10. Passive current density of Al-Li-Zr alloy with the aging time at 190 °C.

4. 결 론

Al-2Li 및 Al-2Li-0.1Zr합금의 시효처리에 따른 미세구조변화가 3.5% NaCl 용액에서 합금의 내식성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Al-2Li합금은 190°C로 시효처리한 경우

용체화 처리, 미시효 및 최대시효보다 과시효될 수록 공식전위 및 부식전위는 약간 감소한 반면에 부동태전류밀도는 증가하고 260°C로 시효처리한 경우에는 190°C로 시효처리한 경우보다 부동태전류밀도가 현저히 증가하여 내식성이 더욱 감소한다.

2) Al-2Li-0.1Zr 합금은 Al-2Li 합금과 같이 과시효 될수록 내식성이 감소하며 260°C에서 시효처리한 경우에 내식성이 더욱 감소한다.

3) Al-2Li 및 Al-2Li-0.1Zr합금의 경도변화는 δ' 상의 성장과 복합 석출상의 형성 및 성장으로 인해 최대시효를 나타냄에도 불구하고 내식성에 미치는 영향은 거의 없고 과시효됨으로써 δ' 상의 조대화 및 δ 상의 석출 및 성장으로 인하여 내식성이 감소되며 δ' 상에 비해 Li을 많이 포함한 δ 상이 내식성을 현저히 저하시킨다.

참 고 문 헌

- Edward S. Balmuth and Richard Schmidt, Aluminum-Lithium Alloys, Ed. by T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., The Metallurgical Society of AIME, (1981) p. 69.
- K. K. Sankaran and N. J. Grant, Ref.1 (1981) p. 205.
- D. B. Williams, Ref.1 (1981) p. 89.
- K. K. Sankaran and N. J. Grant, Mat. Sci. and Eng., 44, 243 (1980).
- T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., ACTA Metall., 30, 927 (1982).
- S. F. Baumann and D. B. Williams, Aluminum-Lithium Alloys, Ed. by T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., The Metallurgical Society of AIME, (1984) p. 17.
- T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., Mat. Sci. and Eng., 43, 247 (1980).
- A. F. Smith, Aluminum-Lithium Alloys, Ed. by T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., The Metallurgical Society of AIME, (1987) C3-29.
- H. C. Choe, H. S. Kim, D. C. Choi, and K. H.

- Kim: J. Materials Science, 32, 1221 (1997).
10. D. A. Porter and K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Van Norstrand Reinhold Co, NY (1981) p. 304.
 11. B. P. Gu and G. L. Liedl, Mat. Sci. and Eng., 76, 147 (1985).
 12. W. Stimson, Aluminum-Lithium Alloys 3rd, Ed. by C. Baker et al, The Metallurgical Society of AIME, (1986) p. 386.
 13. Han-Cheol Choe, Dap-Chun Choi, Kwan-Hyu Kim, and Sung-Kill Hong, Corrosion Engineering, 45, 137 (1996).
 14. D. Venables, L. Christodoulou and J. R. Pickens, Scripta Met., 17, 1263 (1983).
 15. F. H. Samuel, J. of Mat. Sci., 22, 3851 (1987).
 16. Ola Jensrud and Nils Ryum, Mat. Sci. and Eng., 64, 229 (1984).
 17. S. Szklarska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Metals", NACE, (1986) p. 138.
 18. P. Niskanen and T. H. Sanders, Jr., Aluminum-Lithium Alloys, Ed. by T. H. Sanders, Jr. and E. A. Starke, Jr., The Metallurgical Society of AIME, (1981) p. 347.
 19. K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, P. Skeldon and G. C. Wood, Corrs. Sci., 39, 281 (1997).