한국부식학회지
J. Corros. Sci. Soc. of Korea
Vol. 29 No. 1, February, 2000
〈연구논문〉

# SiC 입자 강화 AA2024 Al 합금기 복합재료의 공식감수성에 미치는 시효온도와 시효시간의 영향

김 수 경 · 조 차 제 · 권 복 현 · 황 운 석
인하대학교 금속공학과

# The Influences of Artificial Aging Temperature and Time on Pitting Susceptibility of SiCp/AA2024 MMCs

S. K. Kim, C. J. Jo, B. H. Kwon and W. S. Hwang
*Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea*

The effects of artificial aging temperature and time were investigated on the pitting behaviors of SiCp/AA2024 composites through measuring the changes of open circuit potential, pitting potential, and repassivation potential in a 3.5wt%NaCl solution. And, the influence of microstructure on the pitting susceptibility was studied by measurement of TEM images. AA2024 Al alloy and 15vol%SiCp/AA2024 composites were fabricated by vaccum hot pressing and hot extrusion with an extrusion ratio of 25 : 1. They were solutionized at 495℃ for 4hours, and aged at 130, 150, 170, and 190℃ for 1, 2, 4, 8, and 16hours. In aerated 3.5% NaCl solutions, the open circuit potential and pitting potential of both AA2024 alloy and composites were similiar each other, and pitting occurred immediately at immersed condition. The pitting potential was decreased with increasing aging temperature and time. Also, the repassivation patential of SiCp/AA2024 composites was decreased as increasing aging temperature and time. It was concluded that formation and growth of S′ and S phase by artificial aging promoted the pitting susceptibility of SiCp/AA2024 composites because these phases, easily soluble by forming galvanic couples with substrate Al alloy, served as preferential sites for nucleation of pits.

*Keywords : artificial aging, metal matrix composite, pitting, repassivation, precipitates, Al alloy.*

## 1. 서 론

2xxx계열 Al 합금과 같은 시효경화형 합금에 있어서 시효온도, 시효시간과 같은 변수들은 석출상의 크기와 분포에 영향을 미치며, 따라서 재료의 기계적성질과 부식특성에 있어 매우 중요한 역할을 한다.[1-3] Mueller 등[4]은 Al 합금의 경우 석출상들이 공식 핵생성 자리를 제공하며 그 크기와 분포에 따라 공식거동이 영향을 받는다고 보고하였다. 이는 시효경화형 Al 합금을 모재합금으로 사용하는 복합재료에서도 열처리 조건에 따라 복합재료의 내공식성이 영향을 받을 수 있다는 것을 보여주고 있으며, 실제로 Nutt 등[5]은 SiCw/AA2124 복합재료에서 열처리에 의해 Cu를 함유한 석출상

과 MgO가 형성되고 이러한 제2상들은 존재가 SiCw 주위에서 애노드로 작용하여 우선적 부식을 조장한다고 보고하고 있다. Hihara 등[6]도 SiC 강화상의 존재로 인해 발생한 높은 잔류응력의 증가가 활성 석출상의 농도를 증가시키고 이로 인해 내식성이 감소한다고 설명하고 있다. McIntyre 등[7]은 3.5wt%NaCl 용액중의 20vol%SiCw/AA2124 복합재료에서 시효시간이 증가함에 따라 공식전위가 감소하는 것을 확인하고, 공식핵생성 자리를 제공하는 $CuAl_2$와 같은 석출상이 시효시간 증가에 따라 조대화되어 계면의 불안정성을 조장하기 때문으로 보고하고 있다. 그러나, Mahoney 등[8]은 탈기된 0.5M NaCl 용액에서 10vol%SiCp/AA7064 복합재료의 경우 시효처리한 시편에서 부식속도가 약간 증가하는 것을 관찰하였으나, 용체화처리재와 시효처리재의 부식거동에는 큰 차이가 존재하지 않는 것으로 보고하고 있다.

