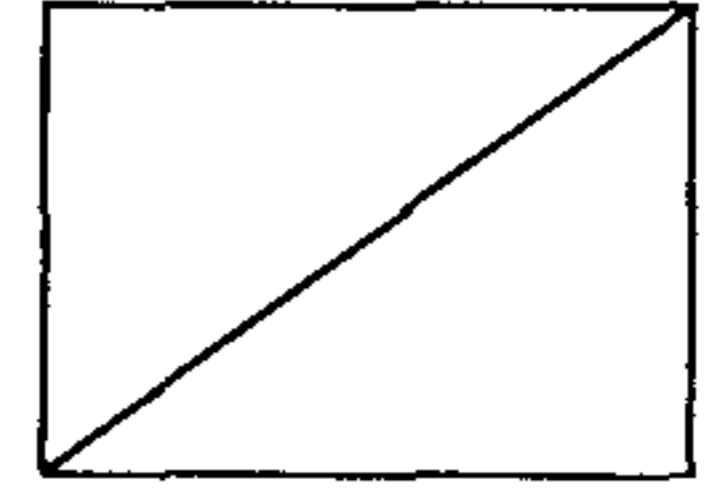


제 2 차년도
최종보고서



차세대 항공기용 신소재 개발에 관한 연구

A Study on The Development of Advanced
Materials for Future Aircraft Applications

연 구 기 관
한국과학기술원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “차세대 항공기용 신소재 개발에 관한 연구” 과제의 제 2차년도
최종 보고서로 제출합니다.

1994. 8.

주관연구기관명 : 한국과학기술원

총괄연구책임자 : 김 영 길 (재료공학과 교수)

세부과제책임자 : 박 중 근 (재료공학과 교수)

책 임 연구원 : 남 수 우 (재료공학과 교수)

: 홍 순 형 (재료공학과 부교수)

연 구 원 : 박 이 주 (박사과정)

이 병 찬 (박사과정)

유 성 태 (박사과정)

김 상 범 (박사과정)

여 백

요 약 문

I. 제 목

차세대 초내열 젯트 엔진 가스터빈용 소재 개발

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

본 연구는 현재 사용되고 있는 군용 및 민항 항공기보다 출력(Thrust)과 효율을 높이면서 연료소모를 감소시킬 수 있는 새로운 항공기 신소재 개발을 목표로 한다. 산업발전용 가스터빈 및 항공기 젯트 엔진의 효율은 터빈의 작동온도가 높을수록 증가하고, 연료소모가 적게 된다. 따라서 세계적인 가스터빈 제작 회사는 터빈에서 가장 온도와 응력이 높게 되는 터빈 브레이드의 작동 온도를 높이고자 주력하고 있다. 차세대 초내열 재료로 각광을 받아 연구되고 있는 것은 기계적 방법으로 합금된 ODS Ni-기 초내열 합금과, NiAl계 금속간 화합물 및 내열 세라믹등 이다. 본 연구는 INCO사에서 개발한 기존의 최강 ODS합금인 MA6000보다 고온 강도가 더 우수한 합금 개발을 목표로 한다. MA6000은 1100℃ 이상에서는 일방향 응고된 주조내열 합금 DS Mar-M200 + Hf 보다 훨씬 강하지만, 800이하에서는 더 약한 단점을 갖고 있기에 800℃부근의 강도 증가가 매우 중요하다. 그러므로 본 연구의 최종목표는 1100℃에서 MA6000보다 100 시간 이상 크립 파열 수명이 증가되고 800℃에서는 500 시간 이상 수명이 증가되는 합금을 개발하는 것이다. 터빈의 작동온도를 1050℃ 이상으로 올릴 수 있는 차세대 초내열 재료로 응용 및 실용화가 가장 빠르고 가능한 초내열 합금은 Y₂O₃산화물과 gamma prime으로 함께 강화되는 Mechanically alloyed Oxide Dispersion Strengthened plus gamma prime Ni-base Superalloy 이다.

본 연구는 MA ODS 초내열 합금으로 최근 사용되는 합금은 INCO사가 생산하는 MA754 및 MA6000보다 더 고온 강도가 우수한 합금을 개발하여, 그 특수 제조 기술을 국내에 토착화 시키는 한편, 국제적인 초내열 개발의 선진국이 되고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 단결정 초내열 합금에 비해 중간온도 강도가 약한 초내열 ODS MA 합금인 MA 6000보다 중간온도 강도가 증가된 새로운 합금을 개발하는 것이다. 초내열 ODS MA 합금은 800℃ 이상에서는 분산강화 효과에 의해 단결정 합금보다 강하지만, 중간온도 강도는 단결정 합금에 비해 매우 낮다. 따라서 본 연구의 목적은 새로운 열처리 방법을 강구하여 중간온도 강도를 증가시키고, 또한 고온 강도와 관련된 결정립계 형상비와 초기 압출재의 상관관계를 규명하여 고온강도를 증가시키는데 있다.

IV. 연구개발 결과

기존 최강 니켈기 초내열 합금은 MA6000 으로 그 조성은 Ni-15Cr-4W-2Mo-2Ta-4.5Al-2.5Ti-0.15Zr-0.05C-0.01B-1.1Y₂O₃ 이다. 제 1 차년도 에서는 1100℃에서 MA6000 보다 더 강한 합금을 개발하여 고온 강도를 증가시켰고, 2차 재결정의 양상을 조절하여 결정입계형상비를 증가시켜 Creep-Rupture 수명과 강도를 향상시켰다. 제 2 차년도에는 Gamma prime 분포양상을 조절하여, 7600℃ 부근에서 일방향 응고된 주조용 내열합금인 DS Mar-M200 + Hf 수준으로 중간온도 creep 강도를 증가시켰으며, 고온 강도에 직접 영향을 주는 결정립계형상비와 초기 압출재의 미세조직 사이의 관계를 규명하여, 차후 실제 생산라인에서의 열처리에 매우 유용한 결과를 얻었다.

**TASK I : 차세대 초내열 젯트 엔진
가스터빈용 소재 개발**

연구책임자 : 김 영길 (인)

여 백

SUMMARY

In the previous work, Alloy 92, a very strong, oxide dispersion strengthened (ODS) superalloy for Gas Turbine Applications was characterized. The objective of this program was to further characterize the potential of Alloy 92 for possible blade use. The as-extruded material consisted of extremely fine grains, which depend on process variable, for example, extrusion temperature, ram speed, extrusion ratio, etc. The as-extruded material were experienced the primary recrystallization during the hot-extrusion process. The highly elongated coarse grains were developed through secondary recrystallization by zone annealing heat treatment of extruded alloy in order to enhance the high temperature creep resistance. All the sample, however, were not show the highly elongated coarse grains. We found that the formation of grains with high GAR value is related to the primary grains size, to say, the driving force of secondary recrystallization is confined by upper and lower limit primary grains size. We estimated the optimum primary grains size for Alloy 92 ranging from $0.45 \mu\text{m}$ to $0.55 \mu\text{m}$. It might be considered that there is the most suitable range of primary grains size to make elongated coarse grains. When the grains size is lower than the critical value, it needs annealing prior to zone annealing to obtain elongated coarse grains.

The stress-rupture properties of ODS alloy primary depend on the gamma prime precipitates size at the intermediate temperature. We estimated the optimum precipitates size for Alloy 92 is about $0.55 \mu\text{m}$.

The elevated temperature tensile strength of Alloy 92 was higher than that of MA 6000 above 800°C. The Alloy 92 displayed normal three-stage creep behaviour. The 100-hour rupture strength in longitudinal direction was measured about 280MPa at 982°C(1800°F) and 700MPa at 760°C(1400°F). The fracture mode was mainly transgranular at the intermediate temperature and largely intergranular at the elevated temperature.

목 차

제 1 장. 서 론	11
제 2 장. 이론적 배경	23
2-1. 열간 압출재의 미세조직 및 2차 재결정 거동	23
2-2. 석출물이 중간온도 기계적 성질에 미치는 영향	35
2-3. 결정립계 형상비의 조절에 따른 고온 기계적 성질	50
제 3 장. 실험 방법	59
3-1. 합금 제조	59
3-2. 재결정 실험	59
3-3. 경도 시험	60
3-4. γ' 열처리	60
3-5. γ' 추출 실험	61
3-6. 고온 인장 실험	61
3-7. 응력 파단 실험	63
3-8. Preannealing 실험	63
3-9. 미세조직 관찰	64
3-10. X-ray 회절 실험	65
제 4 장. 실험 결과 및 고찰	67
4-1. 열간 압출재의 미세조직 및 2차 재결정 거동	67
4-2. γ' 석출물이 중간온도 기계적 성질에 미치는 영향	83
4-3. 결정립계 형상비의 조절에 따른 고온 기계적 성질	99
제 5 장. 결 론	111
제 6 장. 참고 문헌	113

여 백

제 1 장. 서 론

1 - 1. 서 론

터빈엔진 도래 이후 항공기용 가스터빈 엔진과 산업용 가스터빈 엔진에서 엔진의 효율을 증가시키고 작동 비용을 낮추려는 꾸준한 노력이 있었다 [Fig. 1]. 항공산업은 출력/무게 비, 압축비, 엔진의 작동온도 (터빈의 유입온도, 실제 금속 온도로도 표현), 성분의 신뢰성등을 증가시키기 위해 설계와 재료개선에 초점을 두어왔다. 최초의 동력 항공기는 1903년 Wright 형제에 의해 실현되었다. 두개의 프로펠러를 작동시키기 위해 16마력의 82kg급 수냉 석유엔진을 사용하여 48km/h 회 순항속도에서 비행할수 있었다. 그후 프로펠러로 추진력을 얻는데는 한계가 있다는 것을 인지하고, 또 다른 추진체계를 찾게 되었다. Whittle(1937)과 Von Ohain (1939)이 가스 터빈을 개발함으로써 215℃에서 1600-2000 lbs의 추진력을 발생시킬 수 있는 새로운 추진체계가 도입되었다. 이후 새로운 설계와 재료 개발에 의해서 가스터빈 엔진은 비연료 소모율에서 50%의 감소와 엔진의 추진력에서 50배의 증가를 얻게 되었다. 중요한 설계의 변화는 1960년대 터빈 블레이드에 냉각 체계 (Cooling system)의 도입으로 매년 약 30%의 가스터빈 유입온도를 증가시킨 것이다. 초기 Ni기 초내열 합금은 Ingot Casting이나 열간 가공에 의해서 제조하였으나, 이들 합금은 Air Melting 기술을 사용하였기 때문에 첨가 원소가 제한되는 단점이 있었고, 따라서 고온 수용성도 문제가 되었다. 이러한 제한은 1950년대 초 F. Darmara에 의해 진공용해 기술이 도입되면서 더 많은 강화 원소를 참가할 수 있게 되었다. 이와 같이 단조 (Wrought)합금의 성능과 수용성에 있어서의 상당한 개선은, 주조 합금의 성공적 개발의 초석이 되었다. 1970년대 일방향 응고 기술의 도래가 니켈기 합금의 강도와 고온 수용성을 상당히 증가시켰다. 1970년대 말 단결정 합금이 출현하게 되었고, 일방향 응고된 합금에서 합금의 용점과 고온 수용성을 낮추는 결정입계 강화원소 (C, B, Hf)를 제거하여 20℃이상의 고온 수용성 증가를 보였다. 이와 같은 제조기술의 발달에 병행하여, 합금조성개발에 대한 많은 노력이 있었다. Combuster, Engin Disk, Blade, Nozzle Guide Vanes 등 특정한 사용부위에서 성질의 최적 조합을 줄 수 있는 조성을 결

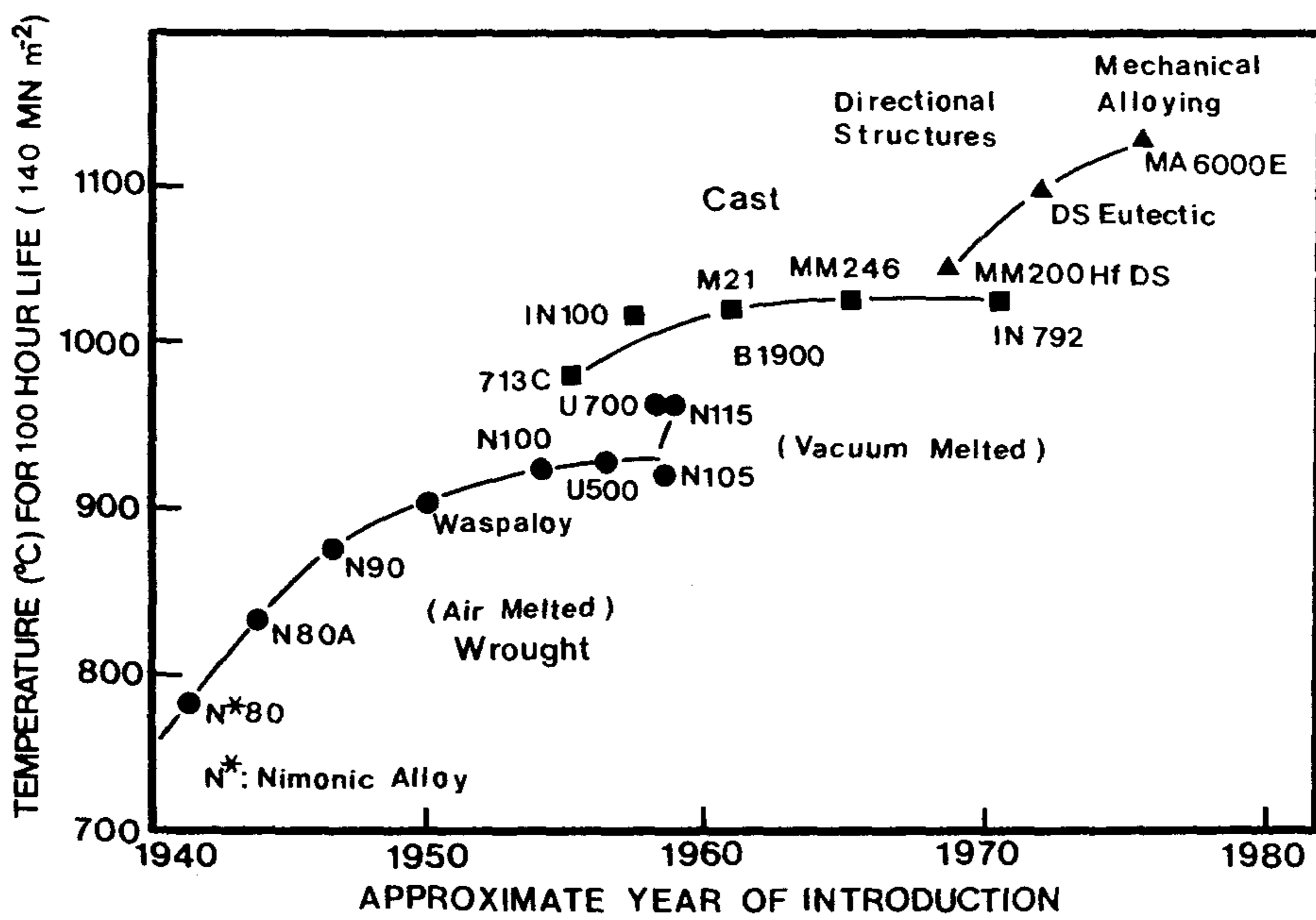


Fig. 1. Historical Development and Typical Temperature Capability of Superalloy.

정할려는 노력들이었다. Al, Ti, Ta 등은 Gamma Prime(γ' , L₁₂ Structure) 석출 강화를 위해 첨가되었고, Mo, W, Ta, Re 등 내화물 원소는 Carbide나 고용강화를 위해, Cr, Al 등은 산화나 부식저항성 증가를 위해서, C, B, Hf, Zr 등은 결정립계 강화를 위해서 첨가되었다. 오늘날 합금과 제조기술의 발달은 초내열 합금을 용점근처의 300°C 범위안에서 사용 가능하게 하였다. (Turbine의 유입온도 : 1700°C, Metal Temperature : 1100°C) 이처럼 합금개발 과정은 1960년 이후 Turbine 유입온도를 매년 10°C 정도 증가시켜, 150,000 lbs 의 추진력과 1520 mph의 순항속도에서 비행을 가능하게 하였다. 급속한 합금개발과 제조기술의 발전에도 불구하고, 엔진의 성능향상에 대한 노력은 지금도 계속되고 있다. 실제 오늘날 엔진은 약 30% 정도의 효율에서 작동되고, 직접 작동 비용의 50% 이상은 연료 소모에 기인한다. 첨가 원소와 제조과정의 개선에 의해 Ni기 합금의 작동온도를 Gamma Prime 용해 온도(1050°C) 보다 더 높은 영역으로 확장시키려는 노력은 1960년대 말 MA(Mechanical Alloying) Process의 개발을 가져왔다. 기계적 합금법은 종래의 분말 야금법을 사용하여 매우 미세한 안정 산화 분산물을 균일하게 분포시킬 수 있는 새로운 제조 방법이 되었다. ODS 합금은 중간온도에서 Gamma Prime 석출강화와 고온에서 산화물 분산강화를 조합하여, 합금의 용점의 90% 까지도 유용한 강도와 연성을 유지할 수 있게 되었다.

1 - 2. 기계적 합금법

최초의 분산강화 합금은 1910년경 Coolidge가 General Electric Company에서 종래의 분말 야금법을 이용하여 개발한 Thoria Dispersed Tungsten이었고, 1931년경 Smith는 분산강화 수단으로서 분말의 내부 산화법을 제안하였다. 그후 1946년에 Swiss Research Group에 의하여 소결된 알루미늄 분말(Sintered Aluminum Powder : SAP)이 개발되었고, 1958년 Dupont에서 Thoriated Nickel(TD-Nickel)에 분산강화법이 도입되었다. TD-Nickel은 분산강화 효과의 최적화를 위하여 가능한 미세한 산화물 분말을 택하여 기지분말과 혼합하여 제조하였다. Thoriated Nickel은 고온 기계적 성질은 향상되었으나, 높은 제조비용과

첨가 원소가 극히 제한된다는 단점이 있었다 [1]. 이후, 이러한 단점을 피하고, 복잡한 ODS 초내열 합금을 만들 수 있는 새로운 제조과정에 대한 개발의 필요성이 대두 되었다. 단순한 기계적 혼합은 산화물 합체 (Agglomeration)을 초래하였고, 표면 연소 코팅과 내부 산화법은 Al, Ti 산화물을 환원시키는 어려움때문에 피해졌다. 종래의 Ball Milling 기술은 요구되는 산화물 분산을 얻기 위해서 미세한 반응성 분말의 사용이 필요하였는데 이는 취급에 대한 위험성과 분말 오염의 문제가 있었다. 1966년 Benjamin이 Melt Injection 기술에 필요한 분말을 제조하기 위해 Shaker Mill 과정을 이용한 것이 오늘날 기계적 합금법(Mechanical Alloying)의 개발을 가져왔다[2][Table 1]. 개발은 새로운 Ni기 ODS 합금개발에 박차를 가하였다. 최초의 ODS Ni기 초내열 합금인 MA753E (IN-853)가 1970년에 개발된 이후, MA754(1970), MA956(1976), MA6000(1977) 등이 개발되었다. 특히 General Electric F404 엔진의 Vane 부위에 INCONEL MA754의 성공적 사용에 따라 MA 합금의 양산 체계를 확립하였으며, 더 높은 고온 수용성 재료에 대한 노력으로 1989년 Alloy92가 개발되었다. 기계적 합금법은 고 에너지 불밀을 이용하여 조절된 미세구조의 복합 분말을 얻기 위한 분말 야금기술이다. 충돌할 때 강구사이의 분말입자가 충돌력에 의해 압접되고, 가공이 진행됨에 따라 가공경화에 의해 변형유지 능력이 감소함으로, 크고 단단한 입자일수록 강구에 의해 쉽게 파괴가 된다. 고 에너지 불밀 작용이 적정시간 유질될 때 압접과 파괴 사이에 균형이 이루어져, 복합 분말의 전체 입자 크기는 일정하게 유지된다. 압접과 파괴사이의 상호작용에 의해 재료내의 산화물과 다른 금속성분은 균일한 분포를 이룬다 (Fig2., Fig3.). 기계적 합금법은 일반적인 합금 제조방법에 비하여 다음과 같은 잇점이 있다.

- 1) 미세한 산화물을 균일하게 분산시킬 수 있으므로 소량의 산화물 첨가로 최대의 효과를 얻을 수 있다.
- 2) 결정립 미세화 효과를 얻을 수 있다.
- 3) 강구와의 충돌에 의한 심한 변형으로 충분한 가공 경화효과를 얻을 수 있다.
- 4) 액상 또는 고상에서 상 분리가 일어날 경우, 용융점 차이가 큰 재료들

Table 1. Major stage in the development of ODS alloy processing.

Year	Alloy System	Processing
1910	Ductile tungsten	Conventional powder metallurgy (Press + sintering + wire drawing technology)
1930	Cu, Ag and Be alloys	Internal oxidation
1946	SAP	Milling of aluminum powder with surface oxide formed <i>in situ</i>
1958	TD-Ni	Fine powder metallurgy
1970	IN853	Mechanical alloying

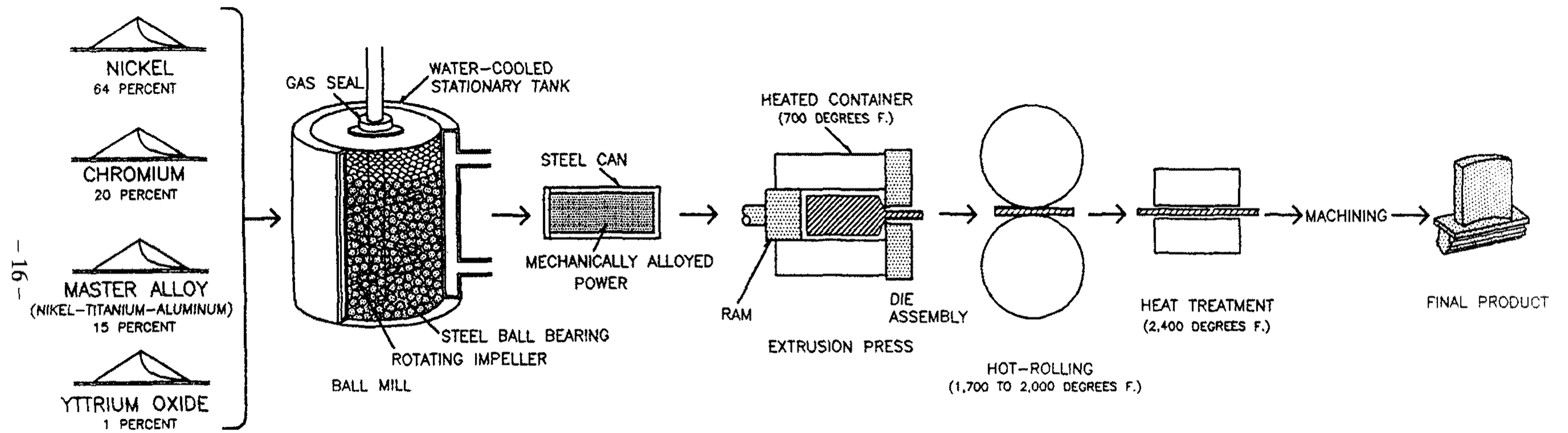


Fig. 2. The Turbine Blade Manufacturing Porcess.

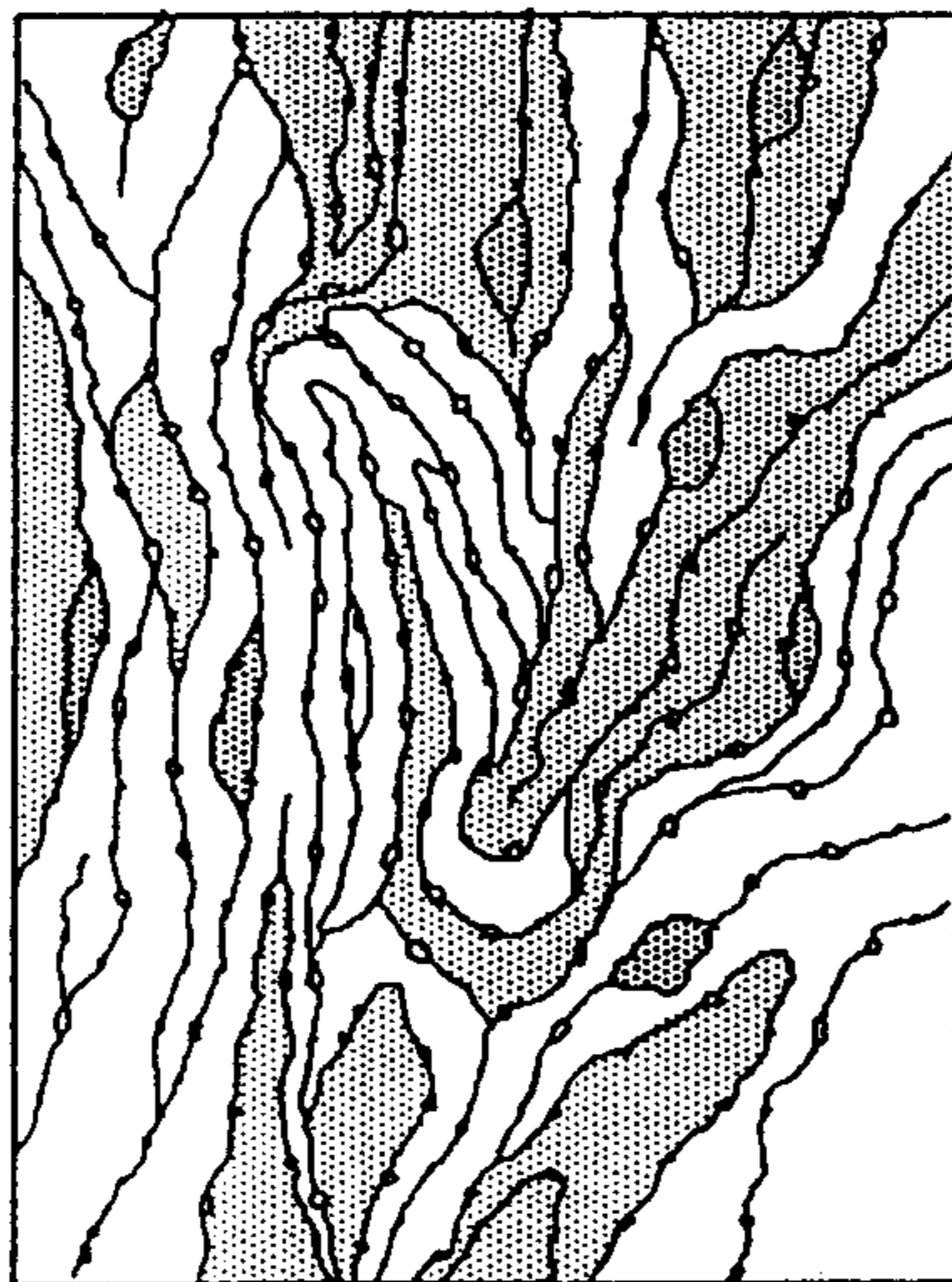
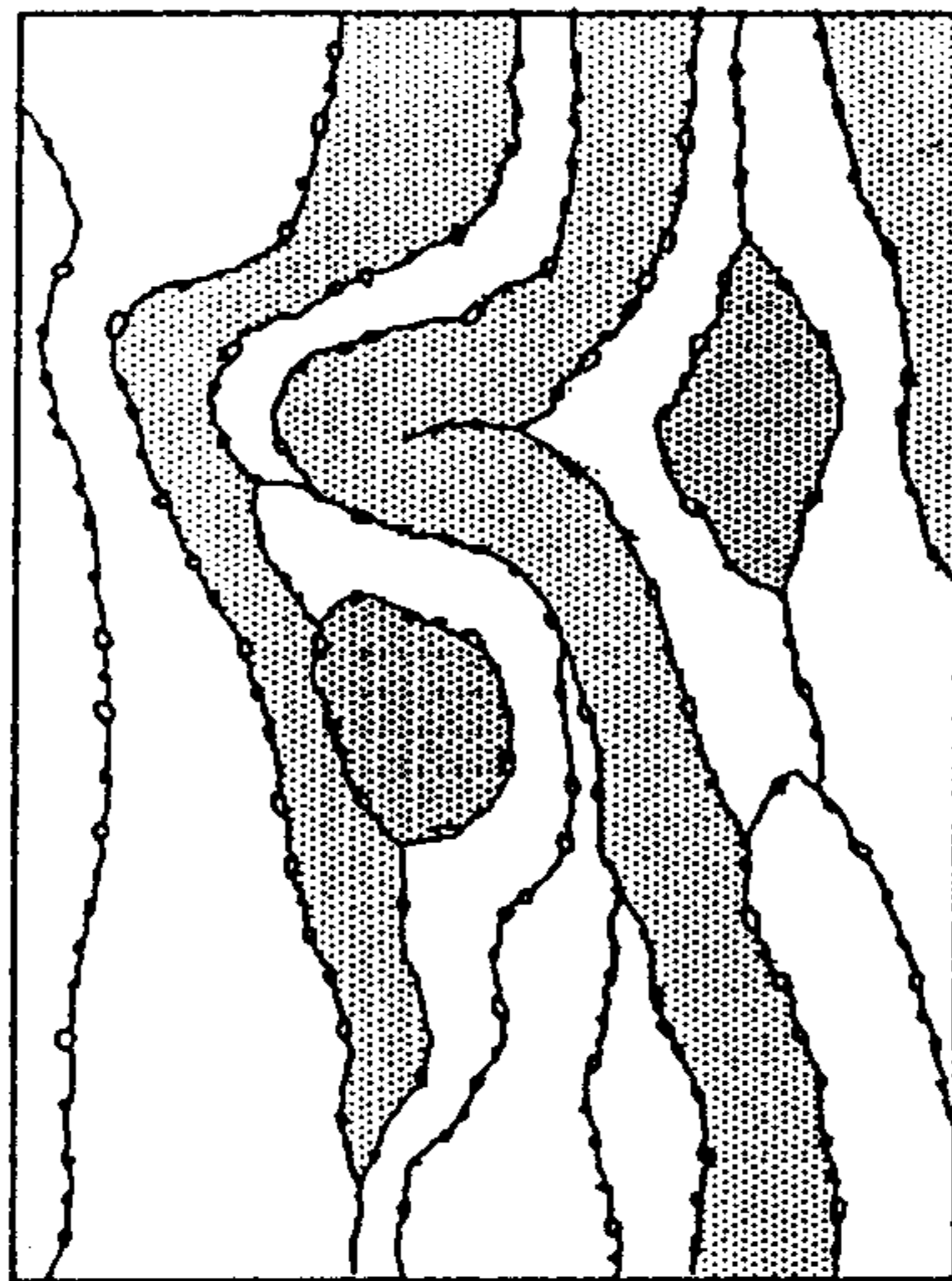
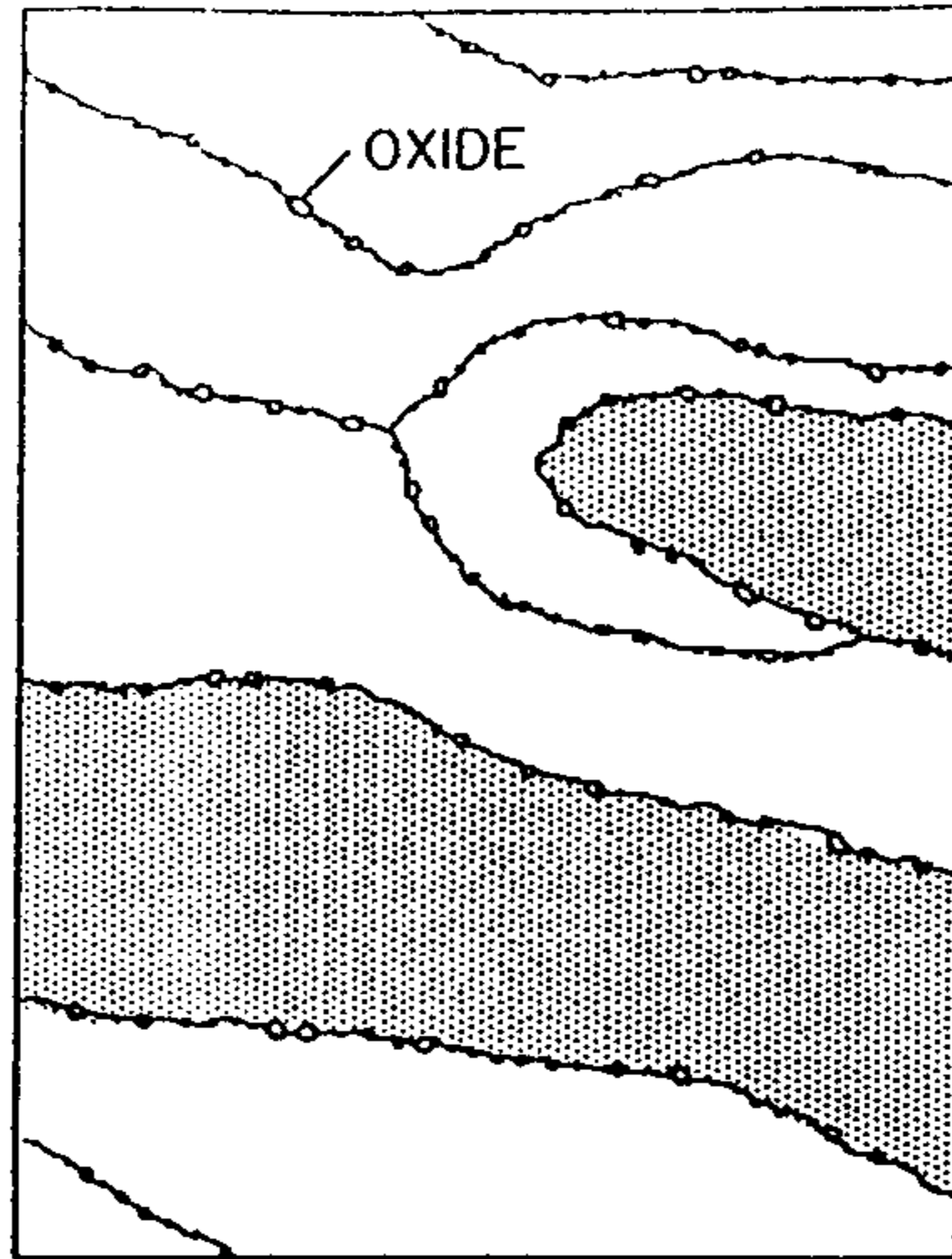


Fig. 3. Dispersion of a Refractory Oxide at Various Stages of Mechanical Alloying is Depicted (a) 1hr, (b) 4hrs, (c) 20hrs

의 합금, 매우 큰 반응성으로 인하여 기존의 기술로는 생산할 수 없는 경우에 적용할 수 있다.

- 5) 고용강화 효과를 얻을 수 있다.
- 6) Segregation이 없는 균일 합금의 제조가 가능하다.

기계적 합금법은 여러가지 재료의 생산에 이용될 수 있지만, MA과정은 실제적 가치는 ODS (Oxide Dispersion Strengthened) 재료의 생산에 있다. 이때 사용되는 산화물은 다음과 같은 조건을 가져야 한다.

- 1) 기지내에서 화학적으로 안정해야 한다.
- 2) 산화물의 직경은 10~50 nm 정도여야 한다.
- 3) 산화물의 부피분율은 0.4~5% 범위에 있어야 한다.
- 4) 용점이 1300℃ 이상이어야 한다.

La₂O₃, CeO₂, Al₂O₃, ZrO₂, ThO₂, Y₂O₃ 등의 산화물이 이들 조건을 만족하지만, 이중 ThO₂, Y₂O₃가 가장 선호되고 있으며 둘중에서는 ThO₂가 강한 반응성 원소로 취급이 어려워 Y₂O₃가 많이 사용된다[3].

일반적으로 Ni기 초내열 합금 제조시 불과 분말의 비율은 5 : 1에서 30 : 1 정도이고, 원재료는 Table 2.과 같은 크기 분포를 갖는다. 분말 장입시 적어도 15% 이상의부피 분율을 갖는 하나의 연성 성분을 포함하여야만 다른 분말들의 연결제로 사용될 수 있다. Milling과정은 조절된 분위기에서 적절한 시간동안 행하여 진다. 기계적 합금법으로 제조된 분말은 Mild Steel 용기에 밀봉된 후 5000~6000Ton급 압출기에서 특정한 온도와 변형속도로 압출된다. 압출재는 여러 단계의 열처리 과정을 거친 후 기계가공하여 최종 완제품인 터빈 블레이드로 사용된다. 항공기 제트 엔진용 터빈 블레이드로 사용되는 니켈기 초내열 합금은 우수한 고온 크리프-파단 특성이 요구된다. 특히 고온에서의 파괴는 주로 결정립계를 통하여 일어나므로 응력을 받는 방향으로 결정립이 연신되어 있으면서 결정립계의 단위면적이 적으면 유리할 것이다. 결정립의 연신된 정도는 결정립의 응력축에 평행한 평균길이를 응력축에 수직인 평균길이로 나눈 결정립계 형상비 (Grain

Table 2 . Typical Raw Materials Used in the MA Process

Carbonyl Ni Powder	4 ~ 7 μm
Crushed Chromium Powder	20 ~ 80 μm
Crushed NiAl(Ti) master alloy powder	20 ~ 80 μm
Refractory Powders	$\geq 80 \mu\text{m}$
Yttria Particle	20 ~ 50 nm
Atomized Powders	$\geq 140 \mu\text{m}$
Other oxides, Nitrides, Carbides	
Other elemental additions	Al, Ti
Process Control Agents	Stearic Acid

Aspect Ratio : GAR)로 표시된다.

본 연구는 중간온도 영역에서 석출강화와 고온에서 분산강화를 조합한 기계적 합금법에 의하여 제조된 ODS Ni기 초내열 합금의 열처리 거동과 기계적 성질의 상관관계 및 기계적 특성을 최적화할 수 있는 방법을 모색하기 위해 수행되었다. 첫째, 기계적 합금한 분말의 열간 압출재는 미세한 등축 결정립 조직을 형성하는데, 2차 재결정 임계온도(T_{SRx}) 이상에서는 2차 재결정에 의해 압출방향으로 연신된 조대한 결정립을 형성한다. 따라서 열간 압출재의 미세구조적 고찰과 T_{SRx} 의 결정 및 방향성 재결정 (Directional Recrystallization)시 결정립계 형상비를 향상시킬 수 있는 열처리 조건의 확립이 필요하다.

둘째, 중간온도 (760°C)영역에서 주된 강화기구는 Gamma Prime 석출경화이다. 석출경화는 석출물의 부피분율, 석출상의 크기 및 분포 양상등에 의해 영향을 받는다. 석출물의 부피분율은 초기 합금제조시 Al, Ti 등의 첨가 원소에 일차적으로 좌우되며, 석출상의 크기 및 분포 양상은 열처리 조건에 따라 크게 달라진다. 따라서 석출상의 크기 및 분포 양상을 조절할 수 있는 열처리 조건과 이에 따른 기계적 성질의 상관관계를 연구하여 크립-파단 특성을 최적화하고자 하였다.

셋째, 고온영역 (1000°C) 부근에서 유효한 강화기구는 분산강화와 결정립 조대화를 통한 결정립계 미끄러짐의 최소화를 통한 강화방법이 있다. 분산강화의 경우 분산물의 부피분율과 크기에 좌우되며, 이는 초기 합금제조시 결정되는 제조 변수이다. 한편 결정립계 형상비는 열처리 조건에 따라 좌우된다. 즉 결정립계 형상비는 방향성 재결정시 온도나 이동속에 따라 달라진다. 그러나 같은 열처리 조건하에서는 초기 압출재의 미세구조와 밀접한 관계를 갖는다. 따라서 미세구조에 따른 결정립계 형상비의 변화 및 미세구조를 조절할 수 있는 새로운 열처리 방법을 강구하여 결정립계 형상비를 증가시킬 수 있는 연구를 수행하였다.

1-3. Reference

- (1) E. F. Bradley, Superalloys ' A Technical Guide', 1998 1.
- (2) J. S. Benjamin, Metall. Trans. A, 1 (1972) 2943.
- (3) J. S. Benjamin, New Materials by Mechanical Alloying Technique, DGM, Germany, (1988) 3.
- (4) G. H. Gessinger, Powder Metallurgy of Superalloys, (1984) 243.

여 백

제 2 장. 이론적 배경

2 - 1. 열간 압출재의 미세조직 및 2차 재결정 거동

2-1-1. 열간 압출재의 미세구조

기계적 합금된 MA6000 분말의 압출 후 미세구조적 특징은 다음과 같다[1].

- 1) 대략 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 의 미세한 등축 재결정 조직
- 2) 낮은 평균 전위 밀도
- 3) 집합 조직의 부재
- 4) 미세한 산화물 입자의 균일 분포
- 5) 두가지 크기 분포를 갖는 γ' 석출물

열간 압출재의 미세구조적 특징은 등축재결정 조직과 낮은 평균 전위밀도의 1차 재결정된 미세구조를 갖는다는 것이다. 이러한 미세구조적 특징은 초소성 변형 거동후의 미세조직과 매우 유사하므로, 기계적 합금된 분말은 열간 압출시 초소성변형을 겪는다고 할 수 있다[2].

2-1-2. ODS 합금의 2차 재결정

기계적 합금된 재료의 2차 재결정은 임계온도 (T_{SRx}) 이상에서 일어나는데, 온도를 증가시킴에 따라 임계온도 이상에서 몇몇 결정립은 주위의 미세한 결정립을 흡수하면서 급격히 성장한다. 이와같은 조대한 결정립의 성장은 주위의 미세한 결정립을 모두 흡수하고, 서로 충돌할 때까지 성장을 한다. 이러한 과정을 2차 재결정 (Secondary Recrystallization) 또는 이상 결정립 성장 (Abnormal Grain Growth)이라 한다. ODS Ni기 초내열 합금에서 2차 재결정과정의 특징은 초기 미세구조가 이미 1차 재결정된 상태이고, 결정립계 에너지 감소가 2차 재결

정의 구동력이 된다는 것이다. 분산강화 합금의 2차 재결정 기구에 대해서는 많은 이론들이 있지만, 정확한 이론의 정립은 이루어 지지 않고 있다. 2차 재결정 온도를 해석하는 견해에 대한 이론을 요약하면 다음과 같다. 2차 재결정 구동력의 주체에 따라 γ' 의 용해온도, 분산물의 조대화 과정, 결정립계 편석원소의 확산온도를 각각 2차 재결정 시작기구로 해석하고 있다. 1982년 Hotzler와 Glasgow, Singer와 Gessinger[2-4]등은 MA6000에서 결정립 상장이 γ' 의 용해에 의해 일어난다고 보고하고 있다. 결정립 성장을 방해하는 γ' 입자의 용해가 정상 결정립계 이동속도 (0.1nm/s)를 이상 결정립 성장속도 (150 μ m/s)로 증가시킨다는 해석이다. 그후 γ' 용해온도와 재결정온도를 비교함으로써, γ' 용해가 높은 부피분율의 γ' ODS 합금에서 일반적인 2차 재결정 시작기구는 아니라고 결론지어졌다. 그러나 γ' 존재하에서는 결정립계가 그렇게 큰 이동속도로 움직일 수는 없으므로, γ' 고용선은 2차 재결정에 대한 하한을 형성한다고 주장하였다. 1987년 Mino, Nakagawa [5]등은 분산물 조대화 과정으로 관찰된 결정립계 이동속도의 증가를 설명할 수 있다고 하였다. 또한 DTA 실험결과 2차 재결정 임계온도는 분산물의 크기나 부피 분율에 무관하고, 대부분의 경우 분산물의 조대화는 결정립계 이동속도를 100~1000배 정도 증가시킨다고 보고하였다. 그러나 결정립계 이동속도는 1,000,000배이상 급격히 증가하고, 분산물의 조대화 과정이 연속적이므로 분산물의 조대화 과정으로도 완전한 설명을 할 수 없었다. 따라서 1989년 Jongenburger와 Singer [6]등은 γ' 용해나 분산물의 조대화 이외에 결정립계 편석원소의 확산을 2차 재결정 시작기구로 해석하여, 결정립계 이동속도의 급격한 증가를 설명하려는 새로운 이론을 제안하였다. 결정립계 이동속도는 일반적으로 다음 방정식에 의해서 서술된다.

$$G = M (P - P_p) \quad (II-1)$$

여기에서 G : The average grain boundary velocity, M : The grain boundary mobility, P : The driving pressure for grain growth, P_p : The pinning pressure that the dispersoid exert upon the grain boundaries를 의미한다.

따라서 결정립계 이동속도의 급격한 증가는 결정립계 이동도, 결정립 성장에 대

한 구동력, 결정립계 성장에 대한 2상 입자의 구속력의 급격한 변화와 관련시킬 수 있다. 결정립계 성장에 대한 2상 입자의 구속력의 급격한 감소 즉 γ' 용해와 분산물의 조대화는 앞의 견해에서와 같이 합리적이지 못하다. 또한 구동력의 급격한 증가는 결정립 크기의 감소를 수반함으로 이론적으로 불가능하다. 따라서 결정립계 이동도의 급격한 증가에 의해 이상 결정 성장이 시작된다는 것이 이 이론의 기본적인 가정이 된다. 즉 결정립계에 편석된 용질원자의 마찰력에 있어서의 급격한 변화에 의해 결정립계 이동도가 급격히 변한다는 가정이다. 2차 재결정 임계온도에서 정성적으로 성장하는 결정립계 이동속도 ($G = 0.1\text{nm/s}$)가 임계속도에 도달하여, 그주위의 편재된 용질 분위기에서 빠져나와 높은 이동속도의 결정립계로 된다. 결정립계 이탈이 실지로 2차 재결정 시작기구라면, 이상적으로 성장하는 결정립계의 이동속도는 Intrinsic 결정립계의 이동속도와 같아야 한다. ($G_{\text{intrinsic}} = 1\sim 100 \mu\text{m/s}$). 이와 같은 결론은 많은 다른 자료에 의해 뒷받침되고 있지만 실험적인 증거의 부족으로 완전한 2차 재결정 기구에 대한 정확한 이론 및 실험적 확립은 더 많은 연구를 필요로 하고 있다 [7-9].

2-1-3. 2차 재결정의 결정립크기와 형태

Wilcox[10] 등은 분산강화 합금의 고온 기계적 성질을 결정하는 가장 중요한 인자중에 하나는 결정립계 형상비 (GAR)이며, 결정립계 형상비가 클때에는 결정립크기 또한 중요한 인자라도 하였다. 또한 Allen 등은 재결정 되지 않은 TD-NiCr 시편을 따라 유도코일을 움직임으로써 방향성 재결정 열처리인, Zone Aligned Polycrystallization (ZAP)이라는 새로운 열처리 방법을 처음으로 ODS 초내열 합금에 도입하였다. 이와같은 재결정 결정립의 크기와 형태를 조절하기 위하여 세가지 형태의 실험이 일반적으로 행해진다.

1) 등온 어닐링 (Isothermal Annealing)

2) 정지 온도구배 하에서 어닐링

(Annealing in a Stationary Thermal Gradient : Stationary Annealing)

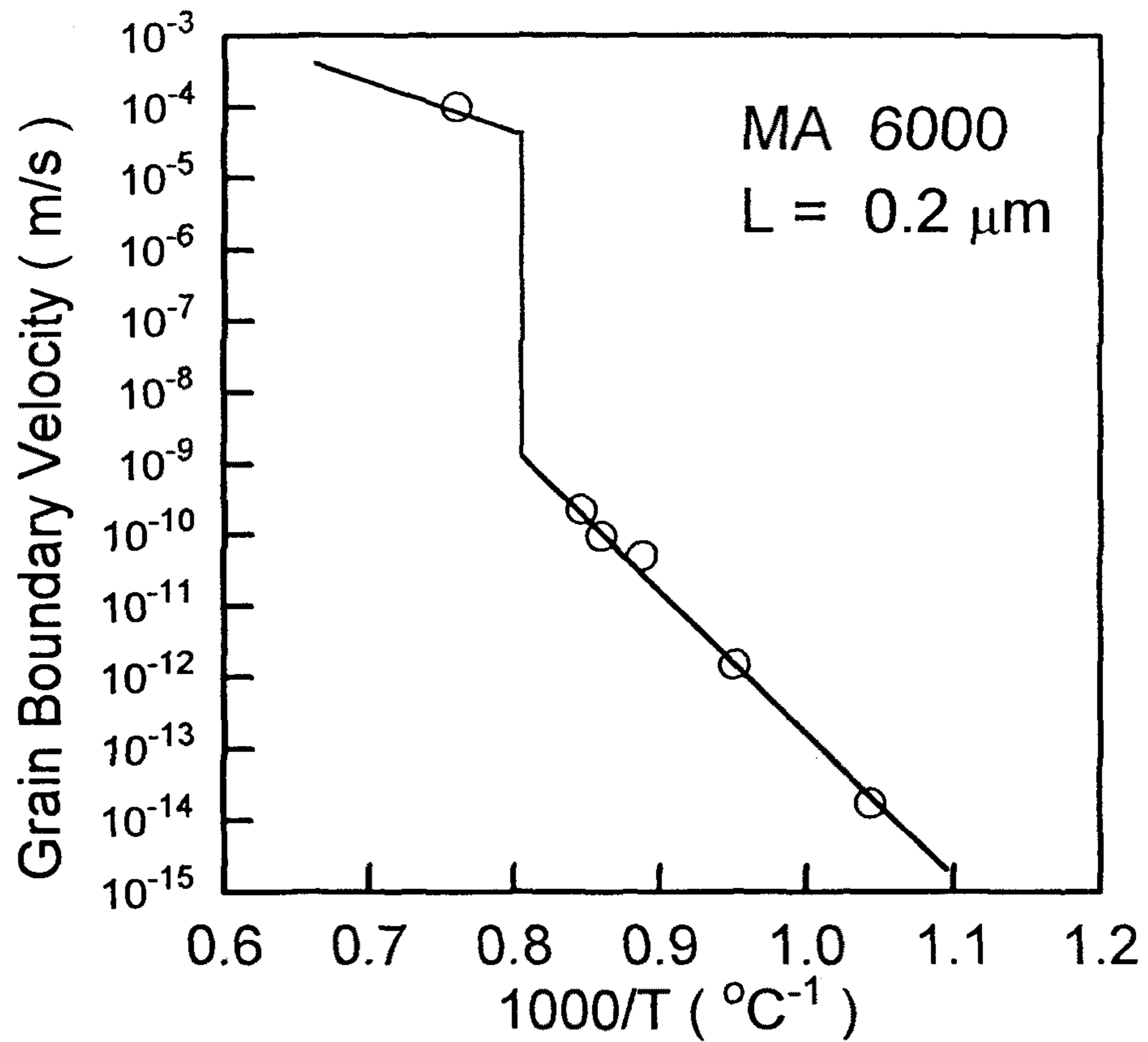


Fig. 4. The Average Grain Boundary Velocity of MA 6000 as a Function of Temperature.

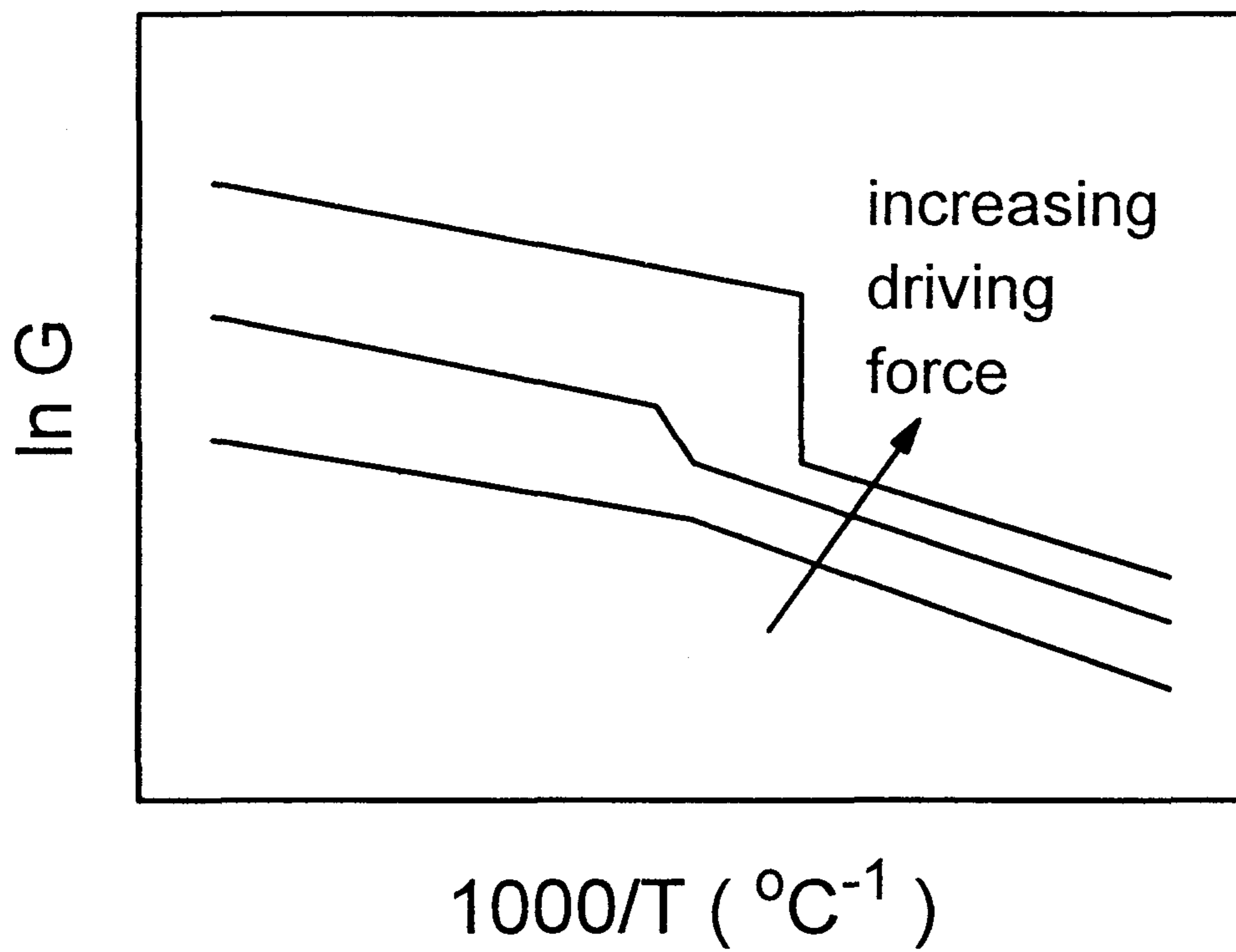


Fig. 5. Results of Theoretical Model : The Grain Boundary Velocity G as a Fuction of the Temperature.

3) 움직이는 온도구배 하에서 어닐링

(Annealing in a Moving Thermal Gradient : Zone Annealing)

등온 어닐링은 일정온도로 시편을 일정시간 가열하여, 초기 재료의 제조인자 함수 즉 압출온도, 압출비, ram속도 의 함수로 재결정에 대한 결정립 성장과정을 조사할 수 있다. 2차 재결정 결정립 크기는 결정립계 이동속도 (G)와 핵생성속도(N_v : 2차 재결정 되지 않은 재료의 단위 시간당 단위 부피당 생성된 2차 결정립의 수)의 함수이다. Fig. 6 에 MA738의 경우 압출조건에 따라 온도의 함수로 결정립계 형상비를 표시하였다. 1230°C와 1245°C사이에서 결정립 성장은 압출방향과 횡방향에서 같기때문에, Bamboo-like구조가 발생하고, 1245°C이상에서 압출방향의 성장속도가 빨라지면서 증가된 결정립계 형상비를 갖는 연신된 미세조직을 나타내게 된다. 또한 결정립의 크기도 온도의 증가와 더불어 증가한다. 위의 결과로부터 압출온도가 감소함에 따라서 재결정 후의 최대 결정립의 크기도 감소함을 알 수 있다.

정지 온도구배에서 어닐링은 결정립 조대화에 대한 적절한 온도조건을 결정하기 위하여 가장 일반적으로 이용된다. 온도구배를 주는 목적은 하나의 시편으로 재결정 온도를 결정할 수 있는 온도 범위를 주기위한 것이다.

움직이는 온도구배에서 어닐링의 경우, Andrade등은 급격한 온도구배를 갖는 Furnace 안으로 시편을 적절한 속도로 이동시키면, 상당한 결정립 조대화를 기대할 수 있고 심지어는 단결정도 성장시킬 수 있다고 하였다[10]. 구배소둔의 경우 원칙적으로 등온소둔보다 GAR값이 크다. 즉 온도구배 때문에 시편의 한 부분만 결정립 조대화의 적절한 온도에 있게되고, 따라서 핵생성은 시편의 한쪽 끝에서 시작되고, Hot zone이 시편을 통해 움직임에 따라 Hot zone 전방에서 새로운 결정이 생성되기 이전에, 이미 생성된 결정립이 급격히 성장하게 된다. 따라서 온도구배는 새로운 결정의 핵생성 가능성을 줄이기 위해서 가능한한 커야 한다. Allen이 처음으로 ODS 합금에 Travelling gradient 소둔을 적용하였다. Fig. 7에서 세개의 다른 속도영역을 관찰할 수 있다. 느린 이동속도에서 결정립은 등온재결정에서의 일반적인 결정립 성장속도보다 느린 속도에서 성장하기 때문에 2차재결정등온선과 보조를 유지해야 하는 문제가 없고, 재결정 전면의 온도는 2차재결정 임계온도보다 낮아 새로운 결정립 핵생성을 기대할 수 없다. 이론적으로

압출방향으로의 결정립의 크기는 시편의 크기에 의해 제한된다. MA6000의 경우 1 ~ 24 cm/h의 이동속도는 이 영역에 속하는 속도범위이다. 이동속도가 24 ~ 54 cm/h에서는 재결정 전면이 높은 온도쪽으로 이동되고, 재결정전면과 2차 재결정 임계온도 등온선사이에서 새로운 결정립의 핵생성이 일어나 압출방향의 결정립크기는 영역 A에서 보다 훨씬 작다. 이동속도가 54 cm/h 이상에서는 이동속도가 결정립 성장속도($150\mu\text{m/s}=54\text{ cm/h}$)보다 증가하기 때문에 특정한 재결정 전면이 존재하지 않는다. 이때는 압출방향의 결정립 크기는 등온 재결정의 결정립 크기와 유사하다. 횡방향 결정립 크기는 Zone annealing하는 동안 실험변수가 아니며, 시편의 Cleanliness나 Homogeneity와 같은 재료 자체의 성질에 의하여 결정된다.

