

기계적 합금법에 의한 Al-Ti-Si합금의 고온 크립 변형

최 철 진* · 박 원 옥* *

High Temperature Creep Deformation of Mechanically Alloyed Al-Ti-Si Alloy

Chul-Jin Choi* · Won-Wook Park* *

ABSTRACT

The high temperature deformation of mechanically alloyed Al-Ti-Si alloy (Al-9.64wt% Ti-1.56wt% Si) was investigated by performing constant load compression creep tests over the temperature range of 673 °K to 723 °K. From the calculation based on the modified power law creep equation for dispersion strengthened alloy, the true creep activation energy was 176kJ/mole, the true stress exponent was 4.9. Considering the value of activation energy, stress exponent, the shape of primary creep region, it could be concluded that creep deformation in the MA Al-Ti-Si alloy is controlled by dislocation climb.

1. 서 론

항공기 구조재료 및 자동차용 경량엔진재료 등으로 사용되고 있는 고온구조용 Al합금은 재료의 비강도가 높고, 고온에서도 높은 강도가 유지되고 장시간 사용하여도 재료의 기계적 특성이 크게 변화하지 않아야 한다.

이러한 요구에 부응하기 위한 연구가 최근 전세계적으로 활발히 추진되어 왔으며 그 주된 연구방향은 급냉응고법 (Rapid Solidification Processing)이나

기계적 합금화법(Mechanical Alloying, MA)을 이용하여 Al기지에 열적으로 안정한 분산물을 미세하고 균일하게 분포시키는 것이다.[1~3] 현재까지 연구되고 있는 고온용 Al합금계는 Al-Fe, Al-Mn계 등이 주된 관심의 대상이었으나, 최근 기계적 합금화법에 의해 제조된 Al-Ti계 합금이 주목을 받고 있다.[4]

Al-Ti계는 열적으로 매우 안정한 Al_3Ti 이라는 분산상이 존재하며 Ti의 Al내로의 확산속도가 낮은 등의 고온재료로의 유망한 특징을 갖고 있으나, 응고

* 재료공정연구부 선임기술원

** 재료공정연구부 책임연구원

구간이 넓어 통상적인 용해용고법으로는 미세한 분산상을 얻기 어렵지만 기계적 합금화법을 도입함으로써, 미세한 결정립 및 분산상 (Al_3Ti , Al_2O_3 , Al_4C_3)을 얻을 수 있어 고온 기계적 성질이 매우 우수한 것으로 보고되고 있다. 또한 MA Al-Ti계 합금의 고온물성을 보다 향상시키기 위해 제3의 원소 첨가에 관한 연구도 활발히 이루어져 현재까지 2wt% Si첨가 합금이 가장 우수한 성질을 갖는 것으로 알려지고 있다.[5] 하지만 이들 개발된 합금이 항공재료 및 자동차재료에 실용화되기 위해서는 실제 사용되는 온도 및 응력조건에서의 기계적 성질에 대한 연구가 진행되어야 하지만 현재까지 이에 대한 연구는 미미한 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 응력과 온도가 MA Al-Ti-Si합금의 고온크립특성에 미치는 영향을 조사하여 실용화를 위한 고온크립특성에 관한 기초자료의 축적은 물론 크립기구를 규명함으로써, 고온물성이 더욱 우수한 고온용 Al합금의 개발을 위해 이용될 수 있도록 하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 MA분말제조

본 실험에서 MA를 위해 사용한 ball mill은 미국 Union Process사의 1S type 애트리타이며, 이때 사용한 강구는 직경 6mm의 stainless steel 강구였다. 사용한 원료분말은 45 μ m 이하의 Al, Ti, Si 분말이었으며 연성이 큰 Al분말의 과잉압접을 방지하기 위해 스테아린산을 1wt% 첨가하였다. 강구와 혼합분말과의 비는 60:1로 하였으며 290rpm의 속도로 20시간 MA하였다.