이와 같이 열처리 조건이 복합재료의 공식거동에 미치는 영향에 대하여 많은 반응기구가 논의되고 있으나, 정량적인 연구결과가 아직까지 도출되지 않아 복합재료의 설계단계에서 활용할 수 있는 열처리 공정이 확립되지 못한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 AA2024 Al 합금을 모재로 한 SiCp/AA2024 복합재료의 열처리 공정조건이 재료의 공식감수성에 미치는 영향을 시효온도와 시효시간에 따라 조사하였으며, 이를 시효처리시 형성되는 제2상의 석출거동과 연관하여 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편제작 및 준비

AA2024 분말(약 44㎛)을 모재합금으로 하여 평균입도 4㎛의 SiC 입자(이하 SiCP로 표기)를 15vol% 첨가하여 15vol%$SiC_p$/AA2024 복합재료를 제조하였다. 본 실험에 사용한 AA2024 모재합금의 조성을 Table 1에 나타내었다. 모재합금분말과 강화상을 ball-mill로 72시간 동안 혼합한 후 성형성이 우수한 AA6063 캔에 장입하여 $10^{-5}$ torr의 진공도에서 탈가스처리를 수행하였다. 520℃에서 120MPa의 압력으로 가압성형하여 빌렛을 제조하고, 이를 430℃에서 압출비 25 : 1로 압출하였다. 압출은 수평식 압출기를 이용하였으며 압출속도는 10cm/min 이었고, 제작된 압출봉은 선반작업으로 AA6063재료를 제거하고 실험에 사용하였다. 시편의 전처리는 에머리지로 #600까지 연마한 후 아세톤 및 증류수로 5분간 초음파탈지를 수행하였다.

Table 1. Chemical composition of AA2024 Al alloy(wt%)

| Cu | Mg | Mn | Fe | Si | Al |
|---|---|---|---|---|---|
| 4.89 | 1.38 | 2.67 | 0.14 | 0.13 | bal |

### 2.2 시편의 열처리

모재합금(AA2024 Al alloy)과 복합재료(15vol% SiCP/AA2024 MMCs) 모두 495℃에서 4시간 동안 용체화처리 하고 수중에 급냉하여 과포화 고용체를 형성시켰으며, 그 후 130, 150, 170, 그리고 190℃의 시효온도에서 시효처리를 하였다. 또한 시효시간을 변수로 하여 각각 1, 2, 4, 8, 16시간 동안 시효처리함으로써 시효온도와 시효시간에 따른 부식거동을 조사하였다.

### 2.3 전기화학실험

분극시험은 EG&G PAR Model 263A-Ⅱ Potentiostat/Galvanostat를 이용하였으며 대극으로는 백금전극, 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였다. 시험용액은 3.5wt%NaCl 용액을 부피가 1000mL되도록 하여 사용하였으며, 모든 시험용액은 특급시약과 2차 증류수로 제조하였다. 용액의 pH는 5.6이었으며, 모든 실험은 25℃의 일정한 온도에서 수행하였다. 용액내의 용존산소를 제거하기 위하여 $N_2$가스를 불어 넣은 탈기상태의 용액과 공기펌프로 공기를 주입한 공기포화상태 용액의 2가지 용액조건에서 각각 실험을 수행하였다. 양극분극시험은 부식전위가 안정화된 후에 10mV/min의 주사속도로 수행하였다.

### 2.4 시편의 미세조직 관찰

열처리에 따른 미세조직의 변화와 제2상의 석출과정을 TEM을 통하여 분석하였다. TEM 관찰을 위

한 박판시편은 이온밀링(ion milling)시 온도상승에 의해 SiCp 계면에서 미세구조가 달라질 수 있으므로, 시편을 마이크로 커터기를 사용하여 1mm이하 두께로 자른 후 약 70$\mu$m 두께까지 기계적 연마하여 5% 퍼클로릭산(perchloric acid)과 95% 메탄올을 혼합한 전해액에서 30℃, 45V의 조건으로 제트 연마(jet thining) 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세조직 관찰

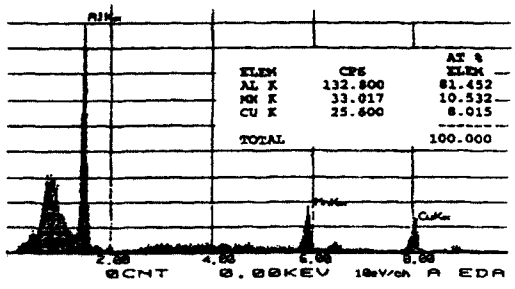
15vol%SiCp/AA2024 복합재료의 시효처리에 따른 제2상과 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 TEM 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 1~5에 나타내었다.