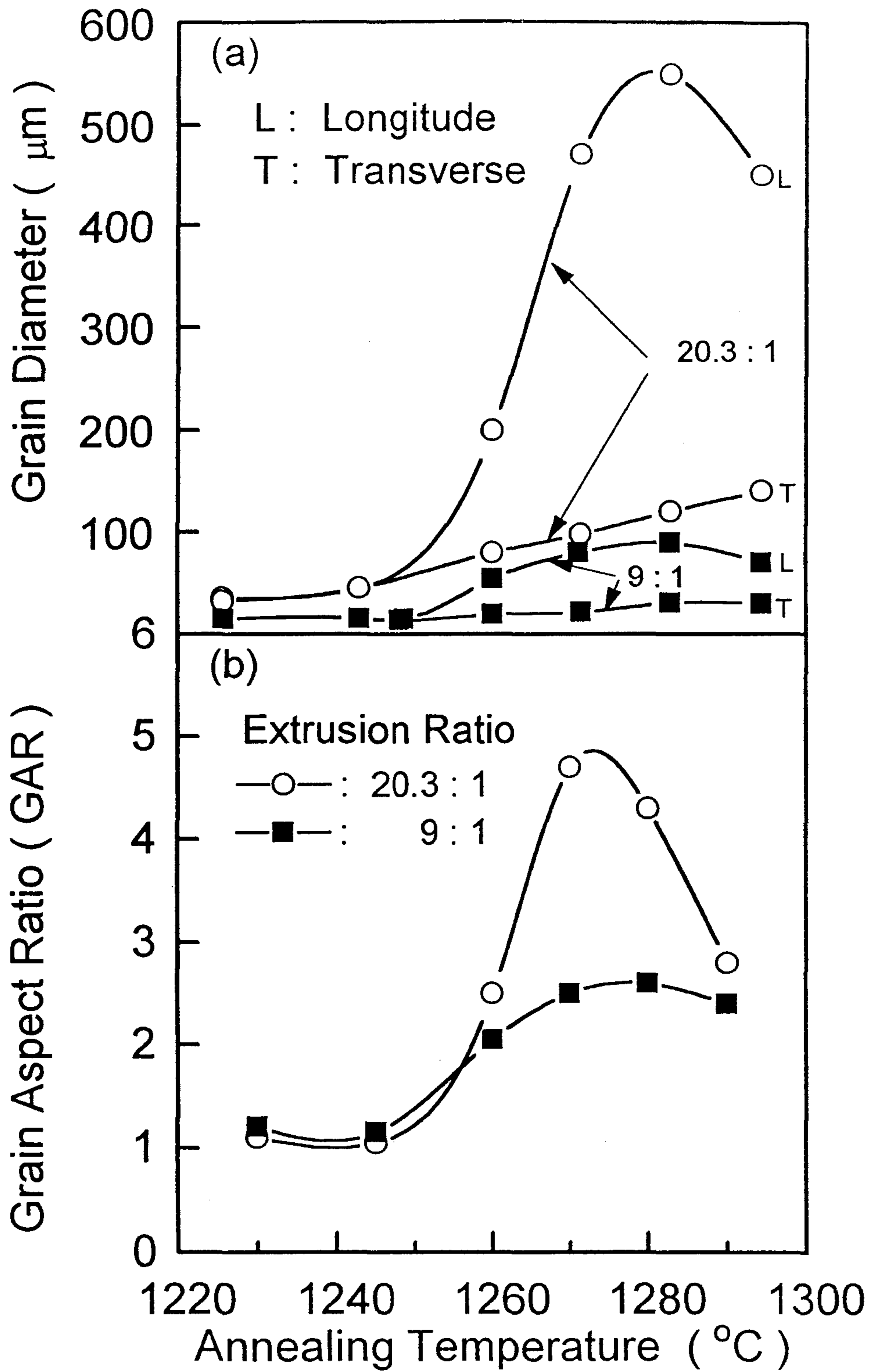


Fig. 6. Grain Size and Grain Aspect Ratio of MA 738 as a Function of Temperature.

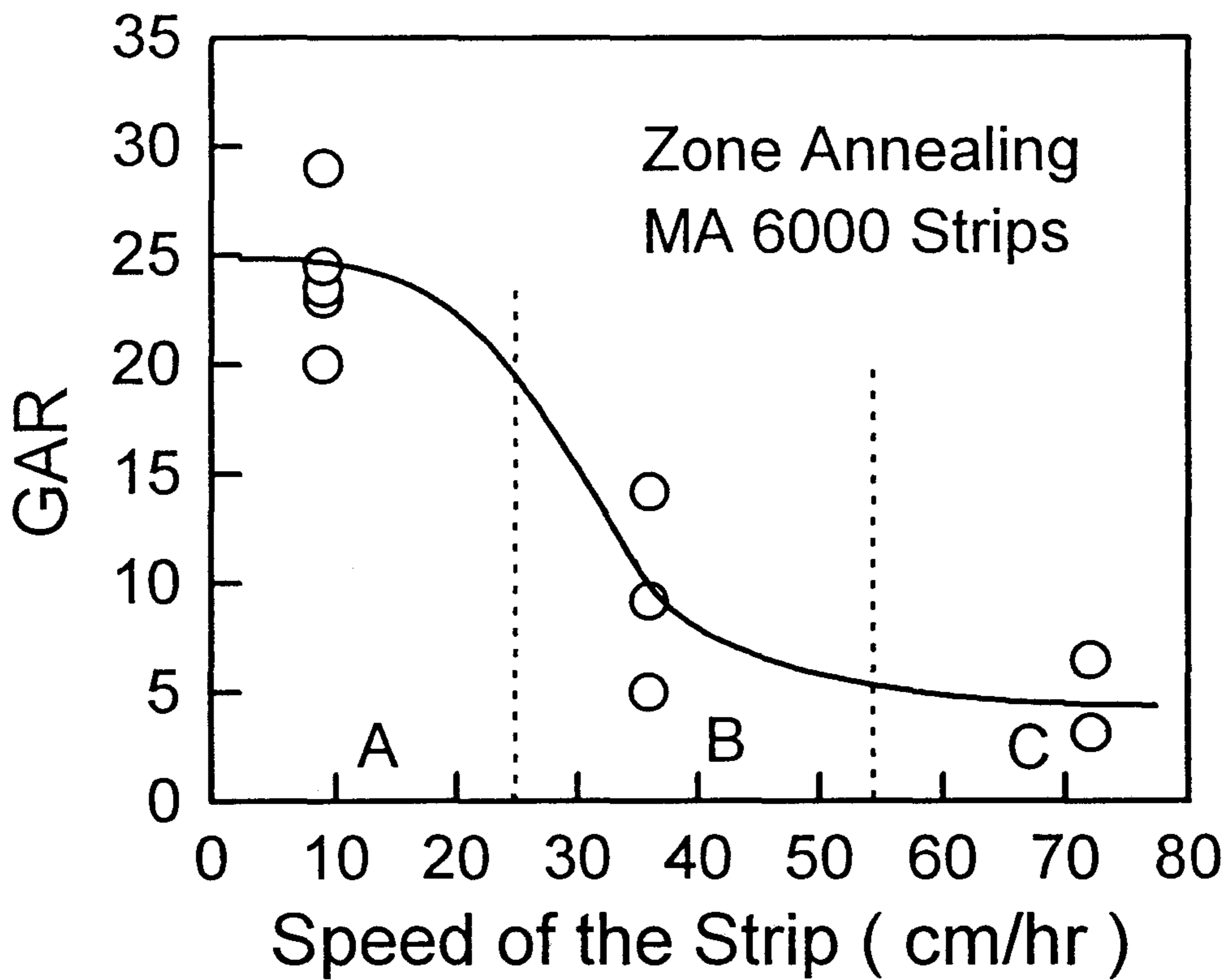
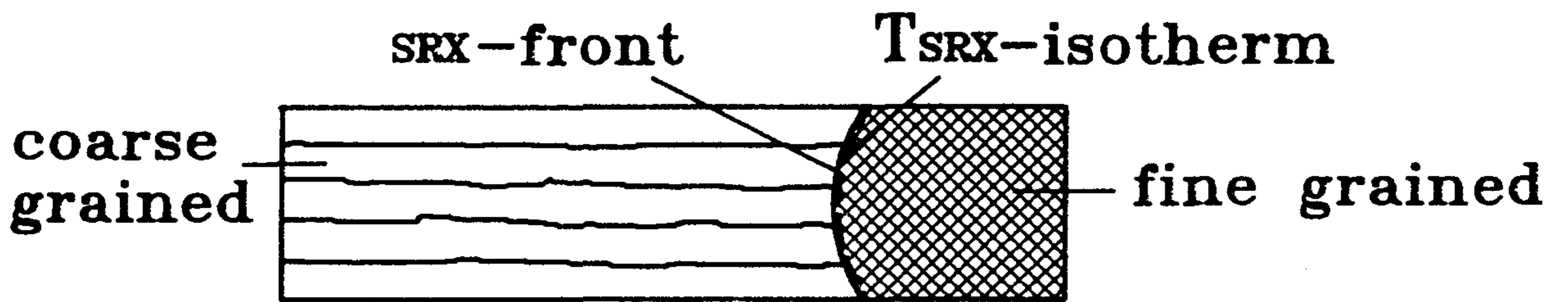
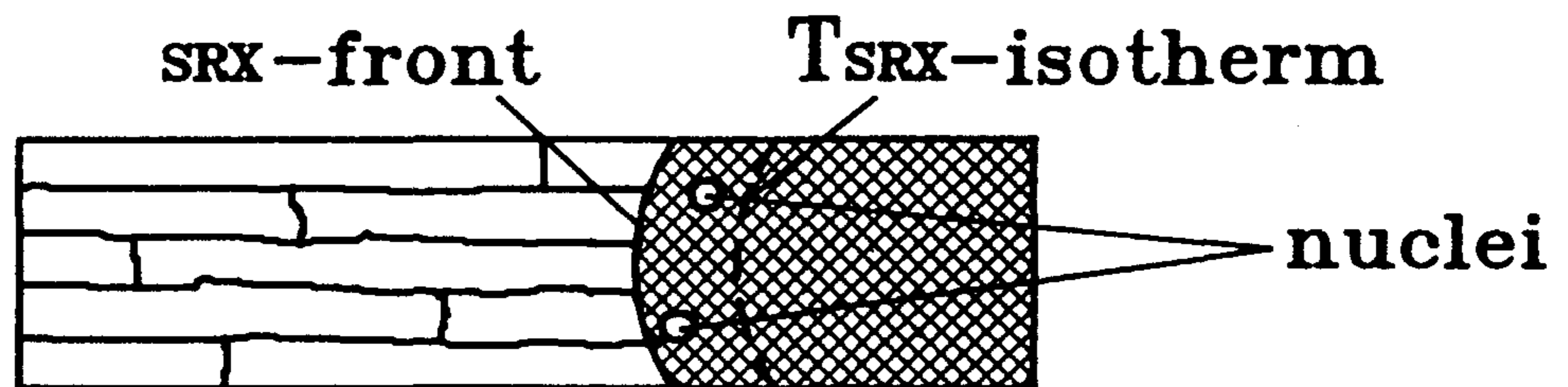


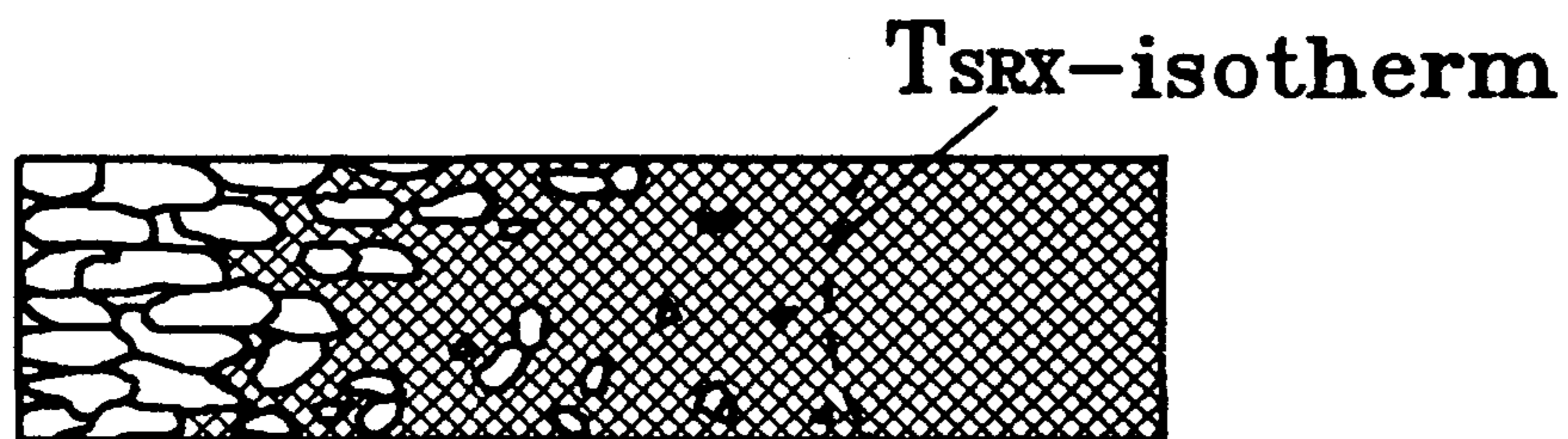
Fig. 7. The Grain Aspect Ratio as a Function of the Zone Travelling Speed.



$$V_{\text{bar}} \leq G_{\text{natural}} \quad (\text{Range A})$$



$$V_{\text{bar}} > G_{\text{natural}} \quad (\text{Range B})$$



$$V_{\text{bar}} \gg G_{\text{natural}} \quad (\text{Range C})$$

Fig. 8. The Formation of Secondary Grains with Increasing Speed of the Travelling during Zone Annealing.

Table 3. Results of Zone Annealing Experiments (MA 6000)

V (cm/ hr)	G (°C/cm)	L (μm)	l (μm)	GAR (= L/l)
9	310	5285	182	29
72	370	707	117	6
36	400	1769	130	14
9	390	4023	171	24
9	180	4030	205	20
72	230	670	130	5
36	150	1136	128	9
9	140	6400	266	24
36	140	587	132	5

2-1-4. Reference

- [1] E. Arzt and L. Schutz, *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, DGM, (1988) 157.
- [2] R. F. Singer and G. H. Gessinger, *Metall. Trans. A*, 13 (1982) 1463.
- [3] R. K. Hotzler and T. K. Glasgow, *Metall. Trans. A*, 13 (1982) 1665.
- [4] R. K. Hotzler and T. K. Glasgow, *Superalloy 1980*, ASM (1980) 455.
- [5] K. Mino, Y. G. Nakagawa and A. Ohtomo, *Metall. Trans. A*, 18 (1987) 777.
- [6] C. P. Jongenburger and R. F. Singer, *New Material by Mechanical Alloying Techniques*, DGM, (1988) 157.
- [7] K. T. Aust and J. W. Rutter, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 215 (1959) 119.
- [8] J. W. Rutter and K. T. Aust, *Acta Metall.* 13 (1965) 181.
- [9] P. Gorden and R. A. Vandermeer, *Trans. AIME*, 224(1962) 917.
- [10] B. A. Wilcox and A. H. Clauer, *Acta Metall.*, 20 (1972) 273.
- [11] G. H. Gessinger, *Powder Metallurgy of Superalloy*, (1984) 249.

2 - 2. 석출물이 중간온도 기계적 성질에 미치는 영향

2 -2-1. 열처리에 의한 석출물의 크기 조절

열처리와 γ' 의 형태, 강도사이의 최적 관계는 합금에 따라 달라지는 독특한 특성을 갖는다. Ni기 초내열 합금에서 석출경화 특성을 나타내는 γ' (Ni_3Al)은 A_3B (L12)형태의 초격자 구조를 갖으며, 용점 (1385°C) 부근까지 장범위 규칙도를 나타낸다. 실제 Ni기 초내열 합금에서는 B위치에 Al이 60%정도까지 Ti으로 치환될 수 있다. Ni, Co, Fe와 같이 Electronegative한 원소들은 A을 이루고, Al, Ti, Ta, Nb가 같이 Electropositive한 원소들이 B를 이룬다. 석출경화형 합금에서의 강도는 석출물의 형태에 직접적으로 관련되며, 이러한 석출물의 형태는 열처리 과정을 통해서 조절될 수 있다. 단조, 주조, 방향성 응고 (Directional Solidification) 및 단결정 (Single Crystall) Ni기 초내열 합금에서 일반적인 열처리의 예를 살펴보면 다음과 같다[1]. 단조합금에서 용체화 처리는 주로 $1040 \sim 1230^\circ\text{C}$ 범위에서 행하여지며, $840 \sim 1100^\circ\text{C}$ 부근에서 Creep 강도를 위한 γ' 이 석출되고, 760°C 에서 후차적 시효에 의해 석출 열처리가 완료된다. 실제로 이들 합금에서 중간단계 시효처리는 MC Carbide의 Degeneration Reaction을 최적화하기 위해서 행해진다. 주조합금에서 용체화 처리는 주로 $1180 \sim 1235^\circ\text{C}$ 부근에서 행해진다. 시효처리는 단조합금과 유사하다. 또한 γ' 석출과정은 열처리 후 냉각 속도에 좌우되며, 서냉시 조대한 석출물이 생성되어 성장이 가능하고, 급냉시 많은 석출물이 핵생성되지만 성장은 억제되어 미세한 γ' 이 얻어진다. 주조형 합금의 경우 최적의 성질은 1100°C 부근에서 열처리에 의한 조대한 γ' 과 840°C 부근의 열처리에 의한 미세한 γ' 의 이중 (Duplex) 구조에 의해서 얻어진다. 방향성 응고된 Ni기 초내열 합금의 경우 용체화처리는 1205°C 이상에서 행해진다. 시효처리는 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 범위에서 1단계 열처리가 행해지고 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 범위에서 2단계 열처리가 행해진다. 또한 이들 합금에서 1270°C 까지 용체화 처리온도를 증가시킴에 따라 크립-파단 강도와 인장강도가 증가한다[2]. 단결정 합금의 경우 $1260 \sim 1320^\circ\text{C}$ 범위에서 용체화 처리되고 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 부근에서 1차 시효를 하고, $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 범위에서 2단계 시효처리를 행한다. 이처럼 Ni기 초내열 합금

에서 γ' 석출에 대한 열처리는 일반적으로 용체화 처리와 1단계 혹은 2단계 시효 (Aging Treatment)로 이루어져 있다. Fig. 9 에 보인것 처럼 용체화처리는 시편의 용체화 처리전 이력에 의해 성형된 γ' 을 다시 Matrix내에 용해시켜, 냉각속도에 따라 조절된 미세구조를 얻기 위해서 행하여진다. 또한 2단계 시효처리는 고온 시효처리에 의해 조대한 γ' 을 석출시키거나, 용체화처리시 석출된 석출물을 성장시키는데 이용되고, 저온시효처리는 보다 미세한 γ' 을 석출시키거나, 이미 석출된 석출상을 화학적으로 더욱 안정화시키시 위해서 행하여진다. 따라서 시편의 용체화 처리 온도 및 시간은 시편이 겪는 열처리 이력과 원하는 미세구조적 특징에 따라서 달라져야 한다.

2-2-2. Gamma Prime 석출물의 변형거동

석출경화된 Ni기 초내열 합금의 강도에 대한 주된 기여는 정합의 안정한 금속간 화합물인 γ' [$\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$]에 의해 주어진다. 합금이 안된 Ni_3Al 의 경우 모든 온도에서 $\{111\}\langle 110\rangle$ Slip에 의해서 변형되고, 700°C 이상에서는 $\{100\}$ 면에서의 Slip이 우세해진다[4]. $\{111\}$ 면에서의 Slip은 저온에서 극히 불균일 하지만, 400°C 이상에서는 미세하고 아주 균일하다. L_{12} 구조에서 존재하는 적층결합은 3가지 형태이다. $a/3\langle 112\rangle\{111\}$ 형태의 전단변형에 의해서 발생하는 초격자 결함 (Superlattice faults), $a/2\langle 110\rangle\{111\}$ 형태의 변형에 의한 역위상 경계결함 (Antiphase Boundary : APB), $a/6\langle 112\rangle\{111\}$ 형태의 변형시 초격자 결함과 역위상경계 결함의 조합에 의한 복합 결함 (Complex Faults)이다. 정합 석출물에 의해서 강화된 니켈기 초내열 합금에서 생성된 이들 결함이 변형에 있어서 주된 역할을 한다. Ni_3Al 의 경우 800°C 부근까지 온도의 증가에 따라 항복강도가 증가하는 이상적인 (Abnormal) 항복 거동을 나타낸다. 정합 석출상의 존재시 입자의 크기에 따라 변형기구는 달라진다. 석출상의 크기가 작거나 강도가 약하면 전위가 입자를 자르고 지나가면서 변형이 진행되고, 입자와 크기가 충분히 크거나 강할 경우 전위는 입자주위를 우회하여 변형이 진행된다[5-7]. 먼저 전단에 의해 변형이 진행될 때 석출물은 다음과 같은 인자에 의해 전위의 이동을 방해한다.

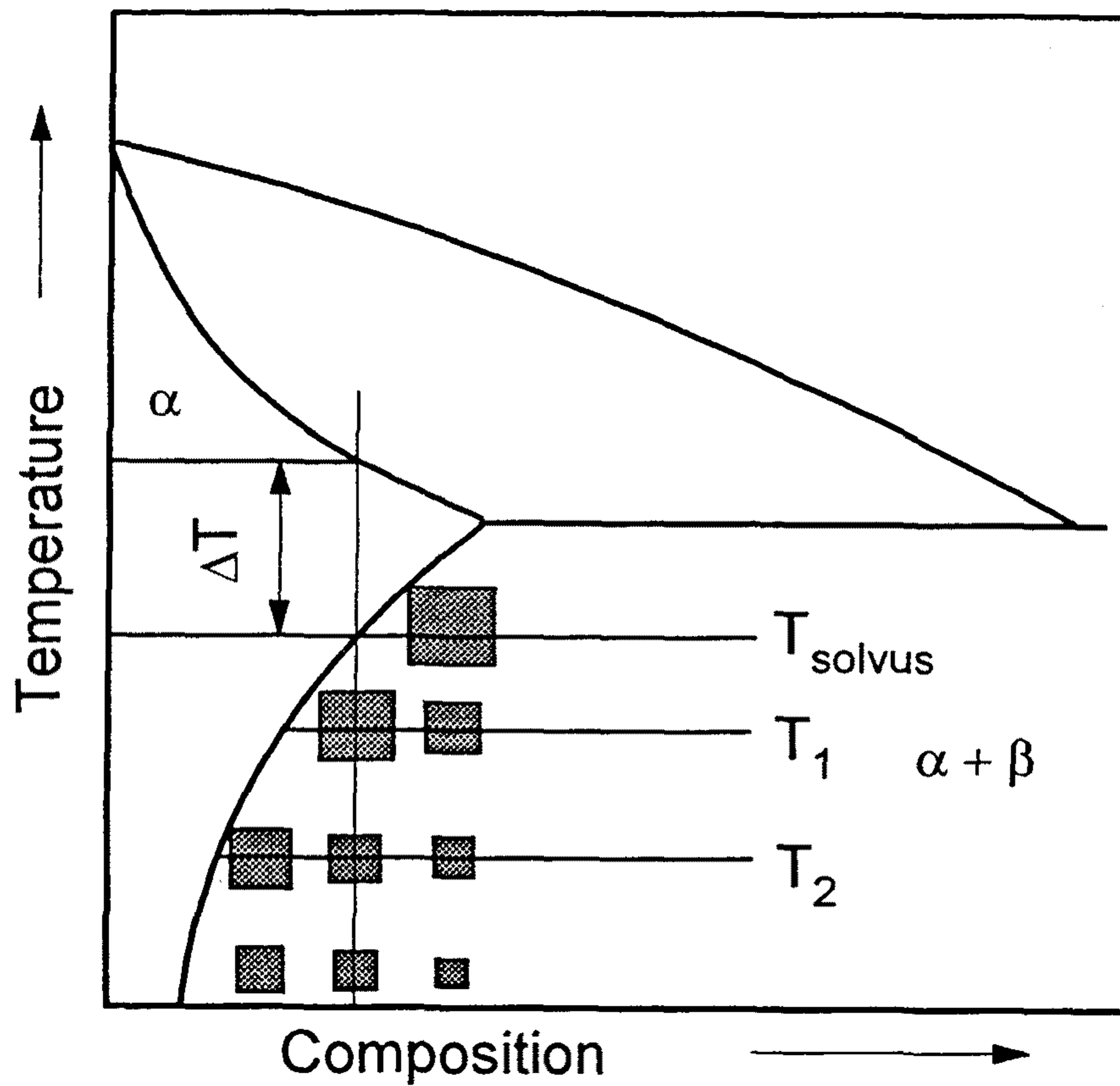


Fig. 9. Phase Diagram of a Hypothetical System A-B Showing the Beta Solvus and Variation of Precipitate Size with Aging Temperature.

1. 정합 변형장(Coherency Strains)
2. 석출상과 기지의 탄성계수 차
3. 석출상에 규칙도의 존재
4. 석출상과 기지의 SFE (Stacking Fault Energy)의 차
5. 전단에 의한 입자의 표면적 증가
6. 입자와 기지사이의 Peierls 응력차

니켈기 초내열 합금에서 γ' 에 의한 강화는 주로 정합변형과 γ' 의 규칙구조에 기인된다[9]. 변형장과 단일 전위의 상호작용에 기인한 흐름응력에 있어서의 증가는 다음과 수식에 의해서 주어진다.

$$\Delta \tau = \frac{K}{bL''} \quad (\text{III-1})$$

K : The maximum repelling force of the strain field of a single particle on a moving dislocation

L'' : The average distance between the force centers

여기서 L''은 전위의 굽는 각도 $\theta = 1/2(\pi - 2)$ 에 의존하며 (Fig. 10) Fleisher[8]에 의하면

$$L'' = \frac{r_o \pi^{1/2}}{(\theta f)} \quad \frac{9\pi f}{16} < \theta < \frac{3}{2} \quad \text{이다.} \quad (\text{III-2})$$

r_o : The initial radius of ppt, f : The volume fraction of ppt
로 주어지며, K는 $2\sin \theta \approx K/T$ 에서

$$K = 4G \left| \varepsilon \right| br \quad (\text{III-3})$$

G : The shear modulus of ppt, ε : The misfit between particle and matrix
r : The radius of ppt

L''과 K에 대한 수식을 (III-1)에 대입하면

$$\Delta \tau = AG\varepsilon^{3/2} \left(\frac{r_o f}{b} \right)^{1/2}, \quad \frac{9\pi f}{16} < \frac{3 \left| \varepsilon \right| r_o}{b} < \frac{1}{2} \quad (\text{III-4})$$

여기서 칼날전위의 경우 $A=3$ 이고, 나선 전위의 경우 $A=1$ 이다. 그리고 굽는각의 하한은 전위가 직선임을 의미하고 상한은 완전히 유연한 경우를 의미한다. 하나의 전위가 규칙성을 갖는 입자를 자르고 지날때 전위에 작용하는 힘 τ_{1b} 는 생성된 APB 에너지, $(2r_s r_o)/L_1$ [r_o : APB Energy, r_s : Slip Band에 교차하는 입자의 평균반경 [$(2/3)^{1/2} r_o$]와 균형을 이루어야 한다.

$$\tau_1 = \frac{2r_s r_o}{L_1 b} \quad (\text{III-5})$$

전위선의 단위 길이당 장애물의 수는 굽는각(Bent Angle) ϕ 에 의존한다. 작용응력 τ 에 의존하는 장애물 거리에 대한 수식은 일반적으로 다음과 같다.

$$L' = \left(\frac{2\tau L_s^2}{\tau_b} \right)^{1/3} \quad (\text{III-6})$$

여기서 T 는 전위의 선장력 ($\approx 1/8Gb^2$ =edge dislocation, $\approx 1/2Gb^2$ =screw dislocation)이고 L_s 는 square lattice spacing ($= 1/\sqrt{n}$, n : The number of particles per unit area of slip plane)이다. 이 수식을 $r_s = (2/3)^{1/2} r_o$ 의 관계식을 이용하여 Slip Band와 교차하는 입자의 평균반경에 대한 수식으로 표현하면

$$L_1' = \left(\frac{2T\pi r_s^2}{f\tau_1 b} \right)^{1/3} \quad (\text{III-7})$$

(f : The volume fraction of the particle)

이다. 방정식 (7)을 (5)에 대입하면 전위가 입자를 통과하는데 필요한 응력은 다음과 같다.

$$\tau_1 = \frac{r_o^{3/2}}{b} \left(\frac{4fr_s}{\pi T} \right)^{1/2} \quad (\text{III-8})$$

관계식 (8)로 부터 칼날전위를 움직이기 위한 응력은 Screw 전위를 움직이는 응력의 2배가 됨을 알 수 있다. 초격자 전위쌍과 입자사이의 상호작용을 고려하면, Fig. 에서 처럼 첫번째 전위가 입자를 전단함에 따라 두번째 전위는 첫번째 전위의 전단시 형성된 APB에너지에 의해서 앞쪽으로 인력을 받게된다. 평형상태에서

두번째 전위에 대한 인력은 첫번째 전위의 척력과 균형을 이룬다. 이때 전위 1에 작용하는 힘은

$$\tau_b + \frac{Gb^2}{2\pi kx} - \frac{r_0 d_1}{L} = 0 \quad (\text{III-9})$$

전위 2에 작용하는 힘은

$$\tau_b + \frac{r_0 d_{II}}{L_{II}} - \frac{Gb^2}{2\pi kx} = 0 \quad (\text{III-10})$$

첫번째 전위에 대한 앞쪽 방향의 응력은 다음과 같이 표현된다.

$$2\tau_b + r_0 \frac{d_{II}}{L_{II}} = \frac{r_0 d_1}{L_1} \quad (\text{III-11})$$

전위가 입자를 만날 확률 d/L 는 수식 (5)와 (6)에 의해서

$$\frac{2r_s}{L_1} = \left(\frac{4r_0 f r_s}{\pi T} \right)^{1/2} \quad (\text{III-12})$$

로 표현되며, Orowan Bowing이 시작되기 직전까지는 적용된다. 따라서 두번째 전위는 첫번째 전위가 입자를 자를때 직선이라고 가정하면

$$\frac{2r_s}{L_1} = f \quad (\text{III-13})$$

로 표현된다.

(12)식과 (13)식을 (11)식에 대입하고 τ 에 대해 정리하면

$$\tau_c = \frac{r_0}{2b} \left[\left(\frac{4r_0 f r_s}{\pi G^2} \right)^{1/2} - f \right] \quad (\text{III-14})$$

로 표현된다. r_s 가 0이 아닐때 적용된다.

입자가 충분히 크거나 강한경우 전위는 입자 주위로 Bowing하면서 변형이 진행된다. 전위의 구부러짐에 의한 흐름 응력에 있어서의 증가는 곡률 반경 ρ 를 고려함으로써 얻어진다.

$$\tau b = \frac{T}{\rho} \quad (\text{III-15})$$

선장력 T에 대한 정확한 표현은

$$T = \frac{Gb^2}{4\pi} \phi' \ln \frac{L}{2b} \quad (\text{III-16})$$

로 주어지며 ϕ' 은 $(1/2)[1+1/(1-\nu)]$ 로 표현되고, L은 입자의 모서리-모서리 거리로 $[(\pi/f)^{1/2} - 2]r_s$ 로 주어진다. 따라서 Bowing시 필요한 응력은

$$\Delta \tau = \frac{Gb'}{4\pi [(\frac{\pi}{f})^{1/2} - 2] r_s} (1 + \frac{1}{1-\nu}) \ln \frac{[(\frac{\pi}{f})^{1/2} - 2] r_s}{2b} \quad (\text{III-17})$$

으로 표현된다. (14)과 (17)의 수식으로 부터 석출경화와 재료의 변형기구는 입자의 크기에 따라 Fig. 11 에 모식적으로 표현된 것처럼 전단 과정에서 Bowing 과정으로 변화된다. 따라서 최대의 강도를 얻기 위해서는 석출입자가 적절한 크기를 갖어야 함을 알 수 있다. 높은 부피분율의 γ' 석출입자를 포함하는 Ni기 초내열 합금에서 크립-파단 성질이 γ' 석출입자의 크기에 영향을 받는다는 사실은 잘 알려져 있다[10-11]. γ' 입자가 임계값보다 작을 때 전위는 그 입자들 사이에서 쉽게 상승에 의해 쉽게 이동할 수 있으므로 크립강도는 감소되고, 입자가 임계값보다 클때 전위는 그 입자들 사이에서 쉽게 Bowing될 수 있으므로 또한 크립 강도는 감소한다. 따라서 최대의 크립 강도는 전위가 γ' 입자를 자르고 지날 때 얻어질 수 있다. 이처럼 γ' 입자 크기의 크립-파단 수명에 대한 영향은 Fig. [12-13]과의 모식도와 실제 자료로 부터 아주 잘 알 수 있다. 최근 Link[12] 등에 의한 높은 부피분율의 γ' 석출상을 포함하는 단결정 초내열 합금의 변형거동은 γ' 상과 γ/γ' 의 계면 성질에 의해서 주로 결정된다고 보고하고 있다. 기지와 γ' 석출물이 존재하는 이상 합금의 경우 변형을 기지 γ 에서 시작되어 완전 나선 전위 $a/2\langle 110 \rangle$ 가 생성되고 이것이 γ/γ' 계면 에너지를 낮추기 위해 부분 전위로 분해하게 된다. 이때 부분 전위중 하나가 γ' 석출물의 $\{111\}\langle 112 \rangle$ 슬립계에서 활주함으로써 γ' 이 전단된다는 것이다. 이 이론을 Thomson's Tetrahedron 표기법

으로 나타내면(Fig. 15), 다음과 같다.

$$BA_{\text{matrix}} \rightarrow 2\delta A_{\gamma'} + (\text{SISF}) + \delta C_{\text{interface}}$$

$$\text{예 } \frac{a}{2} [\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}2] + (\text{SISF}) + \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]$$

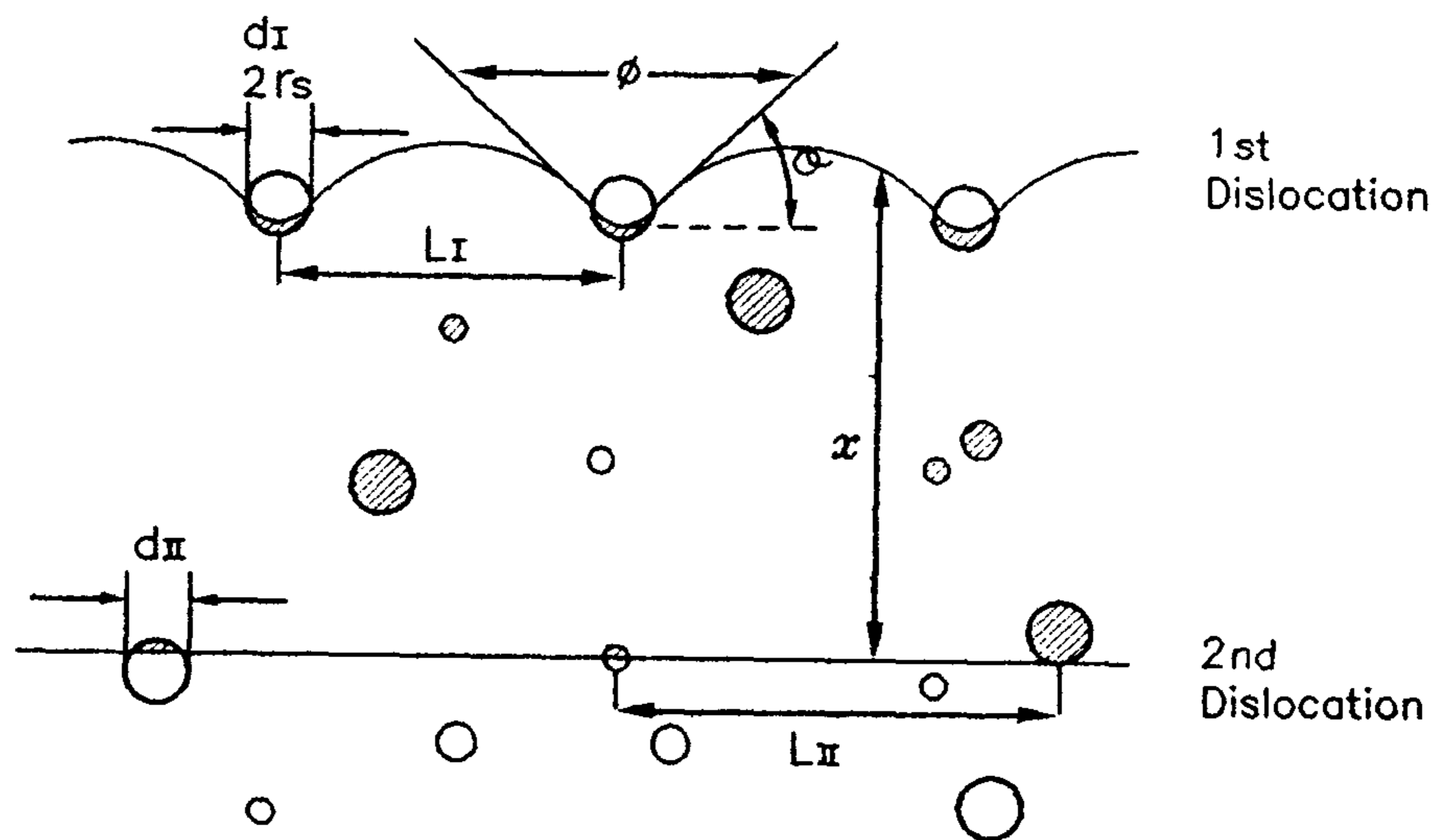
(SISF : Superlattice Intrinsic Stacking Fault)

즉 기지의 완전 나선 전위가 γ/γ' 계면에서 γ' 상의 $\langle 111 \rangle$ 면에서 활주하는 $2\delta A$ Super Partial 전위와 계면에서 Edge 성분을 가지는 δC Shockley Partial 전위로 분해되어 정합 계면의 Coherency Strain을 감소시켜 에너지적으로 안정해진다는 것이다. 또한 계면에 Pile Up된 기지의 전위가 불일치 전위망(Misfit Dislocation Network)이 형성되며, 이때 정합 응력이 파괴되어 APB가 발생되면서 γ' 이 전단되기도 한다. 외부 응력이 증가함에 따라 기지의 완전 전위와 γ' 내 적층결함 사이의 상호작용에 따라

$$\frac{a}{2} [10\bar{1}]_{\text{matrix}} + \frac{a}{3} [\bar{2}11]_{\text{super partial}} \rightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]_{\text{shockley partial}}$$

$$\frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}]_{\text{interface}} + \frac{a}{2} [0\bar{1}1]_{\text{matrix}} \rightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}\bar{1}2]_{\text{shockley partial}}$$

와 같은 Shockley Partial 전위를 생성하기도 한다. γ' 내에 발생한 적층결함끼리의 상호작용도 전위 이동의 장벽으로 작용한다.



**Fig. 10. Dislocation Pairs interaction with Ordered Particles
 Showing Effect of Bend Angle ϕ on the Obstacle Spacing.
 Shaded Areas Represent APB.**

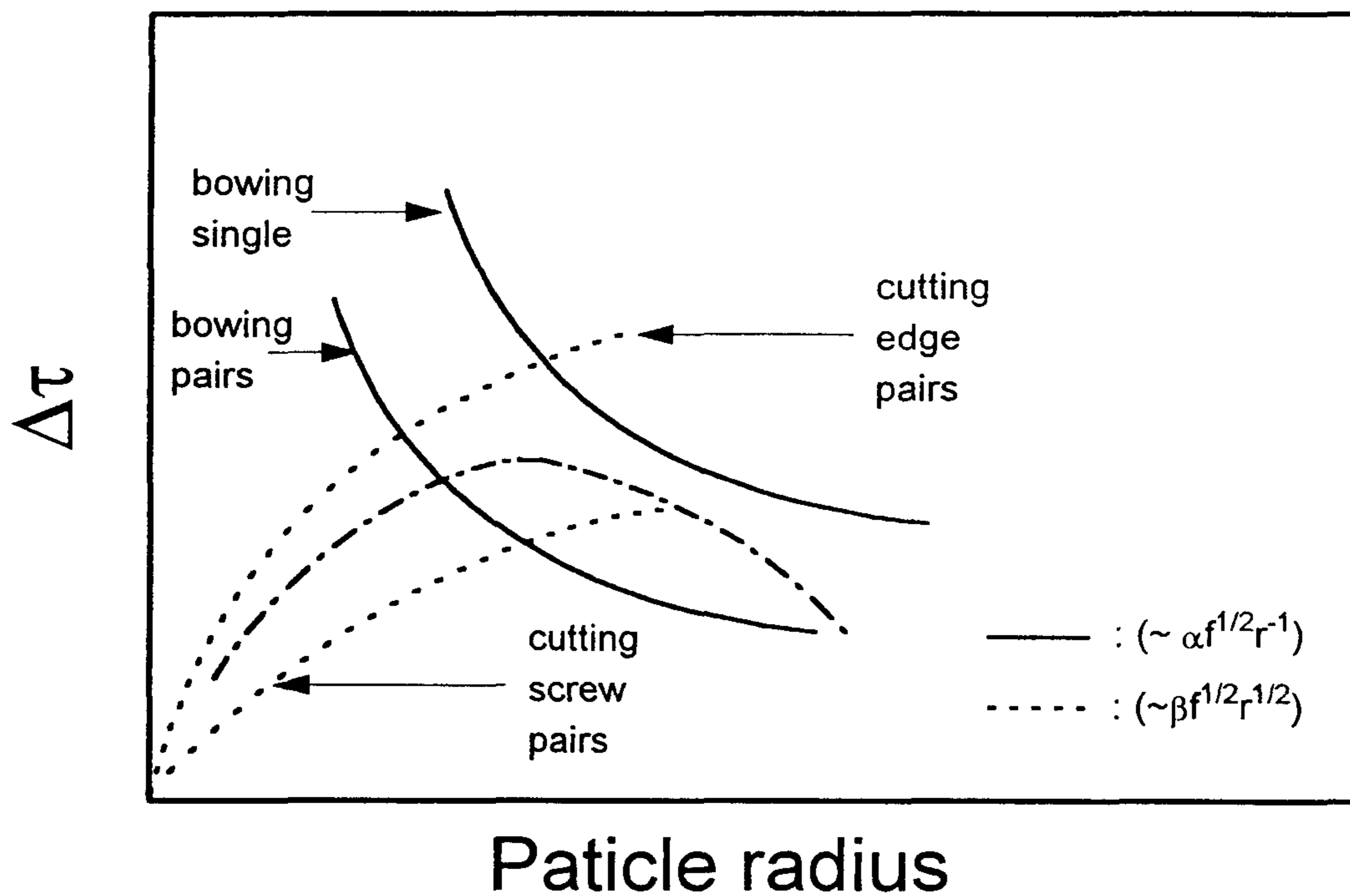


Fig. 11. Schematic Age-hardening Curves Illustrating Relation Between Order Strengthening and Orowan Bowing as a Function of Particle Size.

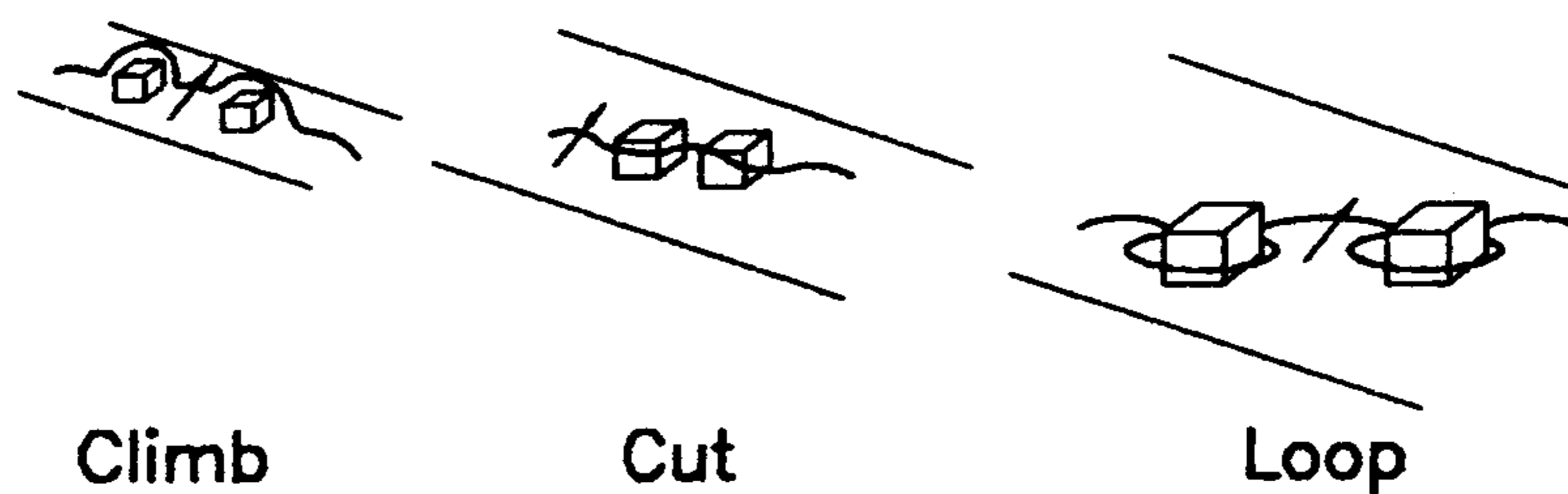
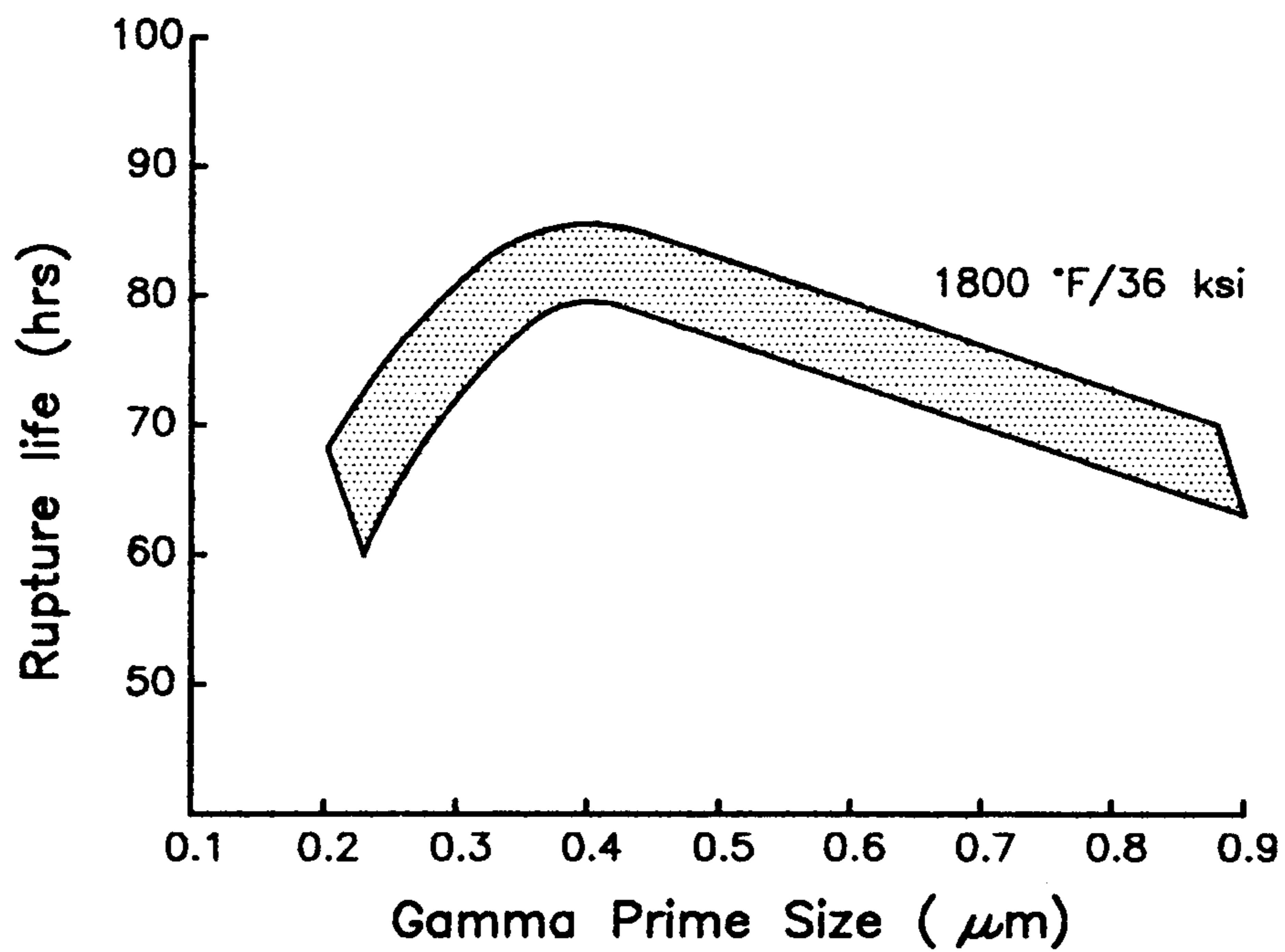


Fig. 12. Effect of Gamma Prime Size on 982°C Creep Rupture Life of a SC Superalloy PWA1480 Stressed Paralled to $\langle 100 \rangle$.

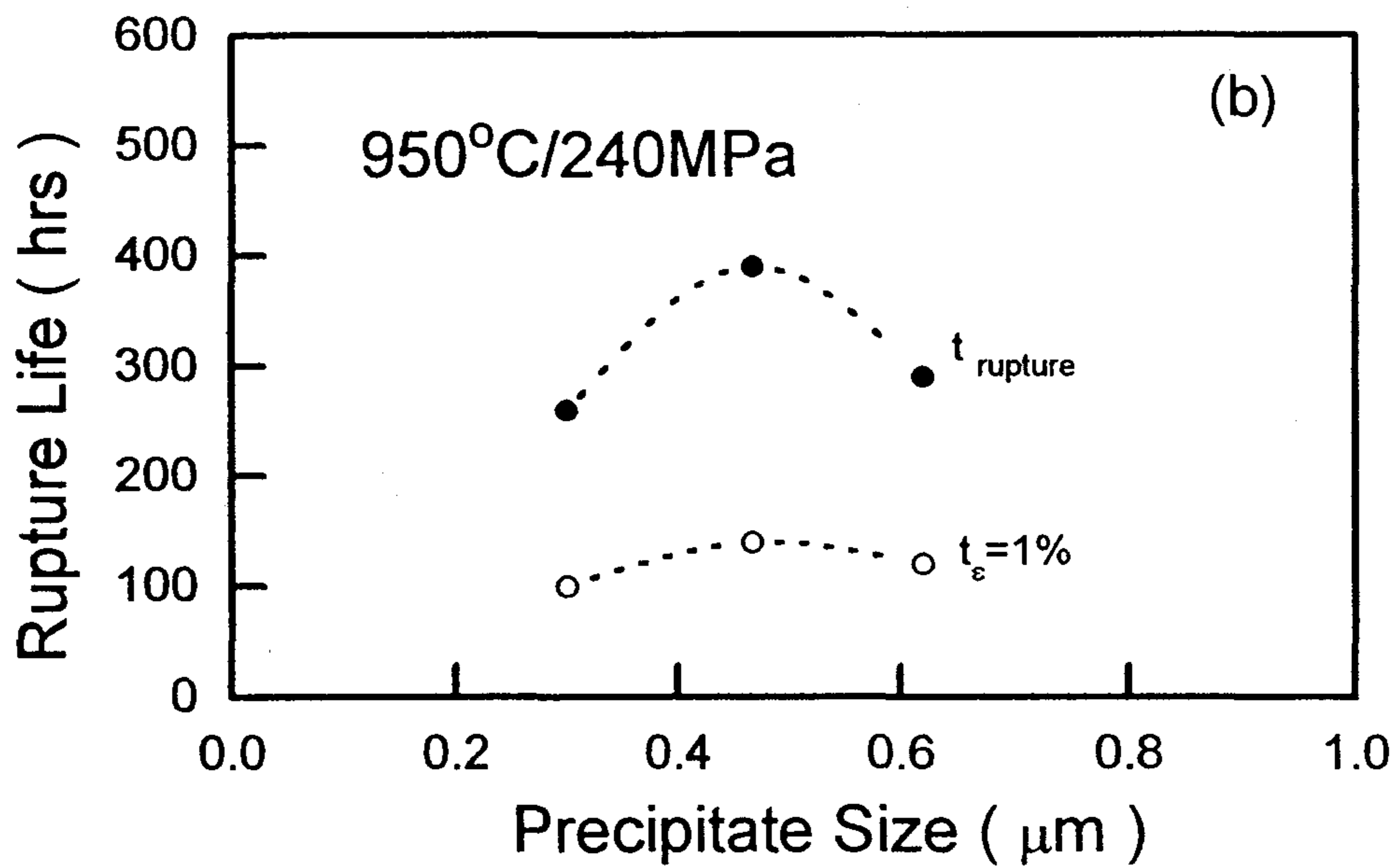
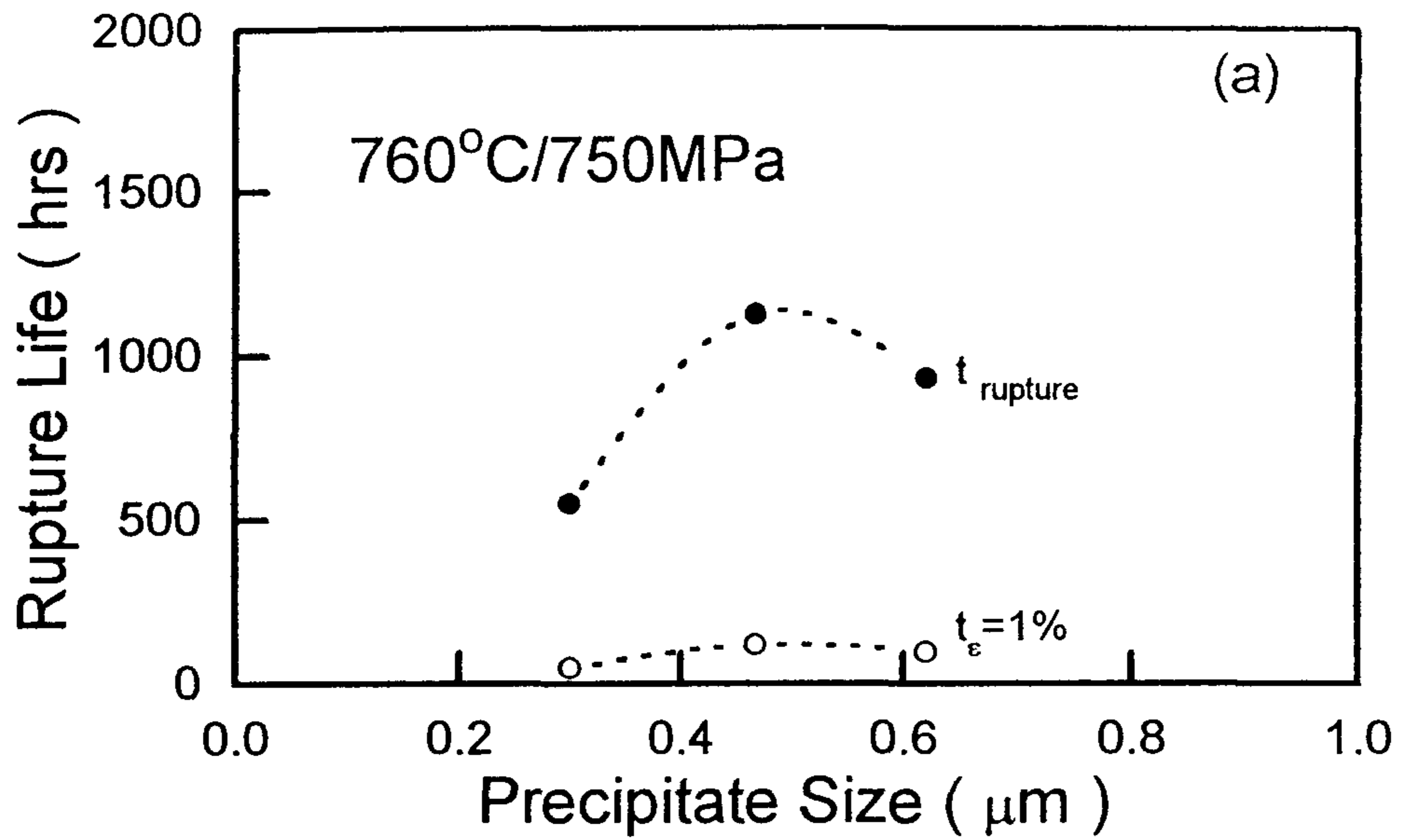


Fig. 13. Effect of Precipitate Size on Creep Rupture Life of CMSX-2.

