항공용 고강도 7xxx계 알루미늄 합금의 3.5% NaCl 수용액에서의 응력부식균열 저항성

이유림¹ · 최희수¹ · 안수진¹ · 이철주² · 김상식^{1,*}

¹경상대학교 나노신소재융합공학과

²한국항공우주산업 구조해석팀

Resistance to Stress Corrosion Cracking of High-Strength 7xxx Series Aluminum Alloys in 3.5% NaCl Solution

Yurim Lee¹, Heesoo Choi¹, Soojin Ahn¹, Cheoljoo Lee², and Sangshik Kim^{1,*}

¹Dept. of Materials Engineering and Convergence Technology, ReCAPT,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

²Structural Analysis Team, Korea Aerospace Industries, LTD., Sacheon 52529, Republic of Korea

Abstract: For proper maintenance and inspection scheduling of aircraft, it is extremely important to measure the resistance to stress corrosion cracking (SCC) behavior of aluminum alloys used for aircraft structures. The SCC resistances of high-strength 7xxx-series aluminum alloys, including 7050-T7451, 7475-T7351 and 7140-T7451, were evaluated along longitudinal (L) and transverse (T) directions in 3.5% NaCl solution, using a constant testing method without polarization, and a slow strain rate testing method under a cathodic applied potential. It was found that the SCC resistance of the 7xxx series aluminum alloys in 3.5% NaCl solution varied with different testing method, chemical composition and temper condition. 7475-T7351 showed a slightly lower sensitivity to SCC than 7050-T7451 and 7140-T7451 in both anodic dissolution and hydrogen embrittlement conditions, even though the difference was not significant. The present result suggests that the Cu content and the ratio between Zn and Mg are important metallurgical factors affecting the SCC behavior of 7xxx series aluminum alloys. It was also found that pits served as initiation sites for SCC in the environment of anodic dissolution, while the small areas of hydrogen embrittlement acted as SCC initiator in the hydrogen-generating environment. The SCC behavior of each specimen was discussed based on the detailed fractographic and micrographic analyses.

(Received August 7, 2018; Accepted September 4, 2018)

Keywords: stress corrosion cracking, 7xxx series aluminum alloy, 3.5% NaCl solution

1. 서 론

Al-Zn-Mg를 기본으로 하는 7xxx계 알루미늄 합금은 우수한 비강도와 피로 특성 그리고 2xxx계 합금에 비해 우수한 부식 특성 등으로 항공기의 기체구조용 소재로 널리 사용되고 있다 [1-4]. 이러한 7xxx계 합금으로는 1943년 개발된 이후 널리 사용되고 있는 7075 합금뿐만 아니라 이의 단점을 보완한 7475, 7050, 7140 합금 등 다양한 합금들이

개발되어 항공기에 적용되고 있다 [1,5-9]. 7475는 강도는 높으나 파괴인성이 낮은 알루미늄 합금 7075의 개량형으로 고강도 알루미늄 합금 중 최고의 파괴인성을 갖는 소재이다 [6,10,11]. 따라서 손상허용설계 시 일반적으로 많이 적용되는 소재로써 압연 판재 형상으로 최대 100 mm로 제작 가능하다. 7050은 강도, 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC) 저항성과 파괴인성이 높으며, 2xxx계 알루미늄 합금 대비 열처리에 대한 민감도가 낮아 압연 판재 형상으로 최대 두께 200 mm로 제작 가능하여 항공기 기체구조용으로 다양하게 적용되고 있다 [2,11]. 7140은 알루미늄 합금 7050과 유사한 기계적 특성을 갖고 있으나 압

*Corresponding Author: Sangshik Kim

[Tel: +82-55-772-1667, E-mail: sang@gnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. The chemical compositions of 7xxx series aluminum alloys used in this study.

Alloy	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr	V	Ti
7140-T7451	89.63	0.04	0.08	1.65	0.00	1.95	0.00	6.50	0.11	0.00	0.04
7475-T7351	90.26	0.03	0.07	1.5	0.00	2.1	0.2	5.8	0.00	0.01	0.03
7050-T7451	89.21	0.05	0.1	2.3	0.01	2.1	0.00	6.1	0.11	0.00	0.02

Fig. 1. The EBSD inverse pole figure maps of (a) 7140-T7451 (b) 7475-T7351, and (c) 7050-T7451 specimen.

연 판재 형상으로 최대두께 250 mm로 제작 가능하므로 대형 구조물 제작 시 많이 적용된다. 열처리의 경우에도 T3, T4, T73, T74, 그리고 T76과 같은 다양한 열처리가 활용되고 있으며, 그 중에서도 SCC에 대한 저항성을 높이기 위해 항공기용 7xxx계 합금에서는 T73이나 T74 열처리가 사용되고 있다 [6,12].