Fig. 1은 용체화 처리 후의 조직을 나타낸 것인데 그림에서 알 수 있는 바와같이 압출된 상태보다 전위밀도가 매우 증가한 것이 관찰되었다. 결정립내에 2종류의 작은 구형의 석출상이 관찰되었으며, 이들을 확인하기 위하여 EDX 분석을 수행한 결과(Fig. 2) 주로 Mn화합물과 S상($CuMgAl_2$)인 것으로 확인되었다. 일반적으로 이 상들은 고온성형 및 압출과정에서 주로 형성되는데, 용체화 처리시에도 완전하게 고용되지 않고 일부 잔존하고 있는 것을 알 수 있다. 시효강화상인 S′상($CuMgAl_2$)은 거의 관찰할 수가 없었는데 이는 용체화 처리에 의해 완전 고용된 것으로 생각된다.

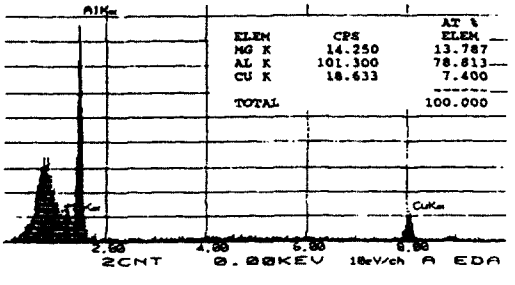
Fig. 3은 시효시간 2시간에서의 조직으로 Fig. 1과 비교하여 작은 구형의 S석출상(Fig. 3(a))뿐만 아니라 결정립내에 침상의 S′석출상 Fig. 3(b)이 관찰되었다. Fig. 4는 시효시간 4시간에서의 미세조직을 분석한 결과로 용체화처리재나 시효시간 2시간의 경우와 비교하여 결정립내에 침상의 S′석출물이 다량 형성되었고, 이러한 S′석출물 주위에 여전히 높은 전위밀도가 유지되고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 시효시간 8시간에서 관찰한 결과로 S′석출물이 길이방향으로 크게 성장한 것을 확인할 수 있다.

Silcock 등[9]은 AA2024 Al합금을 수냉후 시효처리하면 다음의 2가지 석출과정에 따라 시효석출상

Fig. 1. TEM micrographs of solution heat treated SiCp/AA2024 composites.




(a)




(b)

Fig. 2. (a) EDX analysis of the precipitates of a in Fig. 1, (b) EDX analysis of the precipitates of b in Fig. 1.

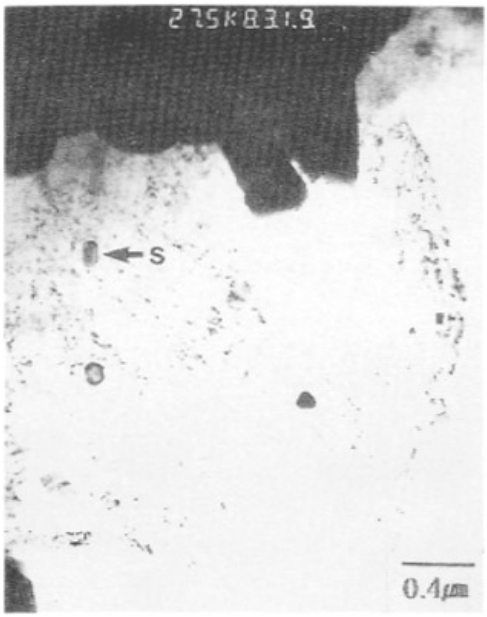



Fig. 3. TEM micrographs of the SiCp/AA2024 composites for aging 2hours.

이 형성된다고 보고하고 있다.

i ) $\alpha \rightarrow GP(1) \rightarrow GP(2) \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$.

ii ) $\alpha \rightarrow GPB \rightarrow S' \rightarrow S$.

이러한 석출과정은 합금의 조성, 특히 Cu/Mg비(중량비)에 따라 영향을 받게 되는데, Cu/Mg>8에서는 i )의 반응이, 4<Cu/Mg<8에서는 i )과 ii )가 동시에 진행하고, 1.5<Cu/Mg<4일 경우 ii )의 반응에 따라 석출상이 형성한다고 제안하고 있다. 본 실험의 경우 Cu/Mg 비를 구하면 3.54로 ii )의 반응에 의한 석출상의 형성에 해당되어 $\theta'$ 상 보다는 S′ 상이 시효처리에 의해 형성되는 주된 시효석출상임을 알 수 있으며, 이는 본 실험의 결과와도 일치하고 있다. Christman 등[10]은 13.2vol %SiCw/AA2124 복합재료의 경우 S′ 상은 주로 결정립내의 전위밀도가 높은 지역에서 석출하며 S상은 결정립계에서의 석출을 관찰하였는데, 본 연구에서도 시효처리 시간의 증가에 따라 전위가 밀집된 부분을 중심으로 S′ 상이 침상으로 성장하면서 석출량도 증가하는 것이 확인되었다.