제조된 MA분말의 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of MA Al-10Ti-2Si Alloy

Alloy	Al	Ti	Si	C	O
Al-10Ti-2Si	Bal	9.64	1.56	1.50	0.056

2.2 MA분말성형

분말을 성형하기 위해 6061 Al합금을 이용하였

으며, 외경 $\phi 43mm$, 두께가 2mm인 원통형의 can을 제작하여 기계적 합금화 분말을 충전하였다. Tapping을 하면서 분말을 충전한 후 동종의 Al pipe를 용접하여 450°C에서 1시간 가열한 후 약 7ton/cm² 압력으로 일방향 가압하였다. 밀봉을 위해 사용했던 Al can을 decanning하여 $\phi 30mm$ 의 billet로 가공한 성형체를 450°C에서 30분간 가열한 후, 12:1의 비로 열간압출하였다. 열간압출시 die 및 upper punch를 250°C정도로 가열했으며, press의 최대 하중을 150ton으로 설정하였다. Hot pressing 및 압출시에는 can이나 성형체와 die와의 마찰을 줄이기 위해 upper punch 및 die에 흑연윤활제를 도포하였다.

2.3. 크립실험 및 미세조직 관찰

크립실험은 대기 중에서 온도 673~723°K, 응력 60~150Mpa의 범위에서 압축크립실험을 하였다. 사용한 시편은 열간 압축된 bar를 직경 8mm, 높이 12mm의 실린더 형상으로 가공하여 실험하였으며, 압출방향과 시편의 길이방향이 평행하게 하였다.

미세조직은 투과전자현미경을 사용하였으며 시편은 압출방향에 수직으로 절단하여 30% perchloric acid와 70% methanol 용액에서 -30°C조건에서 twin jet polishing하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 압출재 및 723°K에서 100Mpa의 조건에서 크립실험후의 미세조직을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 결정립 및 분산물에서 약간의 조대화 현상이 관찰된다. 또한 그림2는 그림1과 같은 조건에서 크립실험한 시편의 고배율 명시야, 암시야 조직을 나타낸 것으로 결정립 내부에 전위조직이 관찰되었다. 이는 크립변형중에 전위의 작용이 일어났음을 암시한다.

그림3은 MA Al-10Ti-2Si합금의 전형적인 크립 커브를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 크립속도가 빠른 primary creep이 일어난 후 일정한 크립속도를 갖는 정상상태 크립이 나타나고 있다. 본 실험은 압축크립실험이므로 인장크립에서 나타나는 크립속

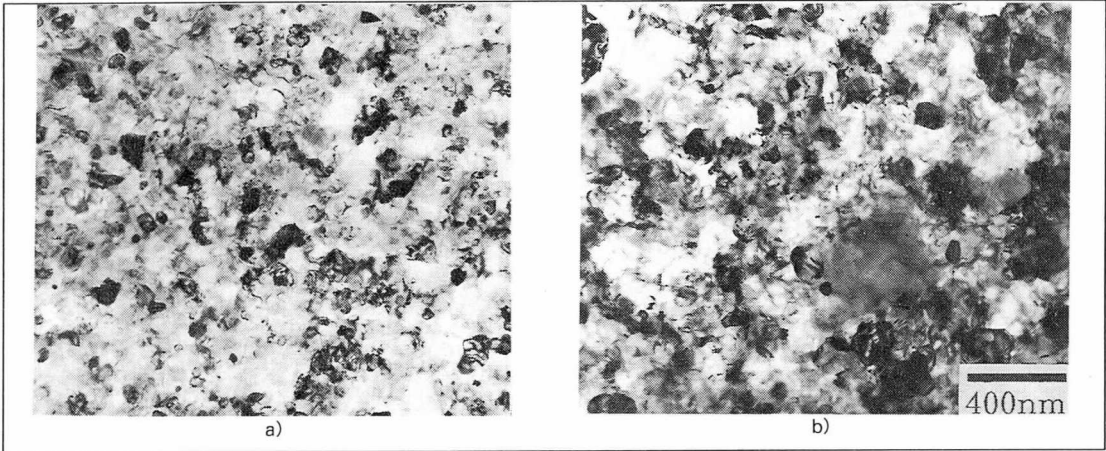


Fig. 1 TEM micrographs of MA Al-10Ti-2Si alloy
a) as-extruded b) crept at 450°C and 100MPa