이러한 알루미늄 합금을 이용한 항공기 구조 부품은 다양한 환경에서 운용되기 때문에 개발 단계에서부터 부식을 방지하기 위한 방식 설계와 수명 기간 동안 부식 및 부식과 관련된 파괴의 방지를 위한 예방 정비 및 수리 활동을 수행하고 있다 [13]. 그러나 주기적으로 수행되는 정비 활동 중 공구에 의한 마모 및 외부 물체에 의한 손상 등에 의해 항공기는 부식 환경에 노출될 수 있다 [14]. 따라서 항공기 구조 건전성 확보를 위한 설계 및 유지를 위하여 항공기 기골구조용 금속소재의 부식 및 SCC 데이터를 필요로 한다. 실제로 SCC는 피로균열과 함께 가장 중요한 항공기 손상의 원인으로, 항공기 설계 및 유지를 위해서 필수적으로 고려되어야 한다 [15]. 그럼에도 불구하고 이러한 항공용 금속 소재의 부식 및 SCC 데이터는 항공 OEM(original equipment manufacturer)에서 독점적 재산으로 관리하고 있으므로 학계에 보고되는 경우는 매우 제한적이다. 따라서 독자적인 항공기 개발과 유지 보수를 위해서는 항공기 기골구조용 금속소재의 부식 및 SCC 데이터의 생성이 필수적으로 이루어져야 한다.

본 연구에서는 항공기 기골구조용으로 널리 사용되는

7xxx계 고강도 알루미늄 합금인 7050-T7451, 7475-T7351, 그리고 7140-T7451 3종의 합금에 대하여 3.5% 염수 환경에서의 SCC 저항성을 측정하였다. 시험방법과 시험 환경에 따른 SCC 저항성의 변화를 고려하여 각각 일정하중 시험법과 저속인장 시험법을 이용하여 시험편의 SCC 저항성을 측정하였다. 각 합금의 미세조직은 전자후방산란회절(electron backscatter diffraction, EBSD)를 이용하여 관찰하였으며, SCC 시험을 완료한 시험편의 측면 및 파면은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 면밀히 분석하였다. 이러한 분석 결과를 토대로 각 합금의 SCC 특성과 이와 관련된 원인을 금속학적으로 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 항공용으로 널리 사용되고 있는 7xxx계 알루미늄 합금인 7050-T7451, 7475-T7351, 그리고 7140-T7451에 대하여 3.5% 염수 환경에서의 SCC 저항성을 측정하였다. 각 합금의 화학성분을 표 1에 나타내었다. 각 합금의 미세조직 관찰을 위해 연마 후, 켈러 용액(95 ml H₂O + 2.5 ml HNO₃ + 1.5 ml HCl + 1 ml HF)을 이용하여 에칭하였다. 그림 1은 EBSD를 이용하여 관찰한 (a) 7050-T7451, (b) 7475-T7351 및 (c) 7140-T7451 합금의 미세조직을 보여주고 있다. 세 합금 모두 연신된 결정립 구조를 보여주고 있으며, 결정립의 평균 크기는 표 2에 나타내었다.

Table 2. The average grain sizes of 7xxx series aluminum alloys used in this study.

Alloy	Average grain size (in length × width × thickness, mm)
7140-T7451	101 × 16 × 27
7475-T7351	87 × 15 × 32
7050-T7451	210 × 32 × 30

Fig. 2. The schematic illustration of (a) constant load test and (b) slow strain rate test specimen used in this study. All the units are mm.

SCC 시험을 위하여 각 압연판재의 중간 부위에서 L과 T 방향으로 그림 2와 같은 봉상 형태의 인장 시편을 가공하였다. SCC 저항성 측정을 위해서 (1) 일정하중 시험법과 (2) 저속인장 시험법을 이용하였다. 일정하중 시험법의 경우 ASTM G49에 의거하여 항복강도의 80%에 해당하는 응력 하에서 염수 환경에 10일 동안 노출한 후 인장특성의 변화를 측정하여 감소된 정도에 의해 SCC에 대한 저항성을 확인하였다. 시험의 신뢰성을 위해 최소 5회 동일한 시험을 수행하였다. 저속인장 시험법의 경우에는 부식 셀 안에서 시편의 전위(electric potential)를 제어하면서 염수 환경에 노출시킨 상태에서 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 ASTM G129에 의거하여 저속인장 시험기(모델명: MTDL, CERT-1)를 이용하여 인장시험을 실시하였다. 본 연구에서 사용한 환경 및 전위 제어를 위한 부식셀은 참고문헌[16]에 서술되어 있다. 대기 중에서 얻어진 동일한 변형률 속도에서의 인장 특성 대비 부식셀 내에서 얻어진 인장 특성의 감소폭을 통해서 SCC 저항성을 평가하였다. 이전의 연구 결과 일정하중 시험법이나 저속인장 시험법을 이용한 SCC 저항성 평가 시에 대기 및 특정 환경에서의 인장 시험 결과를 비교하면 항복이나 인장강도의 차이는 크지 않을 뿐만 아니라 체계적으로 변하지 않는데 반해 연신율은 가장 민감하게 변화하는 것을 알 수 있었다 [16,17]. 즉 연