### 3.2 시효처리에 의한 부식전위 변화

탈기상태의 3.5wt% NaCl 수용액에서 시효온도에 따른 모재합금과 복합재료의 부식전위 변화를 관찰하고 이를 Fig. 6에 정리하였다. 모든 시효온도에

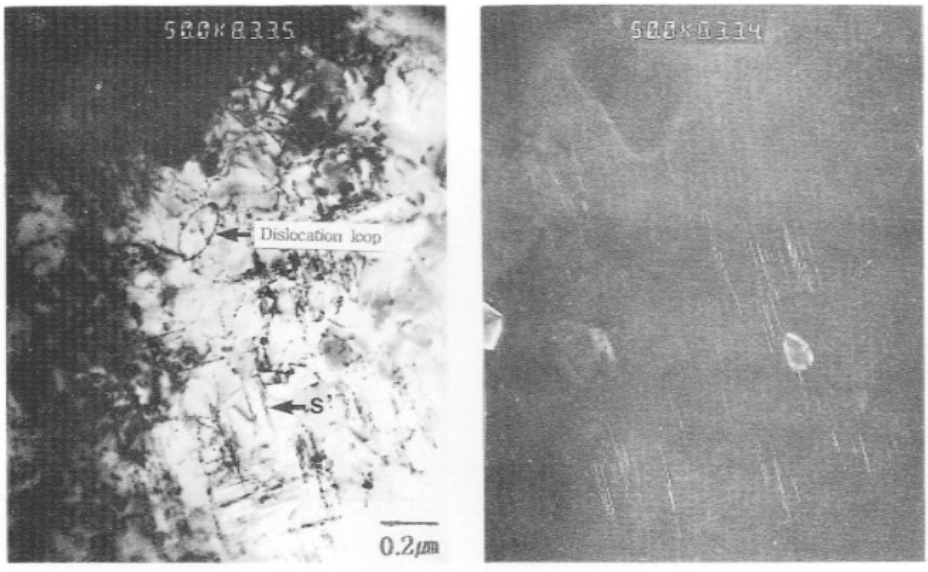



Fig. 4. TEM micrographs of the SiCp/AA2024 composites for aging 4hours. (a) bright field image, (b) dark field image.

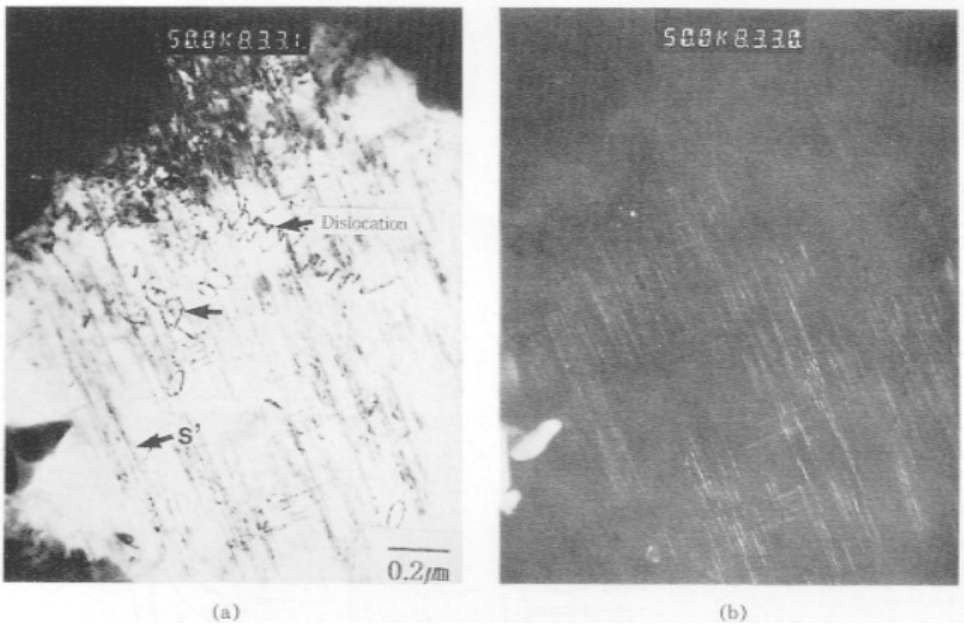



Fig. 5. The micrographs of the SiCp/AA2024 composites for aging 8hours. (a) bright field image, (b) dark field image.