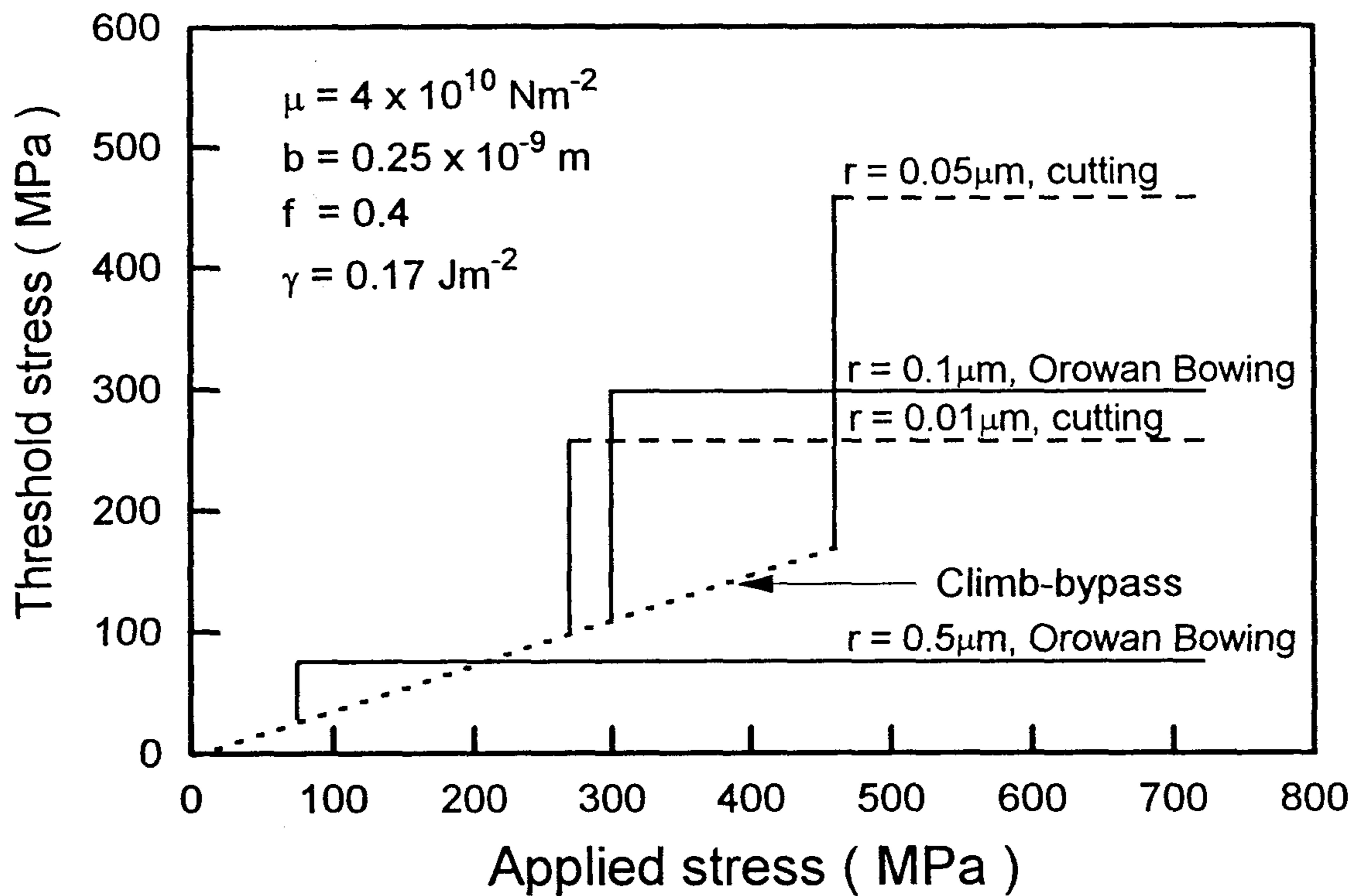
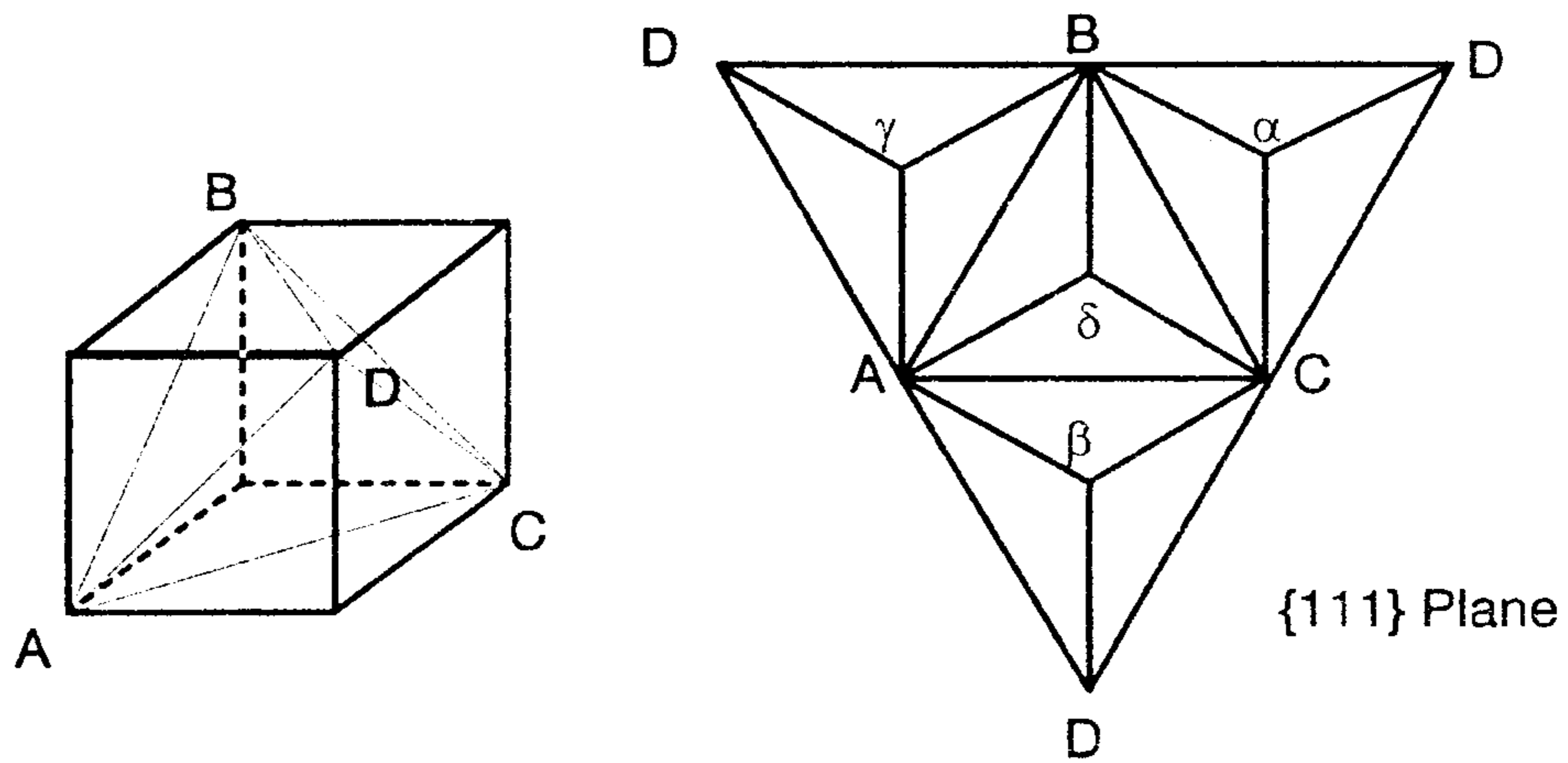


Fig. 14. Minimum Resistance or Threshold Stress for the Three Particle by-pass Mechanisms as a Function of Applied Stress for Various Particle Sizes Calculated Using Parameters Relevant to IN713LC Stressed Parallel to $\langle 100 \rangle$.



$1/2\langle 110 \rangle$: Perfect dislocation \longrightarrow AB, BC, CA, DA, DB, DC

$1/6\langle 112 \rangle$: Shockley partial dislocation \longrightarrow $A\delta, B\delta, C\delta,$
 $A\gamma, B\gamma, D\gamma,$
 $B\alpha, D\alpha, C\alpha,$
 $A\beta, C\beta, D\beta$

$1/3\langle 111 \rangle$: Frank partial dislocation \longrightarrow $A\alpha, B\beta, C\gamma, D\delta$

$1/6\langle 110 \rangle$: Stair-rod dislocation \longrightarrow $\alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\alpha, \delta\alpha, \delta\beta, \delta\gamma$

Fig. 15. Describing all the Important Dislocations and Dislocation Reaction in Face Centered Cubic Metals (Thompson's Tetrahedron).

2-2-3. Reference

- [1] C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, *Superalloys II*, John Willey & Sons, (1987) 122.
- [2] D. N. Duhl, G. Maurer et al. eds., *Superalloy 1988*, ASM, (1988) 354.
- [3] E. Arzt, K. F. Singer et al. eds., *Superalloy 1984*, ASM, (1984) 221.
- [4] P. H. Thornton, R. G. Davies and T. L. Johnston, *Met. Trans.*, 1 (1970) 207.
- [5] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company, (1986) 215.
- [6] J. L. Walter, M. R. Jackson, C. T. Sims, *Alloying*, ASM, (1988) 125.
- [7] R. W. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, John Willy & Sons, (1989) 125.
- [8] R. L. Fleischer, *Acta Met.*, 11 (1963) 203.
- [9] C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, *Superalloys II*, John Willey & Sons, (1987) 66.
- [10] C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, *Superalloys II*, John Willey & Sons, (1987) 208.
- [11] T. Khan, *Recent Developments and Potential of Single Crystal Superalloys for Advanced Turbine Blades*, ONERA Internal Report, 1986 pp. 1-30.

2-3. 결정립계 형상비의 조절에 따른 고온 기계적 성질

2-3-1. 일차 결정립 크기에 따른 결정립계 형상비

MA6000 합금에서 2차 재결정후 결정립 크기 (Secondary Grain Size)와 초기 결정립 크기 (Primary Grain Size)와의 연관성은 Jongenburger[1]나 Hotzler[2] 등에 의해 연구되었다 [Fig. 16]. Jongenburger와 Singer의 이론은 다음과 같다. 이들은 T_{SRx} 이하의 온도에서 Preannealing 열처리를 행한 후 (1165°C), 1\2hr/1250°C/AC 조건하에서 등온 소둔하여 2차 재결정후 결정립크기와 Primary Grain Size 관계를 구하고자 하였다. Fig. 17 , Table 4 에 표현된 것처럼, Preannealing의 효과는 2차 결정립의 크기를 증가시킨다고 하였다. 즉 1차 결정립의 크기가 클수록 2차 결정립의 크기는 증가함을 의미한다. 이러한 사실은 정성적으로 다음과 같이 설명될 수 있다. 2차 결정립 크기는 이상 (Abnormal) 결정립 성장과정에서 결정립계 이동속도, G 와 핵생성 속도, Nv (재결정되지 않은 재료에서 단위 시간당 단위 부피당 생성된 2차 결정립의 수)의 함수이다. 2차 재결정시 핵생성은 응고나 1차 재결정의 핵생성과는 다른 의미이다. 2차 재결정 과정은 이미 존재하는 1차 결정립이 갑자기 성장하여 2차 결정립이 되며, 실질적으로 크기이외에는 주위 결정립과 차이가 없다. Johnson과 Mehl[3]에 의하면, 단위 면적당 2차 결정립의 수 n 은

$$n = 1.01\left(\frac{Nv}{G}\right)^{1/2} \quad (IV-1)$$

로 주어진다. 이때 결정립이 구형에 가깝다고 가정하면

$$n = \frac{1}{\left(\frac{\pi D^2}{4}\right)} \quad (IV-2)$$

여기서 D 은 평균 결정립 크기이다. Smith 등[4]의 단위 부피당 결정립계 면적(S_v)과 시험선의 단위 길이당 교차하는 결정립계의 평균 수 (N_L)의 관계를 이용하면

$$S_v = 2N_L \quad (IV-3)$$

각 결정립은 밀접한 두 결정립에 공유되므로

$$2S_v = \frac{4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{2}\right)^3} \quad (IV-4)$$

따라서

$$D = \frac{3}{S_v} = \frac{3}{2N_L} \quad (IV-5)$$

가 된다.

$1/N_L$ 을 2차 결정립의 평균 교차길이 L_{sec} 로 치환하고, (1), (2), (3) 수식을 조합하면,

$$L_{sec} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{G_{agg}}{N_V}\right)^{1/4} \quad (IV-6)$$

이다. 결정립계 이동속도는 일반적으로 다음과 같다.

$$G = M (P - P_p) \quad (IV-7)$$

M : The grain boundary mobility, P : The driving pressure for grain growth, P_p : The pinning pressure upon the grain boundaries

2차 결정립 성장에 대한 구속력은 γ' 입자, 분산물, 결정립계 편석원소에 영향을 받는다. 그러나 실제 2차 재결정은 γ' 용해온도 이상에서 일어나고, Mobility도 온도 증가에 따라 증가함으로 구속력이 분산물에 기인한다고 가정하면

$$P_p = \frac{3f}{2\pi r_o^2} (2\pi r_o \cos \theta \gamma) \sin \theta \quad (IV-8)$$

f : The volume fraction of dispersoid, r_o : The radius of second phase
 θ : The contact angle of boundary with particle, γ : The specific grain

Boundary Energy

$$P_{p,max} = \frac{3f\gamma}{2r_o} \quad (IV-9)$$

2차 재결정의 구동력은 총 결정립계 에너지의 감소이다. 즉

$$P = \frac{2\gamma}{L} \quad (IV-10)$$

L : The mean plain Intercept length

실제로 $P_{p,max} = P$ 가 성립하면 결정립의 성질은 정지된다. 이때의 결정립 크기는 Zener의 결정립 크기라 한다.

$$L_z = \frac{4}{3} \frac{r_o}{f} \quad (IV-11)$$

따라서

$$G = M2\gamma \left(\frac{1}{L_{pri}} - \frac{1}{L_z} \right) \quad (IV-12)$$

M : [M_{in} (Intrinsic Mobility) = Abnormal Grain Growth]

[M_{sd} (Solute Drag Mobility) = Normal Grain Growth]

이제 핵생성 속도 N_v 의 관계식을 고려하도록 하자. 잠재적인 핵은 결정립계중 그의 편석된 분위기로 부터 벗어날 만큼 빠르게 이동한다면 2차 결정립으로 성장한다. 여기서 핵생성 속도가 정상 결정립계 이동속도와 잠재적인 핵의 수 즉 단위 부피당 1차 결정립의 수에 비례한다면

$$N_v = CG_{agg} \frac{6}{\pi D^3} \quad (IV-13)$$

으로 표현되고 $L_{pri} = \frac{2D}{3}$ 관계식을 이용하여 정리하면

$$N_v = C_{Gagg} \frac{6}{\pi} \frac{8}{27} L_{pri}^{-3} \quad (IV-14)$$

로 표현된다. 따라서 (6) 식은 (12)식과 (14)식에 의해

$$L_{sec} \cong 0.86 \left(C \frac{M_{id}}{M_{sd}} \right)^{1/4} L_{pri}^{3/4} \quad (IV-15)$$

Hotzler 등은 초기 소둔온도와 시간이 차후 1200℃에서 2시간 동안의 열처리에서 2차 재결정 능력의 유지에 어떤 영향을 주는지에 대해 연구하였다[2]. 1165℃ 이상에 노출될 때는 처음부터 조대한 결정립이 성장하였으며 1165℃ 이하에서는 온도가 높을 수록 초기 노출에 시간이 짧아야지만 차후 열처리에서 2차 재결정이 일어났다.

2-3-2. 결정립계 형상비에 따른 고온 기계적 성질

고온에서 상당한 응력을 받는 다결정 분산강화형 재료에서 결정립계는 매우 중요하다. 이상적인 경우 단결정 분산강화형 재료를 제조하면 되겠지만, 실제 공정에서 상당한 크기의 단결정 분산강화형 재료를 만드는것은 여러가지 제조상의 어려움이 있다. Arzt나 Singer[5] 등은 MA6000 합금에서 결정립계 형상비 (GAR)가 5에서 30으로 증가하면 같은 시험조건하에서 응력-파단 수명이 백배만큼 증가함을 보였다. 이와같은 파단 수명의 증가에 더불어 파괴양상에 있어서도 변화를 수반한다. 낮은 GAR값에서 입계파괴로부터 높은 GAR값을 갖는 경우 횡방향 결정립계에서 공공 성장이 억제됨으로써 입내파괴로의 파괴 양상이 변화된다. 따라서 분산강화된 합금의 고온 강도는 결정립계미끄러짐을 최소화할 수 있는 조대한 연신된 결정립을 갖는 재료를 개발함으로써 향상시킬 수 있다. 결정립계는 세 가지 측면에서 다결정 분산강화 재료의 고온 강도를 저하시킨다.

- 1) 응력유기 공공(Vacancy)의 농축은 인장응력에 수직한 결정립계에 공동(Cavity)의 생성을 초래하고, 결국 입계 파괴를 조장한다.

- 2) 결정립계 미끄러짐이 응력 집중을 가녀와 전위 크립을 가속한다.
- 3) 공공의 생성과 소모처럼 작용함으로써 결정립계는 확산에 기인한 추가적인 결정변형을 조장한다.

Ni기 ODS 합금은 연신된 조대한 결정립을 얻기위해 Zone Annealing에 의해 재결정 처리된다. 재결정 결함으로 분류되는 작은 결정립은 다른 조대한 결정립의 기지와 화학적 조성에 있어서는 큰 차이가 없지만 Creep 변형시 횡방향 균열의 시작점으로 작용하여 크립 수명을 감소시킨다. 분산강화된 재료에서 연신된 결정 구조에서 크립 공공의 성장에 대한 모델을 여러 연구자들에 의해 연구되었다 [6-10]. 이들 모델은 크립 변형시 변형된 결정립과 변형되지 않은 결정립사이에서 적합성을 유지하기 위한 변형 수용과정에 따라 구분된다. 변형수용과정은 길이 방향의 결정립계 미끄러짐이나 전위 크립에 의해서 변형된 결정립으로부터 변형되지 않은 결정으로의 인장응력이 분산되는 과정으로 구분하여 설명되고 있다. 이처럼 이들은 변형수용과정에서 차이점을 보이나 크립 파단 수명이 GAR의 강한 종속변수라는 사실에서는 일치한다. 대표적인 파단 수명과 결정립계 형상비에 대한 해석적 방정식은 다음과 같다.

$$t_f = \frac{0.085 k_v T \lambda^3}{\delta D_b \Omega \sigma} \left[1 - \left(1 - \frac{1}{k}\right)^n \right] + \frac{\epsilon_b}{\epsilon_u} \left[\left(1 - \frac{1}{R}\right) \right]^n \quad (IV-16)$$

λ : The Cavity Spacing

ϵ_b : The Total Strain due to Void Growth

ϵ_u : The Creep Rate of Uncavitated Material

δ : The Thickness of Grain Boundary

Ω : The Atomic Volume

R : The Grain Aspect Ratio

n : The Stress Exponent of Power Law Creep

Whittenerger[7]는 확산형 크립의 시발응력(Threshold Stress)가 결정립계 형상비에 의존한다고 하였다. GAR이 증가함에 따라 변형수용과정은 점점 중요해지고, 재료는 기지 크립의 Pseudo-Threshold의 상당 분율을 나타낸다.

2-3-3. Reference

- [1] C. P. Jongenburger and R. F. Singer, *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, DGM, (1988) 157.
- [2] R. K. Hotzler and T. K. Glasgow, *Metall. Trans. A*, 13 (1982) 1665.
- [3] W. A. Johnson and R. F. Mehl, *Reaction Kinetics in Process of Nucleation and Growth*, *Trans. AIME*, 135 (1939) 416.
- [4] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company, (1986) 191.
- [5] E. Arzt, K. F. Singer, *Superalloy 1984*, *AIME*, (1984) 369.
- [6] Y. G. Kim and H. F. Merrick, *NASA CR-159493*, (1970).
- [7] J. D. Whittenberger, *Metall. Trans. A*, 8 (1977) 1155.
- [8] T. E. Howson, J. E. Stulga and J. K. Tien, *Metall. Trans. A*, 11 (1980) 1599.
- [9] B. A. Wilcox and A. H. Clauer, *Acta Metall.*, 20 (1972) 743.
- [10] R. L. Cairns, L. R. Curwick and J. S. Benjamin, *Metall. Trans. A*, 6 (1975) 179.

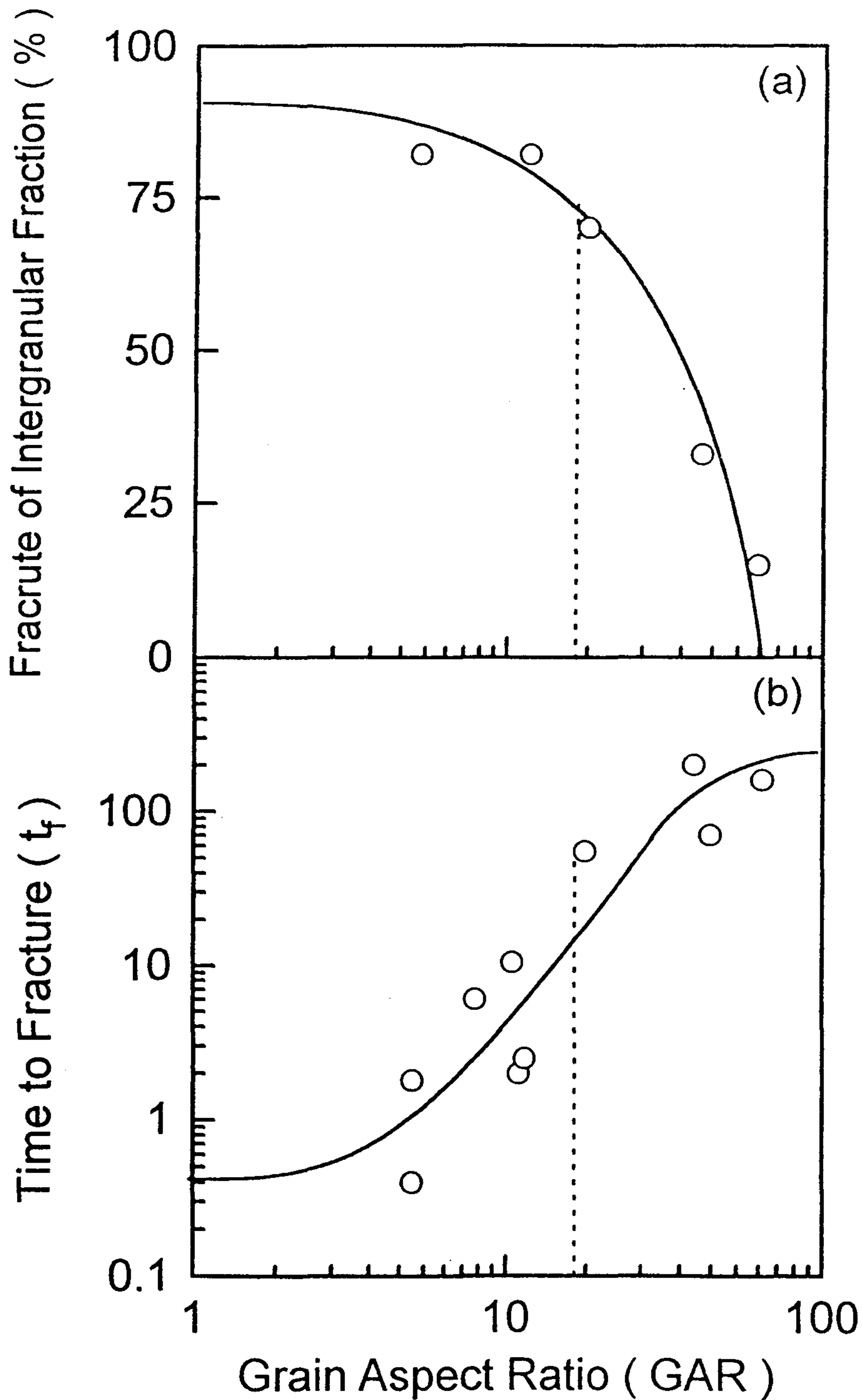


Fig. 16. Creep Rupture Time of Coarse Grained MA6000 as a Function of Grain Aspect Ratio after Recrystallization by Zone Annealing.

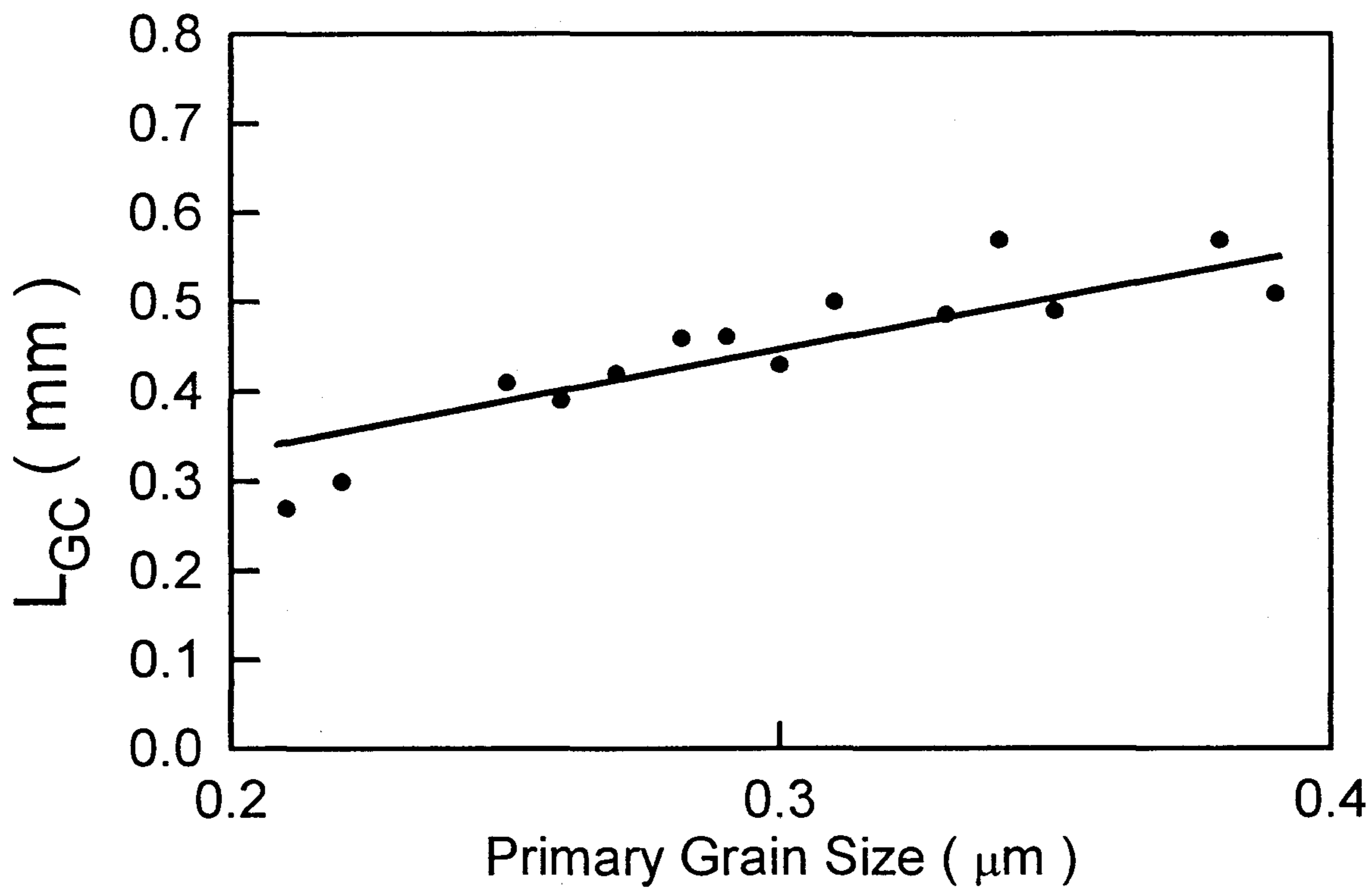


Fig. 17. The Secondary Grain Size as a Function of the Primary Grain Size.

Table 4. The primary grain size of as-extruded MA 6000 after the indicated heat treatment and the secondary grain size after subsequent isothermal recrystallization (0.5h/1250°C/AC).

Heat Treatment		L_{prim} (μm) (calculated)	L_{prim} (μm) (measured)	L_{sec} (longitudinal) (mm)	l_{sec} (transverse) (mm)	GAR (= L_{sec} / l_{sec})
T (°C)	t(min)					
1155	5	0.28	0.31	0.93	0.19	5.0
1155	15	0.34	0.25	1.28	0.20	6.4
1140	5	0.26	0.26	1.20	0.10	12.0
1140	15	0.30	0.30	1.10	0.13	8.15
1110	60	0.39	0.34	1.42	0.15	9.5
1110	15	0.25	0.26	0.74	0.18	4.1
1110	30	0.28	0.27	0.96	0.15	6.4
1110	60	0.31	0.34	1.06	0.19	5.6
1110	120	0.35	0.30	1.10	0.17	6.6
1110	180	0.38	0.34	1.18	0.22	5.4
1110	600	0.48	0.42	not recrystallized		
1050	600	0.29	0.29	0.74	0.23	3.2
1050	1440	0.33	0.32	0.74	0.26	2.8
950	14400	0.23	0.23	0.41	0.17	0.24

제 3 장. 실험 방법

3 - 1. 합금 제조

현재 실용화 되고 있는 MA6000의 중간온도 강도를 단결정 초내열 합금의 수준으로 끌어올리기 위해서 새로운 합금인 Alloy 92, Alloy 99를 설계 하였다. Alloy 92 및 Alloy 99 시편은 미국 INCO사에서 길이 30cm, 직경 1.8cm 크기의 봉상으로 Mild Steel Can에 압출한 상태로 공급되었다. 화학 조성 (wt%)은 다음과 같다.

	Ni	Cr	Al	W	Ta	Mo	Re	Co	Ti	Zr	B	C	Y ₂ O ₃
MA 6000	bal.	15	4.5	4	2	2	-	-	2.5	0.15	0.01	0.05	1.1
Alloy 99	bal.	8.0	5	10	6.0	1.5	3	10	1.0	0.15	0.01	-	1.1
Alloy 92	bal.	6.5	6	3	1.5	3	3	5	1	0.15	0.01	0.05	1.1

부식 저항성은 다소 감소하더라도 (Cr농도의 감소), γ' 부피 분율의 증가를 위해 Al농도가 증가 되었다. 또한 탄화물과 고용 강화 효과를 기대하기 위해 W, Ta농도가 증가 되었고, Co와 Re이 새로 첨가되었다. Alloy 99의 경우 값비싼 Re의 함량을 줄이고 국내에 풍부한 W 더욱 많이 첨가하여 새로이 제조하였다.

3 - 2. 재결정 실험

재결정 열처리를 위해 Siliconite 발열체를 사용한 관상로를 사용하였다.

- 1) 등온 어닐링 : 1290℃의 일정한 온도하에서 30, 60, 120, 180, 240,

300sec. 열처리후 공냉하여 X-ray 회절실험으로 집합조직 형성에 필요한 시간을 결정하였다.

- 2) 정지 온도 구배하에서의 어닐링 : 주어진 온도 구배($T_{max} = 1300^{\circ}C$) 하에서 시편을 어닐링하여 Alloy 92의 2차 재결정 임계 온도를 결정하였다. 시편의 온도에 따른 경도값의 변화를 관찰하기 위해 미소 경도기 (Tukon, 하중 : 500g)를 사용하여 각각의 온도하에서 5 회 이상 측정하여 평균값을 취하였다.
- 3) 움직이는 온도 구배하에서의 어닐링 : 압출한 시편과 한쪽끝을 연마한 시편을 이용하여 1230, 1250, 1270, 1290 $^{\circ}C$ 의 온도와 3, 5, 9, 13cm/hr의 이동 속도하에서 소둔온도와 이동속도, 시편의 모양에 따른 결정립 성장과정을 조사하였다.

3 - 3. 경도측정

2차 재결정과정의 결정립 조대화에 의한 열처리 시편의 경도값의 변화는 Vickers 경도계 (Tukon)를 이용하여, 각각의 annealing temperature에서 5회 이상 측정하여 평균값을 취하였다.

3 - 4. γ' 열처리

초내열 합금의 경우에는 용체화 처리후 보통 2단계 시효처리가 행해진다. 재결정 열처리후 MA 6000에 적용된 다음 γ' 열처리가 Alloy92에 대해 행해졌다.

1/2hr/ 1232°C /AC + 2hr/ 950°C /AC + 24hr/ 843°C / AC (HTC 1)

이러한 표준열처리와 비교 하여 중간온도 강도를 증가 시키기 위하여 다음과 같은 gamma prime 열처리를 부가적으로 실험하여 중간온도 강도를 증가 시키고자 하였다.

1/2hr/ 1280°C /AC + 2hr/ 950°C/AC + 24hr/ 843°C / AC (HTC 2)

2hrs/ 1280°C /AC + 2hr/ 950°C / AC + 24hr/ 843°C / AC (HTC 3)

3 - 5. γ' 추출 실험

용체화처리시 실제 석출물을 구성하는 성분원소를 알아내어 적절한 용체화 온도를 결정하기 위하여 gamma prime 추출 실험을 행하였다. 시편을 세척하고 건조시킨 후 무게를 측정한다. 그리고 2%Ammonium Sulfate + 2%Citric acid + 96%H₂O용액내에서 0.02A/cm²로 4 ~ 6 시간동안 전해용해시켰다. 용매에 남겨진 잔류물들을 무게를 아는 필터로 거르고, 증류수에서 세척, 건조하고 성분을 분석하였다.

3 - 6. 고온 인장 실험

압출 방향의 온도에 따른 인장 성질 측정을 위해, 압출 방향에 수직으로 시편을 자른후 Fig. 18 와 같이 시편을 만들었다. 가공된 시편은 수직로가 부착된 INSTRON (Static type, Model : 4206)으로 상온, 871°C, 982°C에서 인장 시험을 행하였다. 이때 Cross-Head Speed는 0.06mm/min로 하여 변형률 속도가 $1.0 \times 10^{-4}/s$ 이 되게 하였다. 연신율은 파괴된 시편의 전체 길이

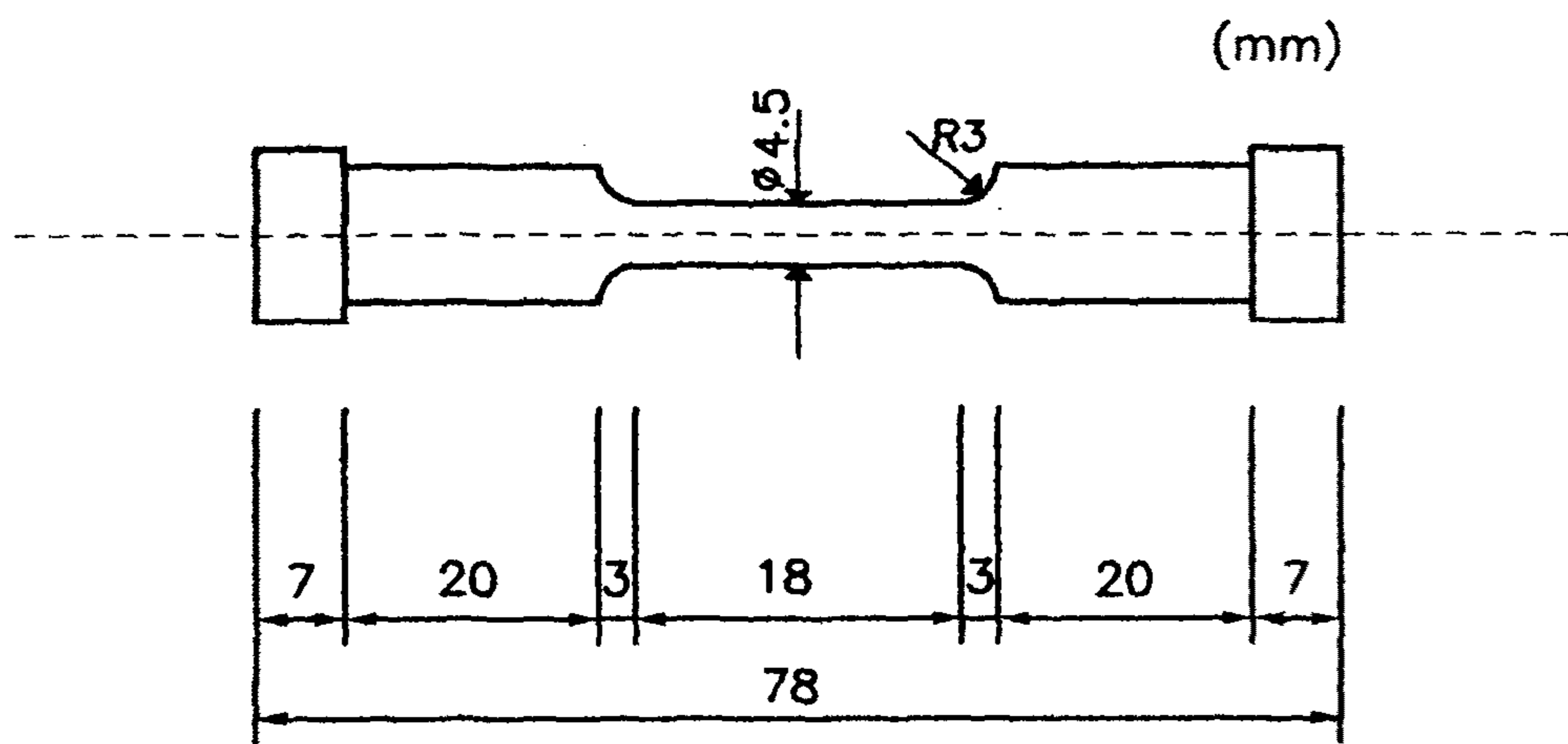


Fig. 18. Schematic Diagram of Mechanical Tested Specimen.

를 측정함으로써 결정하였다.

3 - 7. 응력 파단 실험

응력 파단 실험은 정하중 시험기를 사용하여 대기 분위기 하에서 행하여졌다. 인장 방향은 압출 방향에 나란하도록 가공하였다. 수직로에서 760℃와 982℃에서 응력을 달리하여 파단 시간과 연신율을 측정하였다. 이때 응력을 가한 온도(T), 가한 응력(σ), 파단 시간(t_f)과의 관계를 $t_f - \log \sigma$ 그래프와 Larson-Miller 상수를 이용한 그래프로 나타냄으로써 MA 6000과 비교하였다. 이때 연신율은 파괴된 시편의 길이를 측정함으로써 결정하였다.

3 - 8. Preannealing 실험

고온 강도에 지배적인 역할을 하는 결정립계 형상비를 증가시키기 위해 1135℃에서 시간을 달리하여 열처리를 행하였다. 이러한 열처리는 목적으로 하는 방향성 재결정처리전에 행하여 지기 때문에 Preannealing이라 칭하였다. 이러한 열처리를 행한후 결정립크기를 측정하여 방향성 재결정처리전 미세조직에서 결정립크기와 열처리후 결정립계 형상비의 상관관계를 알아냈다.

합금종류	초기 평균결정립 크기 (μm)
Alloy 92A	0.5
Alloy 92B	0.35
Alloy 99A	0.46
Alloy 99B	0.63

3 - 9. 미세 조직 관찰

3-9-1. 광학 현미경

압출된 시편과 재결정처리된 시편의 미세 조직 관찰을 위해 Sand Paper와 Alumina Powder로 $1\mu\text{m}$ 까지 연마한후, $50\text{ml H}_2\text{O} + 48\text{ml HCl} + 2\text{ml H}_2\text{O}_2$ 용액으로 2분간 에칭하여 관찰하였다.

3-9-2. SEM 관찰

γ' 석출물과 탄화물의 분포 및 형상, 인장된 시편의 미소 균열, 파단면 관찰에 SEM (Philips)을 사용하였고, γ' 석출물 분포 조사시 사용한 에칭 용액은 $17\text{ml H}_2\text{O} + 2\text{ml HNO}_3 + 1\text{ml CH}_3\text{COOH}$ 를 사용하여 2V하에서 전해에칭하였다.

3-9-3. TEM 관찰

압출 시편의 결정립 구조, 열처리시 γ' 석출물 및 Oxide의 형상, 크기와 분포, 인장시 생긴 전위 구조와 적층 결함의 관찰을 위해 시편을 50\AA 이하로 기계적 연마후, Jet Polishing하였다. Jet Polishing시 에칭 용액은 $95\text{ml Ethanol} + 5\text{ml Perchloric Acid}$ 을 사용하여 -30°C 에서 $30\text{mA}/\text{mm}^2$, 80V 로 행하였다. TEM시편은 가속전압 300kV 에서 작동하는 Philips CM-30으로 미세 조직을 관찰하였다.

3 - 10. X-ray 회절 실험

재결정 열처리시 시편내에 생기는 집합 조직 형성 과정을 조사하기 위하여 X-ray (Rigaku RU200B)를 사용하였다. 시편 표면을 Sand Paper로 #1200까지 연마한후 Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$)선을 이용하여, $40^\circ \sim 100^\circ$ 의 2θ 범위에서 $4^\circ / \text{min}$ 의 주사 속도로서 조사하였다.

여 백

제 4 장. 실험 결과 및 고찰

4 - 1. 열간 압출재의 미세 조직 및 2차 재결정 거동

4-1-1. 열간 압출재의 미세조직

압출재의 투과전자현미경 사진을 Fig. 19 나타내었다. 열간 압출재는 $0.35\ \mu\text{m} \sim 0.65\ \mu\text{m}$ 정도의 등축정 결정립 조직을 가지고 있고 전위밀도가 매우 낮으며 지극히 미세한 gamma prime 입자와 산화물의 균일한 분포가 관찰되었다. 등축 결정립 조직과 낮은 전위밀도 등의 특징에 의해 압출재는 열간 압출시 이미 1차 재결정이 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 미세한 등축정 결정립 조직과 낮은 전위밀도는 초소성 변형시 결정립계 미끄러짐에 기인하는 것으로서, 압출시 초소성 변형을 한 것으로 생각된다. 압출시 가한 심한 변형에 의해 생긴 것으로 보이는 적층 결함과 몇몇 조대한 결정립에서 전위 하부 구조가 관찰되었다. 압출재에서 집합조직의 집합조직은 X-ray 실험결과 [200] 와 [111] 방향의 이중 집합조직을 갖는 것이 판명되었다.

4 -1-2. 2차 재결정처리에 의한 결정립 성장

4-1-2-1. 정지 온도 구배하에서의 어닐링

2차 재결정 온도(T_{SRx})를 결정하기 위하여 정지 온도 구배하에서의 어닐링을 행하였다. Fig. 22은 $T_{MAX} = 1290^{\circ}\text{C}$ 인 온도 구배하에서 30분 유지시켰을 때 2차 재결정된 시편을 나타낸 것이다. 1235°C 부근에서 결정립 성장이 정지되었으며, 이 온도를 2차 재결정에 대한 임계온도(T_{SRx})로 결정하였다. Fig. 23은 정지 온도 구배하에서 어닐링한 시편의 온도에 따른 미소 정도 변화를

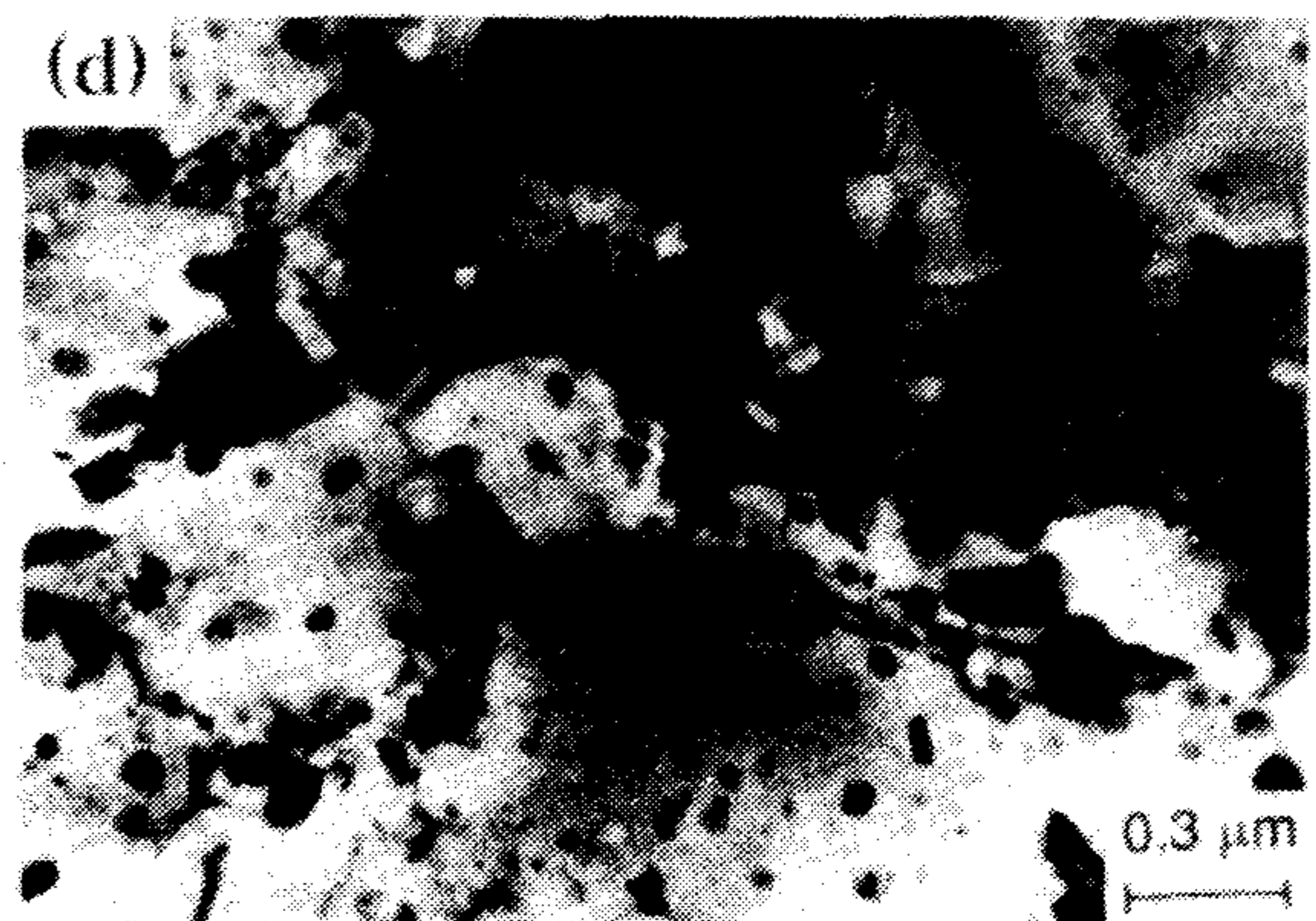
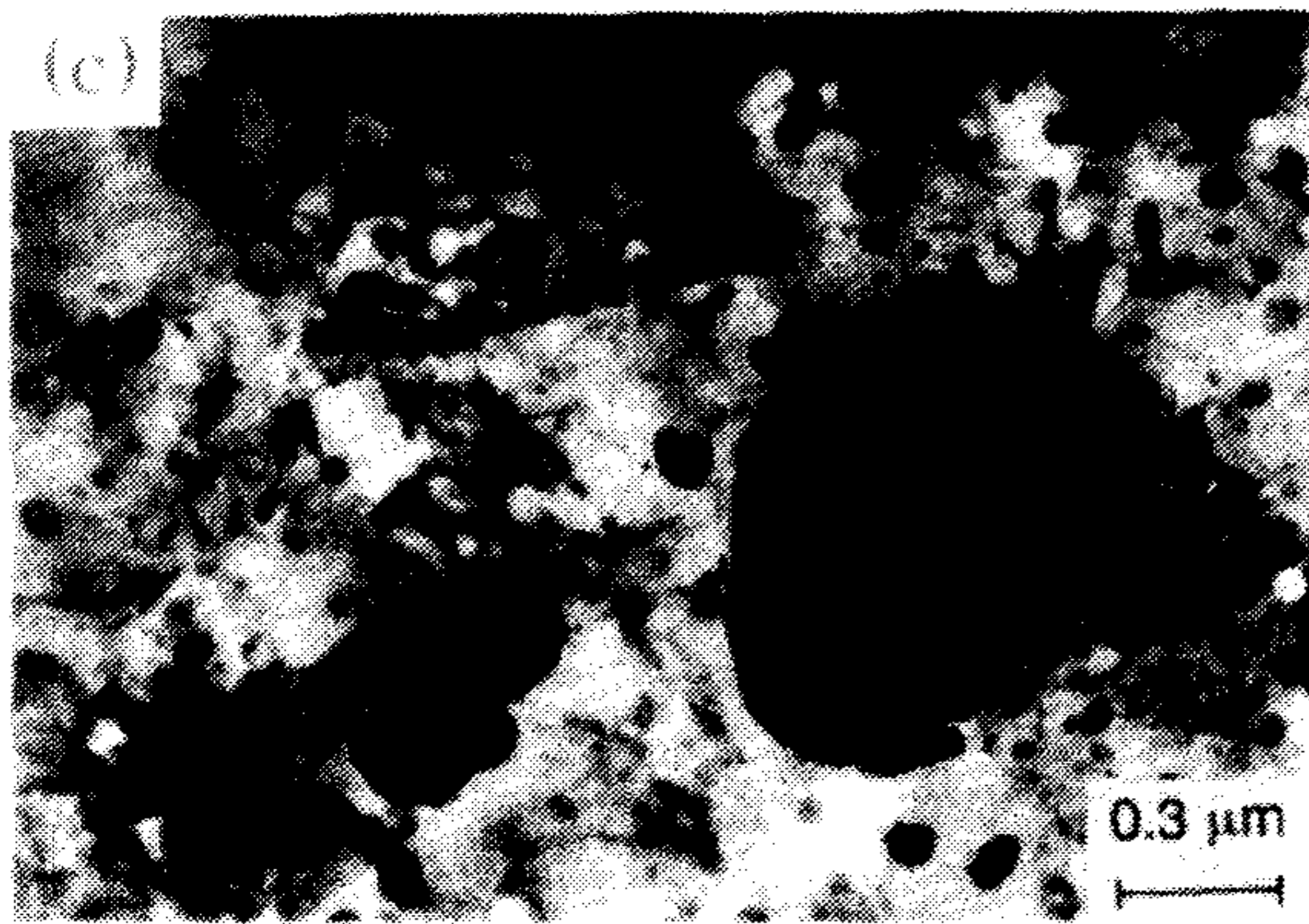
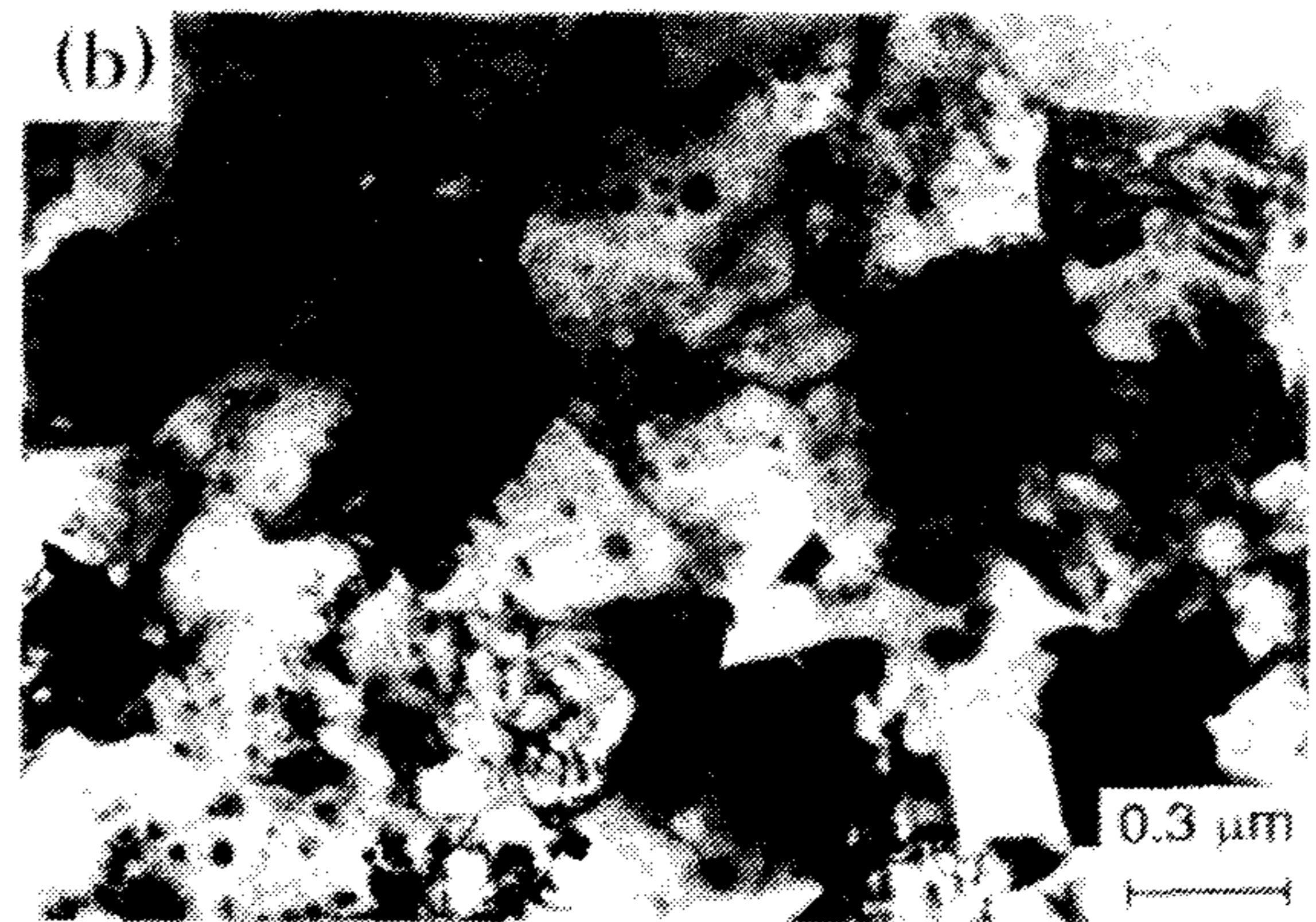
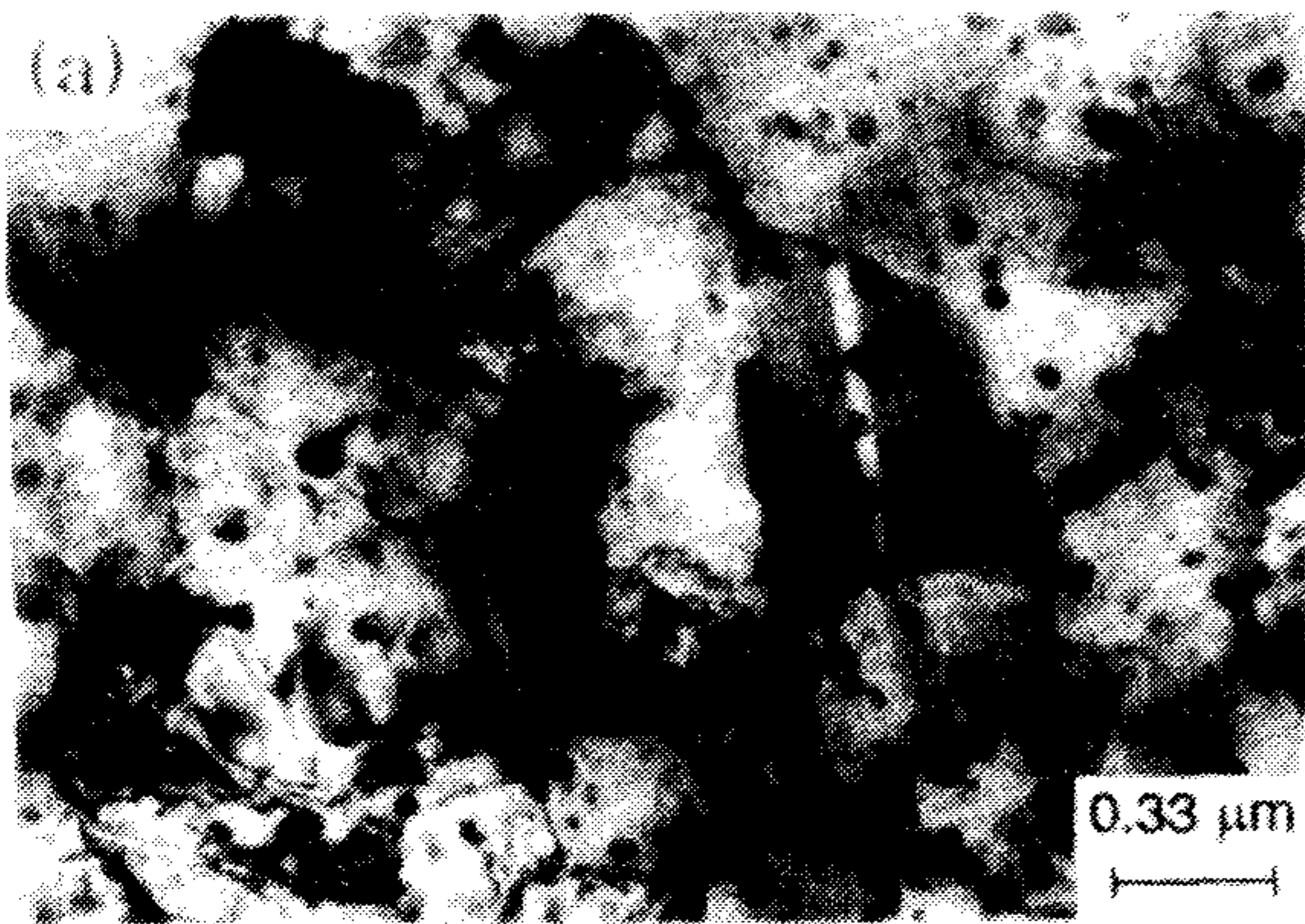


Fig. 19. Bright Field Electron Micrograph of Alloy 92 and Alloy 99 in the Extruded Condition (a) Alloy 92A [0.5 μm], (b) Alloy 92B [0.35 μm], (c) Alloy 99A [0.47 μm] (d) Alloy 99B [0.59 μm].