Fig. 3. The schematic illustration of (a) constant load test method and (b) slow strain rate test method used in this study.

신율의 감소를 백분율로 나타낸 %RTE (reduction in tensile elongation) 값을 이용하여 각 합금의 응력부식균열에 대한 저항성을 적절히 평가할 수 있었다 [16,17]. 본 연구에서도 고강도 7xxx계 알루미늄 합금의 SCC 저항성은 %RTE 값을 이용하여 비교 평가하였으며, 시험의 신뢰성을 위해 동일조건에서 최소 5회 이상 시험을 수행하였다. 전위 제어를 위하여 각 시편에 대해 3.5% 염수에서 일정전위(potentiostat, 모델명: Versa stat II)를 사용하여 0.01 Vs^{-1} 의 주사속도(scan rate)로 부식전위를 측정하였다. 그림 3은 (a)일정하중 시험법과 (b)저속인장 시험법을 모식적으로 보여주고 있다. 특성 분석을 위해 SCC 시험 후 시편의 표면과 파면은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

지금까지 고강도 알루미늄 합금의 SCC 데이터는 특정 하중을 가한 후에 전위의 제어 없이 양극용해 환경에 일정 시간 노출한 후 SCC 저항성을 측정하는 일정하중 시험법을 이용해 측정되었다. 표 3은 각 합금에 대해 대기 중에서 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 인장 시험한 결과와 항복강도의 80% 수준을 시편에 가하여 염수에 10일간 노출한 후 대기 중에서 동일한 변형률속도로 인장 시험한 결과를 나타내고 있다. 세 합금 모두 10일간 염수에 노출한 후에도 항복 및 인장 강도의 변화는 크지 않은데 비해 연신율은 대기 중 결과에 비해 대략 10% 이상의 감소를 나타내는 것을 알 수 있다. 합금 종류에 따라서는 L 방향의 경우 7140-T7451, 7475-T7351, 그리고 7050-T7451의 순으로 10에서 16%의 연신율 감소를 보였다. T 방향으로의 연신율 감소까지를 고려하더라도 7140-T7451과 7475-T7351은 유사한 SCC 저항성을 보였으며, 이 두 합금에

Table 3. The constant load test results of 7xxx series aluminum alloys used in this study. The specimens were exposed in 3.5% NaCl solution under the stress of 80% of yield strength for 10 days, and subsequently tested in air at a strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Alloy	Dir.	Environment exposed	YS (MPa)	% red. in YS* (%)	TS (MPa)	% red. in TS** (%)	TE (%)	% red. in TE*** (%)
7140-T7451	L	w/o exposure	490		529		16.4	
		3.5% NaCl / 392 MPa	502	-2.4	537	-1.5	14.8	9.8
	T	w/o exposure	487		542		12.7	
		3.5% NaCl / 403 MPa	504	-3.5	550	-1.5	11.0	13.4
7475-T7351	L	w/o exposure	457		524		15.4	
		3.5% NaCl / 365 MPa	444	2.8	507	3.2	13.4	13.0
	T	w/o exposure	425		503		16.0	
		3.5% NaCl / 340 MPa	452	-6.4	511	-1.6	14.5	9.4
7050-T7451	L	w/o exposure	479		546		15.6	
		3.5% NaCl / 383 MPa	510	-6.5	548	-0.4	13.2	15.4
	T	w/o exposure	481		549		14.3	
		3.5% NaCl / 385 MPa	522	-8.5	554	-0.9	11.0	23.1

$$* \% \text{ reduction in yield strength} = \frac{YS_{air} - YS_{3.5\% NaCl}}{YS_{air}} \times 100(\%)$$

$$** \% \text{ reduction in tensile strength} = \frac{TS_{air} - TS_{3.5\% NaCl}}{TS_{air}} \times 100(\%)$$

$$*** \% \text{ reduction in tensile elongation} = \frac{TE_{air} - TE_{3.5\% NaCl}}{TE_{air}} \times 100(\%)$$

Fig. 4. The reduction in tensile elongation values of 7xxx series aluminum alloys after exposure to 3.5% NaCl solution at a stress of 80% yield strength for 10 days. The tensile tests were conducted in air at a strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

비해 7050-T7451이 다소 떨어지는 SCC 저항성을 나타내는 것을 알 수 있다. SCC와 관련한 이방성의 경우에도 7140-T7451과 7475-T7351은 L과 T 방향으로 유사한 저항성을 나타내었다. 이에 반해 7050-T7451은 T 방향이 L

방향에 비해 상대적으로 높은 연신을 감소폭을 보이고 있어 세 합금 중 SCC 이방성이 가장 큰 것을 알 수 있다. 이러한 경향을 그림 4에 나타내었다.