서 Al모재합금보다 Al복합재료의 부식전위가 0.2V 이상 높게 나타났으며, 두 재료 모두에서 시효온도가 130℃에서 190℃로 상승할수록 그리고 시험한 모든 시효온도에서 시효시간이 증가할수록 부식전위는 이에 비례하여 감소하였다.

McIntyre 등[7]은 Al-Cu 합금에서 4% Cu 합금의 부식전위가 -0.69V, 2% Cu 합금에서는 -0.75V로서 합금중에 Cu의 함량이 감소할수록 부식전위가 감소하는 것으로 보고하고 있다. 이로부터 판단할 때, 본 실험에서 모재합금과 복합재료의 시효온도와 시효시간 증가에 따른 부식전위 감소는 과포화 고용된 용질의 확산이 시효에 의해 증가하여 주된 시효석출상인 S′상과 S상의 형성 및 성장을 촉진하게 되고(Fig. 1~5), 이러한 S′상과 S상의 석출로 인해 모재의 Cu 함량이 감소하여 그에 따라 부식전위가 감소하는 것으로 판단되며, 또한 S상의 부식전위는 -1.0V[11]로서 이들 상의 증가에 따른 전위감소효과도 복합되어 나타나는 것으로 생각된다.

### 3.3 시효처리에 의한 공식전위 변화

25℃, 공기포화 및 탈기상태의 3.5wt% NaCl 용액에서 시효온도와 시효시간에 따른 복합재료의 동전위 분극곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 공기포화 조건에서는 모재합금과 복합재료 모두 부동태 영역을 보이지 않고 부식전위로부터 바로 급격한 전류밀도의 상승이 나타나 공식이 발생하기 시작하였으며, 이 결과는 Trzaskoma 등[12]의 결과와 일치하고 있다. 이는 공기포화 조건에서는 용존산소의 환원반응이 증가하여 부식전위가 공식전위 근처로 상승하기 때문이다.

탈기조건의 경우 분극곡선상에 두 재료 모두에서 뚜렷한 부동태 구간이 존재하였으며, 복합재료의 경우는 부동태 전류밀도가 시효시간의 증가에 따라 $10^{-7}A/cm^2$에서 $10^{-6}A/cm^2$로 상승하였다.

Fig. 8에 시효온도 및 시효시간 변화에 따른 AA2024 모재합금과 복합재료의 시효처리조건에 따른 공식전위 변화를 나타내었으며, 시효온도와 시효시간이 증가할수록 공식전위는 감소하는 경향을 나타내었다.

시효온도가 150℃ 이상일 때는 시효시간이 증가할수록 모재합금에서 보다 복합재료의 공식전위 감소폭이 증가하고 있으며 약 90mV까지 감소하는

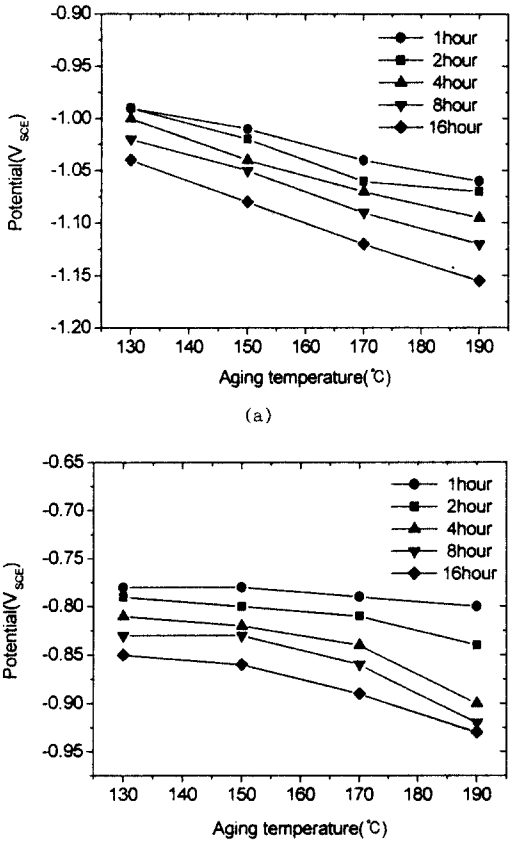



Fig. 6. The change of open circuit potential with aging temperature for (a) AA2024 alloy (b) SiCp/AA2024 composites.

