한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 27, No. 4, Aug. 1994
(연구논문)

기계적 합금화한 Al-8Ti-1B 합금의 응력부식에 관한 연구

김기주, 강성군*, 백영남**
경희대 대학원, *한양대 공대, **경희대 공대 부설 재료과학기술연구소

A Study on Stress Corrosion of Al-8Ti-1B Alloys by Mechanical Alloying.

K. J. Kim, S. K. Kang*, and Y. N. Paik**
Kyunghee University., Hanyang University., Kyunghee Univ.

Abstract

The role of dispersoids has been studied in a number of researches as a key point for the high strength applications of dispersion strengthened aluminum alloys. The mechanical alloying(MA) process with high mechanical properties of dispersion strengthened MA Al-8Ti-1B alloys were invested in order to evaluate *their stress corrosion cracking(SCC) application. SCC properties of the mechanically alloyed Al-8Ti-1B* were studied using slow strain rate test(SSRT). In this study Al-8Ti-1B alloy were more susceptible to SCC in solutions of pH=2.01 and 13.2 than pH=6.81 solution. In this study Al-8Ti-1B alloys by MA had more SCC resistance than Al-8Ti alloys or Al 7075-T73 alloys. So Al-8Ti-1B alloys by MA had more resistance in SSRT SCC susceptinility test than any other above alloying metals.

1. 서 론

최근 항공재료의 경량화 및 고온특성 향상을 위해 기존의 Ti합금보다 낮은 밀도를 가지며 고온강도 또한 Ti합금에 비교할 수 있을만한 알루미늄합금에 관한 연구가 여러 분야에 걸쳐 진행되고 있다. 알루미늄은 경량이고 그 밀도가 낮은데도 비교적 기계적특성이 좋으며 높은 비의 강도/밀도 및 우수한 내식성을 갖고 있고, 그 가격 또한 저렴하여 구조상 경량을 요구하는 비행기 및 로케트의 동체, 유도탄피, 자동차와 선박 등에 널리 사용되는 등 그 용도가 매우 광범위하다.[1-3]

그러나 기존의 주조방법에 의해 제조된 석출강화형 알루미늄 합금은 300℃ 이상의 온도에서 사용되는 경우는 그 기계적 특성이 급격히 떨어질 뿐만 아니라 열적안정성과 고온산화에 대한 저항성도 크게 열화되므로 Ti에 의해 대체되는 경우가 많이 있다. 특히 피복제와 구조재, 개량화된 엔진의 냉각부분에서와 같이 350℃ 이상의 높은 온도에서의 성능이 요구될 때는 이들 재래의 고온용 알루미늄합금은 사용되지 못하고[4,5], 또한 엔진의 연소시 발생하는 연소가스나 산, 알카리, Cl^- 이온 등으로 인한 응력부식 등의 영향 때문에 Ti계 합금이 이용되고 있다. 석출경화형 Al 합금을 제조하기 위한 초기단계의 연구로서는 산화물분산상을 지닌 소결알루미늄 분말법[6](SAP) 또는 급

랭 응고법[7](RSP) 등이 해당되나 이들의 연구는 분산상의 미세화와 양적인 증가를 얻기가 어려웠을 뿐만 아니라 분산상과 기지조직과의 결합력감소 등으로 고온재료로서의 응용이 극히 제한되어왔다.