각 합금의 SCC 거동을 이해하기 위해 세 합금을 일정 하중 하에서 10일 동안 염수에 노출한 후 시편의 표면 및 파면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. 그림 5와 6은 각각 일정 하중 시험 후 (a)7140-T7451, (b)7475-T7351 및 (c)7050-T7451 시편의 파면(그림 5)과 파단면 근처의 표면(그림 6)을 SEM을 이용하여 관찰한 사진을 보여주고 있다. 그림 5의 저배율과 고배율 파면 관찰에서 보는 바와 같이 봉상 시편의 중앙부에서 파단이 시작되는 일반적인 인장 파면과는 달리 세 합금 모두 피팅 형태의 부식 손상에서 균열이 발생하면서 시편이 파단된 것을 알 수 있다. 피팅의 깊이는 $260 \mu\text{m}$ 내외로 7050-T7451이 가장 깊었으며, 다음으로 7475-T7351과 7140-T7451의 순으로 관찰되었다. 각 시편에서의 피팅 개수의 경우에는 그림에서 화살표로 표시한 바와 같이 7050-T7451이 가장 많았으며, 다음으로 7475-T7351과 7140-T7451이 유사한 정도를 나타내었으며, 이러한 경향은 시편의 표면 관찰에서도 잘 관찰되고 있다. 그림 6에서 보는 바와 같이 3.5% NaCl 용액에서 일

Fig. 5. The SEM fractographs of tensile tested (a) 7140-T7451, (b) 7475-T7351, and (c) 7050-T7451 specimens, after exposure to 3.5% NaCl solution at a stress of 80% yield strength for 10 days. The tensile tests were then conducted in air at a strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 6. The SEM surface morphologies of tensile tested (a) 7140-T7451, (b) 7475-T7351, and (c) 7050-T7451 specimens, after exposure to 3.5% NaCl solution at a stress of 80% yield strength for 10 days. The tensile tests were then conducted in air at a strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

정하중 하에서 노출된 경우 시편 종류와 무관하게 표면에 피팅 형태의 부식 손상이 관찰되었으며, 피팅 손상의 정도는 7050-T7451, 7475-T7351, 7140-T7451의 순으로 나타났다. 그림 7은 3.5% NaCl 용액에서 (a)7140-T7451, (b)7475-T7351 및 (c)7050-T7451 합금의 양분극 곡선을 보여주고 있다. 7140-T7451, 7475-T7351 및 7050-T7451 합금의 E_{pit} 값은 각각 -0.782, -0.761 그리고 -0.756 V_{SCE} 로 측정되었으며, 이를 통해 각 합금에서의 피팅 거동은 E_{pit} 값에 비례하는 것을 알 수 있다. 표 4에서 각 합

금의 피팅 깊이, 시편 표면에서의 피팅의 개수 그리고 그림 7에서 측정된 E_{pit} 값을 나타내었다. 이러한 E_{pit} 값은 장시간 동일 환경에 노출된 후에도 유사한 경향을 나타내었다.

이처럼 고강도 7xxx계 알루미늄 합금이 양극용해 환경에 노출되면서 정하중을 받는 경우에 표면의 피팅 손상과 SCC 저항성과는 상당한 상관관계를 나타내는 것으로 판단된다. 일반적으로 Cu는 7xxx계 알루미늄 합금에 강도 증가를 목적으로 3%까지 첨가되기도 하나, Cu가 함유되어

Table 4. The average depth of pits, the number of pits on the circumference of specimen and the E_{pit} values of 7xxx series aluminum alloys used in this study. The specimens were exposed in 3.5% NaCl solution under the stress of 80% of yield strength for 10 days, and subsequently tested in air at a strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Alloy	Average depth of pits (μm)	Number of pits	E_{pit} (V_{SCE})
7140-T7451	144	7	-0.756
7475-T7351	202	8	-0.761
7050-T7451	258	12	-0.782