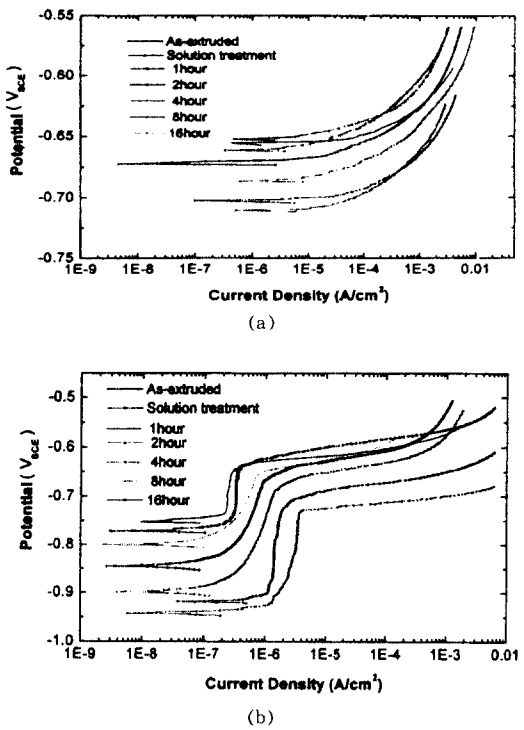
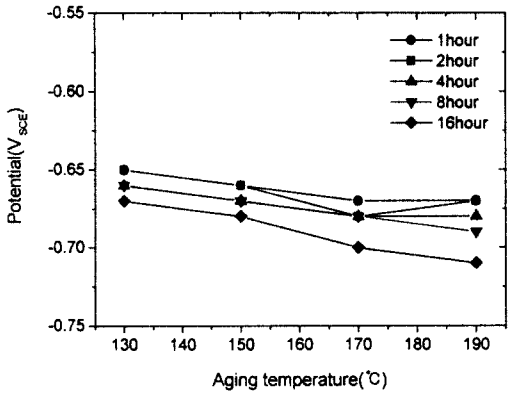



Fig. 7. The anodic polarization curve of SiCp/AA2024 composites at different aging time in 3.5 wt% NaCl solutions (a) in aerated (b) in deaerated.

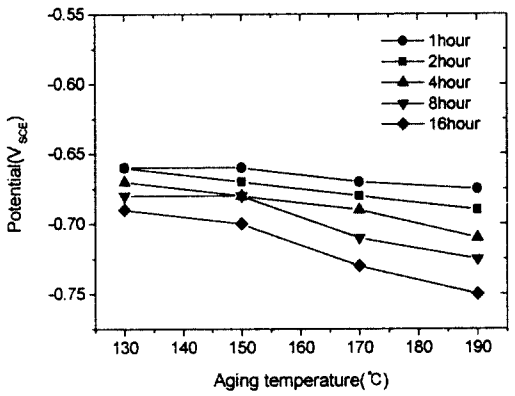
결과를 보이고 있다. 이는 복합재료의 경우 모재합금과 강화상사이의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력과 전위의 증가가 석출물의 핵생성과 성장을 촉진하여 시효를 가속화하고, 그 결과 S′상과 S상들의 성장이 모재합금에서의 성장보다 더 빠른 속도로 진행되기 때문인 것으로 생각된다.

Lore 등[13]에 의하면 SiC/AA6061 복합재료에서 SiC 함량의 증가에 따라 부식속도가 증가하며, 이러한 거동은 SiC와 모재사이의 갈바닉부식에 기인한다고 하였다. 그러나, 저자 등[14]은 탈기된 3.5wt% NaCl 용액에서 15vol%SiCw/AA2124 복합재료의 경우 갈바닉쌍 형성에 의한 갈바닉 부식전류를 측정한 결과, Aylor 등[15]이나 Hihara 등[6]이 얻은 결과와 같이 수 $\mu m/cm^2$정도로 매우 작은 갈바닉 전류값이 얻어져, 이에 의한 직접적인 부식속도의 증가효과는 거의 없는 것을 확인하였다. 이는 강화상에서의 환원반응속도가 매우 작기때문이며, 강화상에 의한 모재합금과의 갈바닉쌍 형성효과는 거의 없는 것으로 판단된다. 또한 Imension 등[16]은 SiCp/AA2124 복합재료의 공식발생과 관련하여 SiCp나 Cu-Al계 석출물의 역할은 매우 작으며, Mg의 편석과 MgO의 존재가 공식의 개시에 큰 역할을 하는 것으로 보고하고 있으나, 본 실험에서는 이들의 존재가 확인되지 않았다.