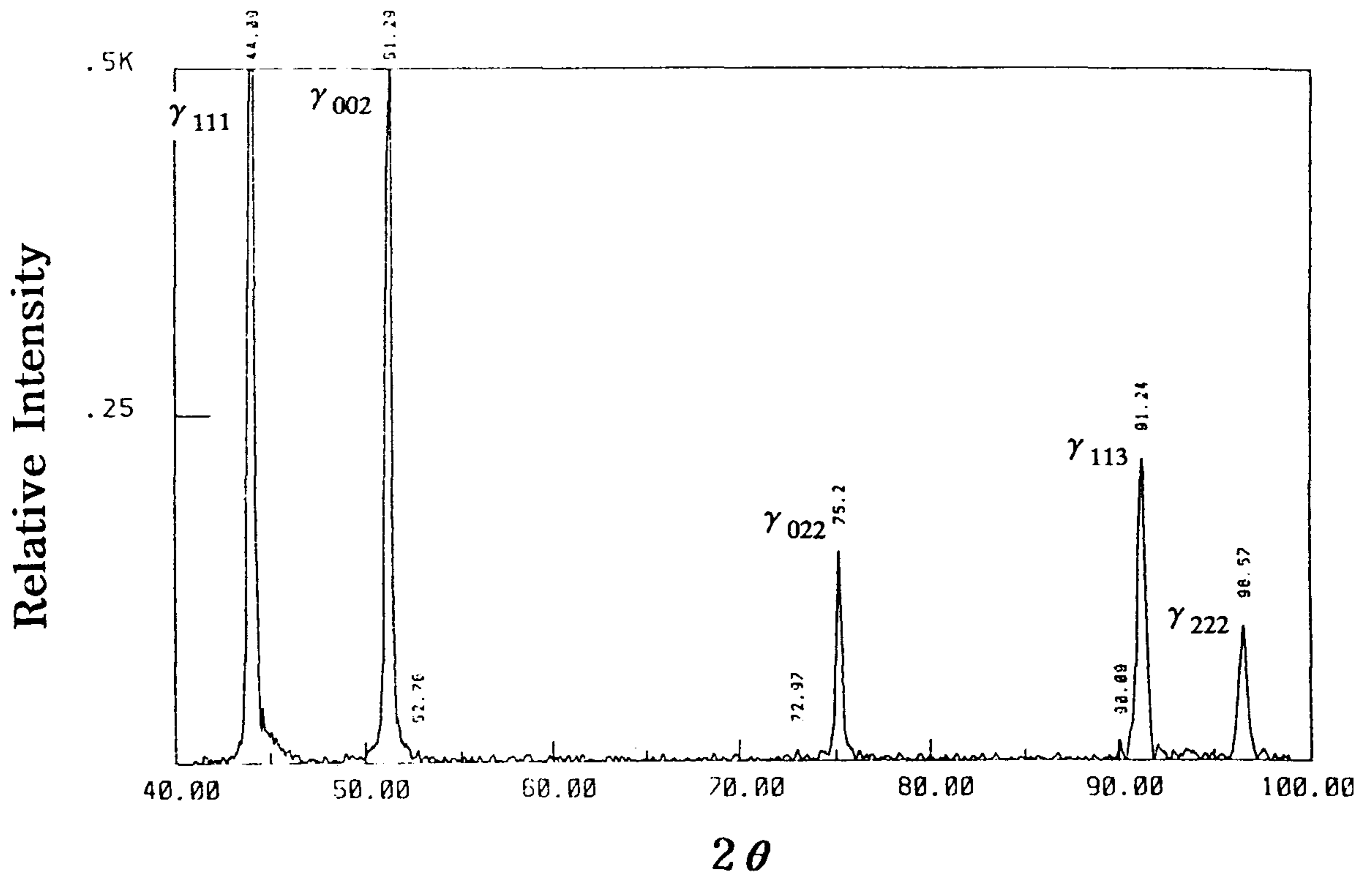


Fig. 20. X-ray Diffraction Patterns Obtained from As-extruded Materials.

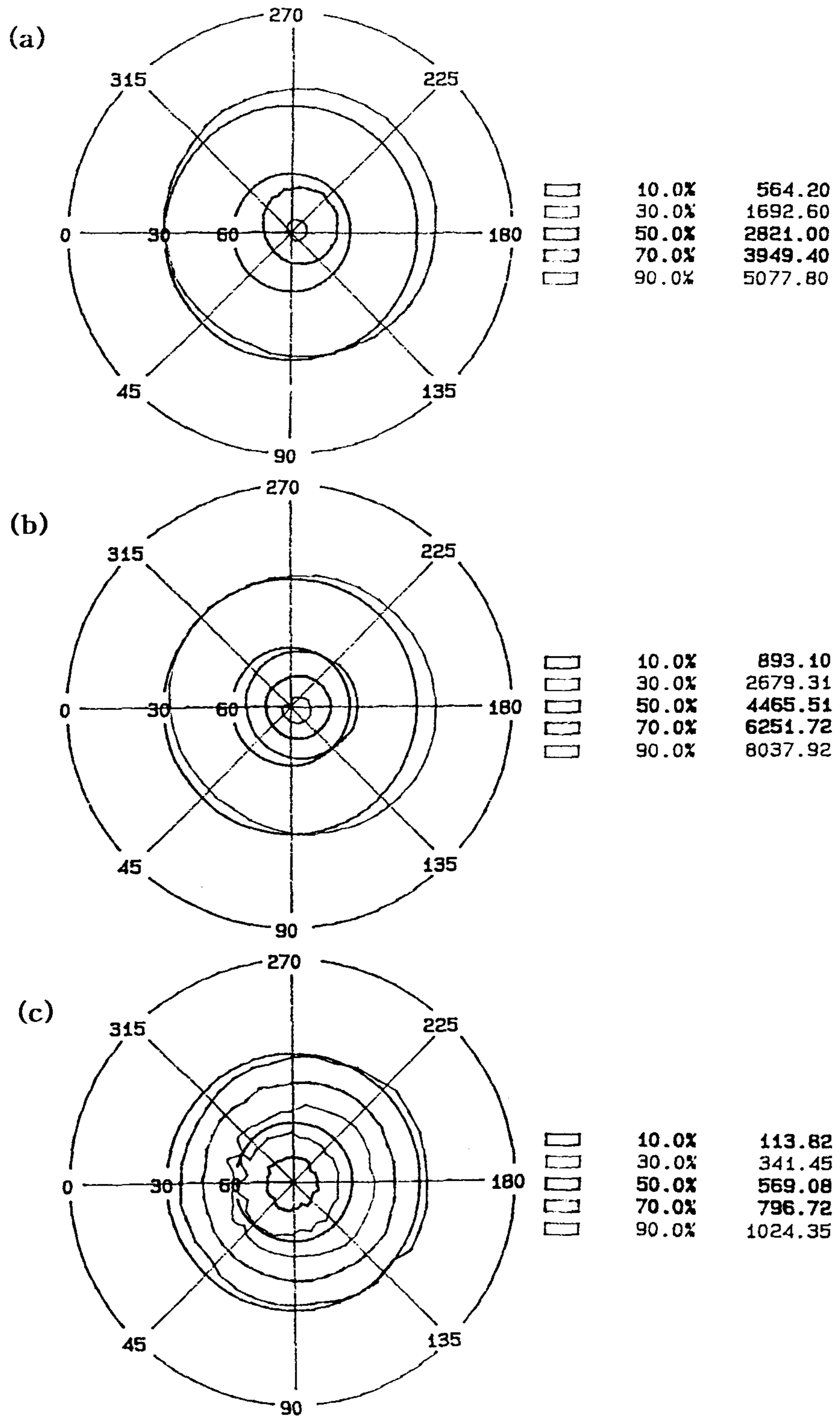


Fig. 21. Pole Figures from the Transverse Sections of As-extruded Alloy 92, (a) {200}, (b) {111}, (c) {220}.

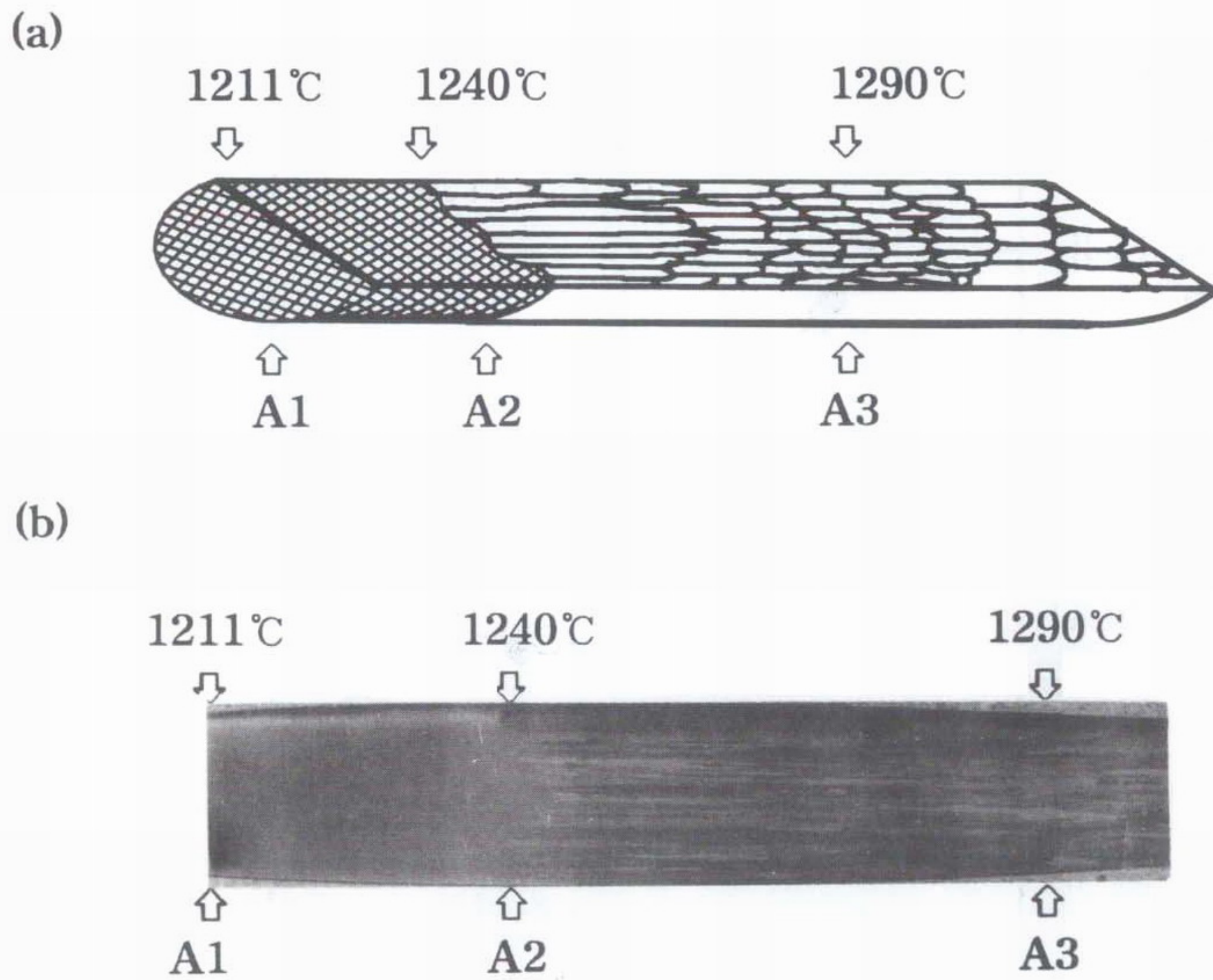


Fig. 22. (a) Schematic Diagram of a Stationary Gradient Annealed Bar,
 (b) Optical Microstructure of a Gradient Annealed Bar.

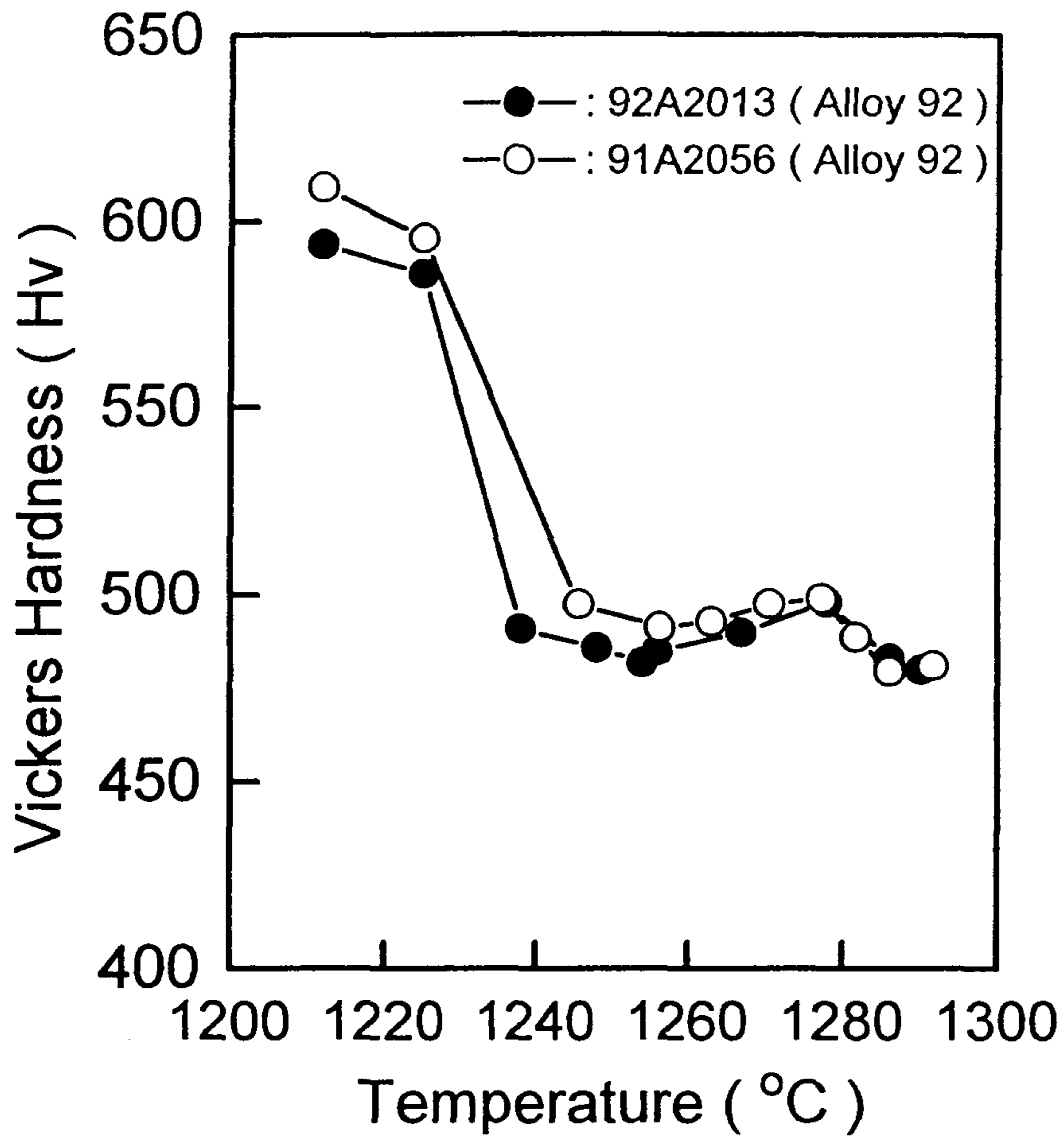


Fig. 23. The Variation of Vickers Hardness with Varing Temperature of Alloy 92. The Annealing Time was Fixed as 30 minutes.

나타내고 있다. 1230 ~ 1250°C사이에서 급격한 경도 값의 감소가 일어남을 알 수 있으며 이는 Fig. 22에서 T_{SRx} 가 1235°C인 결과와 일치함을 알 수 있다. 재결정 천이 영역에서 미소 경도 값의 큰 변화는 압출 상태와 2차 재결정된 상태사이의 결정립 크기차이($\geq 10^3$)에 주로 의존한다. 2차 재결정된 영역중 Hot Moving Zone의 최고 온도 근처에서, 경도값이 약간 증가하는 이유는 2차 재결정 임계온도 직상에서 결정립이 가장 조대하고 온도가 증가할수록 경쟁적인 결정립 성장에 기인하여 결정립의 크기가 감소하는 것으로서 설명이 가능하다.

Fig. 24는 Fig. 22의 A1, A2, A3의 각 부분에서의 미세조직의 변화를 투과전자 현미경을 이용하여 관찰한 것이다. A1 부분은 압출재와 크게 다르지 않은 미세조직을 보이고 있으며, 천이영역인 A2에서는 $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 범위의 γ' 석출물을 관찰할 수 있었고, 기지는 압출재에서 보다 약간 성장한 형태를 보였다. 2차 재결정 영역인 A3에서는 연신된 조대한 결정립이 $0.5\mu\text{m}$ 정도의 입방정 석출물로 이루어져 있었고, 분석결과 약 0.7%의 불일치를 보였으며, γ' 에 의한 뚜렷한 초격자 spot도 관찰되었다. Fig. 25은 정상결정립 성장을 한 영역과 2차 재결정 영역에서의 각각 X-ray 회절 실험한 결과이다. 2차 재결정 조직에서 (022) Peak이 유일하게 나타나므로 재결정시 [022] 방향의 집합조직이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 [022] 집합조직은 MA 6000에서도 나타나는 결과이며, 합금 조성에 의해 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

4-1-2-2. 등은 어닐링

고온 기계적성질을 향상시킬 수 있는 연신된 조대한 결정구조를 얻기 위하여 2차 재결정처리 시간을 결정할 필요가 있다. 시편을 1290°C로 순간적으로

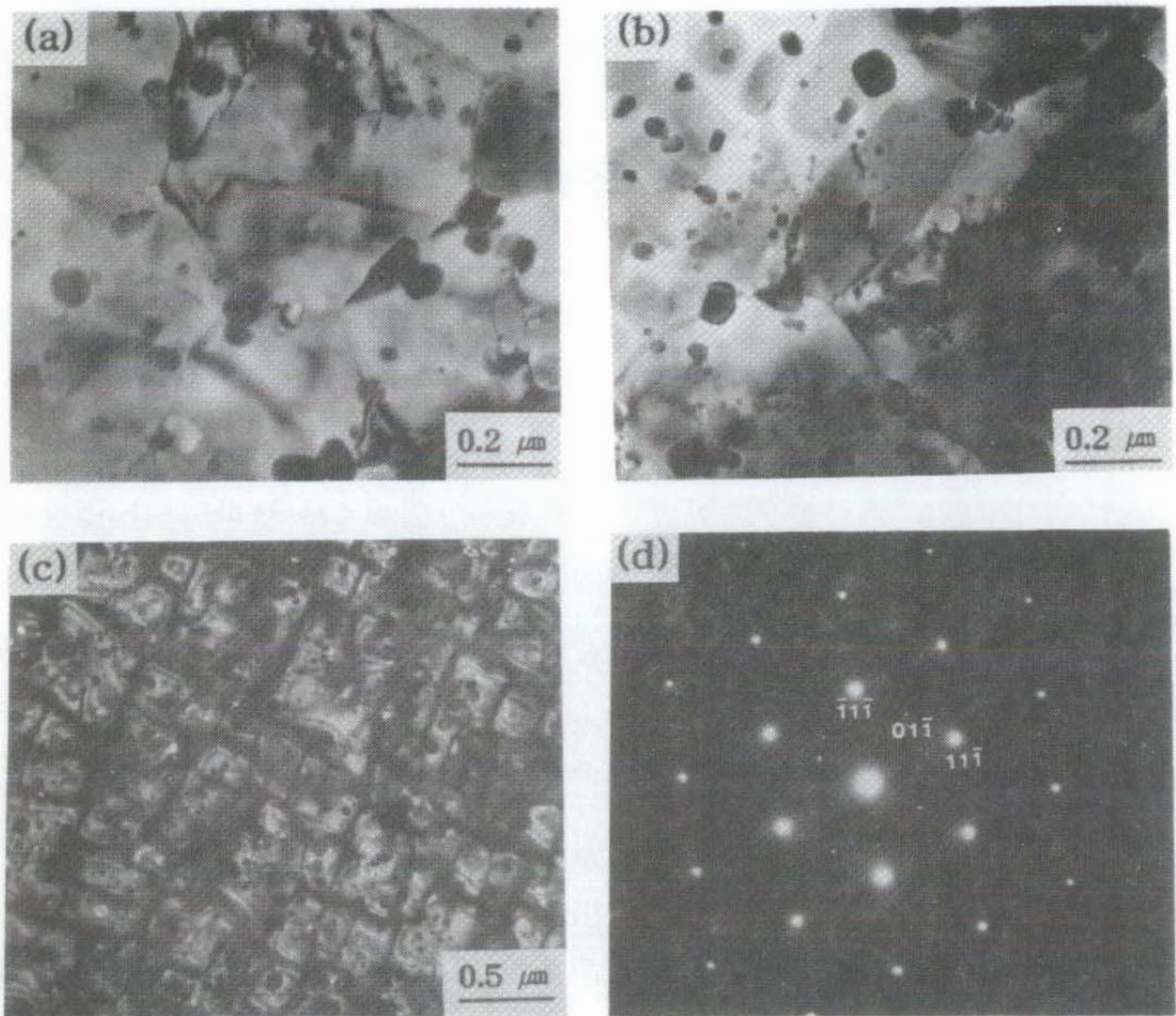


Fig. 24. Transmission Electron Micrographs of Stationary Gradient Annealed Alloy 92.

- (a) Primary Recrystallization Region (A1),
- (b) Transition Zone (A2),
- (c) Secondary Recrystallization Region (A2),
- (d) SADP of Gamma Prime Precipitates.

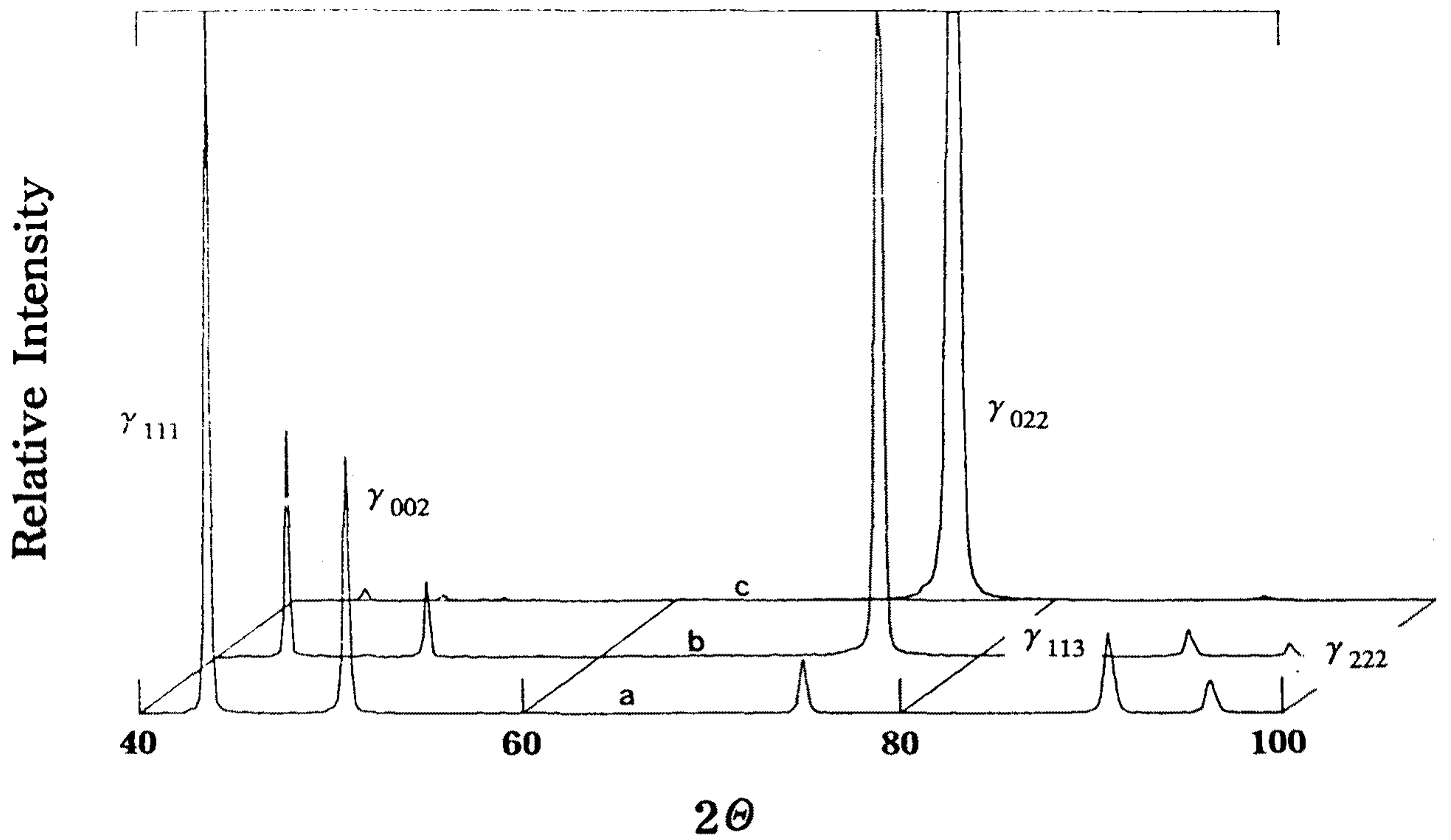


Fig. 25. X-ray Diffraction Patterns of Alloy 92, (a) As-extruded, (b) Transiton Region (A2), (c) Secondary Recrystallization Region (A3).

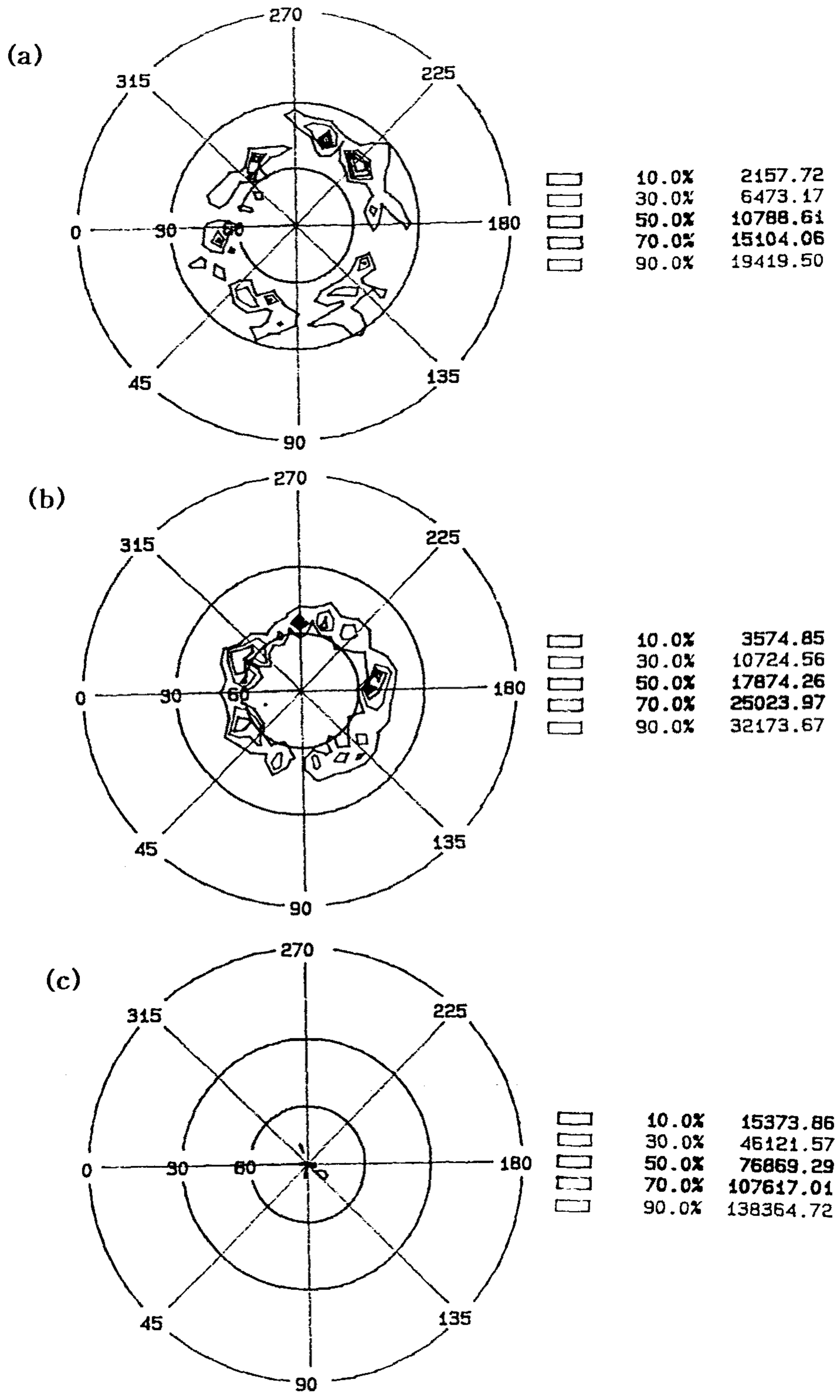


Fig. 26. Pole Figures from the Transition Section of Secondary Recrystallized Alloy 92 (a) {200}, (b) {111}, (c) {220}.

로 가열하여 각각 30, 60, 120, 180, 240, 300sec. 동안 소둔한후 공냉한 시편의 X-ray 회절실험 결과를 Fig. 27에 도시하였다. 이 결과 4분후 [022] peak 만이 나타나고, 다른 기지 peak는 거의 소멸되는 것으로 보아 [022]방향의 우선 집합조직이 형성 되었음을 알 수 있다. 이로써 2차 재결정 시간은 임계 온도 이상에서 4분 이상 유지하여야만 완결됨을 알 수 있다. 그러나 시편 자체의 가열속도를 측정한 Fig. 28에서 알수 있듯이 시편이 2차 재결정 이상의 온도로 가열되는데 약 60 초 정도가 소요된다. 따라서 실제 2차 재결정은 임계온도 이상에서 2 ~ 3분 사이에 완료된다고 생각할 수 있다.

4-1-2-3. 움직이는 온도 구배하에서의 어닐링

Hot Moving Zone의 최고 온도, 이동 속도 및 시편의 모양효과에 대한 2차 재결정 거동을 조사하였다. 결정립 성장에 필요한 구동력은 재료 내부에 축적된 에너지에 기인한다. 고온 변형 재료는 결정립 성장 온도 이하에서 점차 축적된 내부 에너지를 방출하게 되며 전위의 엉킴 현상도 사라지게 된다. 이러한 내부 축적 에너지의 감소 결과, 결정립 성장에 대한 구동력이 저지력을 극복하지 못할때 T_{SRx} 이상의 온도에서도 결정립 조대화를 기대할 수 없게 된다. 따라서 최소유효 온도 구배와 시편 가열 속도가 존재하게 되므로, Hot Moving Zone의 이동 속도에 대한 하한이 존재하게 된다. 한편, 시편 자체의 열전달 효과에 기인하여 이동 속도에 대한 상한이 설정된다. Hot Moving Zone의 최고온도가 변화함에 따라 Fig. 29에서와 같이 결정립계 형상비는 round-bar의 경우가 pointed-bar의 경우보다 훨씬 더 온도에 민감한 반응을 보였고, 입계파괴에서 입내파괴로의 파괴양상의 변화를 보이는 결정립계 형상비 (GAR=18)의 값은 round-bar의 경우 1280℃ 이상의 어닐링에서, pointed-bar의 경우 1250℃ 이상의 어닐링에 의해서 얻어질 수 있었다.

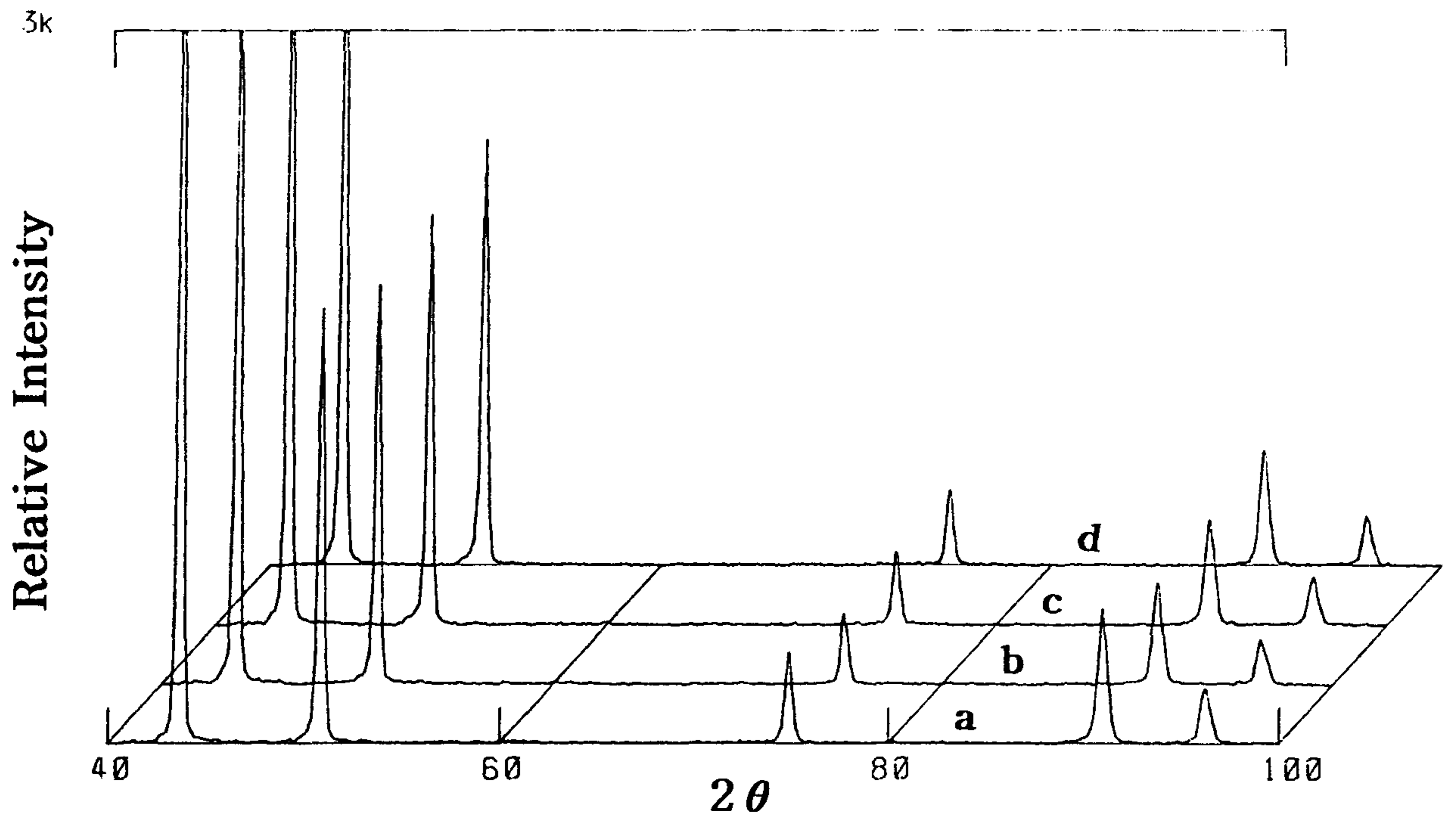


Fig. 27. X-ray Diffraction Patterns as Annealing Time, (a) As-extruded, (b) 30 sec., (c) 60 sec., (d) 120 sec., (e) 180sec., (f) 240 sec., (g) 300 sec..

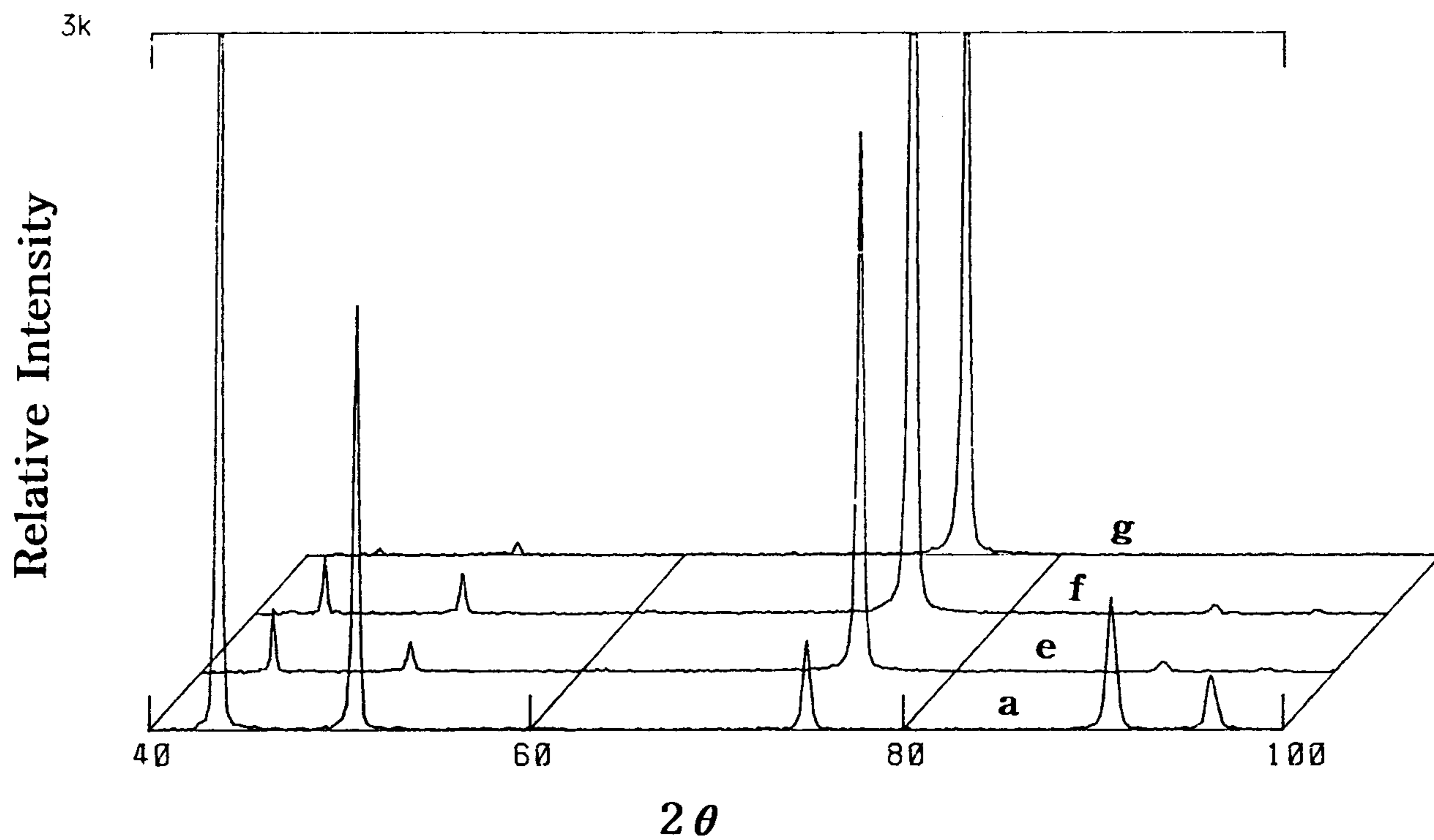


Fig. 27. Continued.

(a) As-extruded, (e) 180sec., (f) 240 sec., (g) 300 sec..

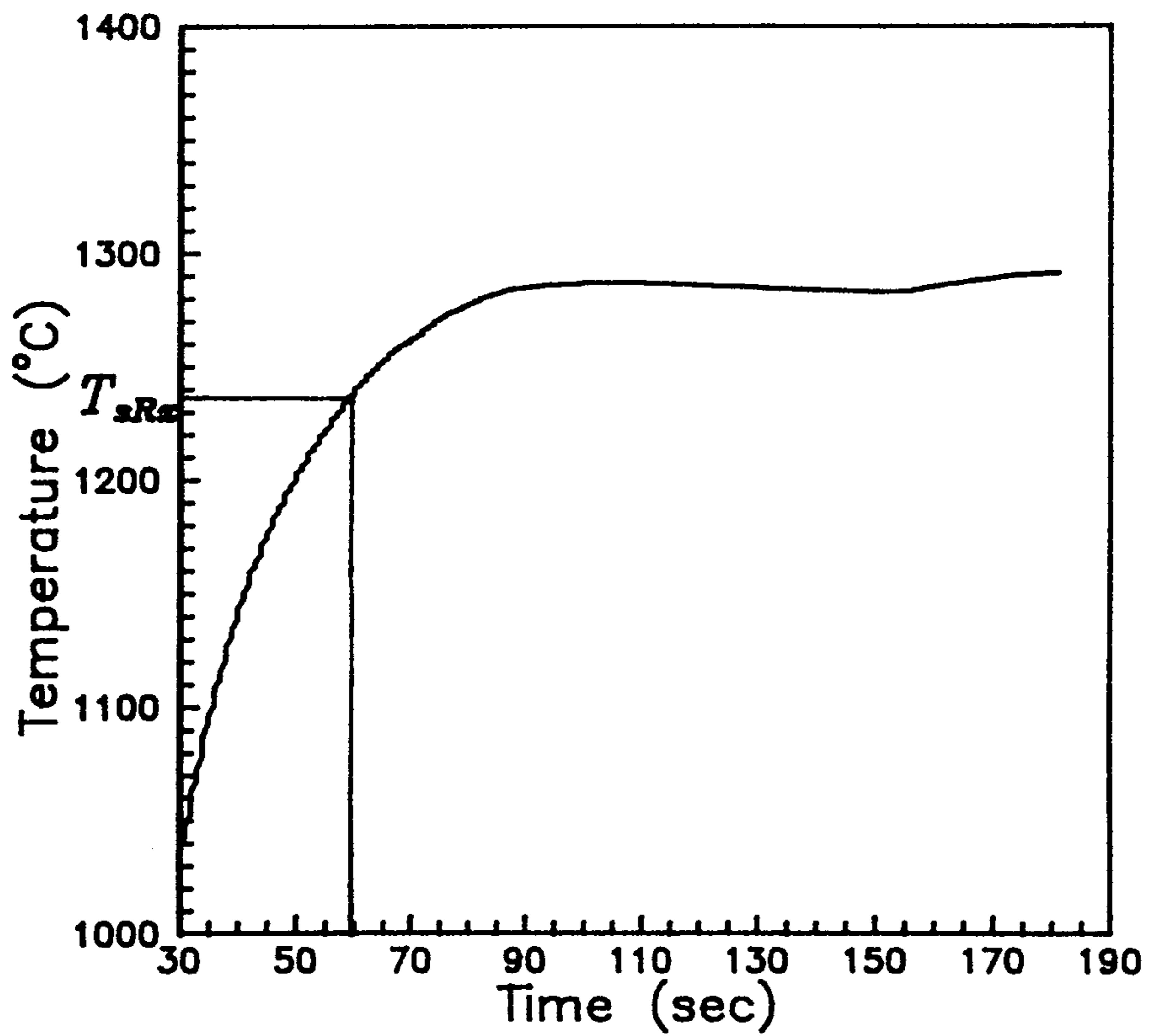


Fig. 28. The Variation of Sample Temperature with Time at Constant Annealing Temperature (1290°C).

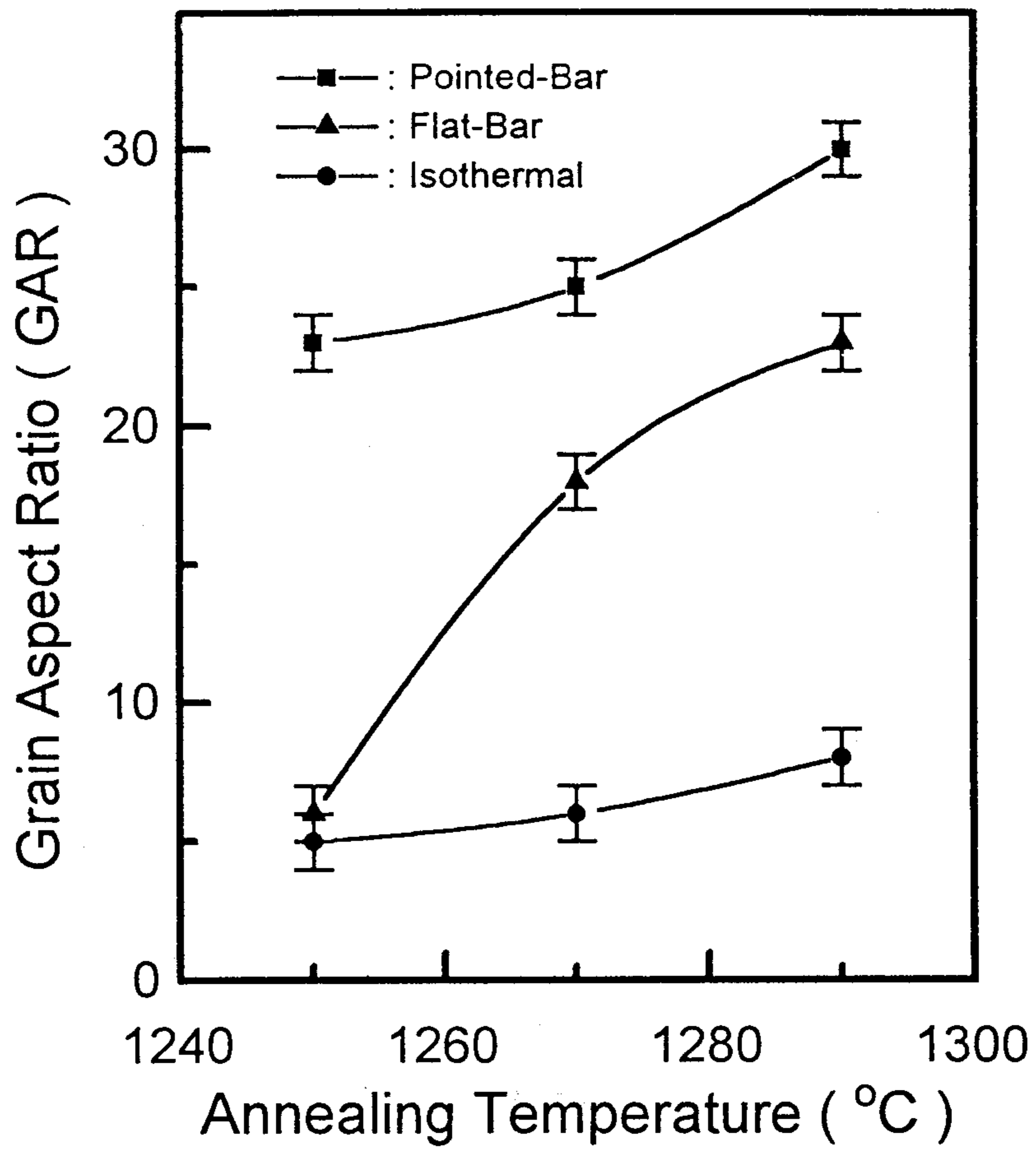


Fig. 29. The Variation of Grain Aspect Ratio of Alloy 92 with Zone Annealing Temperature with a Constant Furnace Travel Speed of 9cm/hr.

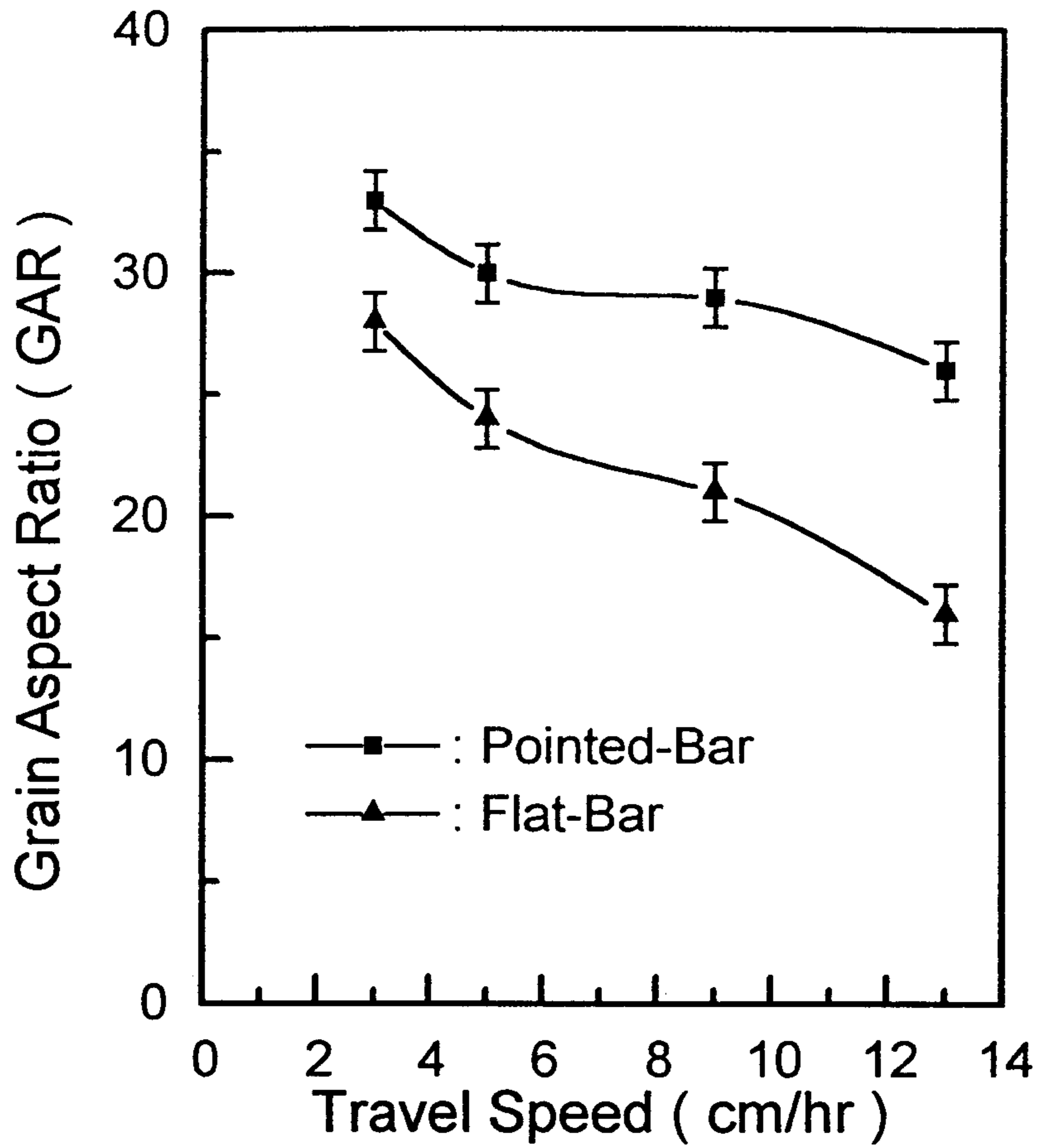


Fig. 30. The Variation of Grain Aspect Ratio of Alloy 92 with varying furnace Travel Speed in Zone Annealing at a Maximum Hot Zone Temperature of 1290°C.

이처럼 pointed-bar의 경우 원하는 결정립계 형상비를 얻을 수 있는 어닐링 온도가 낮은 것은 이부분에 열 집중효과와, 시편내부로의 열전달에 의한 2차 재결정 반응의 지체 현상이 일어나지 않기 때문으로 판단된다. Fig. 30는 이동속도를 3, 5, 9, 13cm/hr로 변화시켜 이동속도의 결정립계 형상비에 대한 효과를 관찰하였다. 온도 효과에서 처럼 pointed-bar의 경우가 round-bar보다 원하는 결정립계 형상비를 얻기가 용이하였다. 단결정과 같은 기계적인 성질을 얻기 위하여 (GAR=18) round-bar의 경우 10cm/hr 이하의 이동속도로, pointed-bar의 경우 16cm/hr이하에서 열처리를 하여야 한다. 이처럼 이동속도의 상한은 시편의 중심부에서 완전한 2차 재결정 조직을 얻기 위해서, 2차 재결정 임계온도 이상에서 2~3분 유지하여야 한다는 조건과 관계된다.

4 - 2. γ' 석출물이 중간온도 기계적 성질에 미치는 영향

재결정 열처리 후 제 1 차년도에 전술한 γ' 열처리 (HTC1)가 행해졌다[Fig. 31]. 이때 Point Counting Method을 사용하여 γ' 부피 분율을 측정된 결과 약 65V% 정도였다. 조대한 γ' 석출물 사이에 약 $0.4\mu\text{m}$ 크기의 직경을 가진 미세한 γ' 이 균일하게 분포한다. 제 1 차 년도에 보고된것 처럼 1232°C 에서 노냉시 약 $1.2\mu\text{m}$ 의 직경을 가진 매우 조대하고 불규칙한 모양의 γ' 이 형성되었다. Fig. 31 나타낸것 처럼 실제 방향성 재결정 처리시 30cm의 봉상 시편을 사용하는데 이때 시편의 마지막 한쪽 끝이 완전히 재결정처리되면 반대쪽 시편은 노냉시와 동일한 열처리 이력을 겪는다. 따라서 이때 석출되는 gamma prime은 2 ~ 3 μm 정도의 크기를 갖게 된다. 즉 HTC1 열처리 조건에서 용체화 처리 온도가 상승될 필요가 있다는 사실을 알 수 있다. 이러한 용체화 처리 온도를 결정하기 위하여 석출물을 구성하는 성분원소의 분석이 요구되었다. γ 와 γ' 의 화학조성은 다음과 같다.

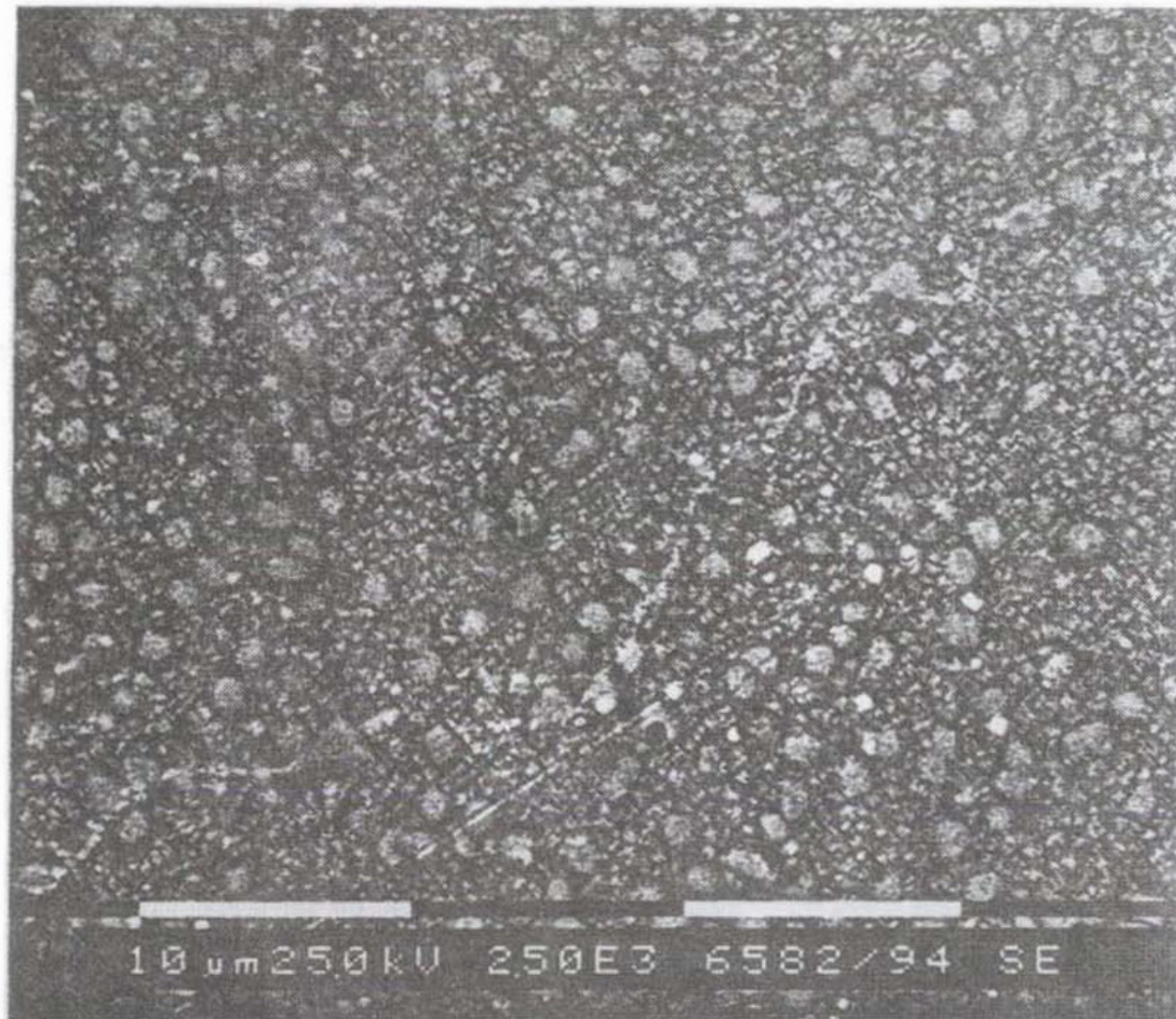


Fig. 31. Scanning Electron Micrographs after Following Gamma Prime Heat Treatment

(1/2hr/ 1232°C / AC + 2hrs / 953°C / AC + 24hrs / 843°C / AC [HTC1]).