J. S. Benjamin에 의해 처음 개발된 분말야금법을 이용한 기계적합금화(Mechanical-Alloying) 방법은 고에너지 볼밀(High-energy ball mill)로 성분원소의 분말들을 처리함으로써, 성분분말들이 분쇄볼들 사이에서 압접과 파괴를 반복하는 중에 균일하고 제어된 미세조직의, 분산된 합금상을 이루도록하는 공정이다.[8] Benjamin 등이 MA방법에 의해 제조한 Al-Mg계 합금에 대해 수행한 부식시험 결과에서는 이들 합금의 부식저항성이 종래의 알루미늄합금보다 현저히 우수하다고 하였다. 이는 합금된 분산상이 입계에만 형성되는 것이 아니고, MA방법에 의해 입내에도 균일하게 분산되기 때문으로 생각된다. 최근 여러 연구자의 연구결과에 의하면 Al-Ti합금에 제3원소로서 Al_3Ti에 고용되는 V, Zr, B, Ce 등을 첨가하여 Al_3Ti의 격자상수를 변화시키거나, B의 경우 MA방법을 쓸 경우 입내에 균일하게 분포시킬 수 있고, 또한 Al-Al_3(Ti, X)간의 계면에너지를 감소시킬 수 있어 열적안정성과 Al 7075합금의 취약점인 SCC를 향상시킬 수 있을 것이다. 그러므로, 본 연구에서는 Al-Ti 합금보다 열적안정성이 향상된 Al-Ti-X 3원계 합금 중에서 Al-Ti-B합금을 MA방법으로 개발하고자 한다. 이를 위해서는 제3원소의 첨가, MA공정변수 및 합금화된 분말의 압출과정이 고온기계적성질에 미치는 영향에 대한 고찰은 물론, 기존의 석출경화형 Al 7075 합금과 MA를 이용한 Al-Ti 합금의 부식거동을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2. 1. 기계적 합금화(MA)

Al-Ti-B계의 기계적 합금화를 위하여 Al분말은 순도 99.9%인 Duksan pharmaceutical Co., LTD의 −200mesh입도의 분말을 사용하였으며 Ti분말은 순도 99.9%인 고순도화학연구소의 −170~−250mesh입도 분말을 사용하였고 B분말은 순도 99.7%인 미국 Johnson Matthey사의 −170~−200mesh 입도분말을 사용하였다. 합금의 조성은 8wt.%의 Ti 및 1wt.% B를 Al분말에 첨가하였다. 본 연구에서의 기계적 합금화는 미국 Union Process사의 0−1 뱃치 어트리터를 이용하였는데 MA 공정변수, 즉 MA분위기, MA시간, 어트리터 회전속도, 장입볼의 종류 및 크기, 볼과 시료분말과의 장입비, 공정제어제(PCA)의 종류와 양 등은 그 합금의 특성 및 제 성질에 대해 큰 영향을 미치므로 내부구성변수를 최대한으로 억제 시켰다.

Fig. 2. 1에서 보여주는 바와 같이 어트리터의 탱크는 내마모성이 우수한 테프젤의 폴리머로 표면처리된 750cc 용량의 용기였으며 사용된 그라인딩 매체는 3/16인치 스틸볼이었다. 탱크내의 분위기는 MA도중 시료분말의 산화방지를 위해 아르곤(Ar) 가스 분위기로 하였으며 MA도중 분해 및 휘발되는 PCA의 용기내 잔류량을 최대한으로 억제하기 위해 탱크내 압력을 일정하게 유지하였다. 본 실험에서는 스테아린산을 PCA로 이용하였다. 어트리터를 이용한 MA공정순서는 먼저 10분정도 아르곤 가스를 유입시켜 용기내를 충분히 세척한 후, 어트리터를 저속으로 회전시키면서 1969g의 스틸볼을 장입하였다. 이때 스틸볼

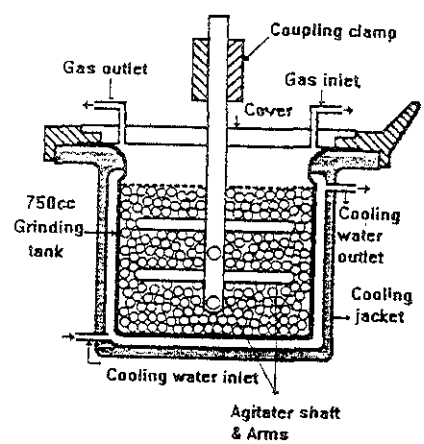


Fig. 2. 1. Schematic diagram of attritor supplied by Union Process.