이상의 결과를 정리해 보면, 복합재료의 경우 시효온도와 시효시간이 증가함에 따라 강화상의 존재로 인해 높은 전위밀도 지역에서 주로 석출하는 S′상과 결정립계에 주로 석출하는 S상의 형성과 성장이 모재합금에 비하여 상대적으로 촉진된다. 이




(a)




(b)

Fig. 8. The change of pitting potential with aging temperature. (a) AA2024 alloy, (b) SiCp/AA2024 composites.

러한 제2상들과 모재와의 전위차에 의한 갈바닉쌍 효과에 의해 부식전위가 상대적으로 낮은 S상과 S′상의 용해가 촉진되어 공식 발생의 우선적 자리를 제공함으로써 모재합금에 비하여 공식감수성이 증가하는 것으로 판단된다.

### 3.4 시효처리에 의한 재부동태화 전위 변화

모재합금과 복합재료의 공식거동을 비교하기 위하여 재부동태화 거동을 관찰하였다. 애노드분극 후 전류밀도가 0.5mA/cm$^2$에 도달한 시점에서 전위를 반전시킨 경우의 분극곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 복합재료의 경우 약 -0.9V의 재부동태화 전위를 나타내었으며, 모재합금은 약 -0.8V의 재부동

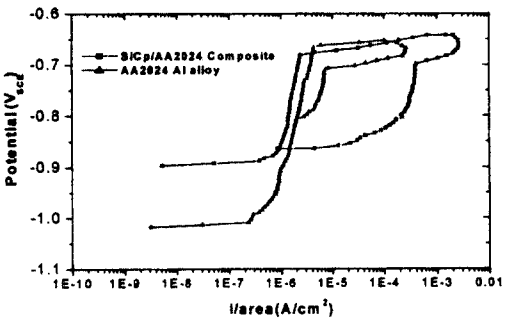
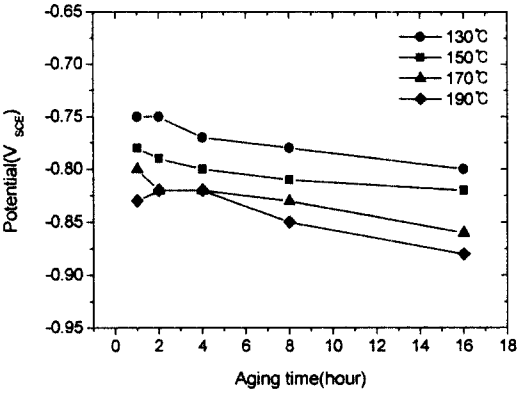
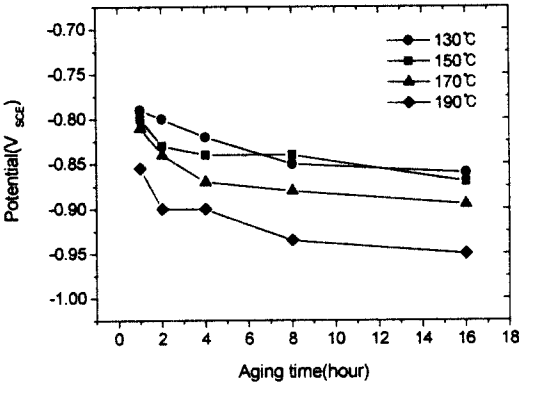



Fig. 9. Cyclic pitting scans for AA2024 and SiCp/AA2024 composites in deareated 3.5wt% NaCl.




(a)




(b)

Fig. 10. The change of repassivation potential with aging temperature for (a) AA2024 alloy and (b) SiCp/AA2024 composites.