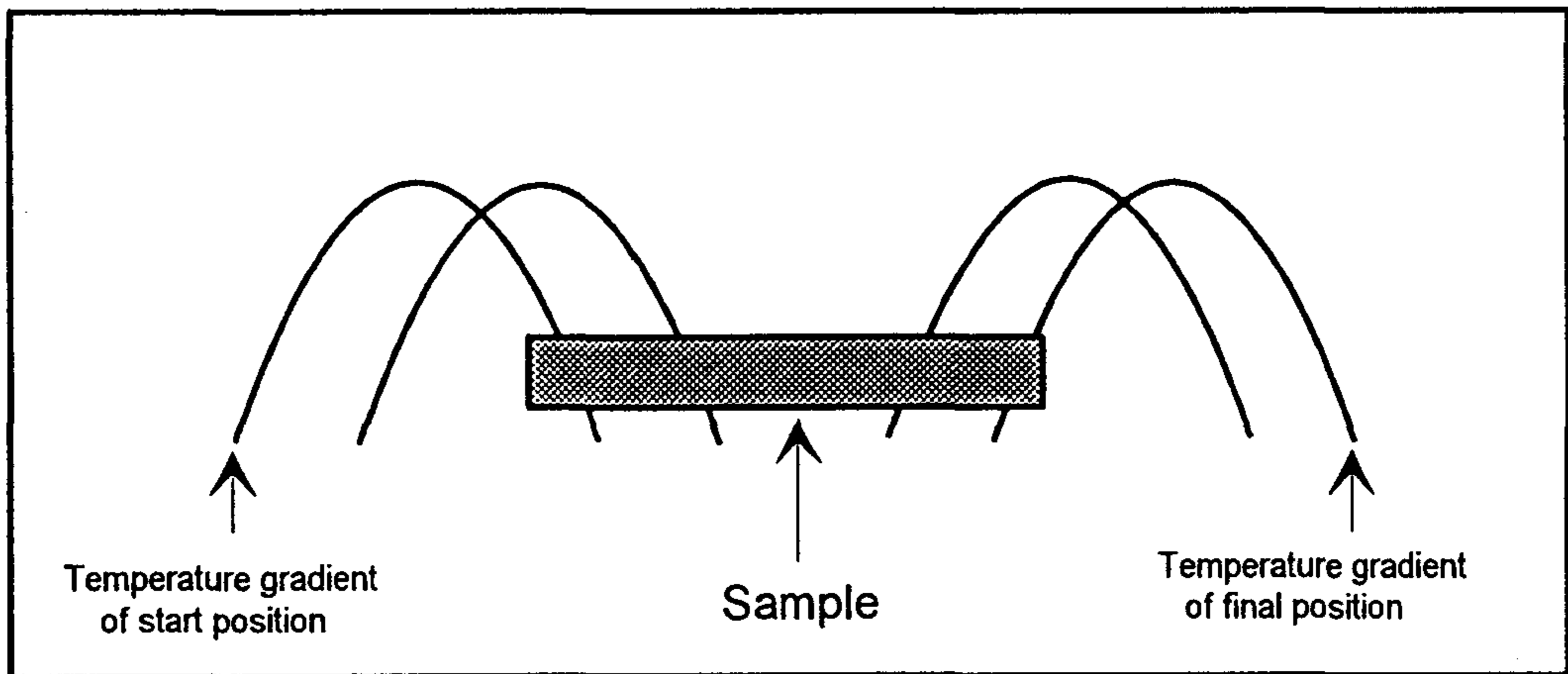


Fig. 32. Schematic Diagram of Zone Annealing Heat Treatment.

(w/o)

	Ni	Al	W	Mo	Ti	Cr	Co	Others
Std.	65.01	6.49	6.08	1.60	1.01	7.83	4.92	7.06
γ	65.55	5.79	6.03	1.79	1.01	7.84	4.92	7.06
γ'	69.63	12.19	7.58	0.91	1.64	2.28	2.75	3.02

각 성분원소의 확산계수를 이용하여 노냉시 석출된 석출물을 용해하는데 요구되는 시간에 대한 평가를 한 결과 1280°C에서의 경우 약 1 시간 정도의 시간이 필요하였다. Fig. 33(HTC2) 와 Fig. 34(HTC3) 는 용체화 처리 온도를 1280°C로 상승시켜 시간을 달리하여 용체화 처리를 행하였다. HTC2 조건에서는 아직도 노냉시 석출된 조대한 석출물들이 용해되지 못하여 부분적으로 남아 있음을 알 수 있다. 그러나 조대한 석출물의 전체 분포 숫자는 HTC1에 비하여 상당히 감소 되었다. HTC3 조건은 조대한 석출물이 완전히 용해되어 전체적으로 균일한 분포를 관찰 할 수 이었다. 이때 세가지 열처리에 의해 형성된 미세한 γ' 의 크기는 각각 0.43 μm , 0.56 μm , 0.65 μm 이었다. 이처럼 석출물 열처리 경로중 용체화 처리온도의 결정은 전체 미세조직에 매우 중요한 영향을 준다는 사실을 알 수 있었다. 세가지 열처리를 행한 후 석출물의 크기에 따른 강도의 관계를 알아내기 위하여 760°C에서 응력 파단 실험을 행하였다.

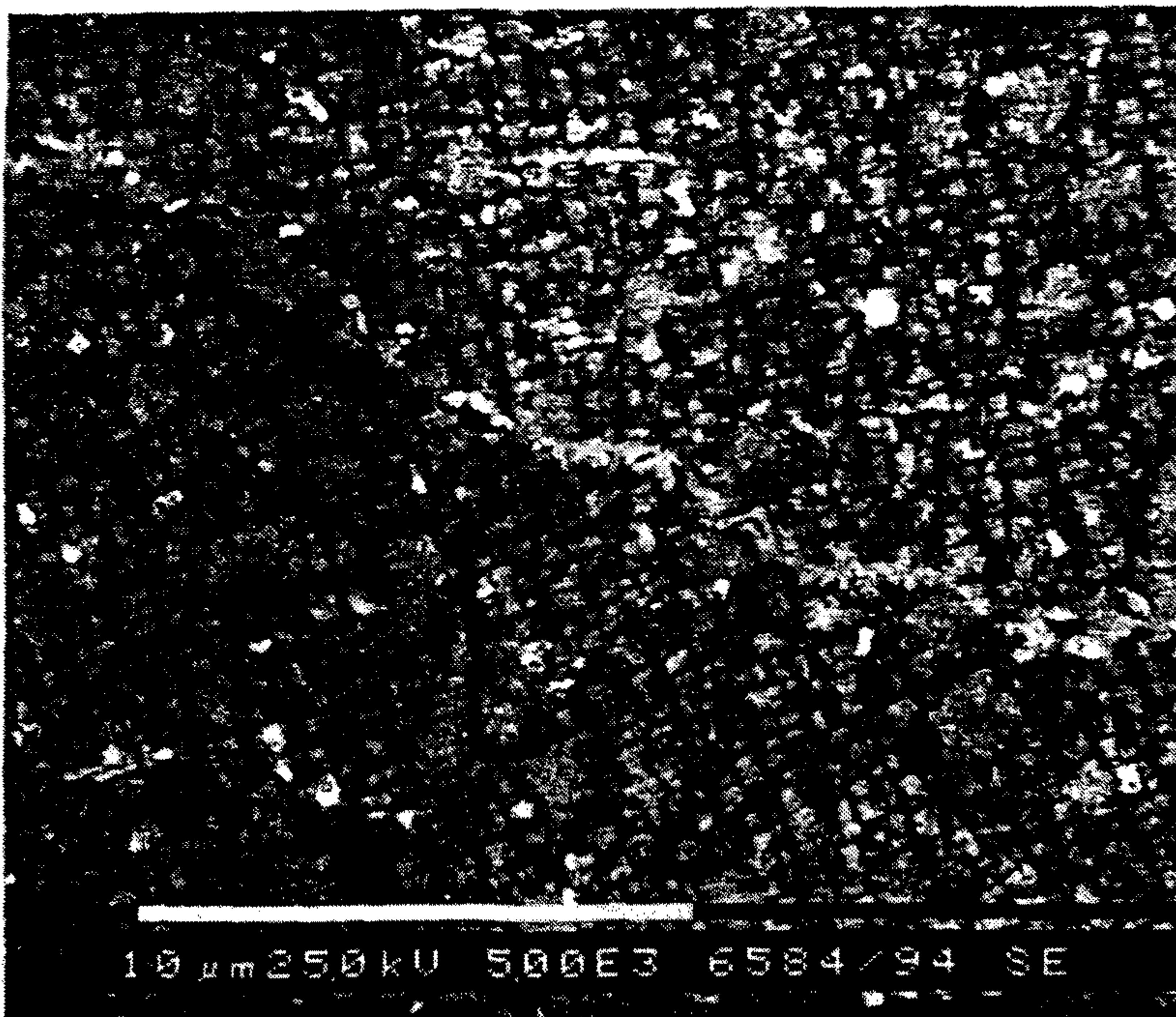
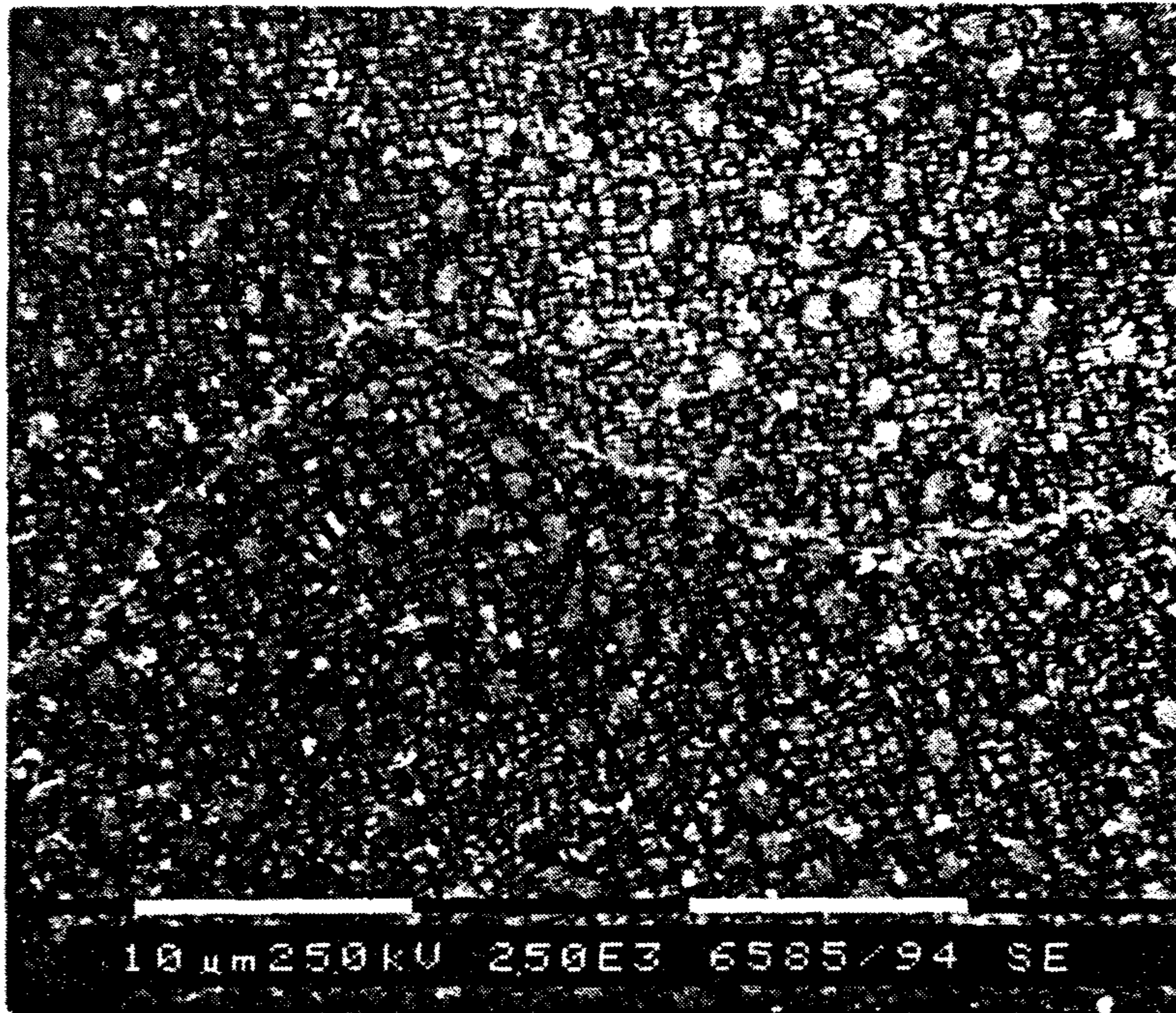


Fig. 33. Scanning Electron Micrographs after Following Gamma Prime Heat Treatment

(1/2hr/ 1280°C / AC + 2hrs / 950°C / AC + 24hrs / 850°C / AC [HTC2])

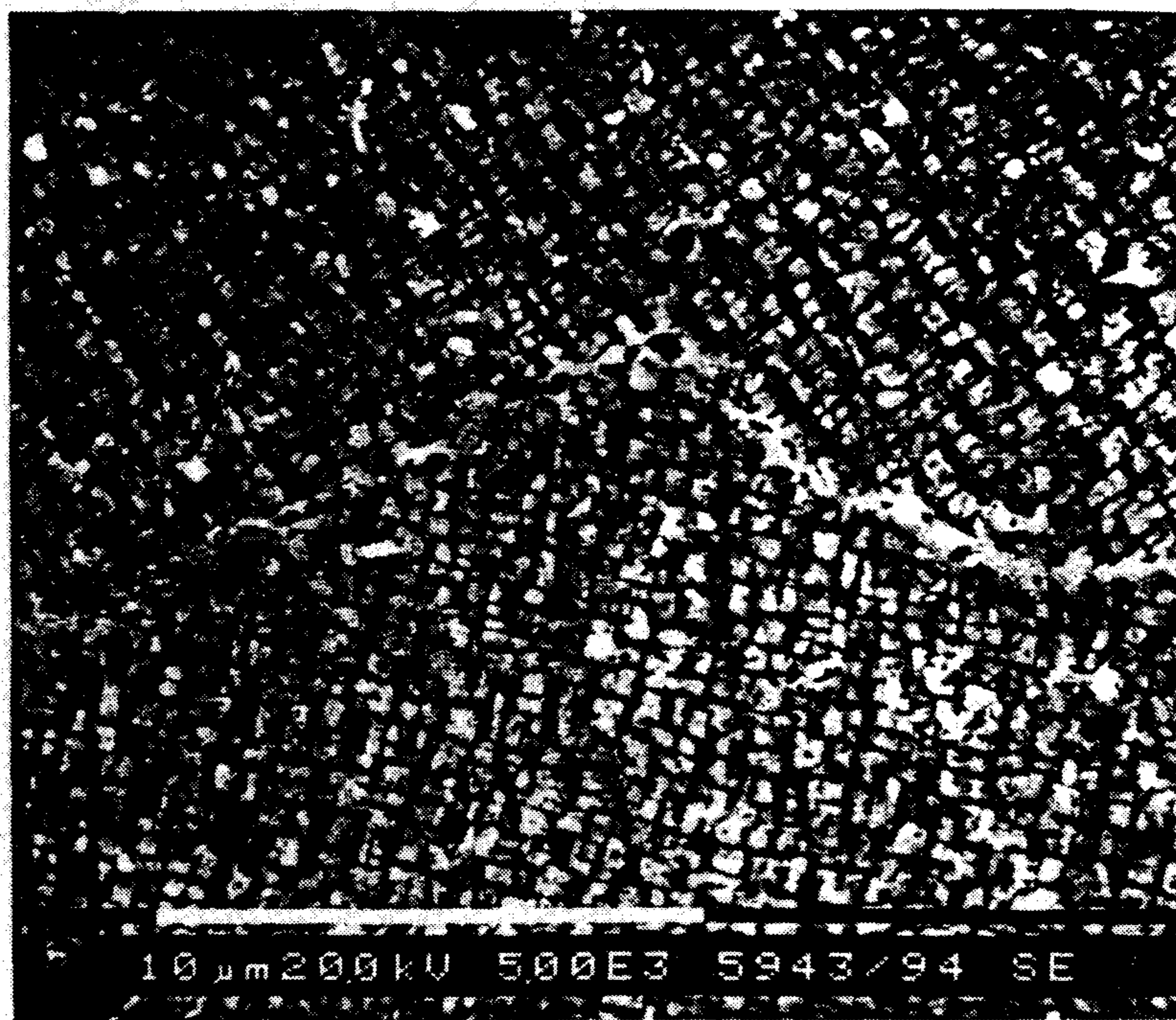
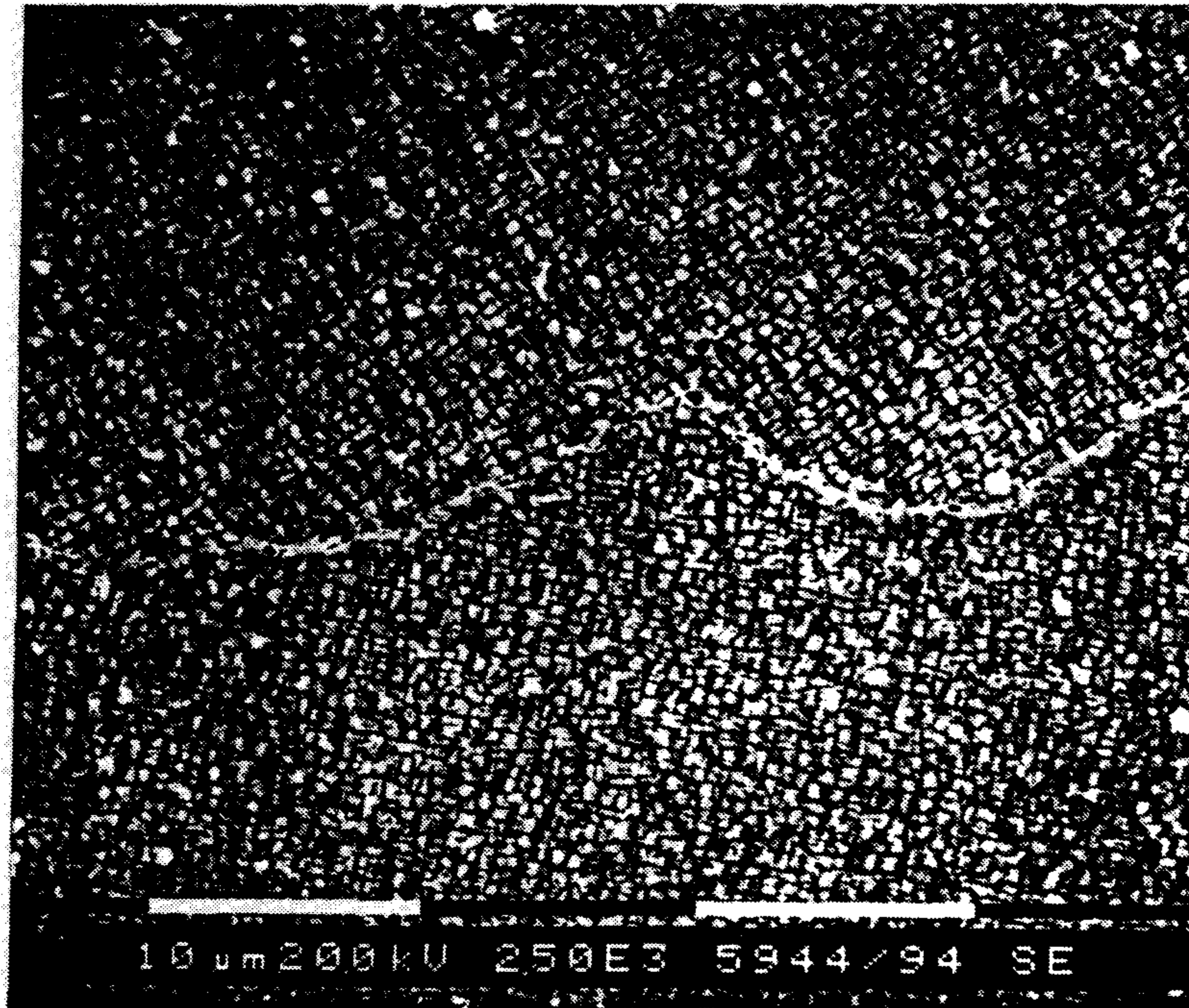


Fig. 34. Scanning Electron Micrographs after Following Gamma Prime Heat Treatment

(2hrs/ 1280°C / AC + 2hrs / 950°C / AC + 24hrs / 850°C / AC [IITC3])

4-2-1. 응력 파단 특성

Fig. 35은 MA 6000과 단결정 합금의 길이 방향의 응력 파단 성질을 비교한 것이다. 고온에서는 분산강화 효과를 이용한 MA 6000 합금의 성질이 우수하나 중간온도 부근에서는 단결정 합금의 강도가 훨씬 우수함을 알 수 있다. 제 1 차 년도에는 중간온도 강도가 MA 6000 보다 우수한 합금을 개발하기 위하여 INCO사와 국제공동으로 새로운 합금체계를 연구하였다. Alloy 92는 이러한 목적으로 개발된 합금으로 석출물 표준열처리를 MA 6000합금과 동일하게 하였을때의 응력 파단성질을 Fig. 35 에 도시하였다. 증가된 석출물 함량에 기인하여 중간온도 강도는 MA 6000에 비해 상당히 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 단결정 합금 수준으로 강도를 증가시키기 위해서는 새로운 열처리 체계의 확립이 필요하였다. 실험방법에 서술된 두가지 열처리를 행한후의 SEM사진을 Fig. 33 과 Fig. 34에 도시하였다. 두가지 열처리를 행한 후 응력-파단 실험결과를 Table 5. 도시하였다. HTC1에 비하여 HTC2와 HTC3모두 기계적 성질에 있어서 향상을 보였다. 특히 HTC2가 다른 열처리에 비하여 더욱더 큰 폭의 (70 MPa) 증가를 보였는데 이는 미세한 석출물의 크기와 관련된 것으로 판단 되었다. 즉 HTC1의 경우 평균 석출물의 크기가 대략 $0.43\mu\text{m}$ 이고, HTC2의 경우는 약 $0.56\mu\text{m}$ 이고, HTC3의 경우는 $0.65\mu\text{m}$ 로 평가되었다. 이처럼 석출물의 크기가 적정 크기 이하일때는 전위가 석출물 주위를 상승하면서 변형이 진행된다. 또한 임계크기 이상일때는 전위가 석출물 주위를 Bowing하면서 변형이 진행된다. 따라서 적정 크기의 석출물이 석출될때 전단과정에 의하여 최대의 강도가 얻어진다. Alloy 92 합금계에서는 약 $0.55\mu\text{m}$ 로 평가되었다.

4-2-2. 고온 인장 특성

Table 6.에 상온, 1600°F(871°C), 1800°F(982°C)하에서 인장 실험한 결과를 나타내었다. MA 6000에 비해서 상온 항복 강도는 약간 낮지만 ~ 800°C 이상에서는 MA 6000보다 우수한 인장 성질을 가짐을 알 수 있다. 또한 중간 온도 부근에서는 HTC1 보다 HTC2가 더 높은 인장특성 [Fig. 40]을 나타내는데 이도 위와 같은 맥락에서 설명될 수 있다.

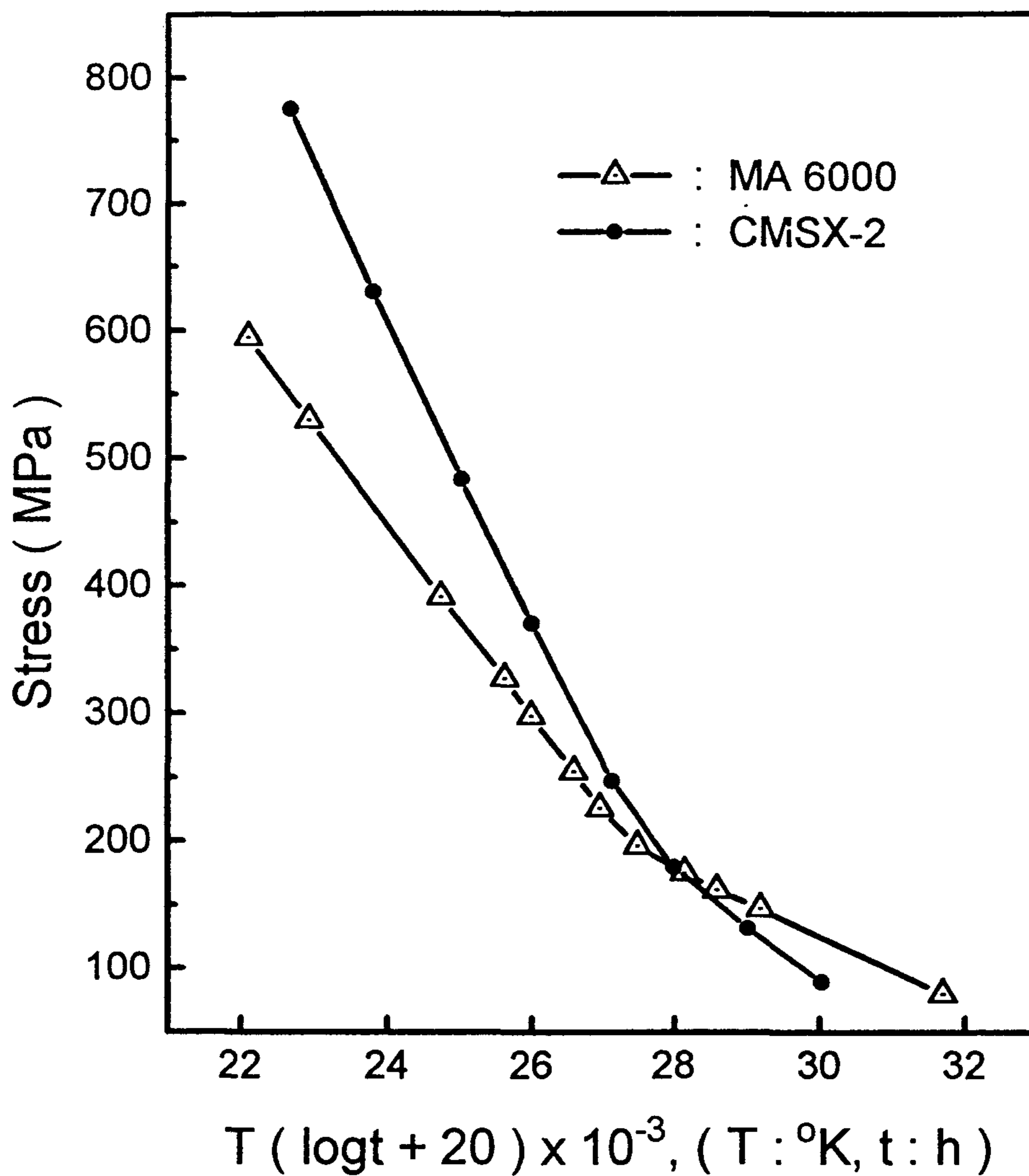


Fig. 35. Stress-Rupture Properties as a Larson-Miller Parameter of MA 6000 and Advanced Superalloys.

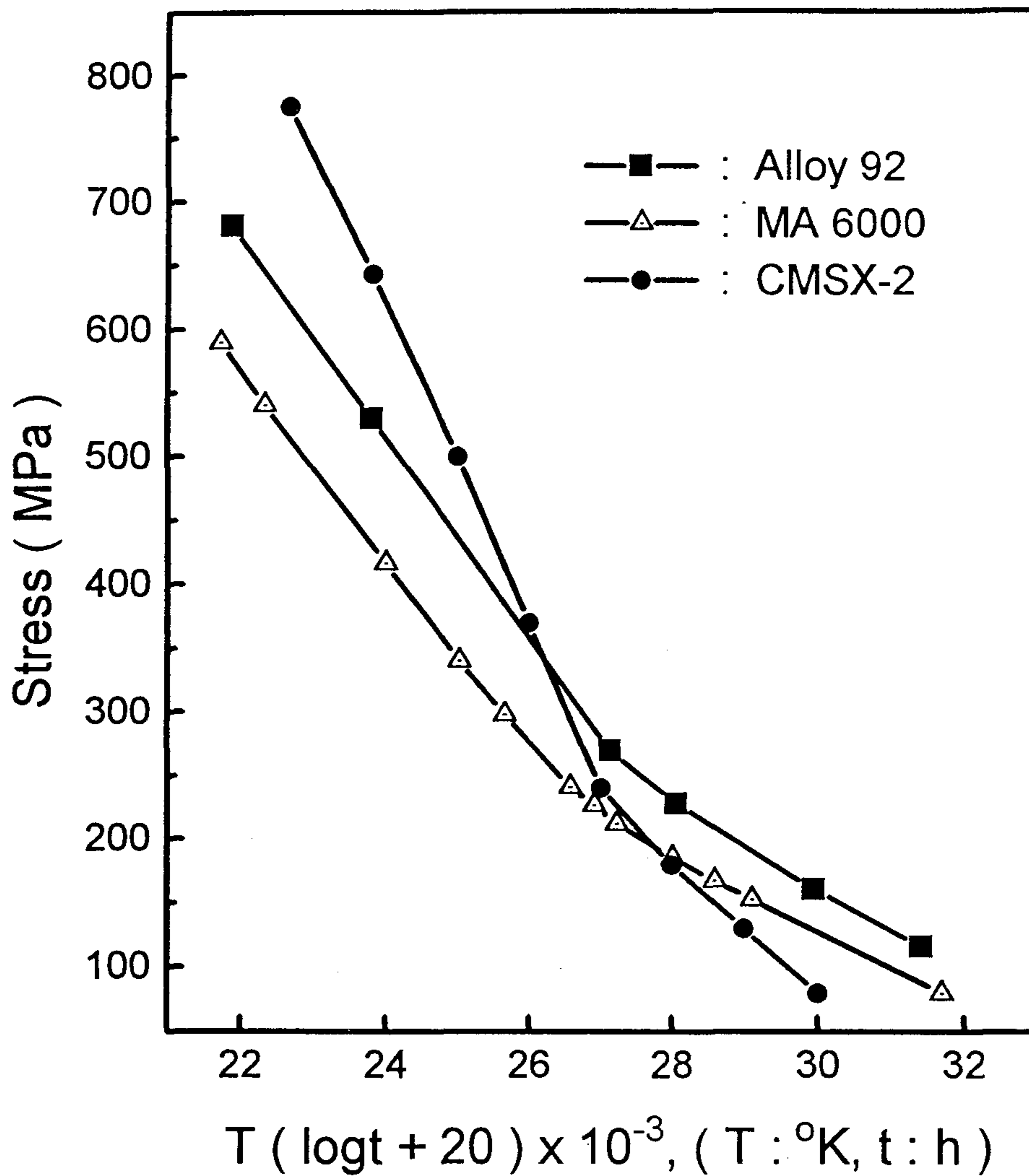


Fig. 36. Stress-Rupture Properties as a Larson-Miller Parameter of Alloy92 and MA 6000.

Table 5. Stress-Rupture Properties of MA 6000 and Alloy 92 at 760°C

	Stress (MPa)	Rupture Life (hr)	El. (%)
Alloy 92 (HTC1)	538	260 + unbroken	-
	631	76.7	2.8
	650	78.5	2.8
	690	14.7	3.3
Alloy 92 (HTC2)	692.1	114.5	1.4
	692.3	91.4	1.4
	705.2	108.0	2.4
Alloy 92 (HTC3)	654.2	140.2	2.1
	627	217.0	1.6
	630	184	1.8
MA 6000	586	35.7	4.8
	538	114.9	4.8
	538	132.2	4.8

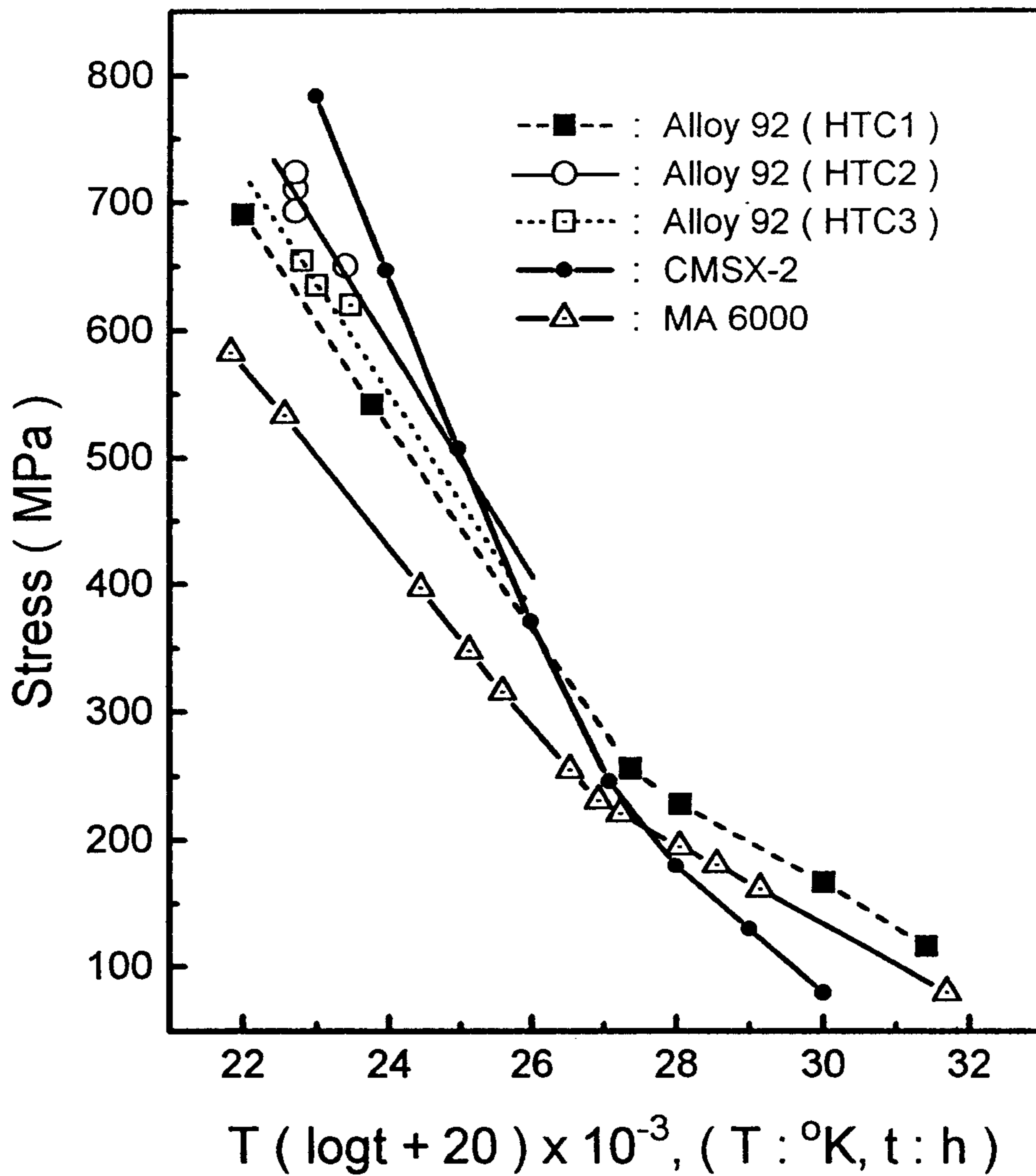


Fig. 37. Stress-Rupture Properties as a Larson-Miller Parameter with Three Different Gamma Prime Heat Treatment Conditions.

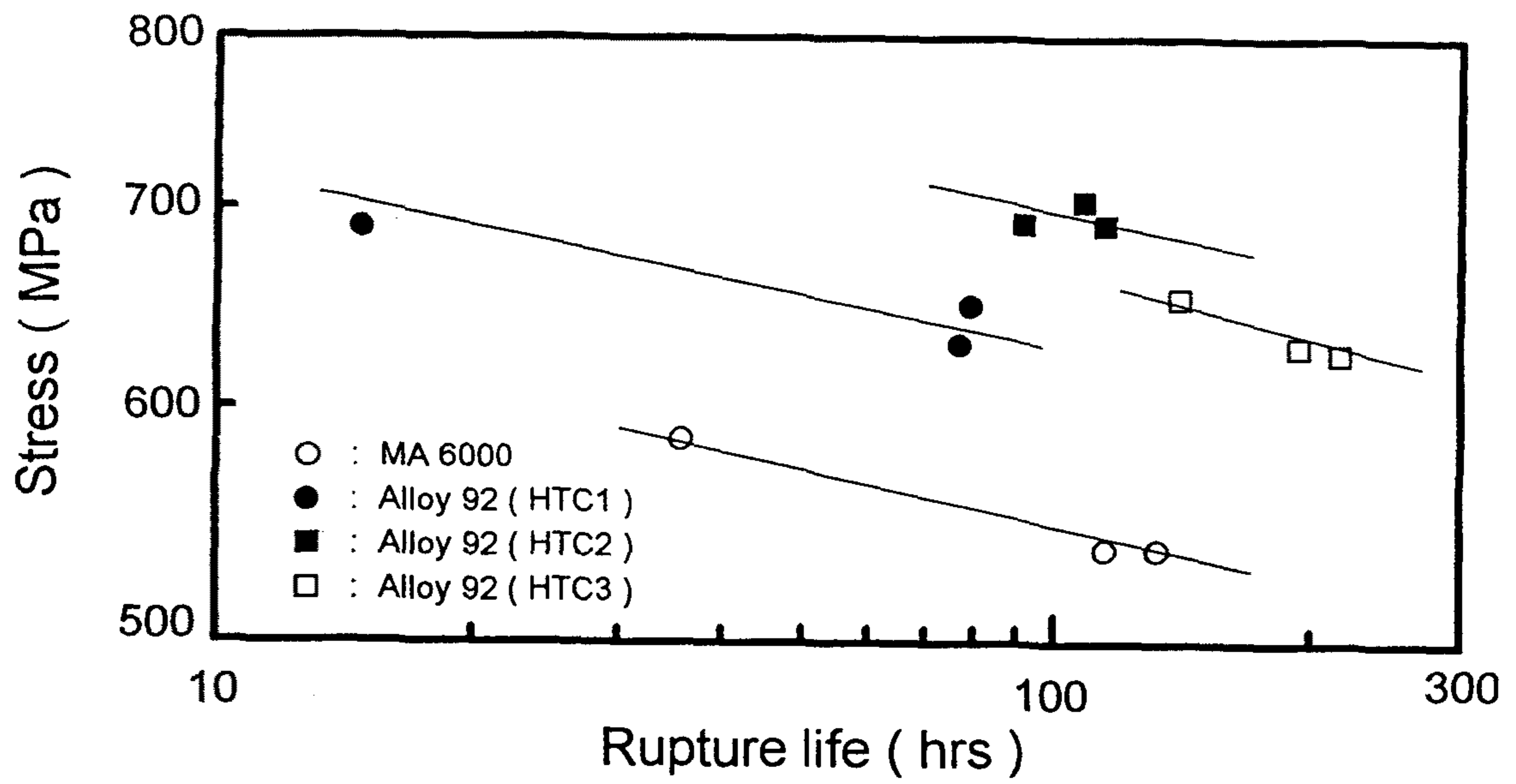


Fig. 38. Stress-rupture Properties of Alloy 92 and MA 6000.

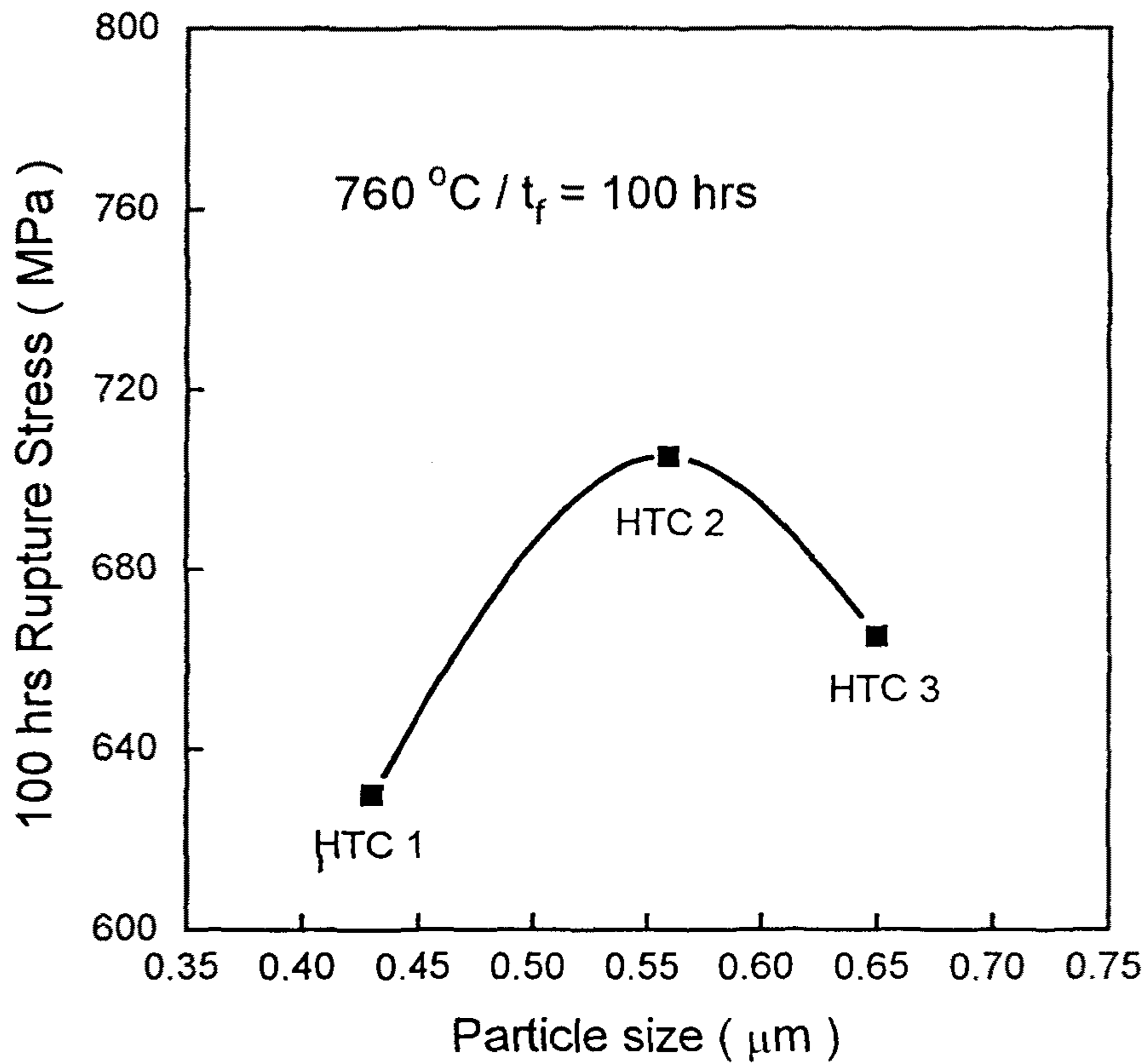


Fig. 39. 100hrs Rupture Stress of Alloy 92 with Three Different Gamma prime Heat Treatment Conditions as a Function of the Gamma Prime Particle Size.

Table 6. Comparison of Tensile of Alloy 92 with MA 6000.

Alloy	Test Temperature	0.2% Y. S (MPa)	U. T. S (MPa)	El. (%)
MA 6000	R. T.	1275	1284	6.0
	760℃	902	923	7.5
	1093℃	216	216	21.0
Alloy 92 (HTC1)	R. T.	1220	1220	6.54
	871℃	675	675	4.59
	982℃	445	445	1.89
Alloy 92 (HTC2)	R.. T.	1200	1290	3.0
	200℃	1173	1240	2.7
	400℃	1102	1190	4.2
	600℃	1077	1180	1.8
	800℃	798	805	2.0

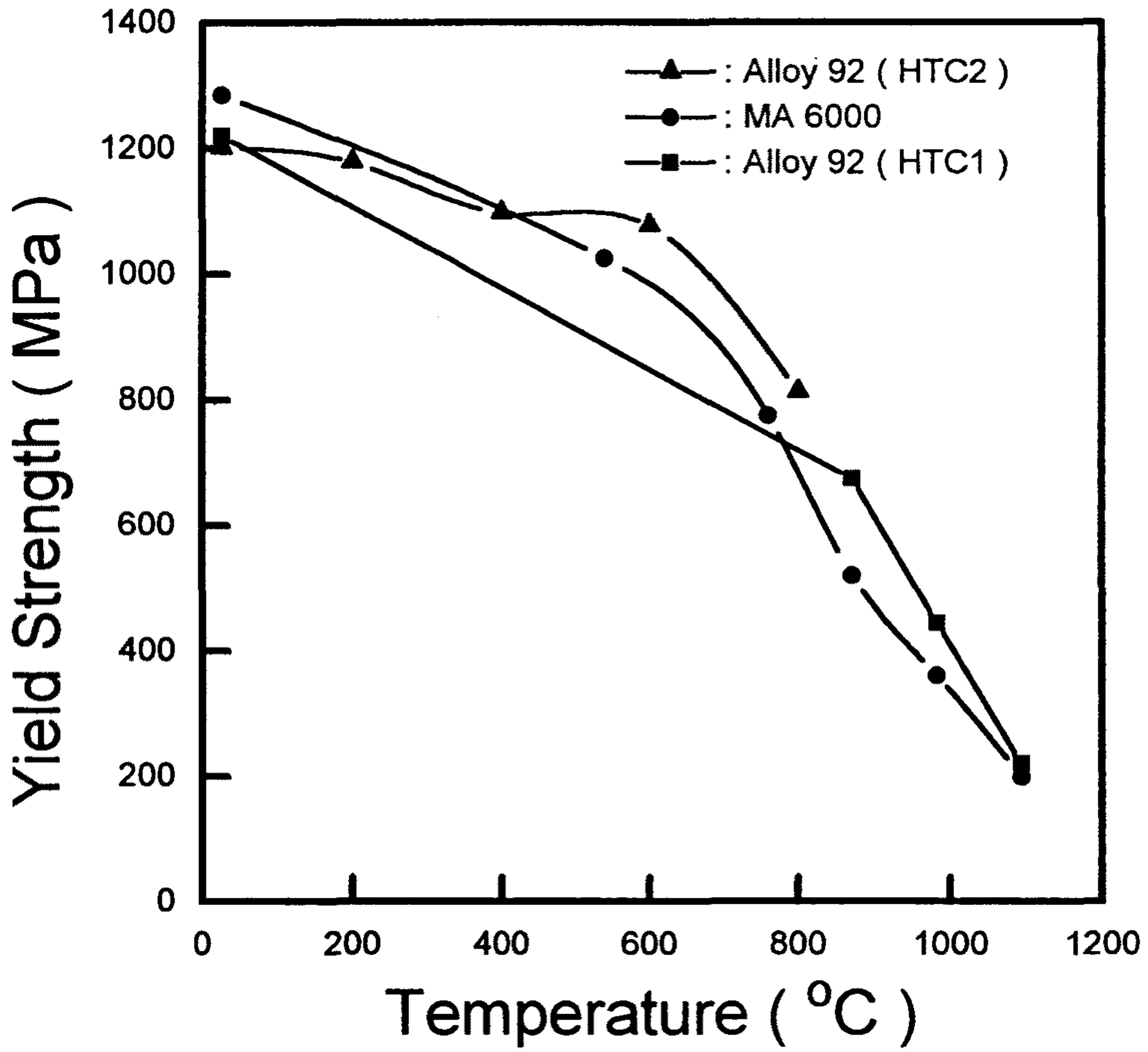


Fig. 40. The Variation of Yield Strength with Varying Temperature of Alloy 92 and MA 6000.

4 - 3. 결정립계 형상비의 조절에 따른 고온 기계적 성질

4 -3-1. 일차 결정립크기에 따른 결정립계 형상비

Fig. 41 에 나타낸것 처럼 동일한 합금계에서 같은 방향성 재결정 처리 조건을 사용하여도 다른 양상의 2차 재결정 거동을 나타낸다. 이들 합금계의 차이점은 초기 압출재의 평균결정립의 크기가 다르다는 것이다 ($0.35\mu\text{m} \sim 0.65\mu\text{m}$) 따라서 초기 압출재의 크기를 조절하면 상당한 결정립계 형상비의 향상을 기대할 수 있다. 2차 재결정의 구동력은 총 결정립계 면적의 감소에 기인하므로, 초기 압출재의 결정립크기가 너무 크면 구동력 감소로인해 2차 재결정이 일어나지 않는다. 따라서 초기 압출재의 미세조직을 조절하는 열처리를 행할때, 열처리 온도의 선택과 시간이 중요한 인자가 된다. 먼저 온도의 선택은 다음과 같이 행하였다. 석출물의 용해가 2차 재결정 현상의 완전한 기구는 아니지만 이러한 석출물의 존재하에서는 결정립계의 이상성장이 방해된다. 즉 석출물의 용해온도로 인식되는 범위에서 열처리에 의해 초기 압출재의 크기를 조절 하였다. 석출물의 용해온도는 Fig. 42의 DTA 결과로부터 알 수 있듯이 대략 $1070^{\circ}\text{C} \sim 1170^{\circ}\text{C}$ 로 인식되었다. 따라서 Preannealing의 온도는 중간온도인 1135°C 로 결정하였다. 다음으로 시간을 결정하기 위하여 이온도에서 시간에 따른 잔류응력을 측정하여 재료가 균일한 잔류응력을 나타내는 시간을 최적 열처리 시간으로 결정하기로 하였다. Fig. 43 에 도시된 잔류응력 측정결과 이 온도에서 약 40분간 열처리에 의하여 일정한 잔류응력 값이 나타남을 알 수 있었다. 이처럼 온도와 시간을 결정후 실제로 결정립계 형상비와 압출재의 초기 조직과의 관련성에 대한 실험을 실시 하였다. 먼저 설정한 온도에서 40분, 120분, 240분 열처리를 행하고 이때의 평균결정립 크기를 측정한 후 $1290^{\circ}\text{C} / 5.5\text{cm/hr}$ 열처리 조건에

서 열처리를 행한 후 결정립계 형상비와의 관계를 조사 하였다. 초기 압출재의 평균결정립 크기가 $0.35\mu\text{m}$ 인 재료 (Alloy 92B)는 40분, 120분 열처리에 의하여 각각 $0.47\mu\text{m}$ 와 $0.61\mu\text{m}$ 로 결정립이 성장하였고, 방향성 재결정처리후의 미세조직을 Fig.[44-47] 에 나타내었다. 40분 열처리후 결정립계 형상비가 가장 큰 조직이 얻어졌다. Alloy 99A의 경우 초기 결정립 크기가 열처리에 따라 $0.46\mu\text{m}$ 에서 $0.58\mu\text{m}$ 로 증가 하였는데 이때에는 오히려 결정립계 형상비가 감소됨을 알 수 있었다. Alloy 99B의 경우 초기 결정립 크기가 ($0.59\mu\text{m}$) 너무 커서 초기 부터 아주 작은 결정립계 형상비의 조직을 보였는데 이는 결정립크기 이외에도 Fig. 47 나타낸것 처럼 기계적 합금과정의 결함과 압출시의 결함과도 상관됨을 알 수 있다. 이로서 최적의 결정립계 형상비를 얻기 위해서는 초기 압출재의 평균 결정립 크기가 $0.45\mu\text{m} \sim 0.55\mu\text{m}$ 사이에 있어야 한다는 결론을 얻었다 [Fig 48].

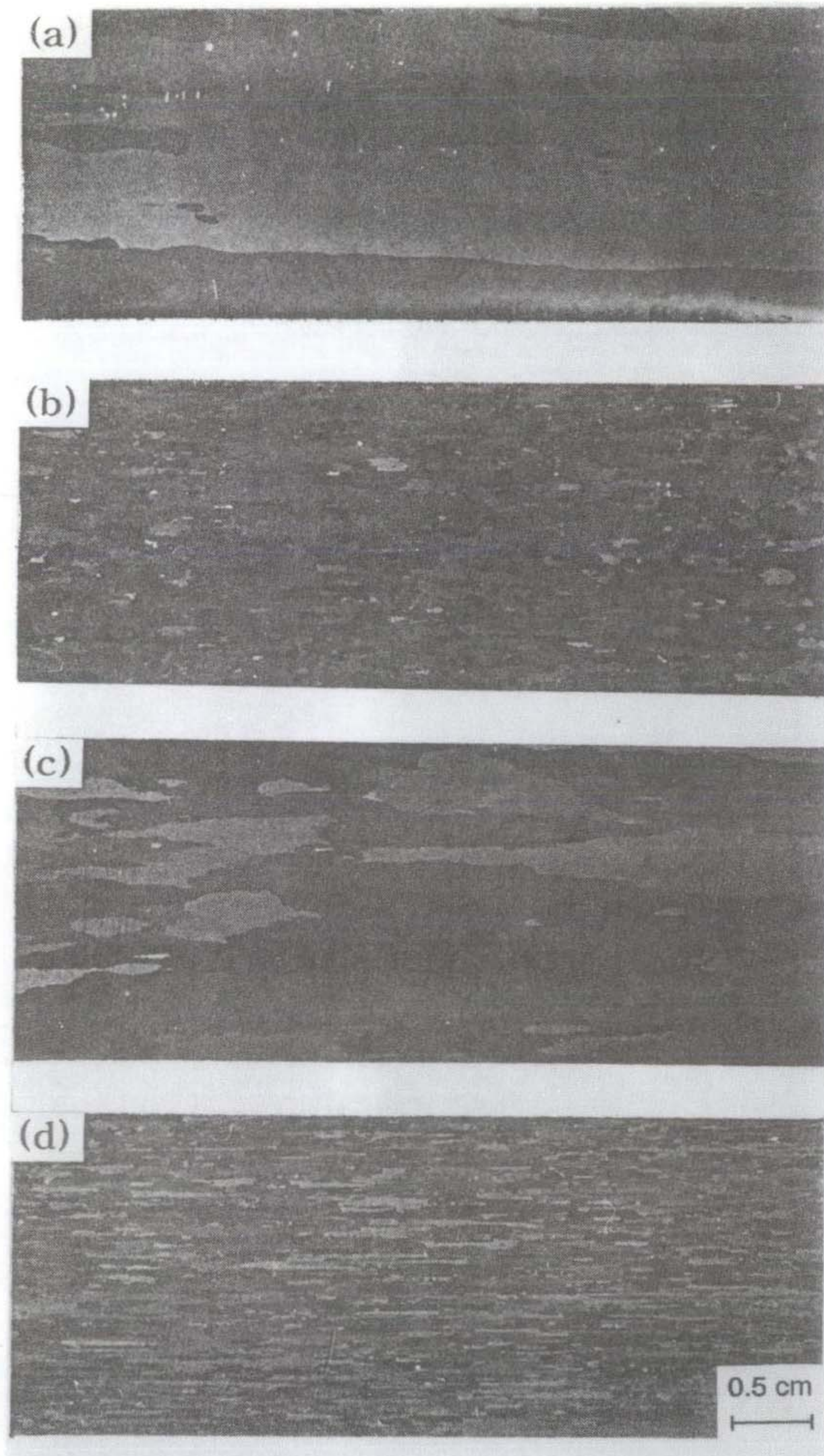


Fig. 41. Optical Micrographs of Zone Annealed Sample with Maximum Hot Zone Temperature of 1290°C , Furnace Travel Speed of 5.5 cm/hr .

(a) Alloy 92A, (b) Alloy 92B, (c) Alloy 99A, (d) Alloy 99B.

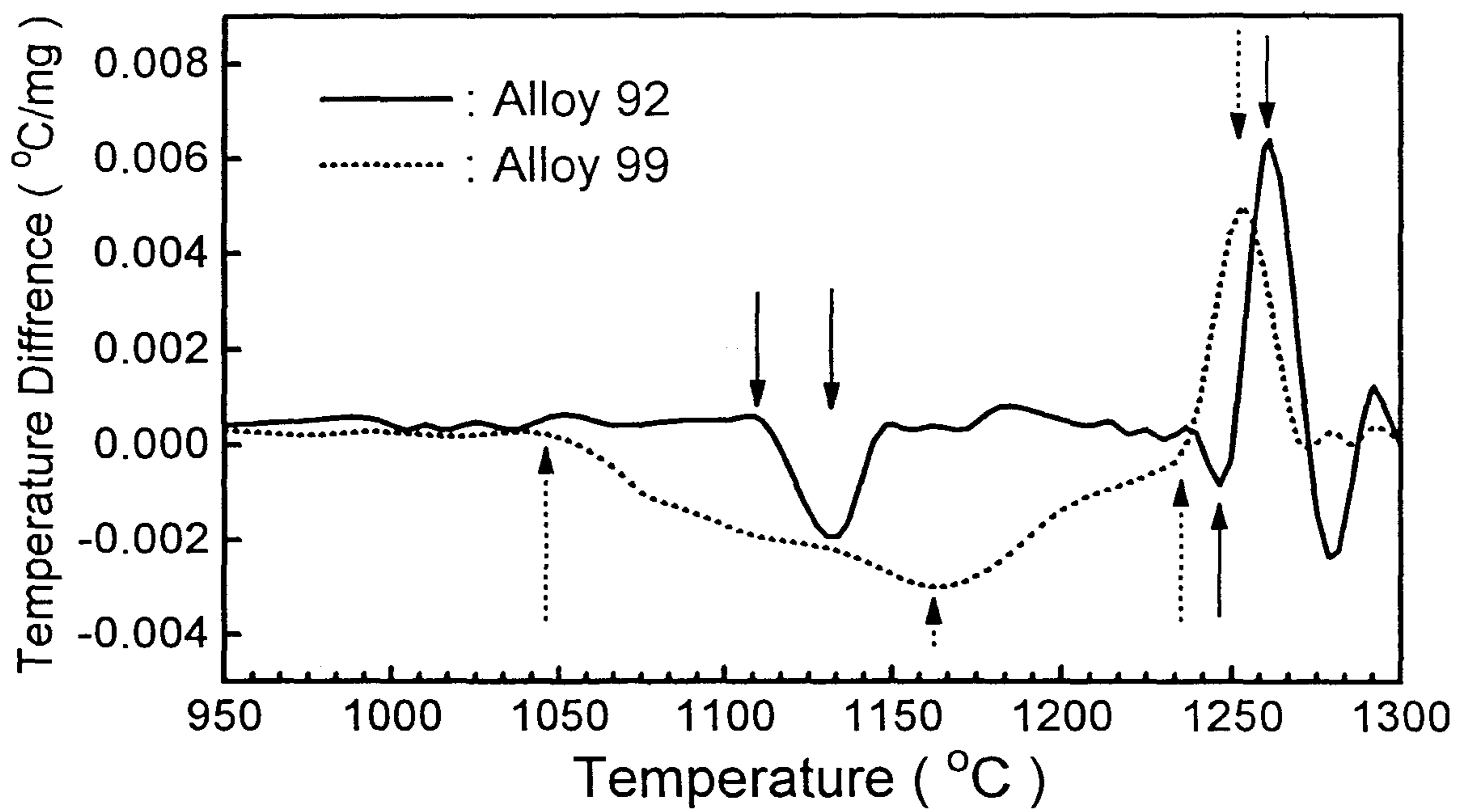


Fig. 42. Comparison of DTA Curve of Alloy 92 with Alloy 99.