과 혼합분말과의 장입비는 중량비로 65 : 1로 하였고 볼장입 후 스테아린산을 3wt.%로 프리믹싱시킨 분말을 장입하고 각각 300rpm의 회전속도로 30분, 1시간, 5시간, 10시간, 15시간, 20시간 까지의 MA시간으로 기계적합금화 하였다.

Al-8Ti-1B 합금제조에 있어 MA되는 과정과 최적의 공정조건은 MA처리된 각 분말의 특성을 분석함으로써 밝히고자 하였다. MA분말의 형상을 관찰하기 위한 시편준비는 실린더 형태의 호마이카 홀더를 먼저 제작한 후, 이 홀더안에 8㎜크기의 구멍을 내어 MA처리된 분말을 넣고 이 구멍위에 강력 접착제를 충분히 적시도록 부어서 경화시켰다. 경화된 시편은 연마과정을 거쳐 광학현미경및 SEM으로 그 분말의 형태 및 크기 등을 관찰하였다.

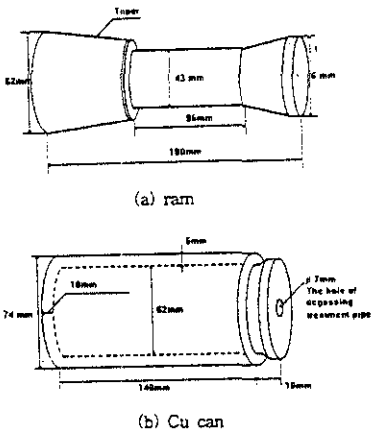
MA된 분말의 X-선 회절시험은 Rikagu사의 X-RAY 회절기를 사용하였으며 X-선은 Cu-K이었다. 이때 스캐닝 속도는 8°/min이었으며 스캐닝 각도는 10°~90°까지로 하여 시험하였다.

MA방법으로 합금화된 복합금속분말을 80mesh에서 200mesh까지 체(sieve)로 쳐서 분말을 걸러내어 평균분말크기를 분석하였다.

2. 2. 고온 성형(hot consolidation)

일반적으로 MA처리된 분말의 성형방법에는 재결정온도 이상의 온도에서 냉간 압축하거나 열간 압출하는 방법이 있다.[9] Fig. 2. 2는 캔의 크기와 냉간압축을 위한 램의 크기와 모양을 나타낸 그림이다. MA로제조된 Al-8Ti-1B분말을 캔에 넣어서 프레스기와 캔에 맞게 자체 제작한 램을 이용하여 10ton에서 45초 동안 압축을 행하고 아르곤 용접한다. Can을 550℃에서 1시간동안 로터리펌프로 진공 탈가스처리 과정을 거친 후, 압접하여 진공을 유지하였다.(진공도:10^{-3}torr)

압출은 컨테이너 및 다이의 온도를 약 480℃~510℃로 미리 가열시킨 다음 캔을 컨테이너 안에 넣고 약 270MPa의 압력으로 압출하였다. 압출한 시편의 밀도는 99%이상으로 나와 압출시편은 우수하였다.



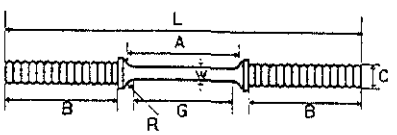
(a) ram

(b) Cu can

Fig. 2. 2. The size and the shape of ram for cold press (a) and Cu can for alloyed (by MA) powder(b).

2. 3. 응력부식 실험

MA로 제조된 Al-Ti-B 분말들의 냉간 압축과 열간 압출하여 직경 10㎜인 압출재를 얻었으며 이로부터 Fig. 2. 3과 같은 ASTM E-8규격의 인장시편을 만들어 응력부식시험에 이용하였다.