있는 금속간화합물(예 : $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) 주위의 기지에서 전위 차에 의한 갈바닉 커플링 효과에 의해 피팅이 잘 발생하면서 피팅 저항성을 낮출 수 있는 것으로 관찰되고 있다 [18-20]. 이외에도 Zr, Mg, Cr의 첨가에 의해 생성되는 이차상들은 재결정을 방해함으로써 부분 재결정 조직을 조장하게 됨으로 재결정된 조직에 비해 입계부식과 파괴를 방해함으로써 SCC 저항성을 낮추는 것으로 알려져 있다 [21]. 열처리형 고강도 7xxx계 알루미늄 합금의 경우 과시효에 따라 결정립계에 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 상이 석출되면서 무석출대(precipitate free zone, PFZ)가 존재하게 된다. 이러한 무석출대에는 Zn과 Mg 원소의 함량이 감소하는 것으로 보고되고 있으며 [22], Zn과 Mg의 비에 따라 합금의 SCC 저항성은 변화가 있는 것으로 알려져 있으며, 그 비가 3 내외에서 가장 우수한 SCC 저항성을 보이는 것으로 Gruhl은 보고하고 있다 [23]. 이처럼 다양한 합금원소들이 7xxx계 알루미늄 합금의 피팅 또는 SCC 저항성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 이러한 첨가원소의 효과는 시효조건에 따라 크게 달라질 수 있다 [24,25]. 표 1에서 보는 바와 같이 Cu의 함량은 7050-T7451이 2.3%로 세 합금 중 가장 높았고, 7475-T7351과 7140-T7451의 Cu

함량은 각각 1.5에서 1.65%로써 유사하였다. 한편 Zn/Mg의 비는 7140-T7451이 3.3으로 가장 높았고, 7050-T7451이 2.9 그리고 7475-T7351이 2.8로 가장 낮았다. 전술한 바와 같이 세 합금 중 가장 낮은 SCC 저항성을 보인 7050-T7451 합금과 이보다 우수한 SCC 저항성을 보인 7475-T7351과 7140-T7451 합금을 고려할 때, Zn/Mg의 비보다 Cu 함량이 7xxx계 알루미늄 합금의 SCC 거동에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 따라서 3.5% 염수 환경에서 자유부식 전위 조건으로 실시된 일정하중 시험법을 이용한 SCC 저항성 측정은 고강도 알루미늄 합금에서 피팅이 균열 생성원으로 작용할 때 SCC 거동을 이해하는데 적절한 방법임을 알 수 있다. 이 때 SCC 거동에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 피팅에 대한 저항성으로 판단되며, 피팅 저항성을 높이는 합금원소인 Cu가 가장 많이 들어간 7050-T7451 합금이 상대적으로 낮은 SCC 저항성을 나타내었다.

저속인장 시험법의 경우 SCC를 발생시킬 수 있는 환경에서 저속으로 시편을 연신 시키는 시험으로 시험 중 전위의 이동이 계속적으로 발생하면서 소재를 취화시킬 수 있는 원소들을 표면에서 상대적으로 쉽게 소재 내부로 확산시킴으로써 SCC 현상을 가속화할 수 있는 방법으로 알려져 있다 [26,27]. 본 연구에서는 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 $E_{corr} - 0.1 V_{SCE}$ 의 전위를 인가하여 시편의 표면에 수소가 발생하는 환경에서 시험을 수행하였다. 따라서 시편의 표면에 피팅이 발생하는 양극용해 환경의 일정하중 시험법과는 다른 경향을 나타낼 수 있다. 일정하중 시험법과 마찬가지로 저속인장 시험법에서도 SCC 저항성은 대기에서의 연신을 대비 환경에서의 연신을 감소폭으로 평가하였다. 이 때 변형률 속도 차이에 의한 오차를 줄이기 위

Fig. 7. The Anodic polarization curves of (a) 7140-T7451, (b) 7475-T7351, and (c) 7050-T7451 specimens in 3.5% NaCl solution.

Table 5. The slow strain rate test results of 7xxx series aluminum alloys used in this study. The specimens were stressed at a strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in air and 3.5% NaCl solution under a cathodic applied potential.