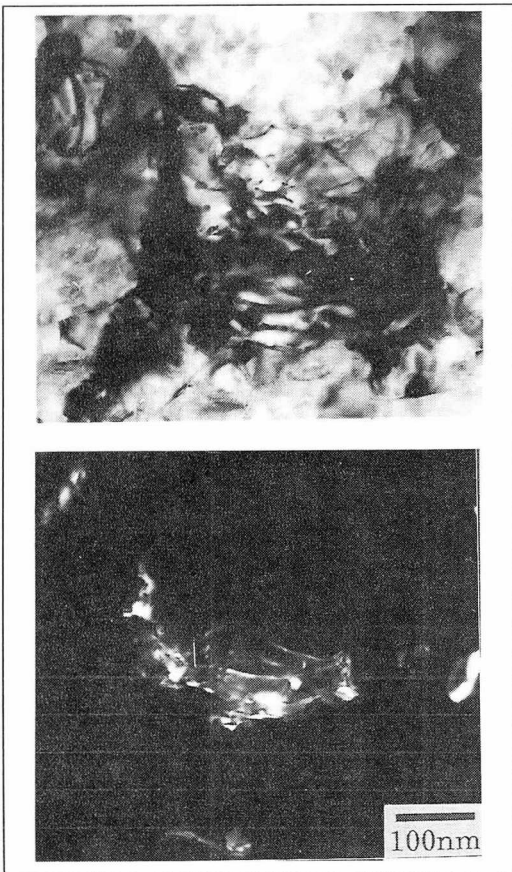


Fig. 2 Bright and dark field TEM image of specimen
crept at 450°C and 100MPa

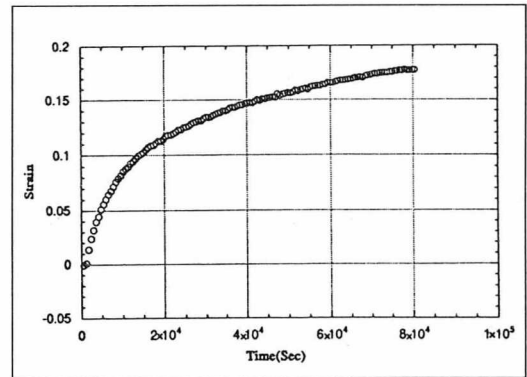


Fig. 3 Typical creep curve of MA Al-10Ti-2Si alloy
crept at 450°C and 100MPa

도가 급격히 증가하는 tertiary creep은 보이지 않는다.

한편, primary creep의 형태는 재료의 변형기구를 결정하는데 중요한 정보를 제공한다.[6,7] 즉, 크립변형이 전위상승기구에 의해 진행되는 경우, 전위상승이 크립중에 작용하는 두 종류의 process(전위상승 및 전위활주)중 속도가 늦은 process이므로 전위상승이 크립의 율속지배과정이 된다. 따라서 전위는 주어진 응력하에서 자유롭게 움직이고, subgrain이 형성되며, 그 결과 시간에 따라 크립의 속도가 감소하는 일반적인 primary creep현상이 관찰된다. 본 실험에서 primary creep 형태로 보아

크립변형은 전위상승기구에 의해 진행되었음을 암시한다. 이 점은 향후 보다 자세히 살펴보기로 한다.