A(length of reduced section)	24 mm
B(length of grip section)	25 mm
C(width of grip section)	8 mm
W(width)	4 mm
G(gauge length)	20 mm
R(radius of fillet)	4 mm
L(overall length)	80 mm

Fig. 2. 3. Stress corrosion tension specimen.

Fig. 2. 4의 응력부식 시험에 사용된 부식용기는 직경이 5.5cm, 높이는 9.2cm 크기의 유리이며 외부는 히팅장치로 덮여있으며 온도조절기와 열전대로써 온도를 조절하도록 되어있다. 응력부식 실험온도는 25℃이었으며 NaCl이 증발되는 것을 방지하기 위하여 부식용기를 밀폐시켜서 사용하였다. 기준전극으로 가장 널리사용되고 있는 칼로멜전극을

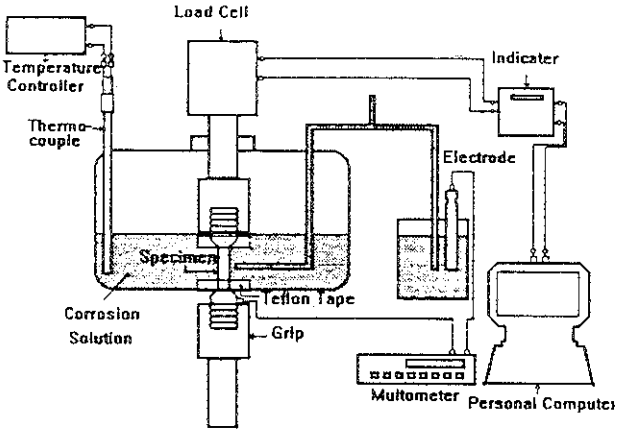


Fig. 2. 4. Schematic diagram of the stress corrosion cracking test cell.

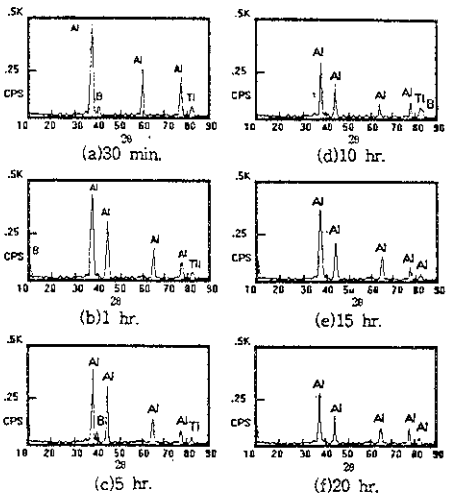


Fig. 3. 1. X-ray diffraction patterns of Al-8% Ti-1%B powders after mechanical alloying for
(a) 30 min, (b) 1 hr, (c) 5 hr,
(d) 10 hr, (e) 15 hr, (f) 20 hr.

사용하였고, 멀티메터로 전위를 읽었다. Cl^-이온의 영향을 알기위해 용기내의 Cl^-이온의 농도를 1-10%로 변화시켰다. pH값의 영향을 알기 위해서 25℃의 일정온도에서 3.5% NaCl인 용액에 HCl이나 NaOH용액을 첨가하여 원하는 pH값으로 일정하게 유지시켰다. 또한 응력부식시험에 의해서 파괴가 일어난 시편들은 SEM을 통하여 파단면을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. MA시간에 따른 분말특성