Alloy	Dir.	Environment exposed	YS (MPa)	% red. in YS* (%)	TS (MPa)	% red. in TS** (%)	TE (%)	% red. in TE*** (%)
7140-T7451	L	w/o exposure	477	1.5	493	1.6	14.1	12.1
		3.5% NaCl / -1.417 V _{SCE}	470		485		12.4	
	T	w/o exposure	481	-1.5	511	-0.6	10.9	14.7
		3.5% NaCl / -1.407 V _{SCE}	488		514		9.3	
7475-T7351	L	w/o exposure	452	2.0	496	3.4	14.2	4.2
		3.5% NaCl / -1.321 V _{SCE}	443		479		13.6	
	T	w/o exposure	437	1.2	479	0.8	14.4	2.8
		3.5% NaCl / -1.316 V _{SCE}	432		475		14.0	
7050-T7451	L	w/o exposure	470	-0.6	514	-0.4	13.9	14.4
		3.5% NaCl / -1.362 V _{SCE}	473		516		11.9	
	T	w/o exposure	479	2.9	535	4.9	12.1	4.1
		3.5% NaCl / -1.362 V _{SCE}	465		509		11.6	

$$* \% \text{ reduction in yield strength} = \frac{YS_{air} - YS_{3.5\% NaCl}}{YS_{air}} \times 100(\%)$$

$$** \% \text{ reduction in tensile strength} = \frac{TS_{air} - TS_{3.5\% NaCl}}{TS_{air}} \times 100(\%)$$

$$*** \% \text{ reduction in tensile elongation} = \frac{TE_{air} - TE_{3.5\% NaCl}}{TE_{air}} \times 100(\%)$$

해 기준값이 되는 대기 중에서의 인장시험 또한 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 시행하였다. 표 5에서 보는 바와 같이 일정하중 시험법과 마찬가지로 저속인장 시험에서도 대기 환경에 비해 염수환경에서의 항복 및 인장 강도의 차이는 거의 관찰되지 않았다. 그러나 연신율의 경우에는 합금과 방향에 따라 최소 3%에서 최대 15%의 감소를 나타내고 있다. 표 3과 비교하면 비록 저속인장 시험법이 일정하중 시험법에 비해 SCC를 평가하는 가혹한 조건임에도 불구하고 음극전위 인가 상태 즉 수소발생 환경에서의 7xxx계 알루미늄 합금의 SCC에 대한 저항성은 피팅이 발생하는 상태에서의 저항성에 비해 다소 우수한 것으로 판단된다.

수소발생 환경에서 7475-T7351의 경우에는 L과 T 방향 모두 연신율의 감소가 거의 관찰되지 않는 우수한 SCC 저항성을 나타내었다. 이에 반해 7050-T7451과 7140-T7451 합금의 경우에는 10% 내외의 연신율 감소폭을 나타내어 7475-T7351 합금에 비해 다소 낮은 SCC 저항성을 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 전반적으로 세 합금 모두 수소발생 환경에서 우수한 SCC 저항성을 가지는 것을 알 수 있다. 그림 8에서 보는 바와 같이 세 합금 모두 SCC 저항성에 대한 방향성이 크지 않았으나, 7050-T7451이 다른 두 합금에 비해 다소 높은 것을 알 수 있다. 본

Fig. 8. The reduction in tensile elongation values of 7xxx series aluminum alloys, tested at a strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in 3.5% NaCl solution under a cathodic applied potential of $E_{corr} = -0.1 \text{ V}_{SCE}$.

연구에서 관찰되는 방향성의 차이는 결정립의 종횡비(결정립 길이 대 너비의 비)와 관련이 있는 것으로 판단된다. 표 2에서 보는 바와 같이 7050-T7451 합금의 종횡비는 7로써 7475-T7351의 2.7과 7140-T7451의 3.7에 비해 월등히 높은 것을 알 수 있다. 종횡비가 높은 연신된 결정립

Fig. 9. The SEM fractographs of (a) 7140-T7451, (b) 7475-T7351, and (c) 7050-T7451 specimens, tested at a strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in 3.5% NaCl solution under a cathodic applied potential of $E_{\text{corr}} - 0.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$.

Fig. 10. The SEM surface morphologies of (a) 7140-T7451, (b) 7475-T7351, and (c) 7050-T7451 specimens, tested at a strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in 3.5% NaCl solution under a cathodic applied potential of $E_{\text{corr}} - 0.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$.

을 가지는 알루미늄 합금에서 관찰되는 SCC 이방성에 관해서는 여러 논문에서 보고되고 있다 [25,27,28].

그림 9와 10은 각각 염수환경에서 저속인장 시험 후 (a)7140-T7451, (b)7475-T7351 및 (c)7050-T7451 시편의 파면(그림 9)과 파단면 근처 표면(그림 10)을 관찰한 SEM 사진을 보여주고 있다. 세 합금 모두 인장파단은 시편의 중앙이 아니라 표면에서 시작된 것을 알 수 있다. 그러나 그림 5의 피팅 생성 환경에서 시험된 시편과는 달리 그림 9의 파면에서 관찰되는 손상의 형태는 피팅과는 다른 형태를 나타내고 있다. 그림 5의 깊이 방향으로 발달된 중형비