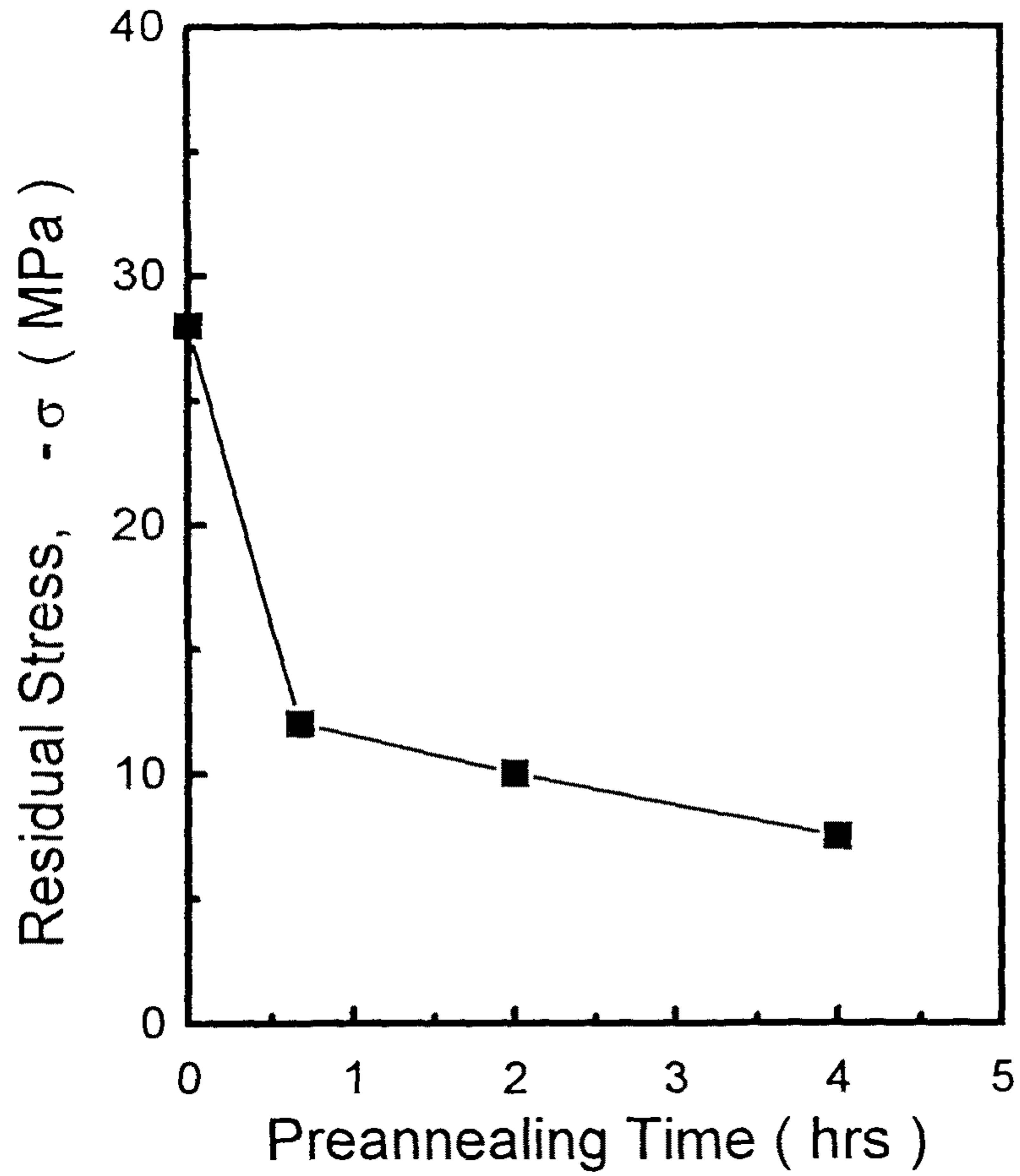


Fig. 43. The Variation of Residual Stress of Alloy 92 with Varying Preannealing Time at 1135°C.

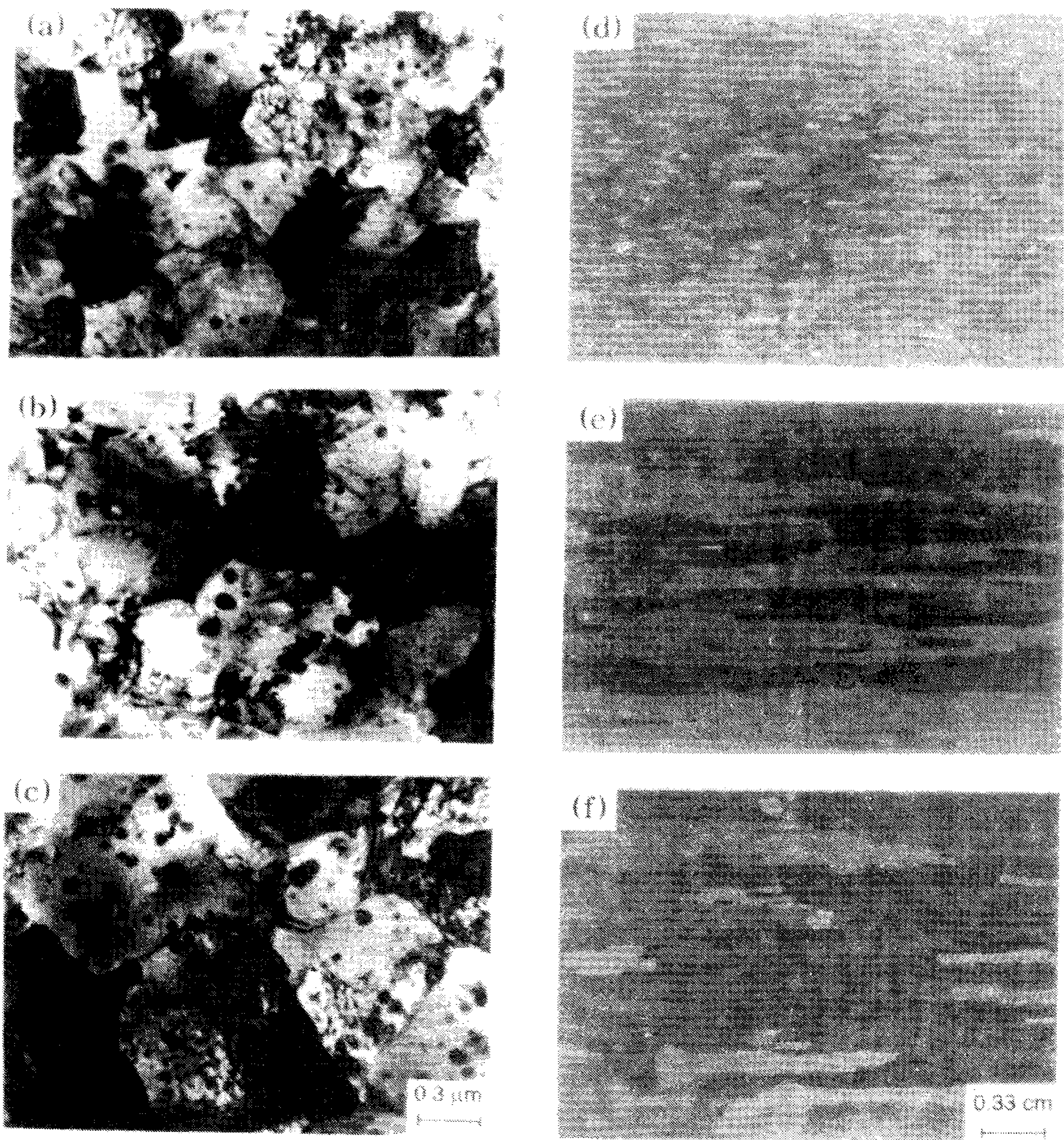


Fig. 44. The TEM Micrographs of Alloy 92B with Varying Annealing Time at 1135°C, (a) as-extruded ($0.35\mu\text{m}$), (b) 40min. ($0.47\mu\text{m}$), (c) 240min. ($0.61\mu\text{m}$) and (d), (e), (f) are Optical Micrographs of (a), (b), (c) respectively.

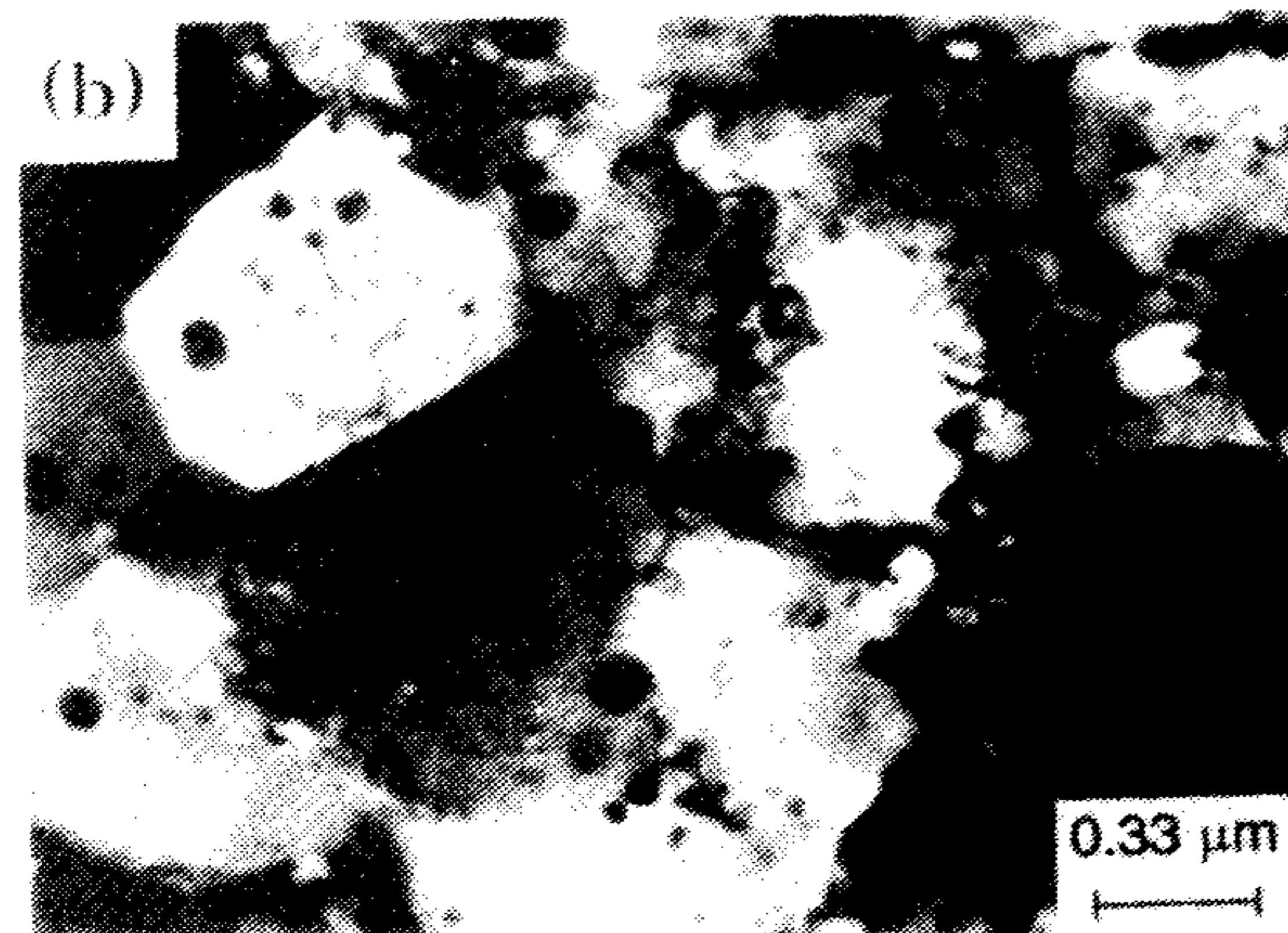
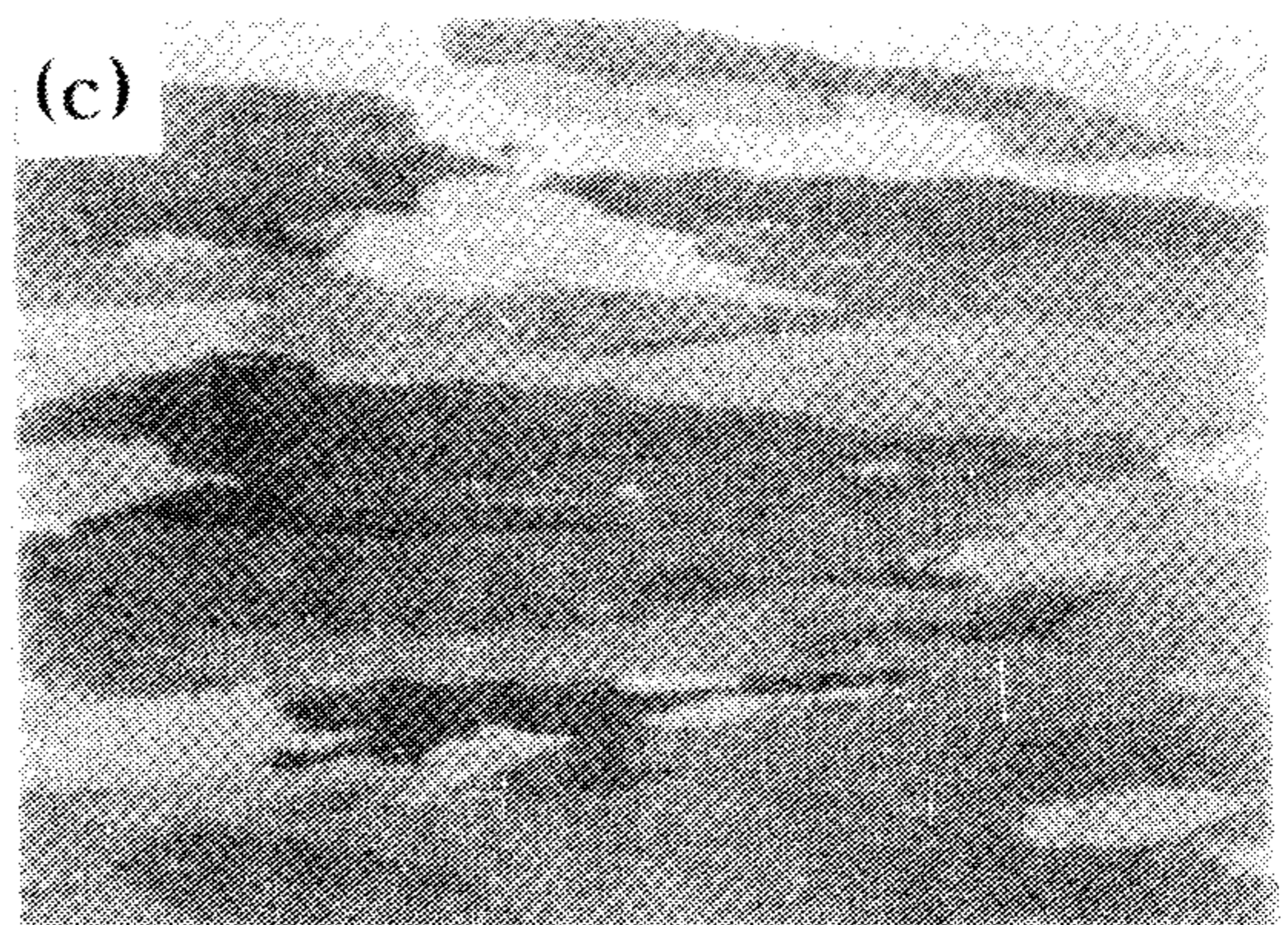
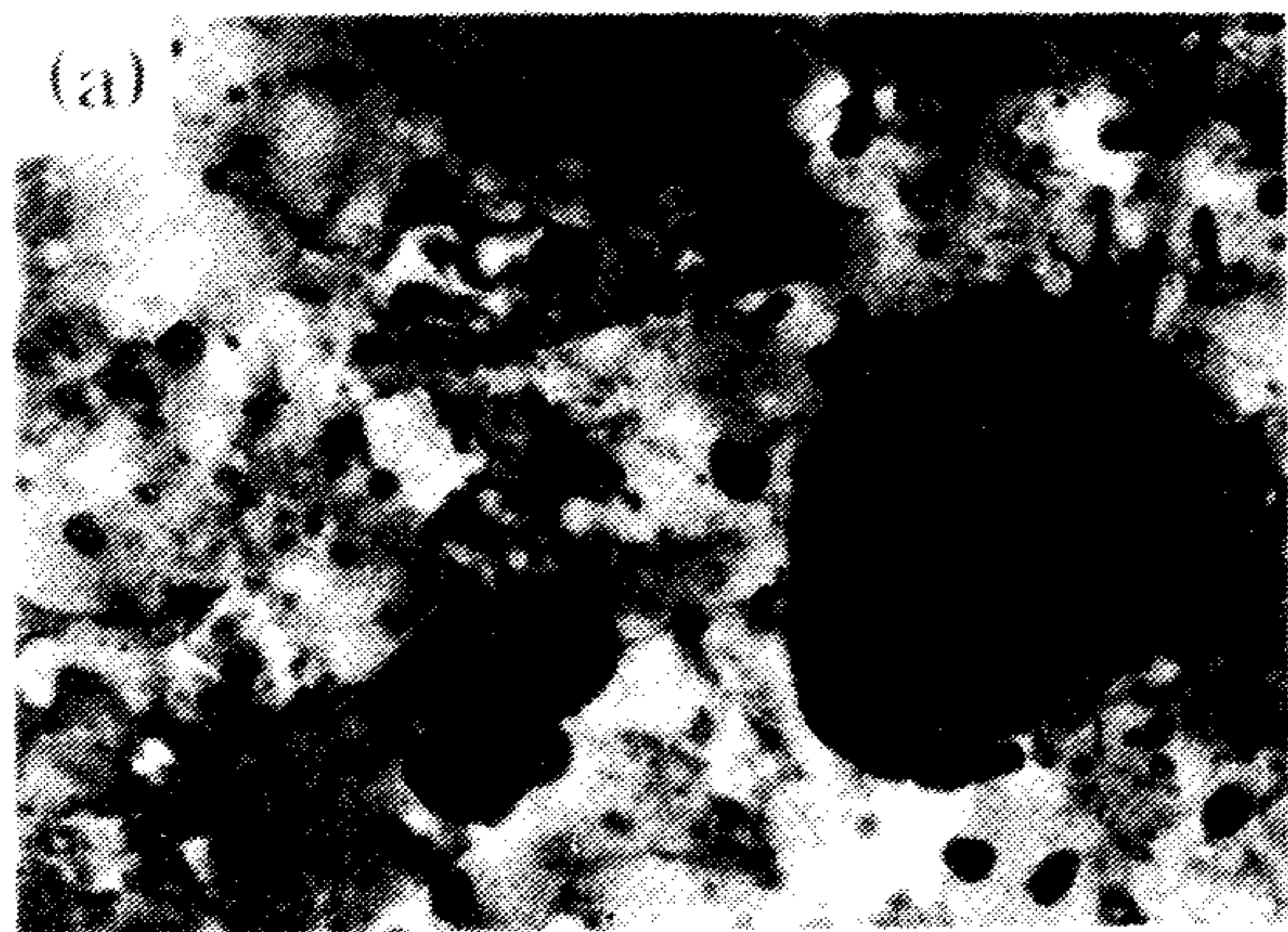


Fig. 45. The TEM Micrographs of Alloy 99A with Varying Annealing Time at 1135°C, (a) as-extruded ($0.47\mu\text{m}$), (b) 40min. ($0.58\mu\text{m}$) and (c), (d) are Optical Micrographs of (a), (b) respectively.

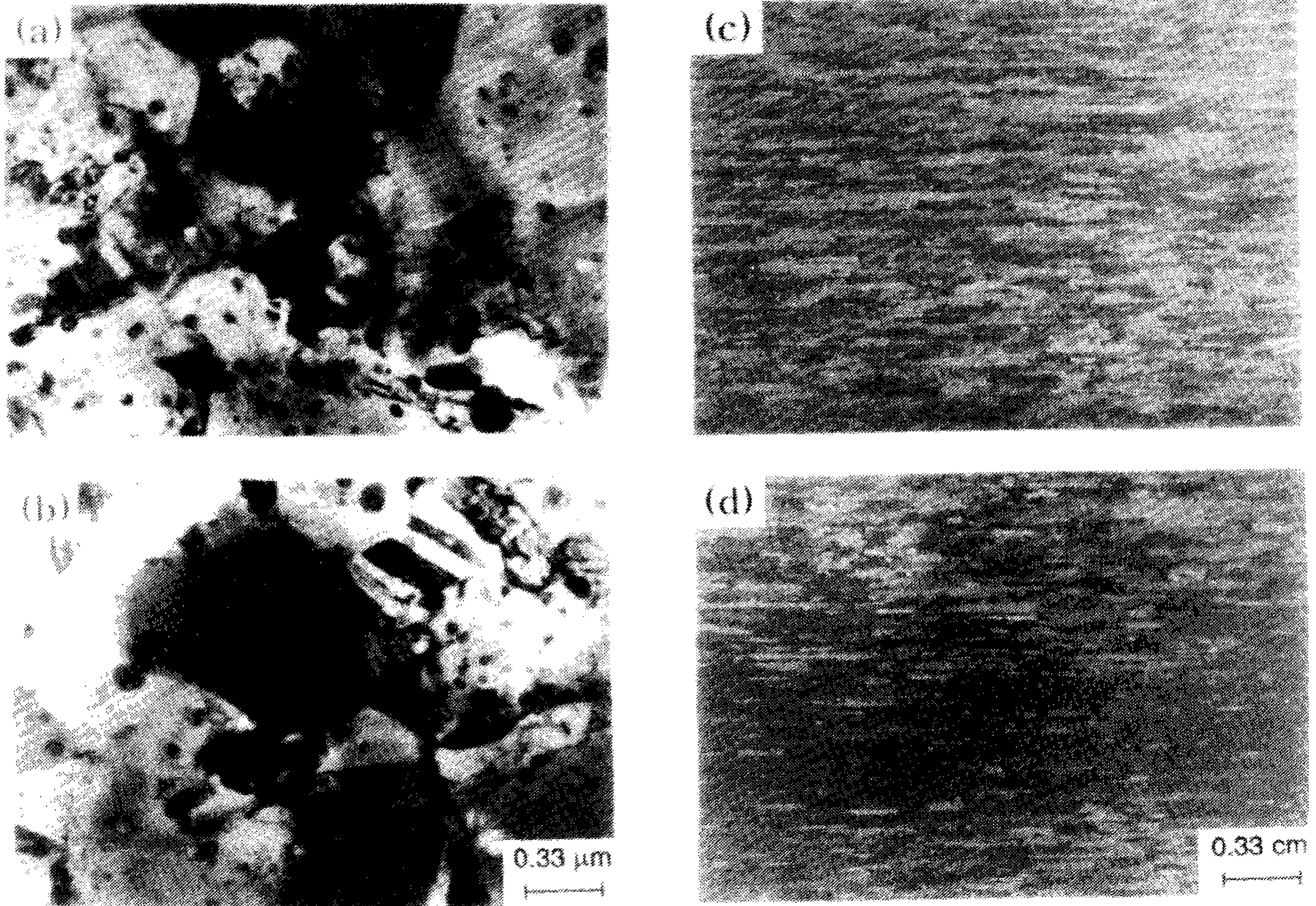


Fig. 46. The TEM Micrographs of Alloy 99B with Varying Annealing Time at 1135°C, (a) as-extruded (0.59 μm), (b) 40min. (0.75 μm) and (c), (d) are Optical Micrographs of (a), (b) repectively.

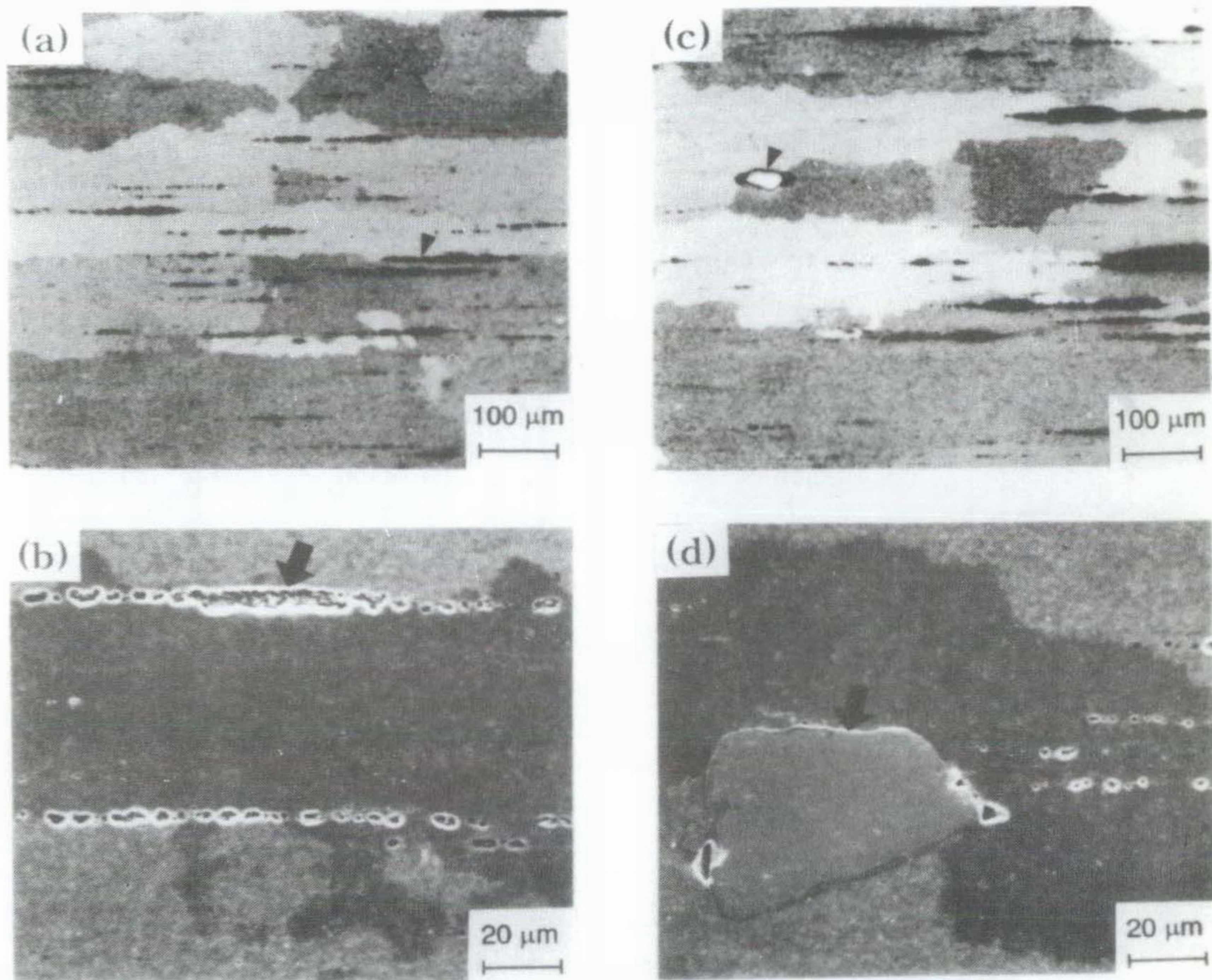


Fig. 47. Optical and SEM Micrographs of Zone Annealed Alloy 99B Showing (a), (c) Cavity (b), (d) W-rich Particle which act as Obstacles to Restrict Transverse Grain Growth.

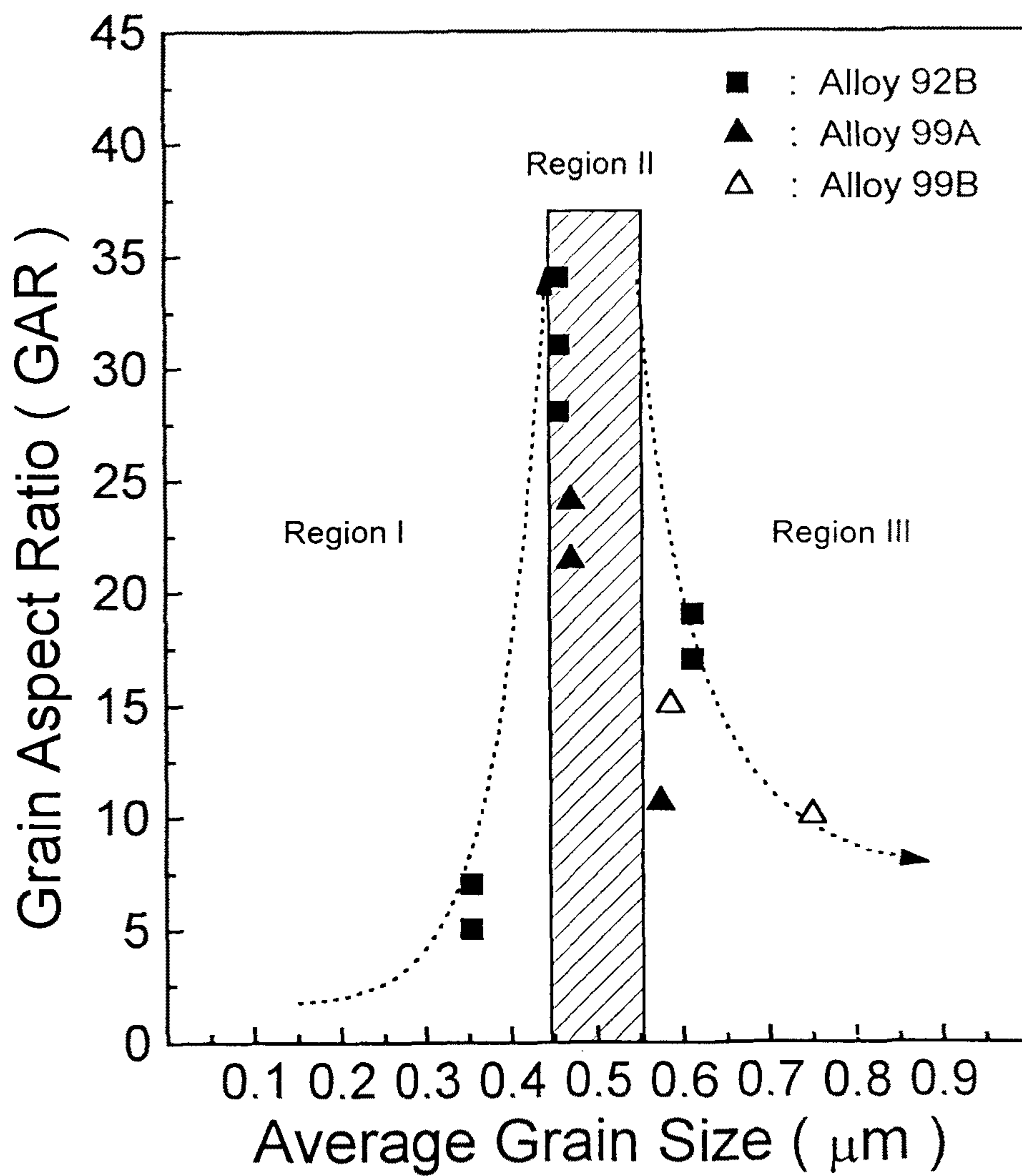


Fig. 48. The Variation of the Grain Aspect Ratio of ODS Alloy with Primary Average Grain Size.

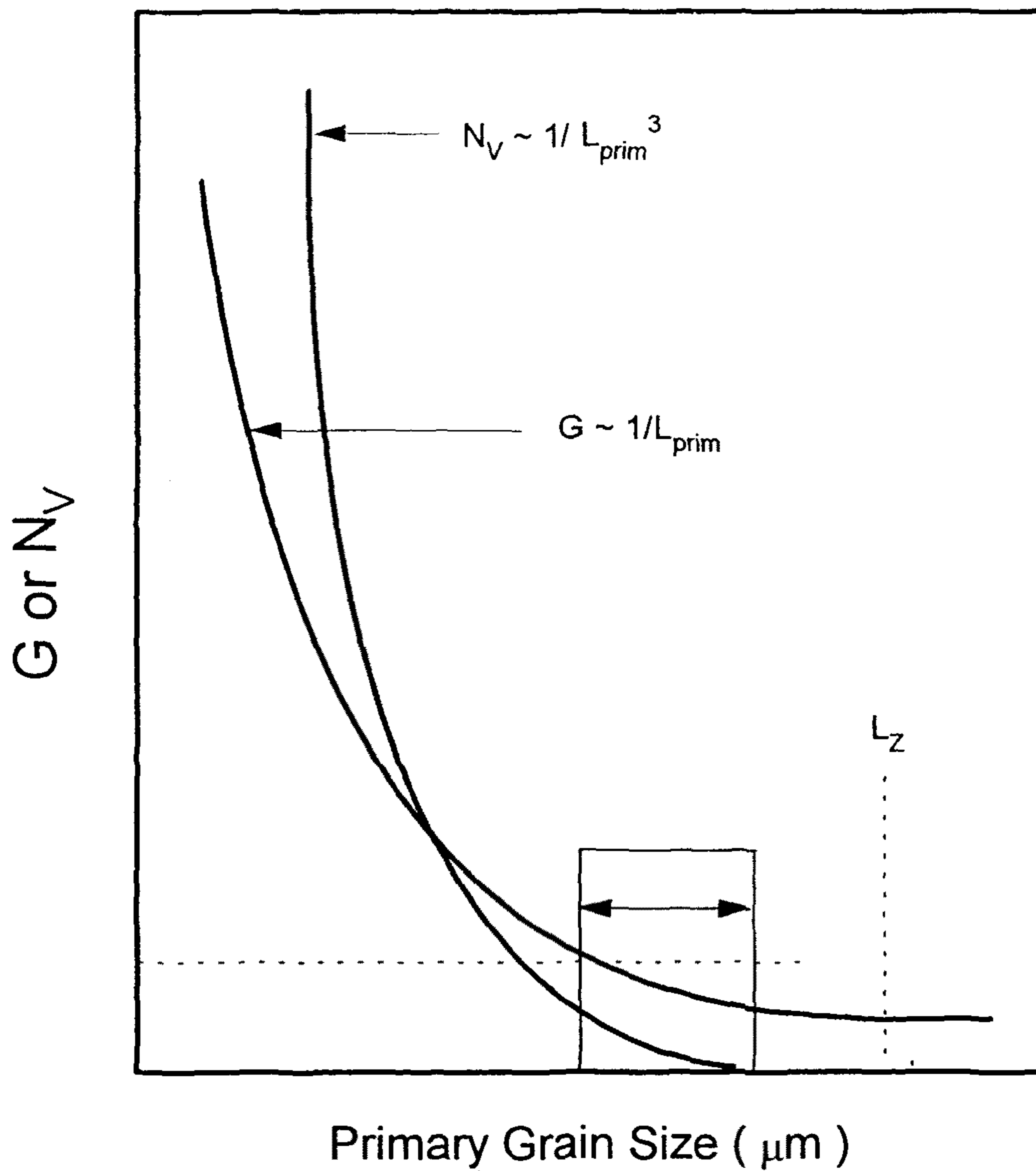


Fig. 49. The Dependence of Growth Rate and Nucleation Rate on the Primary Grain Size.

여 백

제 5 장. 결 론

MA ODS Ni기 초내열 합금 Alloy 92의 재결정 거동과 기계적 성질이 연구되어졌다. 이 합금의 조성은 Ni-8Cr-6.5Al-6W-3Ta-1.5Re-5Co-1Ti-0.15Zr -0.01B-0.05C-1.0Y₂O₃ 이었다.

1. 열간 압출한 상태는 0.5 μ m 정도의 등축정 재결정 조직을 나타냈으며, [200], [111]방향의 압출 집합조직을 나타내었다. 전위 밀도는 상당히 낮았다. 또한, 압출시 석출된 것으로 여겨지는 0.02 ~ 0.07 μ m 정도의 미세한 γ' 을 관찰할 수 있었다.
2. 정지 온도구배하에서의 재결정 열처리 결과, Alloy 92의 2차 재결정 임계 온도는 약 1235 $^{\circ}$ C 이었고, 2차 재결정시 [022] 집합 조직을 가지는 조대하고 연신된 결정립을 얻었다.
3. 2차 재결정된 조직에서 결정립계 형상비(GAR)는 Hot Zone 온도가 증가할수록, Travel 속도가 감소할수록 증가하였다.
4. 합금의 용체화 처리 온도는 합금이 겪는 열처리 이력에 의존 하며, Alloy 92 합금에 적합한 감마 프라임 석출 열처리 경로는 다음과 같다.
1\2hr/ 1280 $^{\circ}$ C / AC + 2hrs / 950 $^{\circ}$ C / AC + 24hrs / 850 $^{\circ}$ C / AC
5. 고온 인장 강도는 800 $^{\circ}$ C 이상에서 MA 6000보다 높았으며, 온도가 증가할수록 입내 파괴에서 입계 파괴로의 전이를 나타내었다.

6. 압출 방향과 평행한 방향으로의 100시간 응력 파단 강도는 760℃에서 700MPa, 982℃에서 280MPa로서 MA 6000보다 높은 결과를 얻었다.
7. 이 합금계에서 최적의 석출물 크기는 결과 4.에 주어진 열처리 경로에 의해 석출되는 0.55 μm 정도로 평가 되었다.
8. 2차 재결정후 결정립계 형상비는 초기 압출재의 결정립 크기에 의해 좌우되며, Alloy 92와 Alloy 99의 경우 최적의 일차 결정립 크기는 0.45 μm ~ 0.55 μm 로 평가 되었다.
9. 일차 결정립 크기가 임계값 (0.45 μm) 이하 일때는 preannealing annealing 이라는 새로운 열처리 방법에 의하여, 일차 결정립 크기를 조절할 수 있다.

제 6 장. 참 고 문 헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, *Superalloys II*, John Willey & Sons, (1987) 3.
2. G. H. Gessinger, *Powder Metallurgy of Superalloys*, Butterworths, (1984) 12.
3. J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, 1A, (1970) 2943.
4. D. R. Maurice, T. H. Courtney, *Metall. Trans.*, 21A, (1990) 289.
5. L. M. Brown, R. K. Ham in A. Kelly, R. B. Nicholson(Editors), *Strengthening Methods in Crystals*, Elsevier, Amsterdam, (1971) 9.
6. Y. G. Kim, H. F. Merrick, *NASA CR-159493*, (1979).
7. R. L. Cairns, L. R. Curwick, J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, 6A, (1975) 179.
8. J. D. Whittenberger, *Metall. Trans.*, 8A, (1977) 1155.
9. T. E. Howson, J. E. Stulga, J. K. Tien, *Metall. Trans.*, 11A, (1980) 1599.
10. B. A. Wilcox, A. H. Clauer, *Acta Metall.*, 20, (1972) 743.
11. R. Mckay, R. L. Dreshfield, R. D. Maier in J. K. Tien et al. ed., *Superalloys 1980*, ASM, (1980) 385.
12. J. D. Whittenberger, *Metall. Trans.*, 8A, (1977) 1155.
13. C. P. Jongenburger, R. F. Singer in E. Arzt, L. Schultz(Editors), *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, DGM, (1989) 157.
14. R. L. Cairns, *Metall. Trans.*, 5A, (1974) 1677.
15. R. K. Hotzler, T. K. Glasgow in J. K. Tien et al. ed., *Superalloys 1980*, ASM, (1980) 455.
16. R. F. Singer, G. H. Gessinger, *Metall. Trans.*, 13A, (1982) 1463.

17. R. K. Hotzler, T. K. Glasgow, *Metall. Trans.*, 13A, (1982) 1665.
18. K. Kusunoki, K. Sumino, Y. Kawasaki, M. Yamazaki, *Metall. Trans.*, 21A, (1990) 547.
19. K. Mino, Y. G. Nakagawa, A. Ohtomo, *Metall. Trans.*, 18A, (1987) 777.
20. C. P. Jongenburger, R. F. Singer in E. Arzt, L. Schultz(Editors), *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, DGM, (1989) 164.
21. K. T. Aust, J. W. Rutter, *Trans. AIME*, 215, (1959) 119.
22. J. W. Cahn, *Acta Metall.*, 10, (1962) 789.
23. R. E. Allen, in *Proc. 2nd Int. Conf. on Superalloys Processing*, MCIC Rep., (1972) X-1.
24. K. T. Aust in J. J. Gilman(Editor), *The Art and Science of Growing Crystals*, John Wiley, (1963) Ch.23.
25. C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hagel, *Superalloys II*, John Willey & Sons, (1987) 88.
26. T. Link, M. Feller-Kniepmeier, *Metall. Trans.*, 23A, (1992) 99.
27. J. K. Tien, S. M. Copley, *Metall. Trans.*, 2A, (1971) 543.
28. C. J. Tweed, N. Hansen, B. Ralph, *Metall. Trans.*, 14A, (1983) 2235.
29. C. J. Tweed, B. Ralph, N. Hansen, *Acta Metall.*, 32, (1984) 1407.
30. M. F. Ashby, J. Harper, J. Lewis, *Trans. Met. Soc. AIME*, (1969) 413.
31. R. S. W. Shewfelt, L. M. Brown, *Phil. Mag.*, 35, (1977) 945.
32. E. Arzt, D. S. Wilkinson, *Acta Metall.*, 34, (1986) 1893.
33. E. Arzt in E. Arzt, L. Schultz(Editors), *New Materials by Mechanical Alloying Techniques*, DGM, (1989) 185.

34. E. Arzt, *Z. Metallkde.*, 75, (1984) 206.
35. E. Arzt, R. F. Singer in M. Gell et al. ed., *Superalloys 1984*, TMS-AIME, (1984) 367.
36. J. J. Stephens, W. D. Nix, *Metall. Trans.*, 17A, (1986) 281.
37. H. Zeizinger, E. Arzt, *Z. Metallkde.*, 17, (1988) 774.
38. F. W. Crossman, M. F. Ashby, *Acta Metall.*, 23, (1975) 425.
39. M. F. Ashby, *Scripta Metall.*, 3, (1969) 837.
40. E. Arzt, M. F. Ashby, R. A. Verall, *Acta Metall.*, 31, (1983) 1977.
41. O. W. Kriege, J. M. Baris, *Trans. ASM*, 62, (1969) 195.
42. F. H. Harf, *J. Mat. Sci. Lett.*, 9, (1990) 78.
43. M. Feller-Kniepmeier, T. Link, *Metall. Trans.*, 20A, (1989) 1233.

**TASK II : 차세대 고강도-경량 항공기
구조재료 개발
(제 1 세부과제)**

연구책임자 : 박 중근 (인)

목 차

제 1장 서론 -----	7
제 2장 이론적 배경 -----	13
2-1 Al-Li-Cu(-Zr) 합금의 석출현상 -----	13
2-2 Al-Li-Cu-Mg(-Zr) 합금의 석출현상 -----	17
2-3 Ag 첨가가 Al-Li-Cu-Mg(-Zr) 합금의 석출현상에 미치는 영향 -----	22
2-4. Al-Li계 합금의 석출강화 기구 -----	24
2-5. 합금의 인성에 미치는 EAC(Environment Assisted Cracking) 효과와 Prolonged Thermal Exposure 처리의 영향 -----	25
제 3장 실험 방법 -----	27
3-1 합금 제조 -----	27
3-2 열 처리 -----	27
3-3 EAC(Environment Assisted Cracking)시험과 Prolonged Thermal Exposure test -----	29
3-4 합금의 강도측정과 Notch-Tensile Test -----	29
3-5 주사전자 현미경 관찰 -----	32
3-6 투과전자 현미경 관찰 -----	32
제 4장 실험 결과 -----	35
4-1 합금의 기계적 특성과 입계구조 -----	35
i) 합금의 기계적 특성 -----	35
ii) 입계구조 -----	38
4-2 PFZ(Precipitate Free Zone) 형성에 미치는 Ag첨가 효과 -----	41
4-3 합금의 인성에 미치는 EAC(Environment Assisted Cracking) 효과와 Prolonged Thermal Exposure 처리의 영향 -----	45
i) EAC(Environment Assisted Cracking)효과 -----	45
ii) Prolonged Thermal Exposure의 영향 -----	53
제 6장 결론 -----	65
제 7장 참고 문헌 -----	67

요 약 문

I. 제 목

: 차세대 항공기용 신소재 개발을 위한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

: 항공기 구조재료는 약 80%가 Al 합금으로 이루어져 있고, 이중 현재 널리 사용되고 있는 합금은 주로 Al-Cu(2000계열)계 합금과 Al-Zn-Mg-Cu(7000계열)계 합금이다. 항공기 산업계에서는 이들 재료보다 구조적 효능이 우수한 새로운 항공기 재료의 개발이 꾸준히 시도되어 왔는데 그중 하나가 Al-Li계 합금의 개발이다. 이 재료의 특징은 기존 재료보다 현저히 낮은 밀도와 높은 탄성계수를 보인다는 점이다. 항공 우주국 (NASA) 의 연구 결과에 의하면 앞으로 5~10년 이내에 모든 항공기 구조물의 40%가 이 새로운 합금으로 만들어질 것으로 예측하고 있다. 이 합금으로 기존의 구조재료를 대체한 경우 약 10%의 질량감소 효과가 예측되며, 새로운 항공기 디자인을 할 경우 15~20% 까지의 질량감소가 가능해진다.

그러나 이 합금을 실용화하기 위해서는 이 합금이 갖고 있는 문제점들, 특히 낮은 연성 및 인성의 문제점이 해결되어야 한다. 낮은 연성 및 인성의 문제점은 이 합금계의 기본이 되는 이원계 Al-Li 합금계에서의 준평형상 δ' 의 석출현상과 그에 따른 강화기구와 밀접한 관계에 있음이 잘 알려져 있다. Al-Li 이원계 합금에서 주 강화상은 준평형상인 구형의 δ' 상으로, 이는 $L1_2$ 규칙구조를 가지며 기지와 정합을 이룬다. 이와같이 정합 및 규칙 구조에 의해 강화된 경우에 있어서는 planar 슬립이 조장되어 변형이 매우 국부화되기 쉽다. 즉, 어느 특정 슬립면에서 일단 슬립이 시작되면 슬립이 새로운 면에서 발생하는 것보다는 동일한 슬립면에서 계속 진행되는 것이 정합성이나 규칙성을 파괴하는데 필요한 에너지가 덜 소모되기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 δ' 상보다 강한 제 2상을 기지에 분산시킴으로써 변형을 좀더 균일하게 분산시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 Mg과 Cu를 동시에 첨가한 경우에는 그 석출양상이 매우 복잡하게 되어 세부석출 과정조차 아직 잘 알려져 있지 않고 있다. 또한, 강화기구의 상세한 이

론적인 연구는 그 석출상의 다양함과 석출양태의 복잡성으로 인해 거의 이루어지지 않고 있는 실정이기 때문에 Al-Li-Cu-Mg계의 석출현상과 그 강화기구에 대한 연구는 많은 관심의 대상이 되고 있다.

Al-Li합금의 상온과 cryogenic 온도에서의 기계적 성질에 대한 연구는 많은 진보가 있었다 그러나, 최근에 이러한 Al-Li 합금을 보다 높은 온도에서(300℃) 사용하려는 연구가 진행중에 있다. 그러한 연구가 활발히 진행되고 있는 이유는, supersonic 혹은 subsonic 항공기의 구조재의 일부와 날개 표면 부근의 온도가 비행시에 마찰열에 의해 약 150℃-300℃로 상승하고 비교적 장시간 노출되기 때문에 이러한 온도에 노출되었을때 재료의 미세구조의 안정성 확보 여부는 항공기의 안전과 밀접한 관련이 있어 이에 대한 연구의 중요성이 날로 증가하고 있다. 따라서, 이러한 온도 범위에서 오랜시간 노출시킨 후의 재료 내부의 변화를 관찰하고, 그 효과를 규명하는 연구는 매우 중요하며 재료 개발에 앞서 선결되어야 하는 문제로 사료된다. 또한, 최대시효 조건으로 열처리한 이후 이보다 낮은 온도에서 오랜시간 노출시킨 경우의 현저한 인성감소 현상이 발생한다고 보고 되고 있다. 이 현상의 원인으로서는 첫째, 미세한 δ'상이석출되어 planar slip이 조장되고 입계에 변형이 집중되어 인성이 감소된다는 주장과 주조나 용고시 사용되는 mould 혹은 재료(특히, Li)내에 포함된 alkali metal impurity 때문인 것으로 보고 되고 있다. 이러한 문제는 재료 개발과 실제 응용에 있어 매우 중요한 요소로 작용하기 때문에 이를 해결하는 방안의 강구와 미량첨가 원소의 효과를 규명하는 것은 매우 중요한 연구과제로 제시되고 있다.

본 연구에서는 Al-Li-Cu-Mg 합금에서 δ'상과 T₁ 및 S'상의 석출특성과 기계적 성질(인장특성과 피로성질)을 조사하고, 미량 원소(Ag와 Mn) 첨가가 합금의 기계적 성질에 미치는 영향과 environment condition 변화가 합금의 기계적 성질에 미치는 효과를 연구하고자 하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

소량의 Zr이 함유되어 있는 A 합금 (Al-2.0Li-2.5Cu-0.5Mg), B 합금

(Al-2.0Li-2.5Cu-0.5Mg-0.5Ag)과 C 합금(Al-2.0Li-2.5Cu-0.5Mg-0.5Ag-0.4Mn)을 설계하여 다음과 같은 연구를 수행한다.

1) 입계구조와 입계석출물의 영향

: 광학현미경을 이용 입계 관찰

TEM을 이용 environment condition effect에 미치는 입계 석출물의 효과 연구

2) Stretching이 합금의 기계적 성질에 미치는 영향

3) Prolonged Thermal Exposure 처리와 EAC 효과가

합금의 기계적 성질에 미치는 영향

: 미량첨가 원소의 효과 연구(TEM, SEM, Instron을 사용)

시효 조건에 따른 변화 연구

4) 합금의 미세조직 변화와 피로특성

: 미량 첨가 원소(Ag)가 합금의 피로성질에 미치는 영향과 석출상의 특성변화가 피로성질에 미치는 영향을 TEM, SEM과 피로시험기등을 사용하여 연구한다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

Mn이 첨가된 합금 C의 기계적 성질은 T6 조건에서 인장강도 495MPa, 항복강도 405MPa, 연신율은 9% 였으며, T8 조건에서는 인장강도 545MPa, 항복강도 510MPa, 연신율 7.5%값을 나타내었다.

C합금은 A, B합금에 비해 연신율은 유사하나 강도값이 T6조건에서는 5-10%정도 감소 하였고, T8조건에서는 A, B 합금과 유사하였다. A, B, C합금의 입계구조 관찰결과 A합금은 입계가 elongated된 unrecrystallized, B합금은 elongated된 partially recrystallized grain structure를 나타내었으며, C 합금은 equiaxed recrystallized 결정립 모양을 갖는 것으로 관찰되었다.

Elongated된 unrecrystallized 입계구조가 partially recrystallized 혹은 equiaxed recrystallized 결정립 모양을 갖는 것보다 우수한 기계적 특성을 보이기 때문에, 합금의 기계적 특성에 미치는 순수한 Ag첨가 효과가 명확하게 관찰되지 않

은 것으로 보여진다.

δ' PFZ width의 증가현상은 δ' PFZ half width가 시효시간의 1/2승에 비례하여 증가하는 solute depleted mechanism이론으로 잘 설명된다. Ag가 첨가됨에 따라서, δ' PFZ width와 PFZ width의 성장속도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Ag가 Li의 확산을 억제하는 역할을 하기 때문인 것으로 추정되나 좀 더 세심한 연구가 요망된다.

TEM을 이용한 입계 관찰결과 조대한 입계석출물을 관찰 할 수 있었다. 이러한 입계석출물은 SADP(Selected Area Diffraction Pattern) 분석결과 five-fold symmetry를 갖는 T_2 상인 것으로 확인되었다.

상온의 3.5%NaCl 용액에 장시간 장입한 경우 합금의 파괴연성이 급격하게 감소 하였다. A 합금의 경우 시효시간에 관계없이 30-40%의 연성손실을 보였으며, B 합금은 과시효 조건에서는 A 합금과 유사한 손실을 보였으나 아시효 조건에서는 연성손실이 거의 없었다.

상대적인 toughness를 측정하기 위한 notch-tension 시험 결과 Ag가 첨가된 B 합금의 NTS/YS 비값(상대적 인성값)이 더 낮게 측정되었다. 이러한 현상은 Ag 첨가에 의한 효과와 입계구조가 notch toughness에 미치는 영향이 동시에 작용하기 때문에 Ag첨가에 의한 인성값의 손실로 단정 지을 수 없다.

정상적인 열처리 후에 저온(120°C)에서 장시간 노출시킨후 인장시험 한 결과 현저한 인성감소 현상이 나타났다. A합금은 약 60%, B합금은 그의 절반인 30%의 인성이 감소하여 Ag첨가가 인성 손실을 억제하는 역할을 하는 것으로 나타났다. 저온에서 장시간 노출시킨 경우의 인성감소는 미세구조 관찰결과 미세한 δ' 상의 석출로 인한 변형집중 현상과 δ' PFZ width의 증가때문인 것으로 보여진다. A 합금에 비해 B 합금의 인성 감소량이 작은 이유는 B 합금의 입계에 균일하게 분포하고 있는 T_1 상이 입계에 변형이 집중될때 입계강도를 증가시키는 역할을하기 때문이라 판단된다.

Abstract

The mechanical properties of alloy A, B, C at T6 (and T8) conditions as follows :

alloy A : UTS 520MPa (555MPa); Y.S 450MPa (510MPa); El. 9.2% (8.2%)

alloy B : UTS 525MPa (557MPa); Y.S 445MPa (510MPa); El. 10% (7.6%)

alloy C : UTS 495MPa (545MPa); Y.S 405MPa (510MPa); El. 9% (7.5%)

The grain structures are mostly elongated and unrecrystallized in the case of alloy A, elongated and partially recrystallized in the case of alloy B, and fully recrystallized in the case of alloy C. Due to the difference of grain structure between the alloy without Ag (alloy A) and the alloy with Ag (alloy B), the effect of Ag addition on the mechanical properties could not be clearly distinguishable.

The half width of δ' PFZ is increased proportionally to $t^{1/2}$ and this is in accordance with the solute depletion mechanism. The addition of Ag tends to decrease of δ' PFZ. This is probably due to the Ag effect on the Li diffusivity.

Observing grain boundary by use of TEM, we can detect precipitates at grain boundaries. These grain boundary precipitates are confirmed T_2 phase having five-fold symmetry by SADP.

The ductility was significantly affected on immersing the alloys in a 3.5% NaCl solution at room temperature. In the case of alloy A without Ag, the ductility decreased by 30~40% at all aging times. On the other hand, the alloy B containing Ag shows little loss of ductility at the underaging conditions. However the overaged alloy B showed a similar loss of ductility.

The result of notch-tensile test indicated that the alloy B containing Ag has slightly lower value of NTS/YS ratio. However it was not possible to confirm that this is due to the sole effect of Ag addition because of a large difference in the grain structures between alloy A and B.

A long-time after exposure at a low temperature(120°C) for normally aged specimens induced a significant reduction of toughness. Its reduction is large for alloy A (~60%) without Ag, whereas it is comparatively small for alloy B (~30%) with Ag.

The long-time after-exposure treatment induced a coarsening of microstructures in both the matrix and grain boundary : a significant coarsening of δ' , T_1 and S' phases occurs in the matrix, while a significant coarsening of T_1 (and T_2) phases occurs at grain boundary. The addition of Ag appears to accerlate the coarsening rate or nucleation rate of particularly T_1 phase at grain boundary. However further work is required to clarify this point.

1. 서 론

항공기 구조재료[1]는 약 80%가 Al 합금으로 이루어져 있고, 이중 현재 널리 사용되고 있는 합금은 주로 Al-Cu(2000계열)계 합금과 Al-Zn-Mg-Cu(7000계열)계 합금이다. 항공기 산업계에서는 이들 재료보다 구조적 효능이 우수한 새로운 항공기 재료의 개발이 꾸준히 시도되어 왔는데 그중 하나가 Al-Li계 합금의 개발이다. 이 재료의 특징은 기존 재료보다 현저히 낮은 밀도와 높은 탄성계수[2]를 보인다는 점이다. 즉, 4wt%Li까지의 조성 범위에서 Li 1wt% 첨가에 따라 밀도는 3%씩 감소하고 탄성계수는 6%씩 증가한다. 그 결과 Al-Li 합금은 (2.8 wt%Li 기준) Al 7075-T651 과 Al 2024-T351 보다 단위무게당 탄성계수가 20% 이상 높다. 이러한 이유로 인하여 Al 산업계에서는 Al-Li 합금의 개발을 1943년 7075 Al 합금 개발 이래로 최대의 중요 개발 사례로 간주하고 있으며, 미 항공 우주국 (NASA) 의 연구 결과에 의하면 앞으로 5~10년 이내에 모든 항공기 구조물의 40%가 이 새로운 합금으로 만들어질 것으로 예측하고 있다. 이 합금으로 기존의 구조재료를 대체한 경우 약 10%의 질량감소 효과가 예측되며, 새로운 항공기 디자인을 할 경우 15~20% 까지의 질량감소가 가능해진다.

그러나 이 합금을 실용화하기 위해서는 이 합금이 갖고 있는 문제점들, 특히 낮은 연성 및 인성의 문제점[3]이 해결되어야 한다. 낮은 연성의 문제점은 이 합금의 개발 초기부터 수반되어온 문제점으로써 그 개발 역사와 밀접한 관계에 있다. 즉, 1957 년 Alcoa사에 의해 개발된 후 곧 생산중단된 X2020 (Al-4.5Cu-1.1Li-0.5Mn-0.2Cd) 합금이 그것이다. 이 합금은 실제 미해군 초음속 공격 및 정찰기인 Vigilante 기 (현재도 활동중임) 의 날개와 수평미익의 외판 제작에 사용되어 73 kg(6%)의 무게 감소 효과를 가져왔었다. 그럼에도 불구하고 더이상의 활용을 실현치 못하고 생산중단된 중요 이유중의 하나가 바로 이 합금이 갖는 낮은 연성 (3%) 때문이다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 목적으로 1980년대에 들어 이 합금계에 관한 집중적인 자본과 연구노력의 투자가 이루어져 오고 있다. 이러한 사실은 그간에 열렸던 5차례의 큰 국제학술대회 (1차[4]:1980, Georgia ; 2차[5]: 1983,

California ; 3차[6] : 1985, Oxford ; 4차[7]: 1987, Paris ; 5차[8]: 1989, Virginia : 6차[9], 1991, Germany)가 그것을 단적으로 반영한다고 하겠다.