표2에는 MA A1-10Ti-2Si합금의 각 온도, 응력 하에서의 정상상태 크립속도를 나타낸 것이다. 수차의 예비실험에서, 정상상태 크립속도는 7시간 이후에 나타났다. 본 실험에서는 7~15시간내의 strain data에 대해 linear regression하여 정상상태 크립속도를 계산하였다.

Table 2. The Steady state creep rate of MA Al-10Ti-2Si alloy

Temp(°C)	Stress(MPa)	Creep rate(S ⁻¹)
400	100	9.40 x 10 ⁻⁸
	120	1.73 x 10 ⁻⁷
	150	6.21 x 10 ⁻⁷
425	80	7.72 x 10 ⁻⁸
	100	2.28 x 10 ⁻⁷
	120	6.88 x 10 ⁻⁷
450	60	7.52 x 10 ⁻⁸
	80	1.50 x 10 ⁻⁷
	100	1.04 x 10 ⁻⁶

한편, 일반적으로 정상상태의 크립속도는 다음의 power law 크립식을 만족한다.[8]

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \tag{1}$$

$\dot{\epsilon}$: 정상상태의 크립속도

A: 상수

σ : 응력

n: 응력지수

Q: 크립의 활성화에너지

R: gas constant

T: 절대온도

(1)식에서 크립의 활성화에너지 Q는

$$Q = -R \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} \right]_{\sigma} \text{ 로 결정되며}$$

응력지수 n은

$$n = \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right]_T \text{ 으로 결정된다.}$$

하지만 분산강화합금의 경우 (1)식을 적용할 경우 크립이 활성화에너지 및 응력지수가 매우 높게 계산

되어 Purushothaman 및 Tien에 의해 탄성계수와 일정응력이하에서는 크립변형이 진행되지 않는 threshold stress개념을 도입한 다음과 같은 식을 제안하였다.[9]

$$\dot{\epsilon} = A' \left[\frac{\sigma - \sigma_{th}}{E(T)} \right]^{n_0} \exp(-Q_c/RT) \tag{2}$$

σ_{th} : threshold stress

n_0 : 진 응력지수

E(T): 온도 의존적인 탄성계수

Q_c : 진 크립 활성화에너지

(2)식에서 진 응력지수 n_0 은

$$n_0 = \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln (\sigma - \sigma_{th})} \right]_T \text{ 으로 표시되며}$$

진 활성화에너지 Q_c 는 다음과 같이 표시된다.

$$Q_c = -R \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} \right]_{\sigma} + \frac{n_0 RT^2}{E(T)} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) + \frac{n_0 RT^2}{\sigma - \sigma_{th}} \left(\frac{\partial \sigma_{th}}{\partial T} \right)$$

σ_{th} 가 탄성계수에만 비례한다면,

$$Q_c = -R \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} \right]_{\sigma} + \frac{nRT^2}{E(T)} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$$

로 된다.

따라서 본 실험에서는 MA A1-10Ti-2Si합금의 경우 Al₃Ti의 분산물이의 MA중에 가공조절제로 첨가한 스테아린산으로 인해 산화물 및 탄화물이 형성됨으로 분산강화합금에 적용되는 (2)식을 적용하여 크립의 응력지수와 활성화에너지를 구하였다.

위의 계산에 필요한 온도의존적 탄성 계수는 ultrasonic pulse echo overlap 방법에 의해 계산하였으며, threshold stress는 순수한 알루미늄의 응력지수인 n=4.4를 적용하여 $\dot{\epsilon}^{(1/n)}$ 과 σ 를 linear plot하여 $\dot{\epsilon}=0$ 일 때의 값으로 구하였다.

표3에는 위의 방법으로 계산한 결과를 나타낸 것이다. 표에서와 MA A1-10Ti-2S합금의 크립응력지수는 4.9였다. 이는 확산크립에서의 응력지수는 n=1, 전위활주기구에 의한 크립은 n=3인데 비해, 전위상승기구에 의한 크립의 응력지수 n=5에 거의 일치한다.