Fig. 3. 1은 MA처리시간 30분, 1시간, 5시간, 10시간, 15시간, 20시간 동안 300rpm의 회전속도로 기계적 합금화한 분말을 가지고 각각 X-선 회절시험한 결과를 나타낸 것이다. MA시간이 증가함에 따라 Al회절 강도가 작아지는 현상을 볼 수가 있다. 이 그림에서 MA가 진행됨에 따라 결정립이 미세화되기 때문에 합금화가 진행됨에 따라 X-선 회절선의 회절강도의 감소를 가져오게 된다. 한편 Ti의 Al에 대한 상대회절 강도(I_{Ti}/I_{Al})는 MA시간이 증가할수록 작아지고 있으며, 15시간 MA한 경우에는 Ti피크와 B피크를 거의 관찰할 수 없다. 이는 Al에 Ti와 B가 강제 고용되어 준고용상을 형성하였기 때문이며 이는 고상상태에서 Al과 Ti, B의 상호 확산에 의하여 이루어진 것으로 판단된다. Benjamin과 Volin[10]은 연성재료의 MA과정을 분말들의 냉간압접과 파괴의 관점에서 논의한 바가 있다. 이들은 MA처리된 분말의 광학현미경 관찰을 통하여 기계적 합금화되는 과정을 (1) 초기단계, (2) 압접지배단계, (3) 등축입자 형성단계, (4) 임의방향 압접단계, (5) 정상상태와 같은 5단계로 구분하여 설명하였다.

또 Benjamin은 등축입자 형성단계로부터 기계적 합금화가 시작된다고 보고하였다. 이와같이 Benjamin이 제시한 기계적 합금화 과정을 본 실험의 결과와 대비하여 Fig. 3. 2에 나타내었다.

Fig. 3. 2는 Al-8wt.%Ti-1wt.%B의 조성에 3wt.%의 스테아린산을 첨가한 혼합분말을 300rpm의 회전속도로 시간을 달리하여 기계적 합금화시킨 복합금속 분말의 단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과이다. 이러한 분말들은 스틸볼 사이의 큰 압축응력으로 인하여 판상으로 변형되며(사진 (a), (b))이 단계를 MA 초기 단계라 한다. 이러한 분말들이 스틸볼사이에서 압접되어 사진(b), (c)와 같이 층상구조를 이루게 되며 이를 압접 지배단계라 한다. 압접 지배단계를 거친 분말들이 계속해서 압접과 파괴를 반복함에 따라 층상형태에서 점

Fig. 3. 2. SEM morphologies of mechanically alloyed powder processed for various times;

차적으로 굵고 길쭉한 침상조직으로 변화되고 있음을 사진 (b), (c)에서 볼 수 있다. 이러한 압접과 파괴과정의 무수한 반복으로 인하여 사진 (b), (e), (f)에서 보이는 바와 같이 구상형태의 분말입자를 형성하게 된다. 이상과 같은 결과들을 종합하여 볼 때, Al-8wt.%Ti-1wt.%B 복합금속 분말은 공정제어제로서 3wt.% 스테아린산을 사용하고 300rpm의 회전속도로 20시간 이상 기계적 합금화시켰을 때 균일한 미세조직, 일정한 분말입도를 나타내는 바, 이 MA조건이 본 연구의 정상상태에 도달함을 알 수 있었다.

3. 2. 압출된 시편의 조직

Fig. 3. 3은 열간 압출된 시편의 조직을 500℃, 1시간 동안 열처리한 시편과 열처리하지 않은 시편의 조직의 형상을 SEM으로 나타낸 그림이다. 이 그림으로 보듯이 열처리하지 않은 시편은 불균일하게 보이지만 500℃에서 열처리한 시편은 미지의 석출상으로 되었음을 알 수 있다.

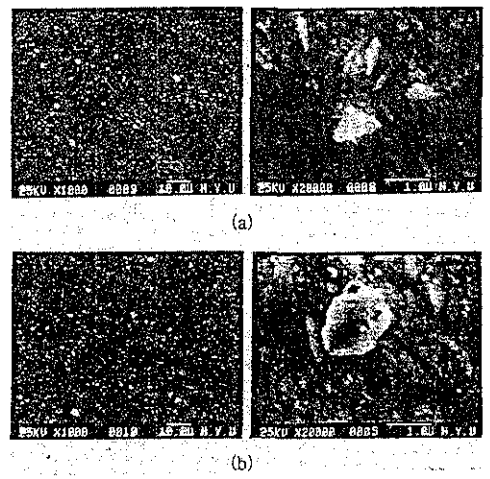


Fig. 3. 3. SEM morphologies of mechanically alloyed Al-8Ti-1B extrusion and heat treatmented extrusion; (a)just extruded (b)1hr., 500℃ heat treatment after extrusion.