가 1.6 이상인 피팅과는 달리 반원 형태의 취성 영역이 균열 생성원으로 작용한 것을 알 수 있다. 7140-T7451와 7050-T7451 시편의 경우 이러한 취성 영역이 시편 둘레에 전체적으로 관찰되고 있는데 반해, 7475-T7351 시편의 경우에는 매우 부분적으로 관찰되고 있다. 이처럼 합금에 따라 표면의 손상 정도의 차이는 그림 10의 표면 관찰에서도 잘 나타나고 있다. 전체적으로 면수 환경에 노출한 후 대기 중에서 인장시험을 한 일정하중 시험법에 의해 시험한 시편의 표면에 비해 환경에 노출되어서 저속으로 파단을 시킨 저속인장 시험법으로 시험한 시편의 표면 손상은

더 큰 것을 알 수 있다. 또한 저속인장 후 표면 손상은 그림 5의 피팅과 달리 박리(peel-off)와 유사한 손상에 균열이 하중에 직각 방향으로 생성되어 있는 형태를 나타내고 있다. 이러한 손상은 파면 표면에 부분적으로 취화된 영역에서 균열이 생성되면서 발생한 것으로 판단된다. 합금의 종류에 따라서는 7140-T7451와 7050-T7451 합금의 경우 표면 전체적으로 손상이 관찰되는데 반해 7475-T7351의 경우에는 일부에서 박리 수준의 손상만이 관찰되었다.

표 3과 5를 비교하면, 수소발생 환경에서 세 합금의 SCC 저항성은 피팅 발생 환경에서의 저항성과는 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 피팅 발생하는 양극용해 환경에서는 피팅 부식에 대한 저항성이 낮은 7050-T7451 합금의 SCC 저항성이 상대적으로 낮았으며, 7140-T7451과 7475-T7351은 유사한 저항성을 나타내었다. 수소 발생 환경에서는 7475-T7351 합금의 경우 거의 SCC가 발생하지 않았으며, 7050-T7451과 7140-T7451이 유사한 저항성을 나타내었다. 저속인장 시험 시에 표면의 수소는 전위에 흡착되어 내부로 쉽게 확산 이동하다가 결정립계에 주로 트랩(trap)되면서 결정립계 결합력을 낮추어 준다 [28]. 이러한 수소취성(hydrogen embrittlement) 기구에 의해 표면에 취성적인 영역이 형성되고 이러한 취성적 영역에서 SCC 균열이 생성되고 전파될 수 있다 [29-32]. 따라서 7475-T7351 합금이 다른 두 합금에 비해 상대적으로 수소취성에 대한 저항성이 높은 것으로 판단된다. 일반적으로 7xxx계 알루미늄 합금에서 Zn/Mg 함량이 높을 때 무석출대의 생성이 조장되며, 무석출대의 존재는 결정립계를 따라 수소의 확산뿐만 아니라 수소가 쉽게 결정립계에 트랩 되는 것을 도울 것으로 예상된다 [25]. 따라서 7475-T7351 합금의 높은 SCC 저항성은 다른 두 합금에 비해 낮은 Zn/Mg 함량과 그림 1에서 보는 바와 같이 상대적으로 미세한 결정립 구조와 관련이 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 항공용으로 널리 사용되는 3종의 고강도 7xxx계 알루미늄 합금의 3.5% NaCl 수용액에서의 SCC 저항성을 양극용해 환경에서 일정하중 시험법을 이용하여 평가하였으며, 수소발생 환경에서는 저속인장 시험법을 이용하여 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일정하중 시험법을 이용한 3.5% NaCl 수용액/양극용해 환경에서의 SCC 저항성은 7140-T7451, 7475-T7351 그리고 7050-T7451의 순으로 평가되었다. 세 합금에서의

SCC 저항성은 시편 표면에서의 피팅 깊이와 개수와 높은 상관 관계를 보였으며, 이러한 피팅 거동은 양분극 시험을 통해 얻어진 E_{pit} 값과 잘 일치하였다. Zn/Mg의 비보다 피팅 저항성을 높이는 Cu 함량이 가장 높은 7050-T7451 합금이 양극용해 환경에서 가장 낮은 SCC 저항성을 나타낸 것으로 판단된다.