태화 전위를 나타내었다. 또한, 복합재료가 모재합금보다 더 큰 이력곡선을 나타내고 있어, 복합재료

에서의 공식의 재부동태화가 모재합금보다 더 어렵다는 것을 보여주고 있다. Fig. 10은 시효온도와 시효시간에 따른 모재와 복합재료의 재부동태화 전위의 변화를 나타낸 결과로서, 시효온도와 시효시간이 증가할수록 재부동태화 전위가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는, 전술한 바와 같이 복합재료의 경우 S′상과 S상 같은 석출상이 강화상/모재 계면이나 결정립 경계근처에서 용이하게 용해되어 입계부식의 형태로 공식이 진행되고, 또한 핏트내부의 강화상과 모재사이에 미세틈이 존재하여 이들 미세틈에서 부식환경이 더욱 강화되어 공식의 진행도 더욱 조장할 뿐만 아니라 재부동태화가 상대적으로 더 어렵게 되는 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

AA2024 모재합금과 15vol%SiCP/AA2024 복합재료에 대하여 공기포화 및 탈기된 3.5wt%NaCl용액에서 부식전위, 공식전위, 및 재부동태화 전위를 측정하고 표면 및 미세조직관찰을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 시효재의 경우가 용체화처리재보다 더 낮은 부식전위를 나타내었으며, 시효온도와 시효시간이 증가함에 따라 S′상과 S상 같은 활성 석출물의 증가로 인해 모재의 Cu함량이 감소하여 부식전위가 감소하는 경향을 나타내었다.

2) 공기포화 3.5wt%NaCl 용액에서는 모재합금과 복합재료 모두 공식전위가 부식전위와 거의 같은 값을 나타내어 침지 즉시 공식이 발생하였다. 공식전위는 시효온도와 시효시간이 증가함에 따라 감소하여, 시효처리에 의해 공식감수성이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 시효에 의해 형성된 제2상들과 모재와의 전위차에 의한 갈바닉쌍 효과에 의해 부식전위가 상대적으로 낮은 S′상과 S상의 용해가 촉진되어 공식 발생의 우선적 자리를 제공함으로써 모재합금에 비하여 공식감수성이 증가하는 것으로 판단된다.

3) AA2024 모재합금과 15vol%SiCP/AA2024 복합재료의 공식의 재부동태화 거동을 조사한 결과, 복합재료의 경우가 강화상과 모재사이에 미세틈이 존재하여 이들 미세틈에서 부식환경이 더욱 강화되므로 재부동태화하기 어려운 결과가 얻어졌다. 또한 시효온도와 시효시간이 증가할수록 복합재료의 재부동태화 전위는 감소하였는데 이는 시효에 의해 형성되는 S′상과 S상이 결정립계나 계면에서 우선적 용해에 의해 입계부식의 형태로 공식이 촉진되는데 기인하는 것으로 판단된다.

## 후 기

이 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 수행되었음.

## References

1. K. K. Lee and K. B. Kim, *this Journal*, **27**, 179 (1998).
2. T. S. Suh and S. I. Pyun, *this Journal*, **13**, 9 (1984).
3. H. S. Kim, M. S. Suh, H. S. Kwon and E. J. Lee, *this Journal*, **24**, 23 (1995).
4. I. L. Mueller and J. R. Gavelle, *Corr. Sci*, **17**, 179 (1977).
5. S. R. Nutt and R. W. Carpenter, *Materials Science and Engineering*, 1804 (1983).
6. L. H. Hihara and R. M. Lantanision : *International Materials Review*, **39**, 245 (1994).
7. J. F. Mclntyre, R. K. Conrad, and S. L. Golledge : *Corrosion*, **46**, 902 (1990).
8. M. W. Mahoney, M. Kendig, A. R. Murphy, M. R. Mitchell, and A. K. Ghosh, Properties of Superplastic PM and PM/MMC Aluminium Alloys, *Proceedings PM Aerospace Materials '87*, (1987).
9. J. M. Silcock, T. J. Heal, and H. K. Hardy : *J. Inst. Metals*, **82**, 239 (1953).
10. T. Christman and S. Suresh, *Acta. metall.*, **36**, 1691 (1988).
11. Aluminum : Properties, Physical Metallurgy and Phase Diagrams, **1**, ed.K. R. Van Horn, p. 212, ASM Intermational (1967).
12. P. P. Trzaskoma, E. Mccafferty, and C. R. Crowe : *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1804 (1983).

13. K. D. Lore and J. S. Wolf, An Investigation of the Aqueous Corrosion of SiC-Aluminium Metal Matrix Composites, Extended Abstract, *The Electrochemical Society Denver Meeting, Princeton*, NJ. (1981).
14. W. C. Suh and W. S. Hwang, *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress*, **5**, p. 186, Granada (1998).
15. D. M. Aylor and P. *J. Moran, J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1277 (1985).
16. D. Imeson and D. L. Bartlet, *Journal of Microscopy*, **177**(3), 347 (1995).