Table 3. Compression creep results for MA Al-10Ti-2Si Alloy

E(GPa) at 698°K	$\frac{dE}{dT}$ (GPa°K) at 673°K~773°	Threshold Stress (MPa)	Stress exponent	Activation energy (kJ/mole)
80.9	70.9×10^{-2}	15.8	4.9	176

또한 크립의 활성화에너지는 176kJ/mole이었다. 이는 순수한 알루미늄의 자기확산에너지인 142kJ/mole에 근접한 값이다.

따라서 본 실험에서 MA Al-10Ti-2Si합금의 크립변형은 전위상승기구에 의해 진행되었음을 알 수 있다.

또한 그림4에는 각각의 온도에서 정상상태의 크립 속도를 알루미늄의 diffusivity에 나눈 $\dot{\epsilon}/D$ 와 $(\sigma_A - \sigma_{th})/E(T)$ 를 log scale로 나타낸 것으로 직선적인 관계가 잘 만족되고 있음을 나타낸다. 이는 크립변형이 알루미늄의 확산에 의한 전위운동에 의해 진행됨을 다시 확인할 수 있다.

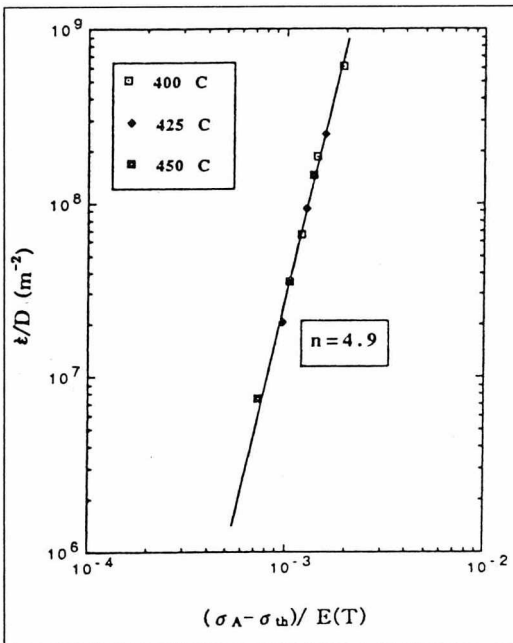


Fig. 4 Diffusion compensated steady state creep rate as a function of the modulus corrected effective stress

4. 결 론

- 1) MA Al-10Ti-2Si합금의 크립거동을 온도 673~723°K, 응력 60~150Mpa범위에서 시험한 결과, 진 응력지수는 4.9, 진 활성화 에너지는 176kJ/mole이었다.
- 2) 크립의 활성화에너지, 응력지수, primary creep의 형태를 고려해볼 때, MA Al-10Ti-2Si합금의 크립변형은 전위상승기구에 의해 진행되었다.

참 고 문 헌

1. T.F. Broderick and A.K. Jackson : Metal. Trans. A,16(1985) 1951
2. W.L. Fink and L.A. Willy : Trans. AIME, 133 (1939) 69
3. K. Asboll and N. Ryum : J.Int.Met, 101 (1973) 212
4. W.E. Frazier : Ph.D.Dissertation, Drexel Univ.(1987)
5. A.S. Watwe et al : U.S. Patent. 5, 169, 461
6. W.D. Nix and B.Ilschner : Strength of Metal and Alloys, P.Hassen, V.Gerold and G.Kostorz, eds. 3 (1980) 1503
7. M.V. Nathal : Ordered Intermetallics -Physical Metallurgy and Mechanical Behavior, C.T.Liu et al. eds., Klumer Academic Publishers, 541 (1992)
8. A.K. Mukherjee, J.Bird J.Dorn : Trans. ASM, 62 (1969) 155
9. S.Purushothaman and J.K.Tien : Acta Metall. 26 (1978) 519