2. 저속인장 시험법을 이용한 3.5% NaCl 수용액/수소취성 환경의 경우, 7475-T7351 합금에서는 SCC가 관찰되지 않았으며, 7050-T7451과 7140-T7451 합금에서는 약한 SCC 현상이 관찰되었다. 한편 양극용해 환경에서 SCC 생성원으로 작용하는 피팅과는 달리 수소취성 환경의 경우 시편 표면에 작은 수소취성 영역들이 생성원으로 작용하였다. 무석출대의 존재는 결정립계를 따라 수소의 확산뿐만 아니라 수소가 쉽게 결정립계에 트랩 되는 것을 도울 것으로 예상되며, 상대적으로 낮은 Zn/Mg 함량과 미세한 결정립 구조를 가지는 7475-T7351 합금이 다른 두 합금에 비해 높은 SCC 저항성을 가지는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 재료연구소, 산업 통상 자원부(10067503, 항공용 Ti-6Al-4V 판재 및 대형 열간 성형부품 제조 기술 개발), 교육 과학 기술부가 후원하는 공학 연구 센터 프로그램(2018R1A5A6075959, ERC) 그리고 2016년도 경상대학교 연구년제 연구교수 연구지원비에 의하여 수행된 연구 결과입니다.

REFERENCES

1. H. Y. Hunsicker, *Mater. Des.* **9**, 359 (1988).
2. L. Schra and W. G. J. Hart, *Eng. Fract. Mech.* **17**, 493 (1983).
3. D. Li, B. Yin, Y. Lei, S. Liu, Y. Deng, and X. Zhang, *Met. Mater. Int.* **22**, 222 (2016).
4. D. Koh, Y. Lee, M. Kim, H. Kim, and Y. Ahn, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 483 (2016).
5. R. Dorward and T. Pritchett, *Mater. Des.* **9**, 63 (1988).
6. P. Rambabu, N. Eswara Prasad, V. Kutumbarao, and R. Wanhil, *Aerospace Materials and Material Technologies* (eds. N. Prasad and R. Wanhil), p.29, Springer Singapore, Singapore (2017).
7. E. A. Starke and J. Staley, *Aerospace Sci.* **32**, 131 (1996).
8. N. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A. Hughes, J. Mol, S. Garcia, X. Zhou and G. Thompson, *Intech*, **48** (2012).

9. M. Speidel, *Metall. Mater. Trans. A* **6**, 631 (1975).
10. B. Verma, J. Atkinson, and M. Kumar, *Bull. Mat. Sci.* **24**, 231 (2001).
11. H. Cho, *Korean J. Met. Mater.* **19**, 760 (1981).
12. S. Chen, K. Chen, P. Dong, S. Ye, and L. Huang, *Alloy. Compd.* **581**, 705 (2013).
13. W. Kim, *The Korean Society for Aeronautical & Space Sciences* **36**, 46 (2007).
14. E. Lee, Y. Jeong, and S. Kim, *Korean J. Mater. Res.* **25**, 516 (2015).
15. K. Stamoulis, D. Panagiotopoulos, G. Pantazopoulos, and S. Papaefthymiou, *Int'l J. Structural Integrity* **7**, 748 (2016).
16. D. Jeong, J. Park, S. Ahn H. sung, Y. Kwon, and S. Kim, *Met. Mater. Int.* **24**, 101 (2018).
17. D. Jeong, W. Jung, Y. Kim, M. Goto, and S. kim, *Met. Mater. Int.* **21**, 785 (2015).
18. B. Sarkar, M. Marek, and E. A. Starke, *Metall. Mater. Trans. A* **12**, 1939 (1981).
19. Q. Meng and G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* **151**, 271 (2004).
20. G. Young and J. Scully, *Metall. Mater. Trans. A* **33**, 1167 (2002).
21. H. Fang, H. Chao, and K. Chen, *Metall. Mater. Trans. A* **610**, 10 (2014).
22. M. Raghavan, *Metall. Mater. Trans. A* **11**, 993 (1980).
23. W. Gruhl, *Int. J. Mater. Res.* **75**, 819 (1984).
24. F. Bovard, *M. S. Thesis*, pp.3-10, University of Pittsburgh, Pittsburgh (2005).
25. A. Rao, V. Vasu, M. Govindaraju, K. Srinadh, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **26**, 1447 (2016).
26. H. Lee, Y. Jeong, and S. Kim, *Corrosion Sci.* **55**, 10 (2012).
27. Y. Kim, J. Kwon, Y. Jeong, N. Woo, and S. Kim, *Met. Mater. Int.* **19**, 19 (2013).
28. F. Song, X. Zhang, S. Liu, N. Han, and D. Li, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23**, 2483 (2013).
29. G. Scamans, R. Alani, and P. Swann, *Corros. Sci.* **16**, 443 (1976).
30. D. Najjar, T. Magnin, and T. Warner, *Mater. Sci. Eng. A* **238**, 293 (1997).
31. R. Song, W. Dietzel, B. Zhang, W. Liu, M. Tseng, and A. Atrens, *Acta Mater.* **52**, 4727 (2004).
32. H. Wang, D. Leung, M. Leung, and M. Ni, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **13**, 845 (2009).