낮은 연성 및 인성의 문제점은 이 합금계의 기본이 되는 이원계 Al-Li 합금계에서의 준평형상 δ' 의 석출현상과 그에 따른 강화기구와 밀접한 관계에 있음이 잘 알려져 있다.[3] Al-Li 이원계 합금에서 주 강화상은 준평형상인 구형의 δ' 상으로, 이는 $L1_2$ 규칙구조를 가지며 기지와 정합을 이룬다. 이와같이 정합및 규칙 구조에 의해 강화된 경우에 있어서는 planar 슬립이 조장되어 변형이 매우 국부화되기 쉽다. 즉, 어느 특정 슬립면에서 일단 슬립이 시작되면 슬립이 새로운 면에서 발생되는 것보다는 동일한 슬립면에서 계속 진행하는 것이 정합성이나 규칙성을 파괴하는데 필요한 에너지가 덜 소모되기 때문이다.

Baumann과 Williams[10]에 의하면 δ' 상과 기지의 misfit strain의 증가와 δ' 상의 solvus 온도를 증가시키는데 가장 효과적인 합금원소는 Zn, Ag, Mg 등이라고 보고하였다. 그러나 이러한 방법에 의하여서는 석출물의 slip mode를 크게 변화시키는 것이 대단히 어렵기 때문에 δ' 상 이외에 다른 석출물을 동시에 석출시켜 δ' 상의 석출거동을 직접 변화시키거나 δ' 상보다 강한 제 2상을 기지에 분산시킴으로써 변형을 좀더 균일하게 분산시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 목적을 위하여 첨가되는 대표적인 합금원소는 Mg과 Cu를 들 수 있다. 그러나 이들이 δ' 상의 석출거동이나 δ 상의 석출에 미치는 영향, 나아가서 이들과 Li에 의한 제 2상의 형성에 관한 연구는 그간의 연구 결과 정립된 사실도 있지만 많은 부분이 아직도 활발한 연구의 대상이 되고 있다.

Cu를 함유한 합금에 있어서는 Cu/Li 비에 의해 석출현상이 크게 변화되는데 [11] 그 비가 비교적 낮은 경우에 있어서는 δ' 상 이외에 3원계상인 T_1 상이 동시에 석출하게 되어 강화기구가 크게 변하는 것으로 알려져 있다. T_1 상의 석출은 과포화 정도에 크게 영향을 받는다. 즉 과포화정도가 큰 경우(high Cu/Li ratio)에 있어서는 GP zone을 통한 균일 핵생성을 보이는 것으로 보여진다. 그러나 과포화정도가 낮은 경우에 있어서는 Cu와 Li의 {111}면에서의 enrichment에 의한 적층결합 기구에 의해 생성되며, 이 경우에 있어서는 대체로 δ' 과 동시에 석출되는 경향

이 있다.[11] 이러한 연구결과는 아직도 극히 국부적인 것으로서, 조성에 따른 석출 양태의 변화나 각 석출 양태에 있어서 구체적인 T_1 상의 핵생성 속도론등에 관한 연구는 아직도 없는 실정이다. 이러한 사실은 이 system에서는 T_1 상 뿐만 아니라 δ' 상 그리고 때에 따라서는 θ' 상등이 동시에 석출하므로 매우 복잡한 양상을 띄기 때문으로 보여진다. θ' 상은 Cu/Li 비가 비교적 큰 경우에 석출되나, 보편적으로 많이 사용되는 조성 범위에서는 그 양이 압도적이지 못하다.

따라서 보편적으로 널리 인용되는 합금조성에 있어서의 주요 강화상은 δ' 과 T_1 상이다. 이중 가장 강력한 강화상은 T_1 상으로 알려져 있다. 이원계에서의 δ' 상의 강화기구와는 달리 3원계 Al-Li-Cu 에서의 강화기구 연구는 그 복잡성 때문에 거의 연구가 이루어지지 않고 있다. 그것은 3원계 합금인 경우 δ' 상의 석출 이외에 T_1 과 θ' (혹은 θ'')등이 동시에 석출하기 때문이다. 따라서 강화효과는 두상 이상의 서로 다른 강도와 기구를 갖는 입자들에 의해 중첩되어 일어나게 된다. 그러나 중첩법칙은 경우경우마다 매우 달라서, 간단한 계에서조차 잘 알려지지 않고 있을뿐 아니라, 이러한 복합계에 있어서는 각 입자들의 고유한 강화효과를 측정할 수 있어야만 비로소 강화기구 해석이 가능하기 때문이다.

한편 Mg과 Cu를 동시에 첨가한 경우에는 그 석출양상이 매우 복잡하게 되어 세부석출 과정조차 아직 잘 알려져 있지 않고 있다. 최근의 연구결과[12]에 의하면 이 합금에서의 주요 석출상은 δ' , T_1 그리고 S' (Al_2CuMg) 상으로서 Cu함량이 높을 때는 주로 δ' 과 T_1 상에 의해 강화가 되며, Mg 함량이 높을때의 주요 강화상은 δ' 과 S' 이다. Lath 형태의 S' 상은 기지와 부정합이기 때문에 전위의 이동시 cross 슬립을 조장하여 변형을 균일하게 분산시킴으로써 인성을 향상시킨다는 보고가 있다. 그러나 강화기구의 상세한 이론적인 연구는 그 석출상의 다양함과 석출양태의 복잡성으로 인해 거의 이루어지지 않고 있는 실정이기 때문에 Al-Li-Cu-Mg 계의 석출현상과 그 강화기구에 대한 연구는 많은 관심의 대상이 되고 있다.

따라서 고강도, 고인성의 Al-Li계 합금의 개발을 위해서는 준평형상 δ' 의 석출현상 및 강화기구의 연구는 반드시 수반되어야 할 선결 조건이다. 이와 동시에 Cu와 Mg 첨가에 따라 석출되는 T_1 및 S' 상의 석출현상 및 강화기구에 대한 보다 정량적

인 이해가 필요하며 나아가서 두개 이상의 강화상에 의한 각상의 강화효과 및 동시 강화효과에 대한 연구도 이루어져야 한다. 또한 지금까지 외국의 연구자들에 의해 많은 연구가 이루어졌지만 그 효과의 근본원인에 대해서는 정확히 알려지지 않은 T_1 및 S' 상의 석출 및 강화기구에 미치는 수%의 pre-strain 효과에 대한 연구도 합금개발에 있어서 연구되어야 할 중요한 분야중의 하나이다. 위의 연구가 성공적으로 이루어지게 될 경우 이들과 강도 및 인성과의 상관관계를 이해할 수 있으며 나아가서 이들을 제어할 수 있는 방법을 제시함으로써 고인성을 갖는 Al-Li계 합금의 개발에 크게 기여할 것으로 기대된다.

일부 문헌보고에 의하면, Al-Li합금계의 기계적 성질은 T_1 상의 석출에 의해 크게 향상되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 T_1 상의 석출기구를 제어하는 방법을 강구하는 것은 합금개발을 위한 필수적인 과제이다. 이중 하나가 외국에서 많이 연구하고 있는 가공열처리 방법이다. 이 방법에 의해 많은 양의 T_1 상이 좀더 균일하고 미세하게 석출하게 된다. 또 다른 방법은 T_1 상의 석출기구에 영향을 미치는 제5의 원소를 미량 첨가하는 방법이다. Ag는 Al의 적층결함에 편석 되어 적층결함 에너지를 낮추는 원소로 알려져 있기 때문에[13] 적층결함기구에 의해 핵생성되는 것으로 알려져 있는 T_1 상의 석출기구에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 한편 Al-Cu-Mg 합금계에 Ag를 첨가할 경우 Ω 상이 석출하게 되는데 이 상에 의해 강도가 현저히 증가한다고 알려져 있다.[14,15] Ω 상은 T_1 상과 같이 판형으로 $\{111\}_{Al}$ 면에 석출하며 두께가 극히 얇은 것으로 보고 되고 있다. 전자회절 패턴 역시 T_1 상의 그것과 매우 유사한 것으로 보고 되고 있으나 그 자세한 결정구조는 아직도 잘 밝혀지지 않고 있는 실정이다. 따라서 Ag 첨가가 Al-Li-Cu-Mg 합금계의 각 석출상들의 석출기구에 미치는 영향과 Ω 상이 Al-Li 합금계에서도 형성이 가능한지에 관한 연구는 많은 관심의 대상이 되고 있다.

Al-Li합금의 상온과 cryogenic 온도에서의 기계적 성질에 대한 연구는 많은 진보가 있었다[16]. 그러나, 최근에 이러한 Al-Li 합금을 보다 높은 온도에서(300°C) 사용하려는 연구가 진행중에 있다. 그러한 연구가 활발히 진행되고 있는 이유는, supersonic 혹은 subsonic 항공기의 구조재의 일부와 날개 표면 부근의 온도가 비

행시에 마찰열에 의해 약 150°C-300°C로 상승하고 비교적 장시간 노출되기 때문에 이러한 온도에 노출되었을때 재료의 미세구조의 안정성 확보 여부는 항공기의 안전과 밀접한 관련이 있어 이에 대한 연구의 중요성이 날로 증가하고 있다. 따라서, 이러한 온도 범위에서 오랜시간 노출시킨 후의 재료 내부의 변화를 관찰하고, 그 효과를 규명하는 연구는 매우 중요하며 재료 개발에 앞서 선결되어야 하는 문제로 사료된다.

또한, 최대시효 조건으로 열처리한 이후 이보다 낮은 온도에서 오랜시간 노출시킨 경우의 현저한 인성감소 현상이 발생한다고 보고 되고 있다[17]. 이 현상의 원인으로서는 첫째, 미세한 δ' 상이석출되어 planar slip이 조장되고 입계에 변형이 집중되어 인성이 감소된다는 주장과 주조나 용고시 사용되는 mould 혹은 재료(특히, Li)내에 포함된 alkali metal impurity 때문인 것으로 보고 되고 있다[17]. 이러한 문제는 재료 개발과 실제 응용에 있어 매우 중요한 요소로 작용하기 때문에 이를 해결하는 방안의 강구와 미량첨가 원소의 효과를 규명하는 것은 매우 중요한 연구과제로 제시되고 있다.

본 연구에서는 Al-Li-Cu-Mg 합금에서 δ' 상과 T_1 및 S'상의 석출특성과 기계적 성질(인장특성과 피로성질)을 조사하고, 미량 원소(Ag와 Mn) 첨가가 합금의 기계적 성질에 미치는 영향과 environment condition 변화가 합금의 기계적 성질에 미치는 효과를 연구하고자 하였다. 본 연구의 목적을 다음과 같이 요약할 수 있다.

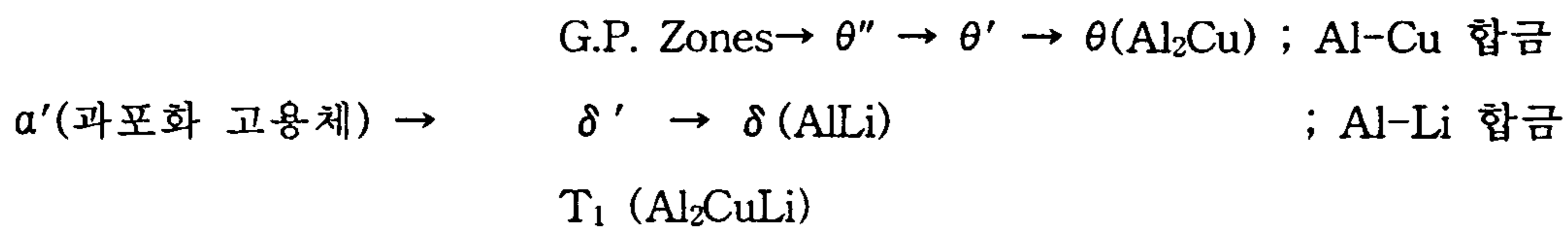
- 1) 미량 원소 첨가가 δ' , T_1 및 S'상의 석출에 미치는 영향
- 2) Stretching이 석출특성에 미치는 영향
- 3) Ag 및 Mn 첨가 효과 규명
- 4) environment condition 변화가 합금의 기계적 성질에 미치는 효과
- 5) 미세조직과 피로특성 연구

여 백

2. 이론적 배경

2-1. Al-Li-Cu(-Zr) 합금의 석출현상

Al-Li-Cu 3원합금의 석출현상은 Cu/Li 비에 따라 그 석출현상이 크게 변화한다. 일반적으로 받아들여지는 저온에서의 석출단계[11]는 Cu/Li의 비에 따라서 Al-Cu, Al-Li 의 각각의 이원합금계의 석출단계를 포함하는 것으로 다음과 같다.



보통의 시효처리 온도에서 (200℃ 근처) 고온상인 TB ($\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li}$)상이나 $T_2(\text{Al}_6\text{CuLi}_3)$ 상들이 존재하는지는 의문시되고 있다. 최근 보고에 의하면[18] Al-2.30Li-2.85Cu 에서 뿐만 아니라 Al-2.90Li-1.0Cu 합금에서도 모든 시효과정에서 주로 관찰되는 상은 δ' 상과 $T_1(\text{Al}_2\text{CuLi})$ 상으로 T_2 상은 거의 발견되지 않았다. 한편 Tosten [19])등은 Al-2.0Li-3.0Cu-0.12Zr 합금의 190℃ 시효시에 두개의 대경 각입계 사이 삼중점에서 T_2 상의 존재를 보고하였다. 그러나 Al-Li-Cu 3원계 합금에서 주된 상은 δ' 과 T_1 상(육방정계 ; $a=0.496 \text{ nm}$, $c=0.934 \text{ nm}$) 이며 특히 T_1 상은 가장 중요한 강화상으로 이 합금의 강화기구를 크게 변화시키는 역할을 한다.

Al-Li-Cu 3원계 합금에서 그 동안의 연구결과 밝혀진 각 상들과 조성, 결정구조, 형태 등을 표 1.에 나타내었다. θ' 상(정방정계 ; $a=0.404 \text{ nm}$, $c=0.58 \text{ nm}$)은 한 방향으로 기지와 큰 misfit를 보이며 변형 에너지를 감소시키기 위해서 주로 전위등의 결함 부위에서 석출한다. θ' 상은 $\{100\}_{\text{Al}}$ 정벽면을 갖고 석출하며 이원계 Al-Cu 합금에서 기지와 방향 관계를 연구한 결과는 다음과 같다.[20]

$$(001)_{\theta'} \parallel (001)_{\text{Al}} \quad ; \quad [100]_{\theta'} \parallel [100]_{\text{Al}}$$

δ' 상의 석출에 Li이 미치는 영향이 없다는 보고도 있으나[21] θ'' 의 형성을 억제하고 θ' 의 형성을 조장한다는 보고와[20] Li원자가 G.P.zone에 포함되어 새로운 형태의 G.P.zone이 형성되고 이것이 θ' 상의 불균일 핵생성 위치로 작용함으로써 θ' 상의 석출을 조장한다는 보고도 있다.[18]

T_1 상의 결정구조는 육방정계 ($a=0.496$ nm, $c=0.934$ nm)로 $\{111\}_{Al}$ 정벽면을 가지며 6각형 모양의 얇은 판상형태로 석출한다. 이때 기지와의 방향 관계는 다음과 같다.[11, 20]

$$(0001)_{T_1} \parallel (111)_{Al} ; [1010]_{T_1} \parallel [110]_{Al}$$

T_1 상의 격자내에서 원자의 위치는 Ardell[22] 등과 Cassada[23] 등에 의해 제안되었으며, 이것을 Fig.1, Fig.2, table 2에 나타내었다.

Table 1. Composition, structure and morphology of equilibrium and non-equilibrium phases in the Al-Li-Cu system.

phase	Comp.	Crystal Structure	Morphology
δ'	Al_3Li	Ordered $L1_2$ ($a=0.404$ nm)	Trimodal Shape
δ	$AlLi$	$B32$ type ($a=0.637$ nm)	Plate, $\{\bar{1}11\}$ habit plane
θ'	Al_2Cu	Teragonal ($a=0.404$ nm, $c=0.58$ nm)	Plate, $\{100\}$ habit plane
β'	Al_3Zr	$L1_2$ type	Sphere
β	Al_3Zr	DO_{23} type	Sphere
T_1	Al_2CuLi	Hexagonal ($a=0.496$ nm, $c=0.934$ nm)	Plate, $\{111\}$ habit plane
T_2	Al_6CuLi_3	$Mg_{32}(ZnAl)_{49}$ type ($a=1.39$ nm)	Plate
T_B	Al_7Cu_4Li	CaF_2 type($a=0.583$ nm)	Plate, $\{100\}$ habit plane

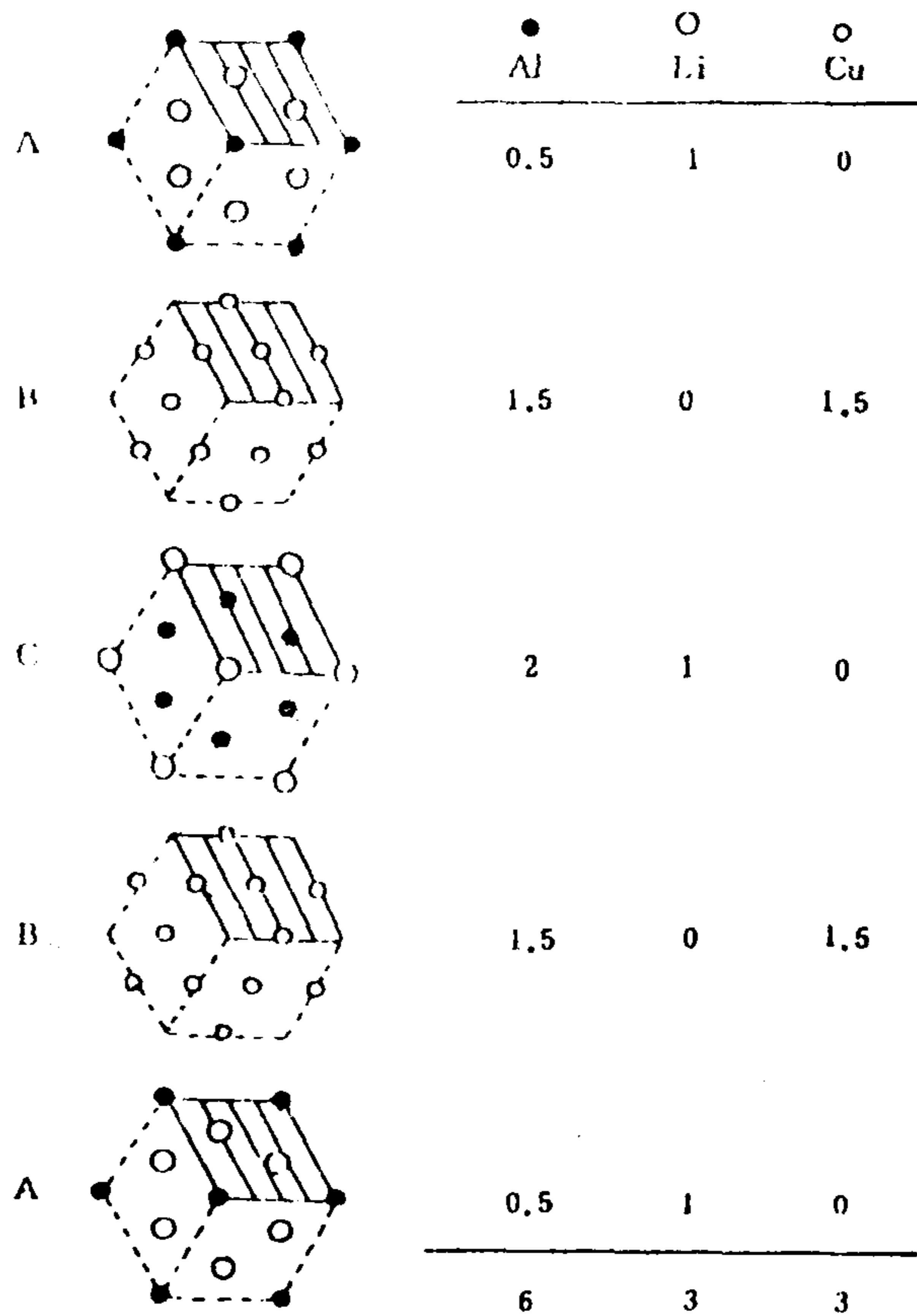


Fig.1 Schematic diagram of proposed T_1 crystal structure illustrating constitution and position of atoms in each layer ; numbers indicate average number of each type of atom in each layer.

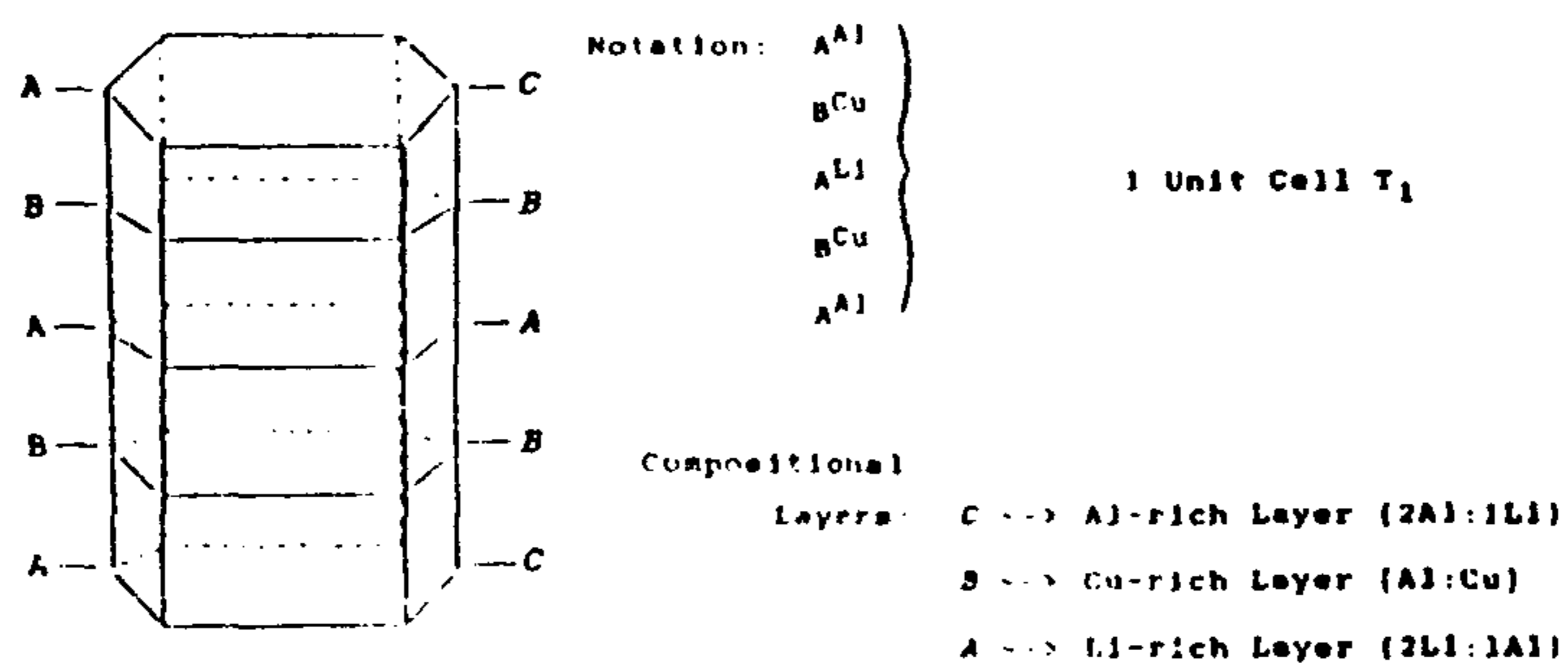


Fig.2 Schematic of T_1 cell layers illustrating hexagonal stacking (on left) and stacking of compositional layers (on right).

Noble[11]등의 T₁상의 핵생성에 대한 연구에 의하면 Cu원자의 과포화도에 따라 크게 변하는 것으로 알려졌다. Cu원자의 과포화도가 큰 경우 (Al-1.5Li-3.5Cu)에 T₁상은 균일하게 분포하였다. Quenching rate가 느린 경우에는 전위 loop과 G.P.zone의 형성이 어려운데 이때 T₁상의 석출이 전위 loop과 무관하게 억제되었다. 이러한 사실로부터 G.P.zone이 T₁상의 핵생성 위치로 작용한다고 제안하였다. Cu원자의 과포화도가 작은 경우 (Al-2.0Li-2.5Cu)에는 T₁상이 불균일하게 분포하고 이들은 전위와 밀접한 관계에 있었다. T₁상과 기지의 misfit vector가 나선전위의 burgers vector와 서로 평행일 때 strain energy를 감소시키고 T₁상에 의한 stacking fault contrast 관찰 결과로부터 이 경우에는 Al-Ag 계에서 γ'상의 핵생성 기구와 유사한 적층결합기구에 의해서 핵생성 된다고 제안하였다.

즉 {111}_{Al} 면에서 완전 나선전위가 다음과 같이 Shockly 부분전위로 분해된다.

$$\frac{1}{2}[110] \rightarrow \frac{1}{6}[211] + \frac{1}{6}[121]$$

이 때 형성되는 intrinsic fault에 Cu와 Li 원자가 포함되어 T₁상의 얇은 층이 형성 된다고 생각하였다.

Table 2. Atom coordinates in proposed T₁ structure.[18]

Atom	Atom Coordinates								
Al	0	0	1/2	1/3	2/3	1/2	2/3	1/3	1/2
Li	0	0	1/2	1/3	2/3	0	2/3	1/3	0
0.5Al+0.5Cu	1/2	0	1/4	1/2	0	3/4	0	1/2	1/4
	0	1/2	3/4	1/2	1/2	1/4	1/2	1/2	3/4

T₁상의 길이 방향으로의 성장 ({111}_{Al} 면상에서의 성장)은 적층 결함을 형성시키는 두개의 Shockly 부분전위의 지속적인 분리에 의해 이루어진다. 이때 두 부분전위의 분리 속도는 Li과 Cu 원자의 적층결합 영역으로의 확산에 의해서 제어된다. 이 성장은 계속되다가 다른 {111}_{Al} 면상에서 성장해 온 T₁상과의 충돌에 의해

서 멈추게 된다. T_1 상의 두께방향으로의 성장($\{111\}_{Al}$ 면에 수직방향으로의 성장)은 인접한 또다른 $\{111\}_{Al}$ 면상의 T_1 junction에서 각각의 $\{111\}_{Al}$ 면상에 있는 Shockly 부분전위가 만나 burgers vector가 $\{111\}_{Al}$ 면상에 있지 않은 stair rod 전위의 형성에 의해 일어나리라 예상된다. Noble[14]등에 의하면 T_1 junction에서 stair rod 전위를 관찰할 수 없었으며 T_1 상의 길이방향의 성장에 비해 두께방향으로의 성장이 극히 느린 것으로 보아 T_1 상의 두께방향으로의 성장은 힘든 것으로 생각하였다.

한편 Ardell[18]등은 T_1 상이 서로 충돌하기 전인 시효초기에는 T_1 상의 지름의 3승이 시효시간에 직선적인 비례관계가 있음을 보고하였다. 그러나 시효시간이 증가함에 따라 T_1 상의 밀도는 거의 일정하였으나 T_1 상의 두께가 증가하여 그 부피분율이 연속적으로 증가하고 있었으므로 시효초기의 T_1 상의 지름의 3승과 시효시간의 직선적인 관계는 조대화 현상과는 관련이 없는 것으로 보여진다. 또한 Cu원자의 과포화도가 큰 경우(Al-2.0Li-3.0Cu)에는 T_1 상의 핵생성에 잠복기가 없었으나 Cu원자의 과포화도가 작은 경우 (Al-3.0Li-1.0Cu)에는 T_1 상의 핵생성에 잠복기가 존재하였다.

Tosten[19]등은 δ' , θ' , T_1 상의 부피분율을 측정하였다. 그 결과 T_1 상의 부피분율은 시효시간에 따라 연속적으로 증가하였으나, θ' 상의 부피분율은 최대강도를 나타내는 시효시간까지 증가 후 감소하였고 δ' 상의 부피분율은 시효 초기부터 시간이 증가함에 따라 계속 감소하였다. 또한 T_1 상의 밀도가 높은 곳에서, δ' 상의 밀도가 낮았다. 이러한 사실로부터 시효초기에는 δ' 상이 T_1 상의 성장에 필요한 Li 원자를 공급하기 위해 부분적으로 용해되고 과시효 조건에서는 δ' 과 θ' 상이 용해되어 T_1 상의 성장에 필요한 Li과 Cu 원자를 공급하게 된다고 제안하였다. 그러나 이러한 주장에 대한 증거는 아직도 불충분한 상태이며 보다 정확한 연구가 필요하다.

2-2. Al-Li-Cu-Mg(-Zr) 합금의 석출현상

Al-Li-Cu-Mg 합금의 석출현상은 대단히 복잡하며, 그 상태도에 대해서는 아직 자세히 연구된 바가 없다. 석출양태는 첨가된 Li, Cu, Mg 의 양에 따라

Al-Li-Cu, Al-Cu-Mg 및 Al-Li-Mg계의 그것과 유사한 것으로 생각되고 있다. 이 합금계의 주강화상인 δ' 상의 석출속도는 매우 빨라서 용체화 처리후 상온으로 급냉시 이미 핵생성이 완료되는 것으로 알려져있다. 과냉도가 아주 적은 경우에는 과잉공공이 δ' 의 핵생성에 중요한 역할을 하지만, 보통의 등온시효의 경우 δ' 상의 균일 핵생성에 대한 자유에너지 장벽이 낮아 과잉공공의 양에 관계없이 균일 핵생성에 의해 석출한다. 또한 δ' 상의 성장단계는 매우 빠르게 진행되기 때문에 석출초기부터 조대화 현상이 관찰되며, 그 속도는 $t \rightarrow 0$ 때 까지도 입자 반경의 세제곱이 시간 t 에 비례하는 LSW 이론을 잘 만족시킨다.[24, 25] 지금까지의 제한된 몇몇 연구 결과[26]에 의하면 이원계 Al-Li 합금에 Cu, Mg의 합금원소를 첨가하는 경우 δ' 상의 석출특성은 합금 원소의 첨가에 거의 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 또한 δ' 상의 조대화속도는 δ' 상 이외의 다른상의 석출과 아주 밀접한 관련이 있을 것으로 판단되나, 복잡한 석출양태로 인하여 아직 광범위한 연구가 이루어지지 않은 상태이다. Gregson 과 Flower 등[27]에 의하면 δ' 의 조대화 속도도 첨가하는 합금원소(Cu,Mg)에 의해 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

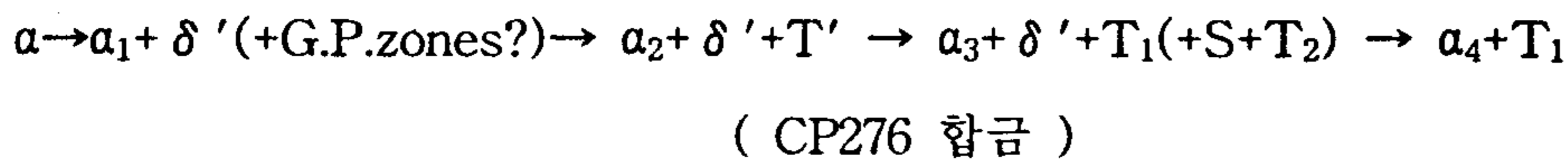
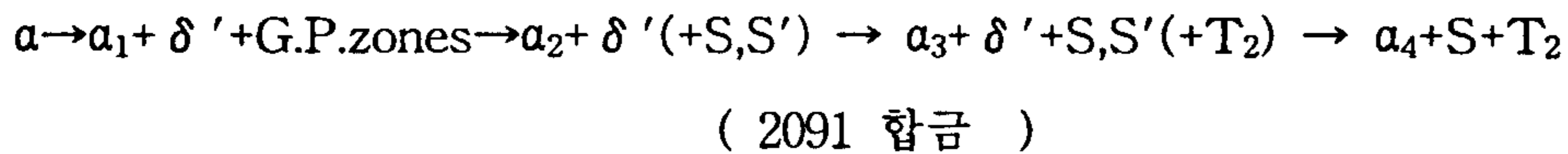
이원계 Al-Li 합금에 Cu와 Mg을 동시에 첨가하는 경우 δ' 이외에 T_1 과 S' 의 석출이 가능하다. T_1 상은 Al-Li계 합금에 있어서 δ' 과 더불어 가장 중요한 강화상으로서 육방정계의 구조를 가지며, 기지와 방향관계는 3원계의 경우와 같은 것으로 알려져 있고 기지의 {111} 면에서 6각형 모양의 얇은 판상으로 석출한다. 이들은 3원계 Al-Li-Cu 합금계에서와 마찬가지로 시효초기에는 주로 전위등의 결함 부위에서 우선적으로 핵생성하기 때문에, 최근에는 시효전에 tensile stretching을 주어 이들 석출상의 밀도를 증가시키고 합금의 변형특성을 변화시키고자 하는 연구가 행해지고 있다[28]. S' 상은 Al-Cu-Mg 합금계의 가장 중요한 강화상으로써 안정상인 S상의 천이상으로 알려져 있다. S상은 intermetallic compound (Al_2CuMg)로써 orthorombic 결정구조를 갖으며 격자 상수는 $a=4.00\text{\AA}$, $b=9.23\text{\AA}$, $c=7.14\text{\AA}$ 이다[29]. 그러나 실제 S' 상과 S은 동일한 결정구조를 가질뿐만 아니라 유사한 격자상수를 가져서 단지 차이점은 S' 상의 경우 약간 strain 되어 있다는 점이다. 따라서 일반적으로 S' 상과 S'상의 구분이 어려워 혼용 해서 쓰는 경향이 있다. S' 상은 lath 혹

은 rod 형태로 기지의 {120}Al 면에서 석출하여 <110>Al 방향으로 성장하며 기지와 방향관계는 다음과 같다[30].

$$\langle 100 \rangle_{S'} \parallel \langle 100 \rangle_{Al} \quad ; \quad \langle 010 \rangle_{S'} \parallel \langle 021 \rangle_{Al}$$

Fig.3 는 여러 연구자들에 의해 제안된 사원계 Al-Li-Cu-Mg 합금의 상태도의 190 °C에서의 등온 단면도를 보여준다[31]. 이로부터 Cu와 Mg 함량에 따른 각 상의 안정성 및 석출 양상을 예측하는 것이 가능하다.

Sainfort와 Dubost[31]은 Cu의 함량이 비교적 많은 CP276 (Al-1.9~2.6Li- 2.5~3.3Cu-0.2~0.8Mg)의 경우와 Mg함량이 많은 2091 합금(Al-1.7~2.3Li-1.8~2.5Cu-1.1~1.9Mg) 의 경우에 있어서의 석출과정을 다음과 같이 제안하였다.



이들의 연구결과에 의하면 CP276 합금의 경우 최대경도 조건에서 주된 강화상은 δ' , T_1 그리고 S' 혹은 S 상이며, 2091 합금의 경우에는 δ' 과 S' 혹은 S 상의 강화에 대한 기여가 비슷한 것으로 보고하였다. 또한 Mg 함량이 0.5~1.5wt% 인 합금의 경우, 보통의 시효온도 근처(190°C)에서도 quasi-crystalline 구조인 $T_2(\text{Al}_6\text{Cu}(\text{Li}, \text{Mg})_3)$ 상의 석출이 가능하며, 이러한 고온상의 석출은 기계적 성질에 바람직하지 않은 것으로 나타났다.

Al-2.5Li-1.2Cu-0.12Zr 합금에서 Mg 첨가효과에 관한 연구 결과[32]에 의하면, Mg의 조성이 0.4wt% 이하인 경우에는 주로 δ' 과 T_1 상이 석출되었으며, 0.4~1.0 wt%Mg의 범위에서는 새로운 상인 S' 상이 동시에 석출되기 시작하는데, Mg의 함량이 증가함에 따라 S' 상의 체적분율은 증가하고 동시에 T_1 상의 그것은 감소한다. 이와같은 석출양태의 변화는 급격한 강도의 증가를 수반하였으며, Mg의 함량이 더욱 증가하여 1.0wt% 이상인 경우에 있어서는 더이상 S' 상의 체적분율을 증가는 관찰

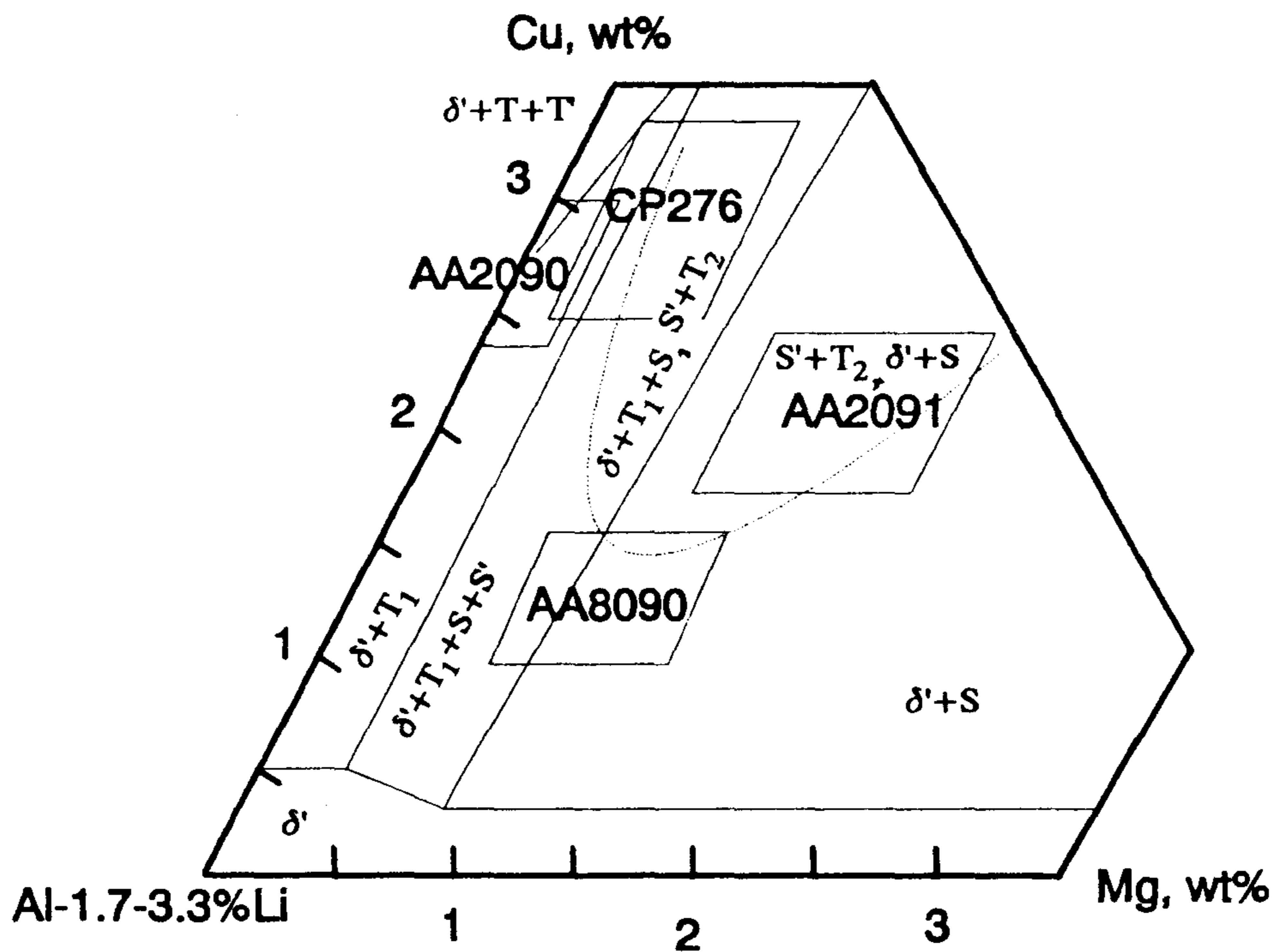


Fig.3 Proposed matrix-precipitate domains in Al-Li-Cu-Mg-(Zr) alloys aged at 190°C without stretching.

되지 않았다. 동시에 단위질량 Mg 첨가당 강화효과도 격감되었다.

한편 T_1 과 S'상의 성장속도에 대한 연구결과[33]에 의하면 각각 Cu와 Mg의 확산에 의해 지배되는 것으로 나타났으며, Al-Li계 합금에서의 Mg의 확산계수는 Al-Mg 이원계에서 보다 작은 것으로 나타났다. 또한 Cu와 Mg을 함유한 합금에서 S'상의 성장속도는 T_1 상의 그것에 비해 느린것으로 나타났으며, 이는 Li원자와 과잉공공과의 큰 결합 에너지와 밀접한 관련이 있다.

Flower와 Gregson[34]에 의하면 (Cu+Mg)의 과포화도가 작은 경우 3원계 Al-Cu-Mg 합금에서 S'상은 전위 loop 또는 helices에서 불균일하게 석출하는 반면 Li이 포함된 Al-Li-Cu-Mg 합금에서는 Li과 과잉 공공과의 결합에너지가 크기 때문에 전위 loop이나 helices에서의 불균일 석출이 용이치 않아 결정입계나 아결정입계에서만 불균일하게 석출한다고 보고하였다. 이러한 불균일 핵생성자리는 소량의 pre strain에 의해 크게 증가되며 S'상을 보다 균일하게 분포시킬수 있다. (Cu+Mg)의 과포화도가 큰 경우에는 S'상의 균일 핵생성이 조장된다. 즉 Cu의 과포화도가 큰 합금 (Al-2.3~2.5Li-2.0~2.5Cu-0.5~0.6Mg)[33, 36] 이나 Mg의 과포화도가 큰 합금(Al-2.5Li-1.4Cu -1.0Mg)[37]에서 광범위한 S'상의 균일 핵생성 양상이 관찰되었다. 이러한 S'상의 균일 핵생성은 용체화처리 온도나 시효 전처리에 의해 영향을 받는 과잉공공의 농도와 매우 밀접한 관련이 있다. 즉 Li원자와 강하게 결합되어 있는 과잉공공이 δ' 의 성장에 따라 해방되어 S'상의 균일 핵생성을 조장하기 때문이라 판단되나 그 형성기구가 vacancy cluster에서 S' lath가 석출되는지 혹은 G.P. zone 형성기구와 유사하게 cluster에 Cu와 Mg이 농축되어 형성되는지는 분명하지 않다.

δ' , δ , T_1 및 S'상들의 입계 및 기지 석출 이외에 Meyer와 Dubost[38]는 상용 2091합금의 최대경도 조건에서 $T_2(Al_6Cu(Li,Mg)_3)$ 라고 생각되는 icosahedral 구조의 입계 석출물의 존재를 보고하였다. 또한 Ball[39]은 상용 8090합금을 300°C 이상의 온도에서 시효처리할때 네종류의 조대한 Cu가 풍부한 입계 석출물을 발견하였다. 이중 하나가 Meyer와 Dubost[38]가 보고한 T_2 상과 유사한 구조를 갖고 있다. 그러나 Al-Cu-Li-X 합금에서 안정상인 T_2 상의 구조에 대해서는 아직 논란이 되고 있

으며 T_2 상이 icosahedral phase가 아닌 twinned microcrystalline이라는 주장도 있다[40]. Al-Li-Cu-Mg 합금에서 T_2 상은 low solidification casting에 의해서 석출할 뿐아니라[41], 고상 반응으로도 형성된다고 보고하였다[42]. 한편 Cassada와 Shiflet[42]등의 연구결과에 의하면, T_2 상의 석출은 170°C 이상의 시효온도에서 용이한 것으로 나타났으며, 용체화 처리후 급냉중에는 형성되지 않는 것으로 보고하였다. 또한 입계에서 석출한 T_2 상은 서로 충돌할때까지 입계방향으로 성장하며, 상당한 고온(520°C)에서도 안정상으로 변태하지 않고 안정한 것으로 나타났다. Sainfort와 Dubost[31]등에 의하면 T_2 상의 석출이 δ' 과 S' PFZ를 동반하며, 자체의 강화효과는 매우 낮은 것으로 나타났다. 또한 S'상의 석출을 억제하여 그 효과를 감소시키는 것으로 나타났다.

2-3. Ag 첨가가 Al-Li-Cu-Mg 합금의 석출현상에 미치는 영향.

Al-Li계 합금 개발을 위한 연구노력을 계속해온 결과, Al-Li-Cu-Mg 합금에 Ag를 첨가할 경우 강도 및 용접성이 우수한 새로운 「Weldalite」합금을 개발 하였다.[43, 44] 이 합금계에 관한 연구는 아직까지 초기 단계에 있기 때문에 Al-Li-Cu-Mg 합금계의 주요 석출상인 δ' , T_1 및 S'상의 석출특성에 미치는 Ag첨가효과에 대한 연구는 많은 연구자들의 관심을 받고 있다. 특히, Ag는 Al의 {111} stacking fault energy를 낮추는 원소로 알려져 있기 때문에[13] 적층결함 기구에 의해 핵생성되리라 예상되는 T_1 상의 석출기구에 영향을 미칠것으로 판단되고 있지만 이에 대한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

Al-Cu 이원계 합금에 Ag를 첨가할 경우 석출과정이 크게 영향을 받지 않지만 [14], Al-Cu-Mg 합금에 Ag 첨가에 의해 현저한 강도 증가를 보이는 것으로 알려졌다.[14, 15] 이러한 강도 증가는 Ag 와 Mg의 상호작용에 의해 {111} 기지면에 석출하는 새로운 상에 의한 것으로 알려졌다[45] Ω 상으로 명명하게 되었다.[46] Ω 상은 시효초기에 기지의 {111}면에서 석출하며 6각형 모양의 매우 얇은 판상으로 석출한다. 최근에 Ω 상의 석출기구와 결정구조 및 조성을 규명하기 위해 많은 연구가

진행되고 있다.[46~53]

Auld 와 Vieitz 등은[45] Ω 상의 결정구조는 hexagonal 구조($a=0.496\text{nm}$, $c=0.848\text{nm}$)를 갖고 그 방향관계는 T_1 상의 그것과 같은것으로 보고 하였다. 그러나 그후 Auld[47, 48]은 Ω 상의 원자 배열은 2-fold rotational symmetry를 갖기 때문에 Ω 상의 결정 구조는 monoclinic구조를 갖으며 ($a=b=0.496\text{nm}$, $c=0.848\text{nm}$, $\gamma=120^\circ$), 이 결정구조는 Al-Cu계의 평형상인 θ 상 (tetragonal, $a=0.496$, $b=0.859$, $c=0.848$) 이 변형된 형태라고 보고 하였다. 한편, 전자회절 패턴을 조사한 Kerry등[49]은 Ω 상은 hexagonal 결정구조 ($a=0.496\text{nm}$, $c=0.848\text{nm}$)를 갖는다고 제안 하였다. 최근에 Knowles등은[49] Auld[47, 48]가 제안한 Ω 상의 결정구조를 수정하여 Ω 상은 $a=0.496\text{nm}$, $b=0.859\text{nm}$, $c=0.848\text{nm}$)를 갖는 face-centered orthorhombic 구조를 갖고 방향관계는 다음과 같다고 제안 하였다[50, 51].



이러한 Ω 상의 결정구조는 완전히 정립되지 않은 연구가치가 풍부한 흥미있는 분야라고 판단된다. 또한, Ω 상의 결정구조 뿐만아니라 그 화학조성 및 Ω 상의 석출에 미치는 Ag의 역할과 Cu/Mg비의 영향에 대한 연구는 많은 관심을 받고 있다.[51, 52, 53]

Li이 포함되어 있는 Al-Li-Cu-Mg-Ag 합금에서의 Ω 상의 석출에 대한 연구는 좀더 어려운 과제에 해당된다. 이는 Ω 상의 habit plane 및 morphology 가 T_1 상의 그것과 동일할 뿐만 아니라, 전자회절 패턴도 매우 유사하기 때문에 이들을 서로 구별하기에는 매우 어렵기 때문이다. 실제로, Al-(4~6.3)Cu-(1.3~14)Li-0.4Mg-0.4Ag 의 조성범위에서 Pickens[43, 44] 과 Polmear[54]이 연구한 결과를 비교하면 $\{111\}_{Al}$ 기지면에서 석출하는 석출상을 Pickens은 T_1 상으로, Polmear는 Ω 상으로 보고 하였다. 한편 이들이 연구한 조성범위는 용접성이 우수한 Weldalite 로써 관심의 대상이 되고 있는 Al-Li합금계의 조성과 크게 다르며 (Li:2~3.5, Cu:1.5~3.5) 따라서, 이러한 조성의 범위내에서 Ag첨가가 Al-Li계의 석출기구에 미치는 영향 및 Ω 상의 석출여부를 규명하는 것은 주요한 과제라 할수 있다.

2-4 Al-Li 계 합금의 석출강화기구

Al-Li계 합금에서 δ' 상은 구형으로 기지와 정합을 이루며 석출한다. 기지와 δ' 상 사이의 격자상수 차이가 작기 때문에 δ' 상은 전위에 의해 쉽게 전단된다. 이러한 δ' 상에 의한 강화에는 여러가지를 생각할 수 있다. 우선 첫째, δ' 과 기지의 shear modulus 의 큰 차이로 인한 modulus strengthening이 중요한 역할을 할 것으로 예측되며 둘째로는 정합석출물 주위의 변형장에 의해 전위의 이동이 억제되는 coherency strengthening도 가능할 것이라 생각된다. 또한 세번째로는 δ' 상이 $L1_2$ 규칙구조를 갖기 때문에 전단시 형성되는 APB 에 의한 order strengthening에 의한 강화 기여도가 매우 클 것으로 생각된다.

이원계 Al-Li 합금에서의 δ' 상의 강화기구에 대해 이미 많은 연구가 이루어졌다. Noble[55]등은 0~20 at%의 Li 을 함유하는 이원 합금에서 여러가지 석출강화기구와 실험적으로 측정된 항복강도를 비교 연구하여 Al-Li계에서의 δ' 상은 주로 order strengthening에 의해 강화되며 modulus hardening 에 의한 강화기여도는 최대 시효 조건에서 상당히 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 또한 Jensrud[56] 및 Jung[57]의 이원합금에 대한 강화기구 연구에서도 대부분의 강화증분에 기여하는 강화기구는 전위에 의한 δ' 입자의 전단시 형성되는 APB와 밀접한 관련이 있음이 밝혀졌다.

이원계에서의 δ' 상의 강화기구와는 달리 3원계 Al-Li-Cu 에서의 δ' 및 T_1 상의 강화기구 연구는 그 기구 규명에 난점이 많아 거의 연구가 이루어지지 않고 있다. 다만 Huang과 Ardell[58]만이 δ' 상과 T_1 상의 강화증분을 실험적으로 분리하는 방안을 고안하여 연구한 예가 고작이다. 그 결과를 보면 이원계에서와 마찬가지로 δ' 상은 APB 형성이 강도 증가에 가장 중요한 역할을 하나 T_1 상에 의한 강도 증가는 chemical strengthening 기구와 Orowan 강화기구 모두에 잘 일치하는 결과를 나타냈다. 그러나 앞의 두 기구는 T_1 상의 강화기구를 설명 하는데 있어서 과시효 조건에서 많은 편차를 나타냈다. 이러한 사실은 아직도 T_1 상의 강화기구를 규명하기가 용이치 않음을 보여준다. T_1 상에 의한 강화기구를 규명하기 위해서는 보다 정

확한 δ' 및 T_1 상의 부피분율을 측정할 필요성이 절실하며 또한 중요 강화상인 이들과 함께 석출하는 T_1 상이나 δ , 그리고 δ' 상등의 강화기여 효과를 정확히 연구하는 것이 필요하리라 생각된다.

Al-Li 합금에 Cu와 Mg을 동시에 첨가하여 δ' , T_1 상 이외에 주된 강화상으로서 S'상이 함께 석출하는 경우는 그 강화기구의 연구가 3원계 Al-Li-Cu 합금계에 비해 대단히 복잡하게 되어 그 이론적인 연구가 사실상 불가능하다. 그러므로 이 경우 강화기구를 연구하는데 있어서는 우선 실험적으로 각 상의 강화효과를 분리하는 실험이 선행되어야 한다. 그러나 이러한 실험은 그 방법상의 난점이 있을뿐만 아니라 그 기구 해석에 있어서도 완전히 정립되어있는 이론이 없다. 이러한 이유로 4원계 Al-Li-Cu-Mg 합금계에서의 δ' , T_1 및 S'상의 강화기구를 정량적으로 연구한 예는 전무한 실정이다.

2-5 합금의 인성에 미치는 EAC(Environment Assisted Cracking)효과와 Prolonged Thermal Exposure 처리의 영향

Al-Li 합금은 낮은 밀도와 높은 탄성계수의 특성을 보이는 우수한 합금이지만 연성 및 파괴 인성이 낮다는 단점으로 인하여 그 응용에 제한을 받고 있다. 또한, 상온에서의 장시간 노출된 경우나 보다 높은 온도에서 비교적 짧은 기간 노출시켰을 때 현저하게 인성이 감소하는 경향을 보이기 때문에, 초음속 항공기 재료로의 사용에 제한을 받고 있다. 이러한 인성감소현상은 낮은 온도에서의 장시간 시효에 따른 미세한 δ' 상의 석출때문에 planar slip이 조장되어 입계에 변형이 집중되어 파괴인성이 감소하기 때문이며, 또다른 이유로는 불순물(Na,K,Cs)을 함유한 Li과 주조나 응고시에 mould로 부터 유입되는 불순물들이 입계에 액상막을 형성하기 때문이라는 보고가 있다[59]. 이는 Na-K-Cs 삼원계 상태도에서 보면 -78°C 가 공정온도이기 때문에 낮은 온도에서 오랜시간 시효하면 불순물들이 입계로 확산하여 입계에 lenticular 형태의 액상막이 존재하며, 이러한 액상막이 입계 강도를 저하시켜 입계 파괴를 일으키기 때문이라고 주장하였다.

EAC(Environment Assisted Cracking) 현상은 상온의 NaCl 용액에 장시간(>100hr) 장입시킨후 인장 시험했을때 나타나는 파괴연성의 감소량으로 표현된다. 즉, 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\text{Loss \% of } E_f = 1 - \left(\frac{E_{f,NaCl}}{E_{f,Air}} \right)$$

이러한 파괴연성의 감소현상은 시편표면 부위에 Na 혹은 H₂ 등이 확산하여 입계에 편석되어 입계강도를 약화시키기 때문인 것으로 보고되고 있다. 특히, 수소취성은 입계 뿐만 아니라, 입계에 석출되어 있는 조대한 입계석출물(δ 혹은 T₂)의 계면등에 trapping되어 우선적인 파괴자리를 제공하여 낮은 연성의 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다[60, 61].

3. 실험 방법

3-1. 합금제조

미량의 Zr이 포함되어 있는 Al-Li-Cu-Mg-Ag(-Zr)계 합금을 얻기 위하여 99.99%Al, 99.9%Li, 99.99%Ag, 99.9%Mg, 99.9%Mn 주괴와 Al-5%Zr, Al-50%Cu 모 합금을 진공 유도로에서 용해하였다. 용해시 금속 주괴를 weighing한후 예열시켜 수분을 제거시킨 다음 진공 유도로에 장입하여 vacuum pumping하여 약 4×10^{-3} torr로 만든후 Ar gas를 불어넣어 200 torr 정도의 압력을 유지시켰다. 이렇게 주조 하여 얻은 주괴의 nominal composition을 Table. 3에 나타내었다. 주괴내의 미세편 석과 응고시의 잔류응력을 제거하기 위하여 고온에서 균질화 처리 후 주괴표면을 약 3mm 면삭한 후 열간압연 및 냉간압연을 통해 2mm 두께의 sheet를 만들었다. 이러한 합금제조 과정을 도식화하여 그림 4에 나타내었다.

Table. 3 Nominal composition of alloys.