3. 3. 응력 부식균열 거동

Fig. 3. 4는 pH에 대한 SCC 민감성을 나타낸 그림이다. 그림으로 부터 pH가 SCC의 과정에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 알루미늄 합금들의 SCC에 대한 감수성은 용액의 넓은 범위의 pH조건에서 매우 민감하다고 알려져 있다.[11] 그러나, 균열이 일단 시작되면 pH의 영향은 감소한다고 하는데, 균열성장은 주로 응력에 의해 영향을 받기 때문이라고 한다.[11] 또한 Al-8Ti-1B는 Al과

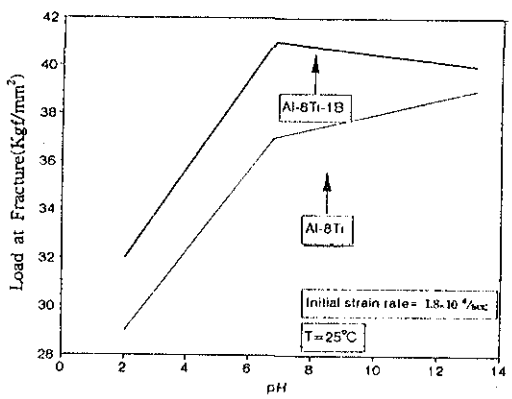


Fig. 3. 4. Influence of pH on load at fracture. (slow strain rate test).

마찬가지로 중성에서 보다 산 또는 알카리에서 더 빠른 부식속도로 부식된다.

Fig. 3. 4에서 보면 Al-8Ti-1B가 Al-8Ti보다 pH의 고저에 관계없이 SCC 저항성이 크다는 것을 알 수 있다. 세부적으로 그림을 살펴보면 Al-8Ti에서는 pH가 산성인 영역에서 SCC에 민감했지만 pH가 알카리성인 영역에서는 SCC저항성이 꾸준히 증가하는 것을 나타내 준다. 이는 Al-8Ti-1B에서는 조금 다른 양상을 보인다. 산성인 영역에서는 Al-8Ti와 동일하게 SCC에 민감해 파괴 응력값이 적은 값을 나타내지만 알카리 영역에서는 pH중성인 영역에서보다 파괴응력값이 줄어들어 SCC에 민감함을 보여준다.

Fig. 3. 5는 MA한 Al-8Ti-1B 합금의 pH를 6.81과 2.01로 변화시켜 pH의 변화 즉, 산성과 중성용액 상태의 시간에 따른 부식전위를 측정하여 나타낸 곡선이다. 그림에서 보인 바와 같이 곡선이 두용액에서 서로 다른 형태를 전위의 시간에 따른 변화가 높은 전위쪽으로 이동하는 것은 금속표면에 산화물 피막이 형성되는것을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서, pH=6.81인 용액에서는 계속적으로 표면에 산화물 피막이 형성되어 부식전위 상승을 가져오지만, 산성용액에서는 오히려 시편준비중 공기중에서 빠르고 얇게 형성된 산화피막이 용해되어 부식전위의 하강을 초래하는 것으로 사료된다.

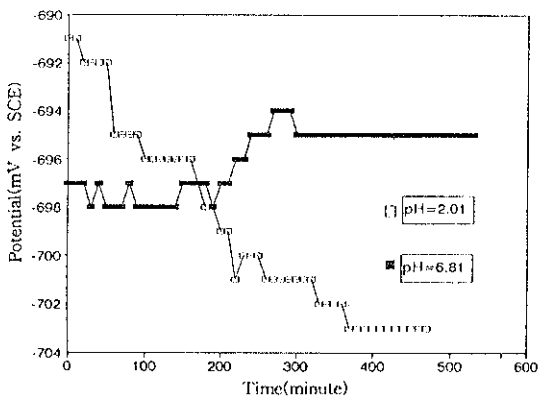


Fig. 3. 5. Potential vs. time curves for the MA Al-8wt.%Ti-1wt.%B alloy in pH 6.81 and pH 2.01 solution.

NaCl농도와 함께 SCC의 민감성이 감소하나, SCC는 발생하였다. 보호산화층의 용해속도는 염화이온농도에 의존한다. 염화이온 농도가 감소한다면 파괴에 이르는 시간은 증가함을 Fig. 3. 6에서 알 수 있다. 균열 또는 구멍에서 염화이온들의 농도는 이온들의 이동때문에 용액안에서 보다 훨씬 크다. 초기 단계에서 동적인 변형은 보호 산화층을 약하게 하거나 파괴시킴으로써 부식매개체를 도울 수 있다. 그러므로, Cl^-이온의 증가는 파괴에 이르는 시간을 줄인다.

Fig. 3. 6에서 Al-8Ti · 1B이 Al-8Ti보다 NaCl 농도가 3.5%이하에서는 SCC 저항성이 우수하지만 10%에서는 오히려 SCC 민감성이 있다는 것을 나타내 준다.

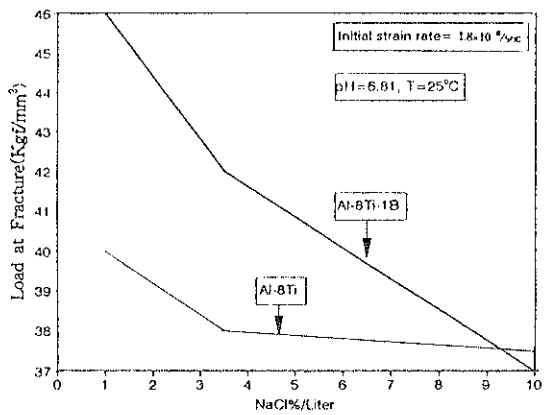


Fig. 3. 6. Influence of Cl^- concentration on load at fracture.(slow strain rate test).

Fig. 3. 7은 이제까지 SSRT로 실험한 Al-8Ti-1B합금을 SCC파단면을 pH를 달리하여 주사전자현미경으로 찍은 그림이다. 이 그림에서 보듯이 파단면은 중성보다는 산성이나 염기성에서 부식이 일어나 응력을 받아 파괴되었음을 알 수 있다.

Fig. 3. 8은 Al-8Ti-1B 합금을 응력부식실험한 것과 단순히 인장실험한 후의 파단면을 비교하고, Al-8Ti-1B 합금과 Al-8Ti 합금의 파단면이 B의 첨가로 어떻게 다른지를 비교하기 위해 주사전자현미경으로 찍은 그림이다.

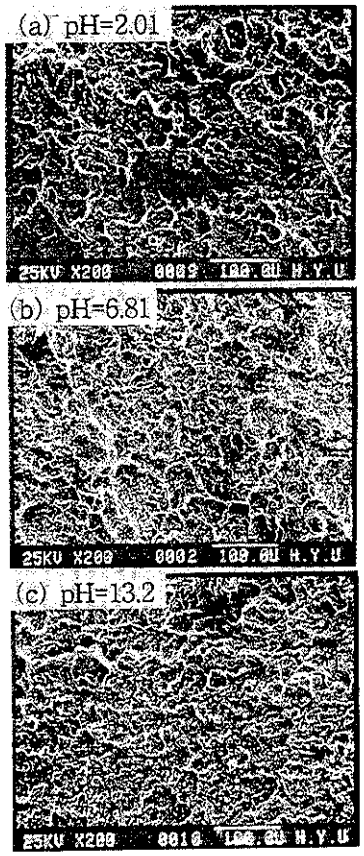


Fig. 3. 7. The effect of solution pH on the appearance of specimen surface of Al-8wt.%Ti-1wt.%B alloys after SSRT testing in pH 2.01, pH 6.81 and pH 13.2 solution.
(a) pH=2.01 (b) pH=6.81
(c) pH=13.2

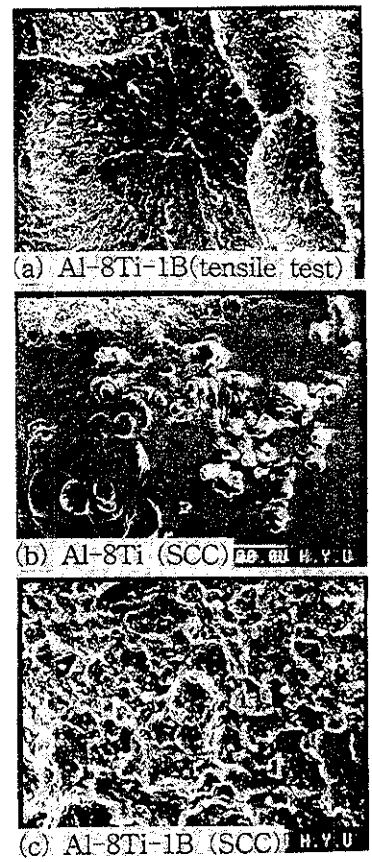


Fig. 3. 8. Al-8Ti-1B surface after stress-corrosion test and tensile test comparision with Al-8Ti.
(a) Al-8Ti-1B(tensile test)
(b) Al-8Ti(SCC)
(c) Al-8Ti-1B(SCC)

4. 결 론

1) Al-8Ti-1B 복합금속분말의 균질화는 공정제어제로써 3wt.%의 스테아린산을 사용하고 300rpm의 회전속도로 20시간 이상 기계적 합금화 시켰을 때 나타났다.

2) MA로 제조된 B를 첨가한 Al-8Ti-1B 합금의 응력부식에 대한 저항성이 Al-8Ti보다 우수해 Al합금의 응력부식 취약성을 극복할 수 있었다.

3) MA로 제조된 Al-8Ti-1B 합금은 B가 입계뿐만 아니라 입내에도 고르게 분포되어 Al-8Ti 합금에 비하여 파단면이 취성파괴 특성을 띄었다.

4) 산성, 중성과 알카리 용액에서는 Al-8Ti-1B 합금의 응력부식 저항성이 Al-8Ti 합금보다 우수하였으나 Cl-이온이 10% 이상인 NaCl용액에서는 Al-8Ti 합금보다 다소 떨어졌다. 하지만 Cl-이온이 10% 미만인 용액에서는 응력부식 저항성이 우수했음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. H. C. Neubing : Powder Metall., 13 (1981) 74
2. J. H. Dudas and W. A. Dean : Intern. J. Powder Metall., 5 (1969) 21
3. R. E. Roesel : Powder Metall. Intern., 5 (1973) 89
4. I. J. Polmear : "Light Alloys", Ed., R. W. Honey combe and P. Hancock, Edward Arnold, London (1981) 15
5. P. P. Millan : J. Met., 35 (1983) 76
6. E. A. Bloch : Metall. Reviews, 6 (1961) 193
7. K. R. Van Horn : Aluminum, Vol. 1, ASM, Metals Park, Ohio, (1967) 49
8. F. H. Froes : Journal of Materials, 5 (1989) 25
9. P. R. Bridenbaugh, F. R. Billman, W. S. Cebulak, and G. J. Hildeman : Advanced High Temperature Alloys, Ed. S. M. Allen, R. M. Pelloux and R. Widmer, ASM Metals Park, Ohio (1986) 53
10. J. S. Benjamin and J. E. Volin : Metall. Trans., 5 (1974) 1929
11. H. F. de Jong : Corrosion 34 (1978) 32