Alloys	Nominal Composition(wt%)						
	Li	Cu	Mg	Ag	Mn	Zr	Al
A	2.0	2.5	0.5	-	-	0.12	Balance
B	2.0	2.5	0.5	0.5	-	0.12	
C	2.0	2.5	0.5	0.5	0.3	0.12	

3-2. 열처리

제조된 Al-Li 합금의 시효특성 연구 및 기계적 성질을 측정하기 위하여 시 효시간 및 온도를 변화시켜 열처리하였다. 모든 열처리는 190℃이상인 경우에는 ± 2 °C로 조절된 염욕을 이용하였고 190℃이하인 경우에는 ± 1 °C로 조절된 Si 오일욕을

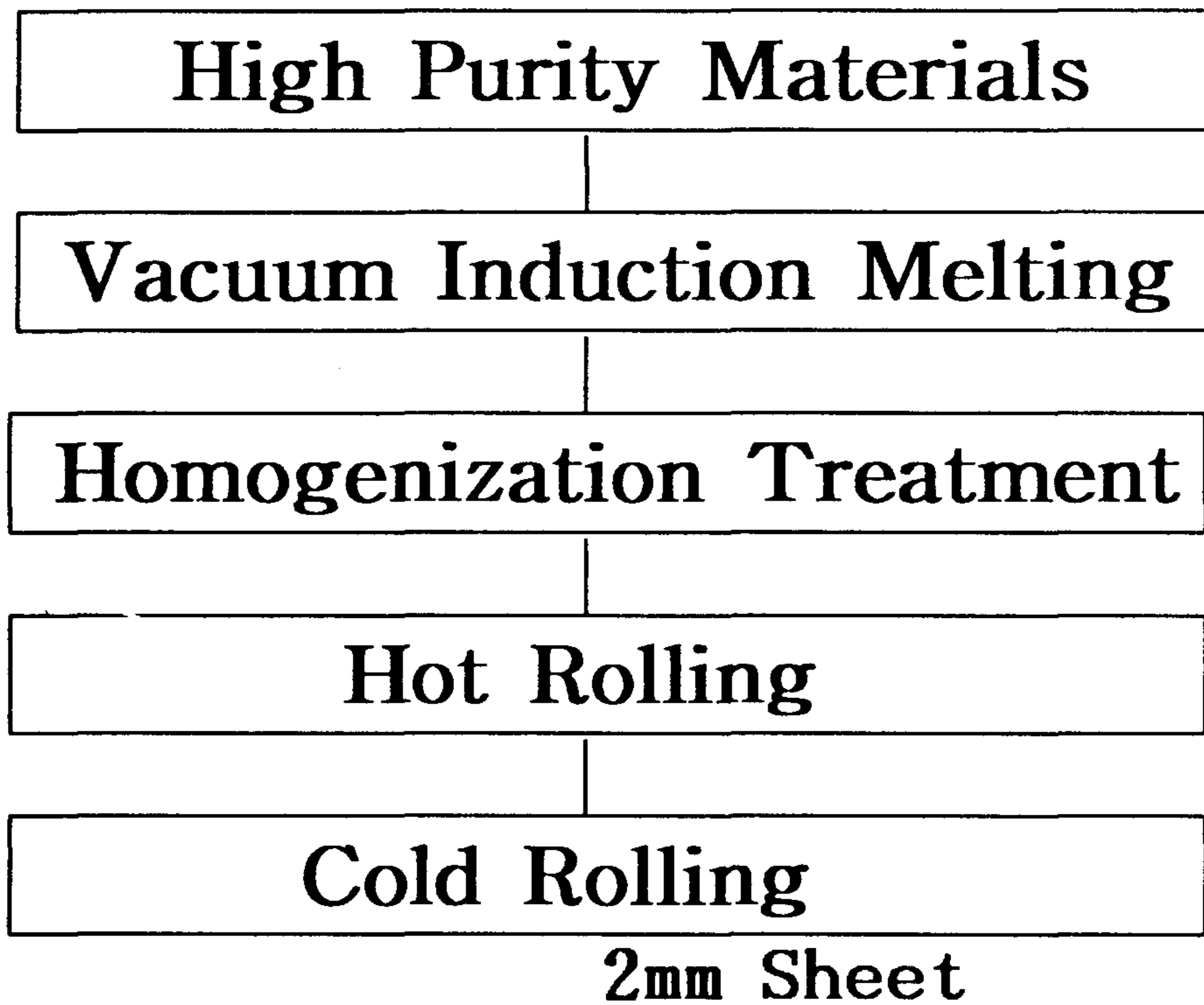


Fig. 4 Schematic diagram representing the specimen preparation procedure

화 처리후 상온의 물에 소입후 tensile stretching하여 바로 160℃(oil bath) 및 190℃(salt bath)에서 시효처리 하였다. 석출현상 및 기계적 성질에 미치는 pre-strain 효과를 연구하기 위한 tensile stretching은 Instron을 이용하여 5%의 strain을 가하였으며 이들을 stretching 하지 않은 시편과 함께 실험에 사용하였다.

3-3. EAC(Environment Assisted Cracking)시험과

Prolonged Thermal Exposure test

EAC 영향을 알아보기 위하여 190℃에서 열처리한 시편을 상온의 3.5%NaCl solution에 150시간 동안 장입한 후 표면을 400, 1200, 1 μ m alumina powder로 polishing하였다. 이 시편을 인장시험하여 파괴연성 감소율을 측정하였다.

Prolonged Thermal Exposure test를 하기 위한 시편은 정상적인 열처리를 행한 후 silicone oil bath를 이용하여 120℃에서 150시간 동안 exposure시킨후 인장 시험하여 합금의 강도와 인성 및 연성변화를 측정하였다.

3-4. 합금의 강도 측정과 Notch-Tensile Test

인장강도 및 항복강도 등의 기계적 성질을 측정하기 위해 인장 실험을 행하였다. 인장 시험은 ASTM standard E8-81 plate subsize specimen을 제작하여 시험하였다. 사용된 시편의 규격을 그림 5에 나타내었다.

Notch-Tensile 시험을 위한 시편 규격은 그림 6에 나타내었으며, NTS/YS ratio는 동일한 시효조건에서 ASTM standard E8-81 plate subsize specimen을 이용하여 인장시험한 결과를 standard로 삼고(YS ; yield strength) Notched specimen으로 인장시험 했을때의 인장강도(NTS ; notched tensile strength)와의 비로 나타내었다.

각 시편을 적절한 시효조건에서 열처리한 후 표면층의 Li depletion 효과를 최소화하기 위해 표면을 0.1mm 정도 연마하였다. 인장시험은 Instron (Model 4206)을 이용하여 crosshead speed 1mm/min조건에서 실험하였다. 이렇게 하여 얻은 하중-변형을 곡선으로부터 인장강도(UTS), 0.2% offset 항복강도(YS), 파괴 연신율

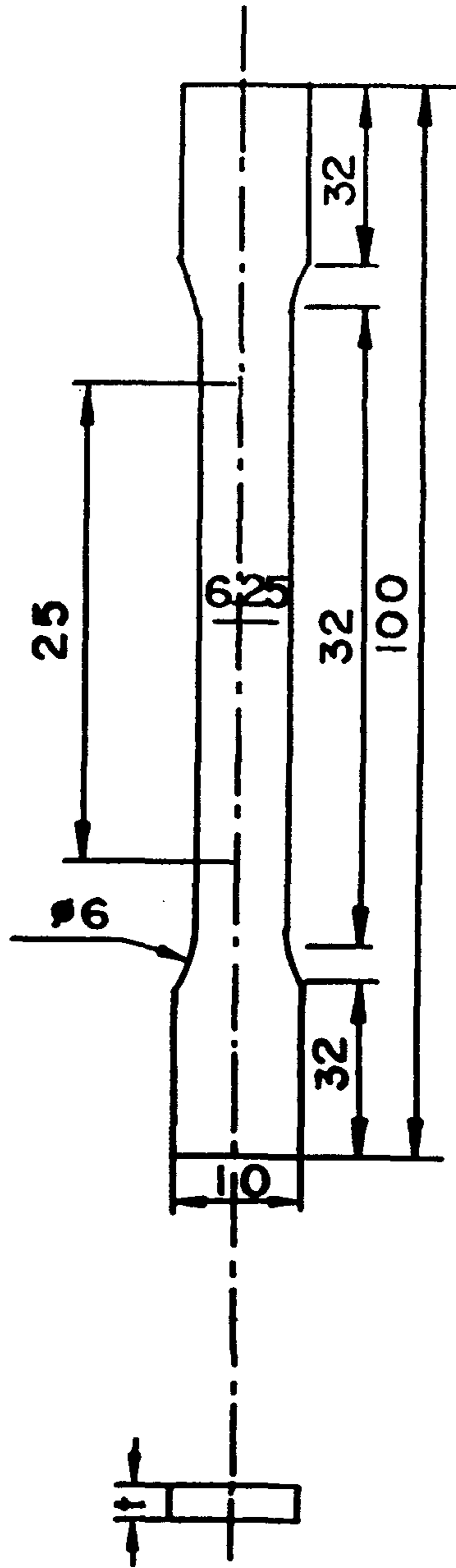


Fig. 5 Schematic diagram of tensile test specimen
 [ASTM standard E8-81 plate subsize specimen]

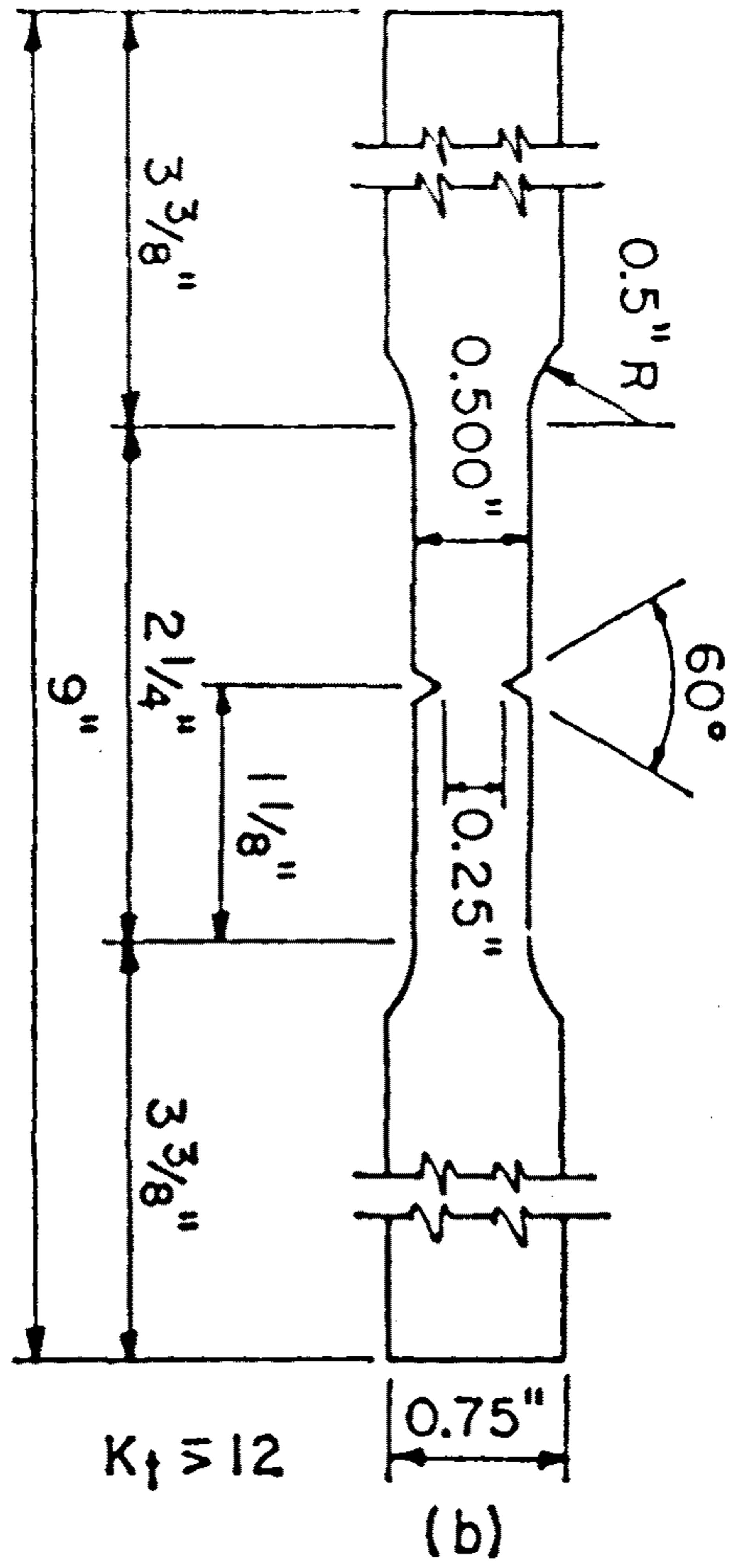


Fig. 6 Sharp-Notched Tension Specimen

(ef)을 측정하였다.

3-4. 주사전자 현미경(SEM)관찰

Prolonged Thermal Exposure 시험한 시편과 EAC 효과를 규명하기 위하여 인장시험한 시편의 파면을 관찰하였다. 파면은 인장시험 직후에 관찰하여 산화 혹은 다른 오염등의 문제를 제거하였다. 사용된 장비는 JEOL 840A SEM이었다.

3-4. 투과 전자 현미경 (TEM) 관찰

Al-Li계 합금의 미세구조와 stretching에 의한 석출상의 석출특성을 연구하기 위하여 투과전자 현미경을 사용하여 합금의 미세구조를 관찰하였다. TEM 관찰용 시편은 적당한 열처리를 한 다음 400, 1200번 SiC 연마지를 이용하여 약 $100\mu\text{m}$ 두께로 연마한 후 $1\mu\text{m}$ alumina 분말로 표면상태를 고르게 하였다. 연마가 완료된 시편을 punch를 사용 직경 3mm의 disc를 얻었다. 이렇게 하여 얻은 disc시편을 이 단계 전해연마법을 이용하여 TEM시편을 준비하였다. 일단계는 jet electropolishing 장치를 사용 30% HNO_3 , 70% CH_3OH 용액에서 0°C , 15V 전압 조건에서 dimple을 형성시켰다. 이단계로는 dimple이 형성된 시편을 같은 용액에서 -40°C 이하, 15V 조건에서 Beaker electropolishing 하였다. 위의 과정을 통해 준비한 시편을 Philips CM20 투과 전자현미경을, 200 KeV의 가속 전압하에서 관찰하였다.

본 연구에서 구형의 석출물인 δ' 상 이외에 T_1 상과 S' 상의 미세 조직을 정량적으로 해석하기 위해 다음과 같은 결과를 이용하였다. 먼저 T_1 상은 $\{111\}$ 면에 완전한 판상 형태로 석출하고 S' 상은 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 rod 형태로 석출한다고 가정하였다. 기존의 연구 결과 실제로 T_1 상은 $\{111\}$ 면에 육각형 형태의 판상으로 석출하며 S' 은 $\langle 100 \rangle$ 방향의 rod 또는 lath 형태로 석출한다는 것이 알려져 있기 때문에 투과 전자 현미경 관찰 결과를 해석함에 있어 이러한 가정은 큰 오차가 없을 것으로 생각된다. 본 실험에서 T_1 상과 S' 상은 주로 $[112]$ 정대축에서 관찰하였다. 정대축이 $[112]$ 일때 T_1 상은 (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$ 및 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 의 4개의 variant로 석출된다. 이중 (111) variant를 제외한 나머지 세 variant는 $[112]$ 에 대해 기울어져 있기 때문

에 T_1 상은 ellipsoid 형태로 관찰되며 (111) variant는 [110] 방향의 sharp한 line으로 관찰된다. S'상에 대해 마찬가지로의 계산을 해보면 [100] variant의 S'상은 [512]방향, [010] variant는 [152]방향, [001] variant는 [111]방향으로 관찰되며 각각 실제 길이의 91.3%, 91.3% 및 57.7% 크기로 관찰된다.

여 백

4. 실험결과

4-1 합금의 기계적 특성과 입계 구조

i) 합금의 기계적 특성

그림 7은 C 합금을 용체화 처리후 stretching하지 않은 시편과 5% stretching 한 시편을 190℃에서 등온 시효하였을때의 항복강도, 인장강도 및 연신율의 변화를 보여주고 있다. stretching 하지 않은 경우를 보면, 시효초기에 현저한 강도 증가가 관찰되며, 시효가 진행되어 12~24시간에 도달하면 최대 강도조건에 도달하는 것으로 판단된다. 용체화 처리후 5% stretching을 가한 경우는 초기 강도 증가율이 급격하게 증가하였으며 최대강도 조건에 이르는 시효기간도 상당히 감소하여 약 4시간~8시간에서 최대값을 보였다. 또한 stretching하지 않은 경우에 비해 그 최대 강도값도 항복강도의 경우는 약 30%, 인장강도는 약 10%정도의 증가가 관찰되었다. 연신율의 변화를 관찰해보면, stretching 하지 않은 경우는 약 12% 정도의 파괴연성을 보였으며, 5% stretching한 경우는 7%로 연성 감소율이 약 40%정도로 나타났다.

그림 8는 C 합금을 160℃에서 등온시효하였을때 시효시간에 따른 항복강도, 인장강도 및 연신율의 변화를 나타내고 있다. stretching하지 않은 경우, 190℃에서 열처리한 경우에 비해 시효시간에 따른 강도 증가가 비교적 완만하게 나타났으며, 장시간(~120hr) 시효처리 해야 비로서 최대강도 조건에 도달하는 것을 알수 있었다. stretching이 강도(항복, 인장)와 연성에 미치는 영향은 190℃에서 등온시효한 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나, 최대강도값은 stretching 유·무에 관계없이 160℃에서 시효한 경우가 더 높은 값을 보였다. 시효초기에 관찰되는 강도 증가현상은 초기에 석출이 완료된다고 알려진 δ'상의 성장과 균일 핵생성하는 S'상의 석출과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 주 강화상인 T₁상의 경우는 주로 전위나 입계등에서 우선적으로 불균일 핵생성하고 그 석출속도가 상대적으로 느리기 때문에 최대강도조건에 도달했을때 비로서 강화에 미치는 효과가 커질 것으로 예상된다. 따라서, stretching한 경우는 재료내에 불균일 핵생성 자리가 증가되어 이러한

Alloy C : Aged at 190°C

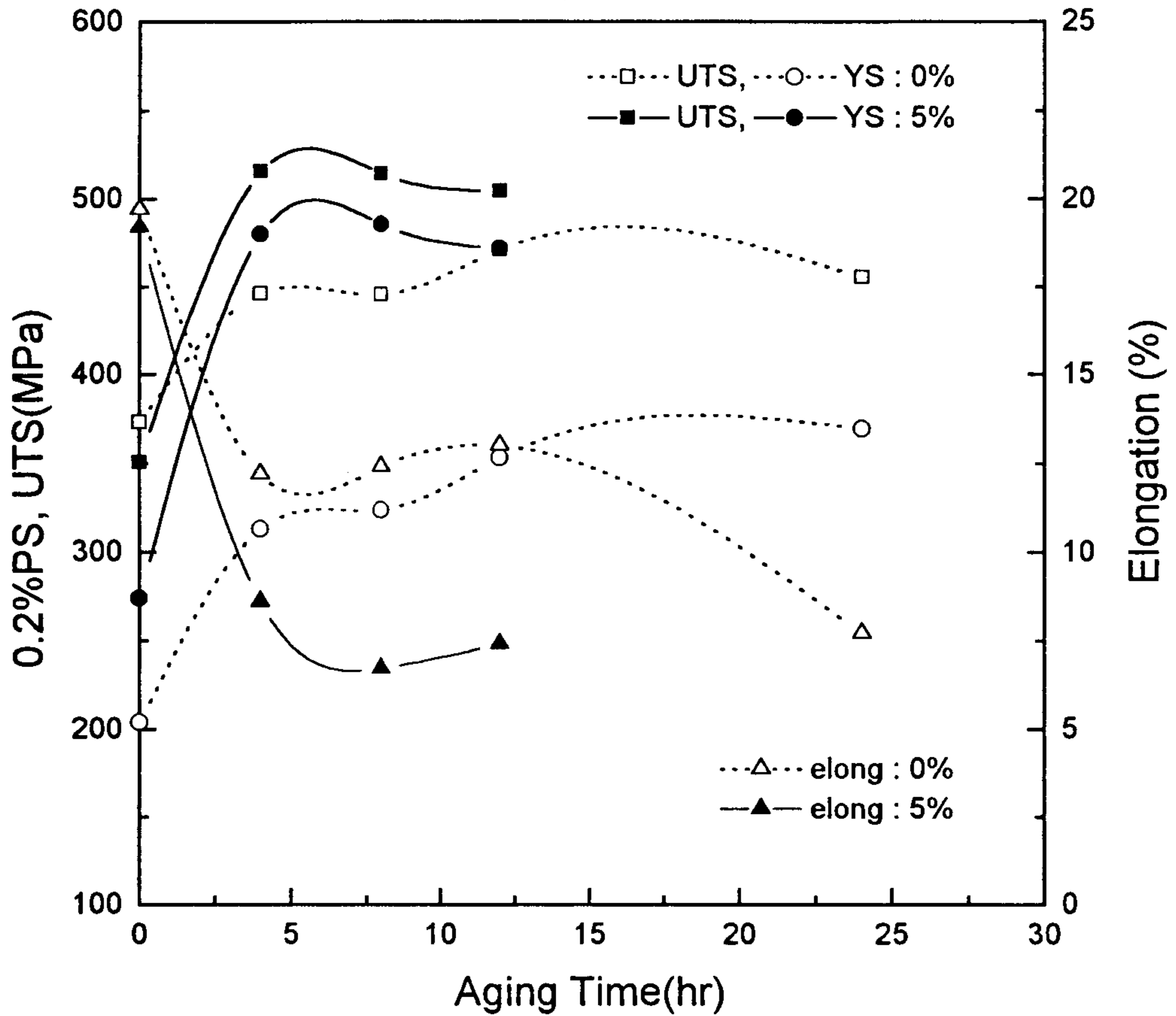


Fig. 7 Variation of ultimate tensile strength(UTS), 0.2% proof strength (0.2%PS) and elongation as a function of aging time at 190°C in alloy C.

Alloy C , aged at 160°C

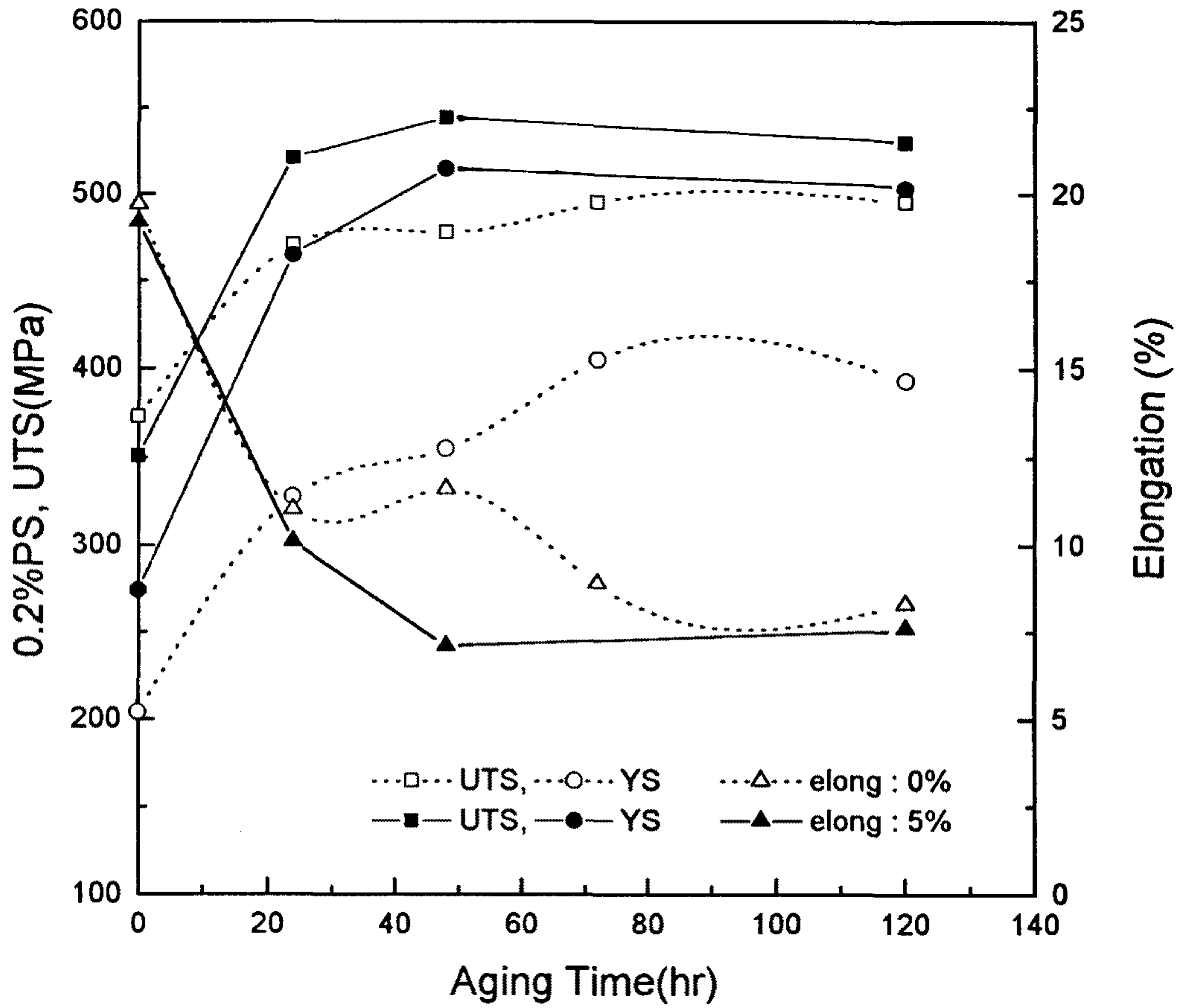


Fig. 8 Variation of ultimate tensile strength(UTS), 0.2% proof strength (0.2%PS) and elongation as a function of aging time at 160°C in alloy C

T₁상의 석출이 현저히 증가하여 시효초기부터 급격한 강도증가가 나타난 것으로 판단된다. stretching에 의해 강도는 증가한 반면 연신율은 감소하였다. S'상이 비교적 균일하게 석출되어 있는 stretching하지 않은 경우가 S'상의 석출이 억제되고 T₁상의 석출이 조장된 stretching한 경우의 연신율보다 높다는 사실로 판단해 볼때 이러한 현상은 T₁상과 S'상의 상대적인 분산변화와 밀접한 관련이 있는 것으로 예상된다. 합금A와 B의 인장시험 결과는 전년도 연구결과에 보고 하였다. Mn이 첨가된 합금C와 비교해 보면 (특히, 합금 B와 비교해 보면) C 합금의 항복강도 및 인장강도값이 약간 작은 것을 알 수 있다. 특히, 시효초기를 비교해보면 그 감소현상이 좀더 명확하게 보인다. 연신율의 경우는 합금 C가 다소 높은 것으로 관찰되었으나 큰 차이는 없었다.

이러한 연구결과로 판단해 볼때, Mn첨가(C합금)가 합금의 강도 증가나 연신율 향상에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 추정된다. 그러나, 합금의 제조과정에서의 변화[열·냉간압연시 pass 수와 온도 및 장입시간]가 입계구조나 크기에 영향을 미쳐, 합금원소 첨가 효과 규명을 어렵게 할 수 있다는 사실을 간과해서는 안된다고 사료된다.

ii) 입계구조

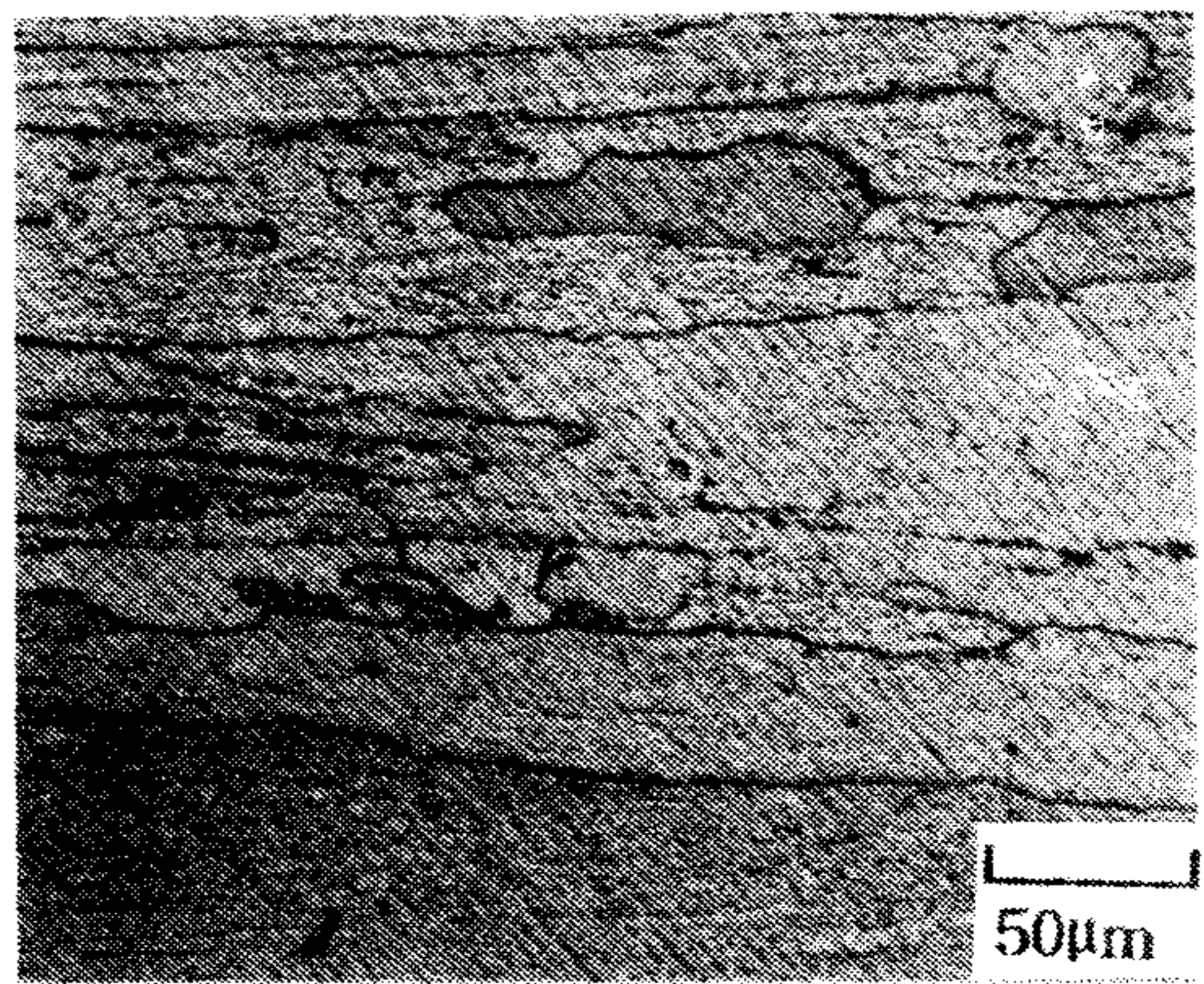
그림 9는 합금A, B, C를 용체화 처리 한 후 190℃에서 4시간 시효처리 한 시편의 L-S방향[(a), (c), (e)]과 T-S방향[(b), (d), (f)]의 입계구조를 보여주고 있다. 그림 9의 (a), (b)는 합금A의 경우로서, (a)를 보면 전형적인 pan-cake모양의 입계모양을 보여주고 있는데, 이로 판단해 볼때 재결정 현상이 전혀 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. Ag가 첨가된 합금 B의 경우는 [(C), (d)] A 합금에 비해 압연방향으로 늘어난 입계가 부분적으로 더 작은 입계(아결정 혹은 재결정립)를 형성하고 있는 것을 볼때 재결정이 어느정도 일어난 것으로 판단된다. 그림 9의 (e)와 (f)는 Mn이 첨가된 C합금의 입계구조를 보여주고 있는데, 그 양상이 앞의 합금A, B와 상당히 다른 모습을 보이고 있다. 첫째, grain size가 상당히 작고 압연방향으로 늘어난 입계모양은 관찰이 용이치 않고 대체적으로 equiaxed한 구형의 입계형태를

띄고 있음을 알 수 있다. 합금 C의 경우는 재결정 억제제로 첨가된 Zr과 함께 Mn이 소량 함유되어 있다. Mn이 단독으로 함유된 경우 Al_6Mn 혹은 $Al_{20}Mn_3Cu_2$ 의 조대한 particle이 형성되어 void의 핵생성 자리로 제공되어 fracture를 촉진시킨다는 연구보고와 재결정립을 핵생성시킨다는 연구보고도 있다[62,63]. 그림 9 (e)와 (f)에서 관찰되는 입계모양은 Mn dispersoid에 의해 재결정립이 핵생성되고 재결정 억제제로 첨가된 Zr에 의해 재결정립이 성장이 제한되어 비교적 작은 크기의 재결정립이 분포하고 있는 것으로 추정된다. 소량의 Zr을 함유한 Al-Li합금의 경우는 열간 압연과 냉각압연 과정을 거친 판재인 경우, 대체적으로 압연방향으로 상당히 늘어난 입계구조를 갖는 것으로 보고되고 있다[64]. 그러나 Zr의 불균일한 분포 (segregation)로 인하여 재결정되지 않은 입계 주위에 부분적으로 재결정립이 분포하는 양상을 보이기도 한다.

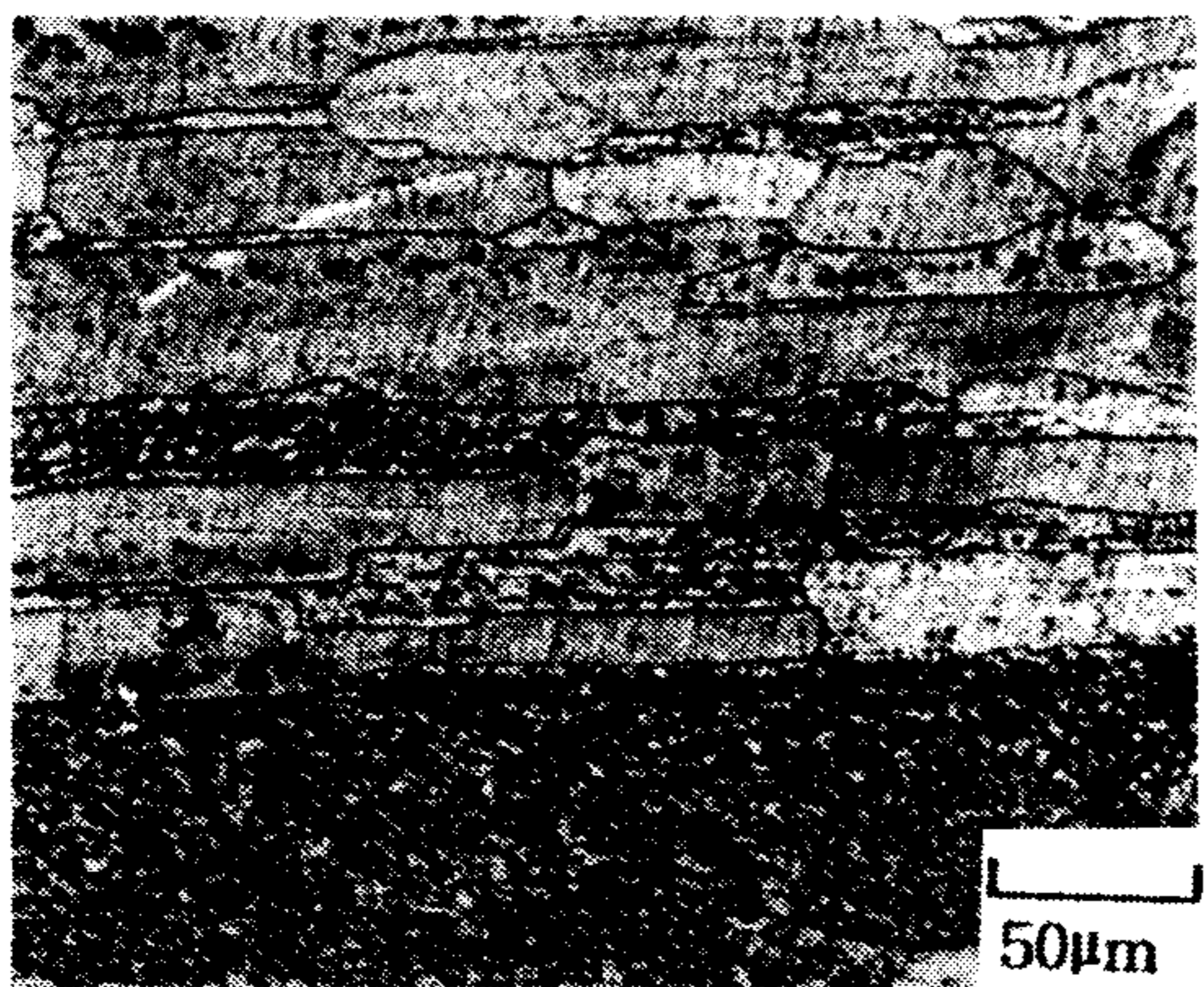
이러한 입계구조는 기계적 성질과 파괴 거동에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 입계구조가 합금의 기계적 특성에 미치는 연구보고를[64]보면, 재결정이 일어나지 않은(압연방향으로 elongated된) 경우의 강도값과 연신율이 재결정이 일어난 합금과 부분재결정이 일어난 합금보다 더 높은 것을 알 수 있다. 특히 부분재결정이 일어난 입계구조를 갖는 경우 기계적특성이 가장 낮은 것으로 보고하였다. 따라서, 본 연구대상 합금의 경우 Ag가 첨가된 합금 B와 Mn이 함께 첨가된 합금C의 입계구조는 다른 조건이[미시구조 및 석출상의 분산 변화등] 유사하다면 합금A에 비해 기계적 성질이 좋지 않을 것으로 예상할 수 있다. 그러므로, Ag첨가가 합금의 기계적 성질에 미치는 영향을 고찰한 전년도 연구 결과에서 Ag효과가 강도에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 보였으나, 이는 Ag가 첨가된 합금B의 입계구조가 강도와 연신율에 취약한 구조이기 때문에 Ag효과를 명확하게 구별할 수 없었다고 사료된다. 또한, Ag가 첨가된 합금의[합금 B와 C] 경우 관찰되는 재결정 현상은 순수한 Ag 첨가 효과인지, 합금 제조 과정에서의 변수때문인지 명확하지 않다. 따라서 좀더 명확하게 Ag효과를 규명하기 위해서는 동일한 입계구조를 갖는 상태에서의 비교 실험이 필요한 것으로 판단된다.



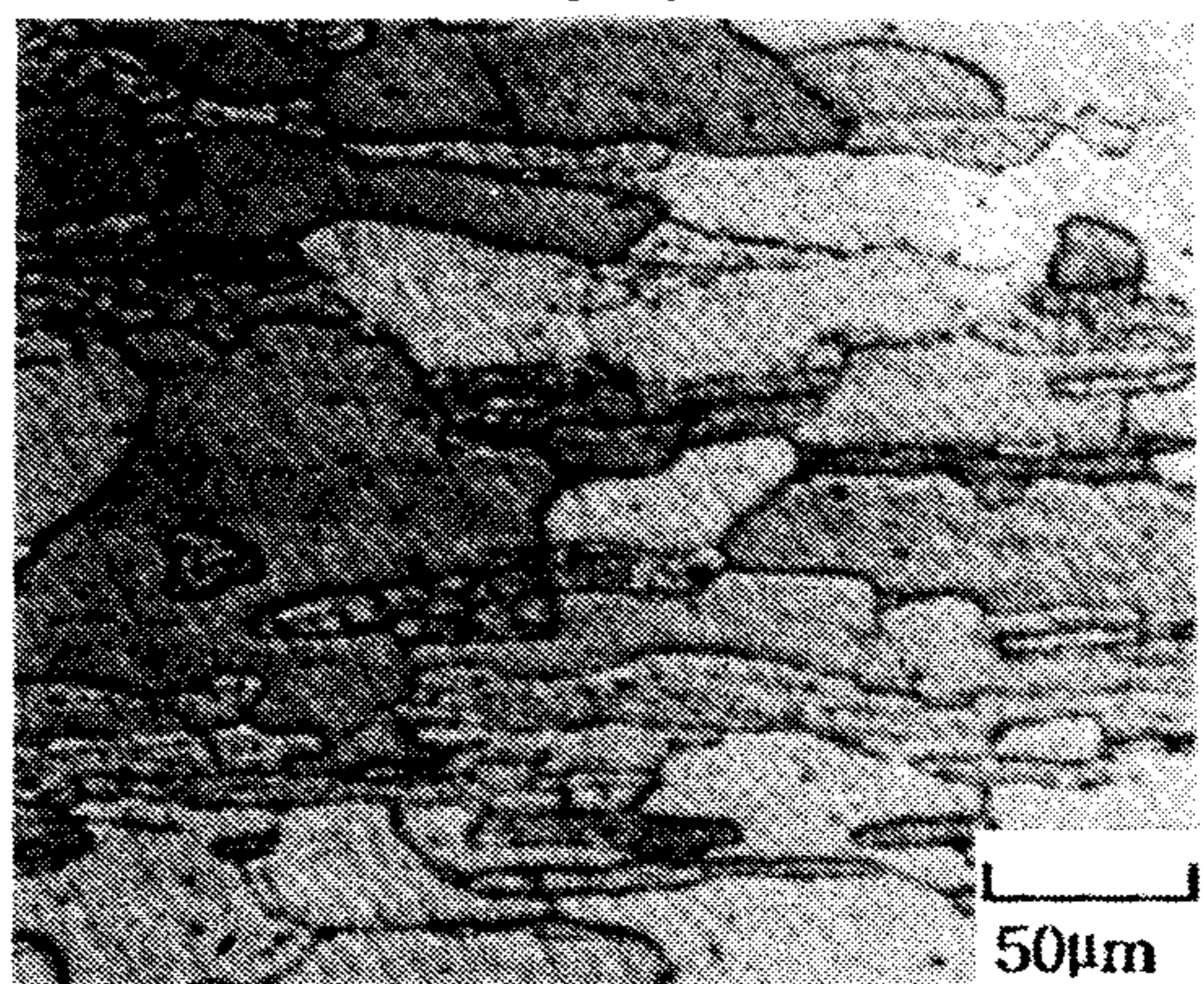
(a)



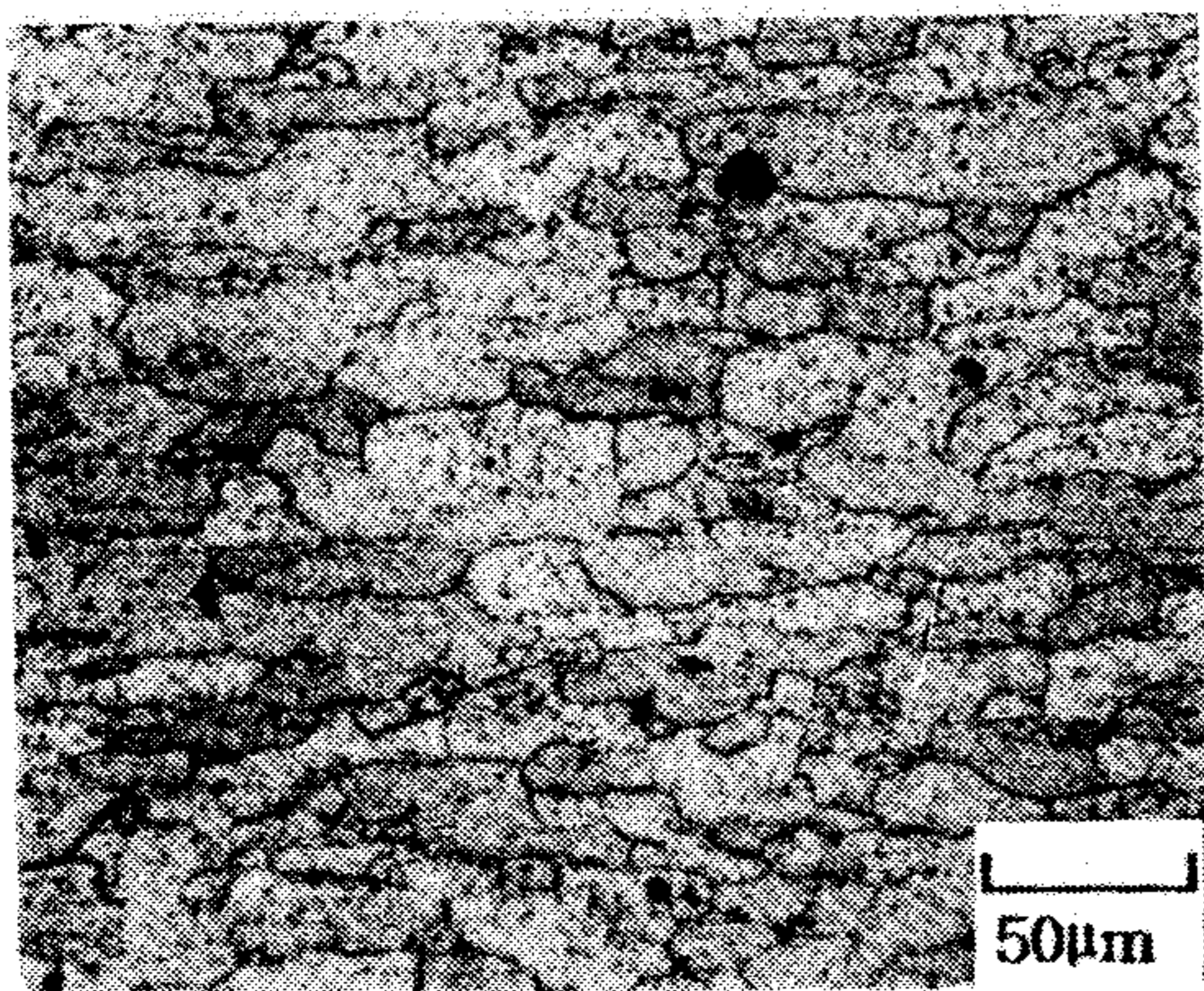
(b)



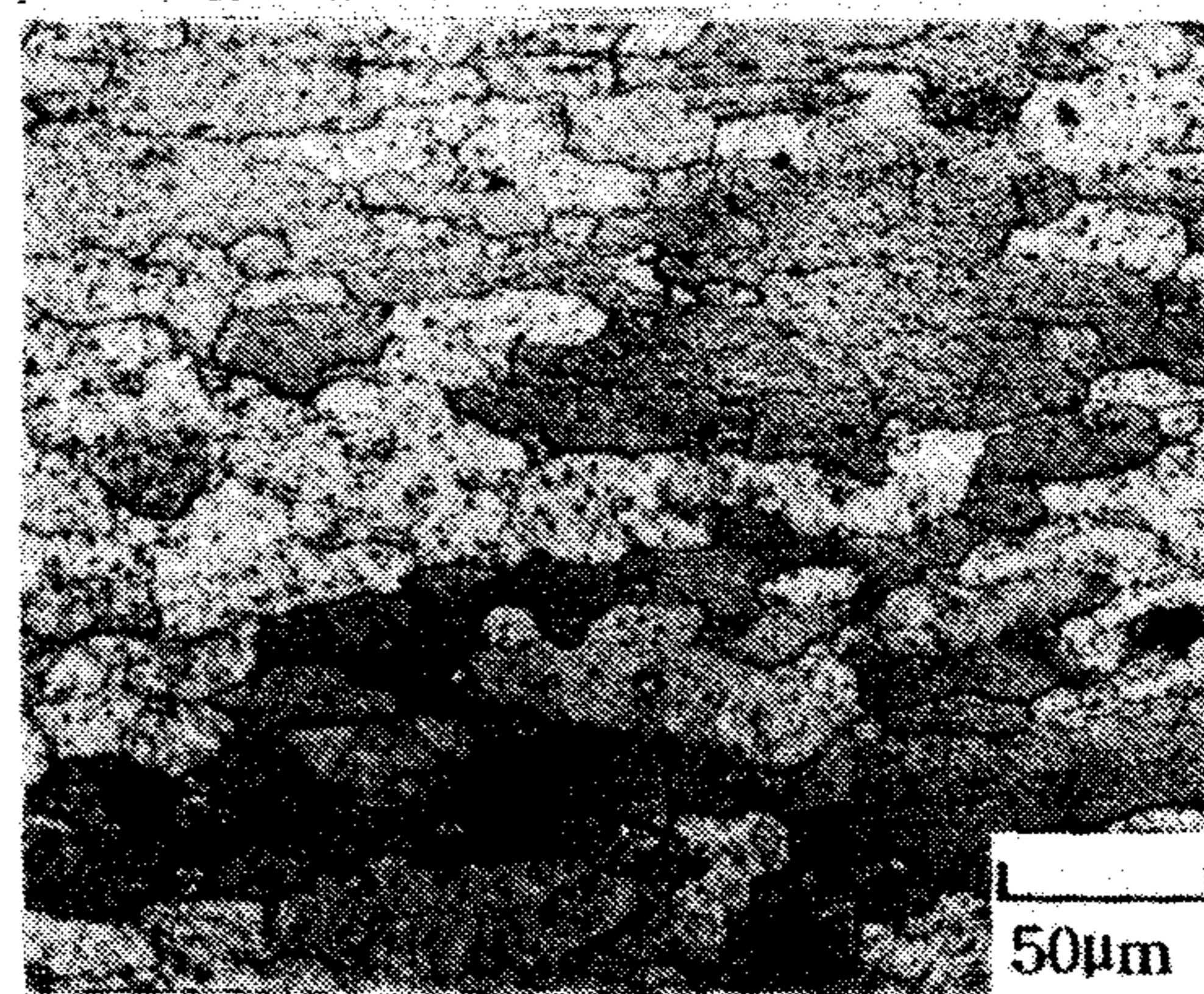
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 9 Grain boundary morphology in alloy A, B and C.

	L-S section	T-S section
Alloy A	(a)	(b)
Alloy B	(c)	(d)
Alloy C	(e)	(f)

4-2 PFZ(Precipitate Free Zone) 형성에 미치는 Ag첨가 효과

그림 10은 grain boundary를 Beam axis에 거의 평행하게 하여 얻은 grain boundary δ' PFZ 을 보여주는 입계근처에서의 명시야상(BF)이다. 이러한 PFZ는 입계가 용질(solute)이나 공공(vacancy)의 effective sink로 작용하여 입계근처에서 용질이나 공공의 농도 구배가 생겨서 석출을 위한 임계 조성보다 낮은 영역이 존재하기 때문에 형성된다. 그림 10의 (a), (c), (e)는 합금 A를 190°C에서 12시간, 24시간 그리고 48시간 시효처리한 경우이며, (b), (d), (f)는 각각의 시효조건에 해당하는 합금 B의 경우이다. 합금 A의 경우 시효시간이 증가함에 따라서[(a)→(e)] PFZ width가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 양상은 합금 B의 경우에도 유사하게 관찰되었다. 합금 A와 B를 비교해보면, Ag가 첨가된 합금 B의 경우가 합금 A에 비해 PFZ width가 감소된 것으로 보여진다. 또한 합금 B의 경우 입계를 자세히 관찰해 보면, 입계 석출물이 합금 A 보다 좀 더 많은 양 분포하고 있는 것으로 판단된다. 이러한 이유로 인하여 전절에서 언급한 입계구조 관찰 결과에서와 같이 Ag가 첨가된 합금이 재결정이 촉진된 것이라 추정되나, 이에 대해서는 좀 더 세심한 연구가 요망된다.

그림 11은 입계 석출물의 (a)명시야상과 (b)SADP(Selected Area Diffraction Pattern)을 보여주는 그림이다. (a)를 보면 submicron 크기의 석출물들이 입계에 석출되어 있는 것을 관찰할 수 있으며 입내에도 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 입계 석출물을 분석하기 위하여 석출물만을 선택한 회절패턴을 얻었다. 이 회절패턴을 보면, five-fold symmetry가 명확하게 관찰된다. 이러한 five-fold symmetry는 icosahedral phase에서 관찰되며, Al-Li-Cu-X 합금에서 안정상인 $T_2(Al_6CuLi_3)$ 상도 icosahedral phase의 특성을 갖는 것으로 확인 되었다[64]. 또한, Sainfort와 Dubost [65]등은 T_2 상의 석출은 δ' 상과 S'상의 PFZ을 동반하여 자체 강화 효과는 매우 낮다고 주장하였다. 이러한 연구 보고로 판단해 볼때, 본 합금계에서 형성되는 입계석출물은 δ 상과 아울러 T_2 상이 주된 입계석출물인 것으로 추정된다.

그림 12는 PFZ half width의 변화를 시효시간에 대해 plot한 그림이다. PFZ

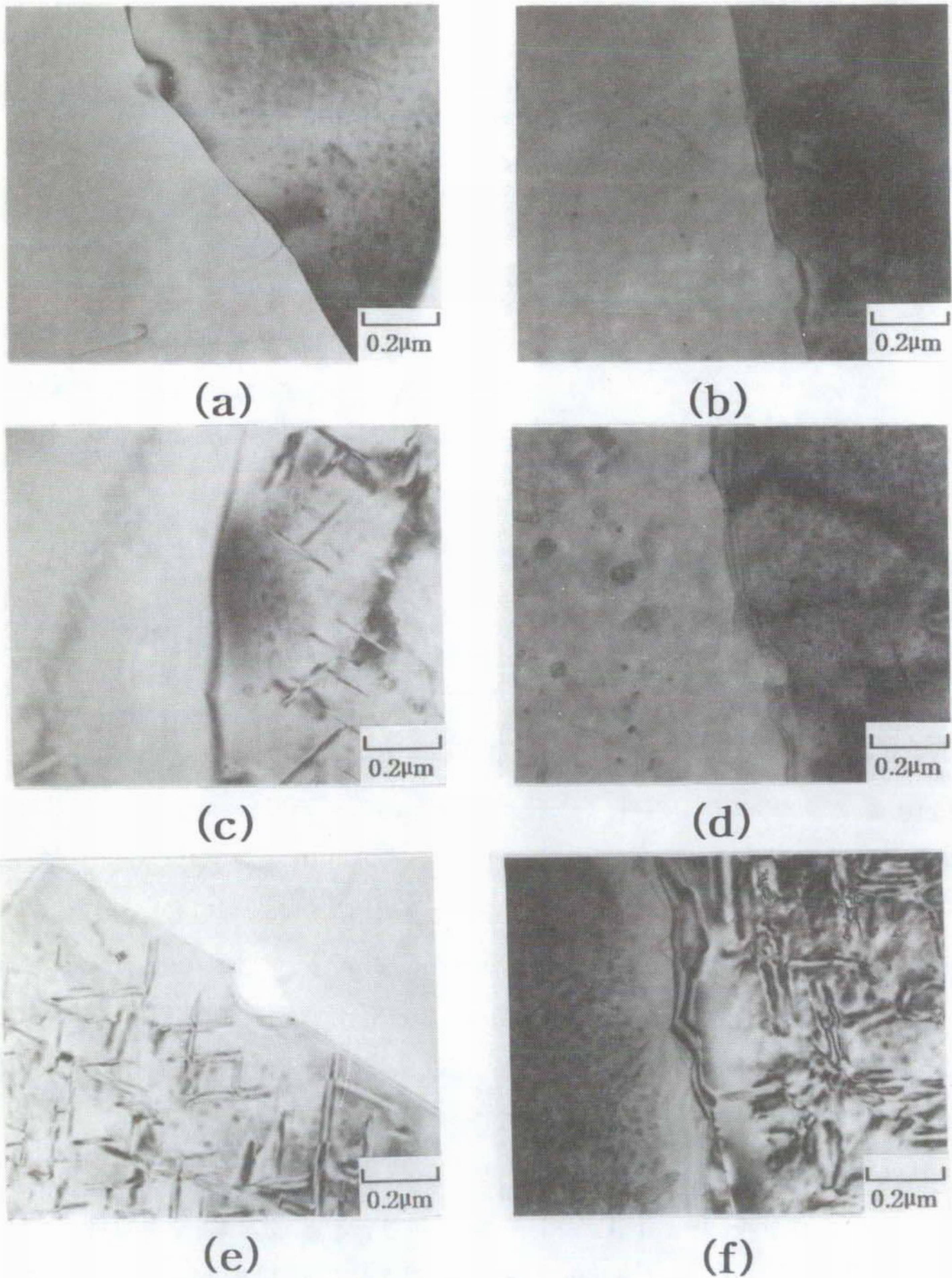
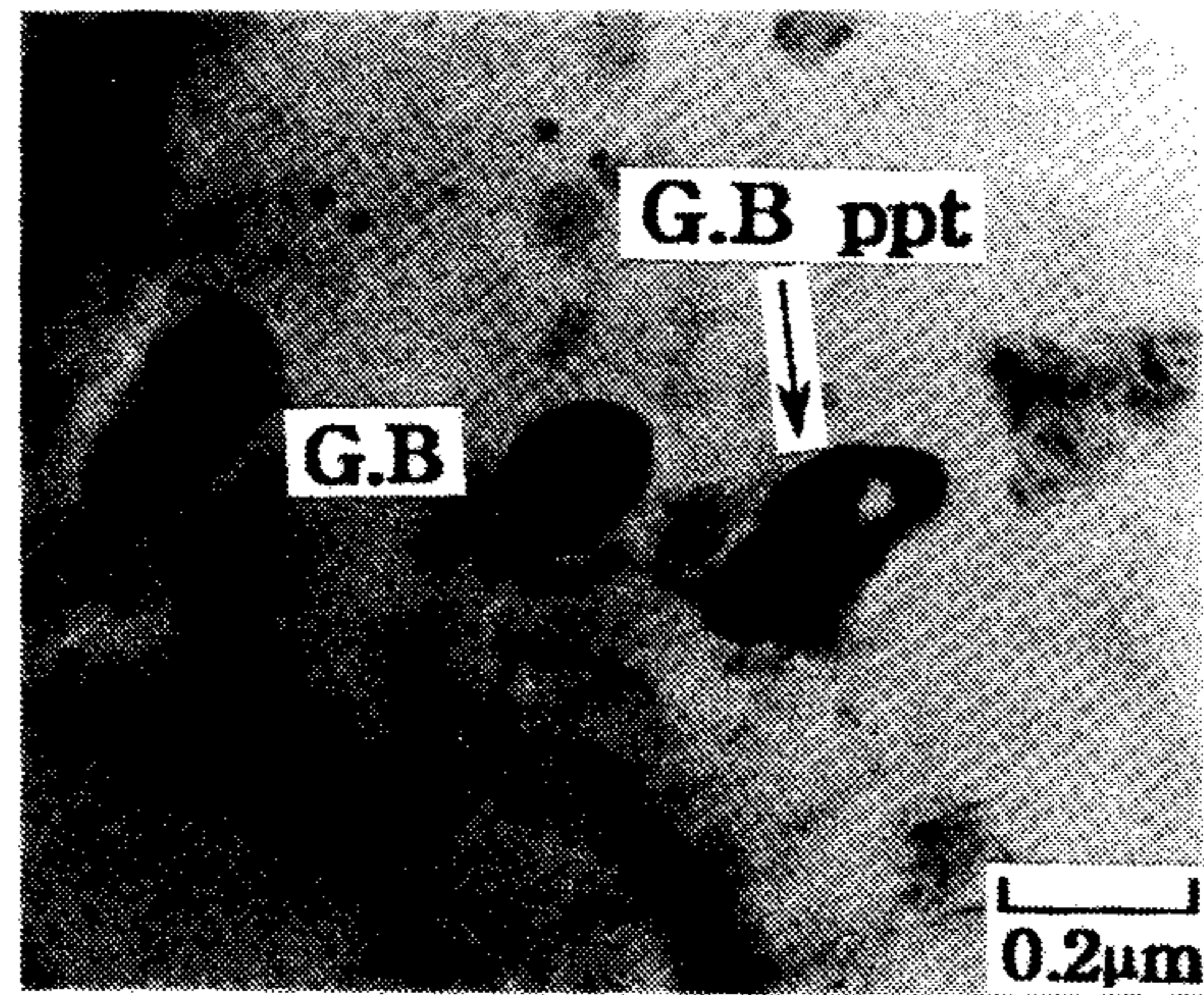


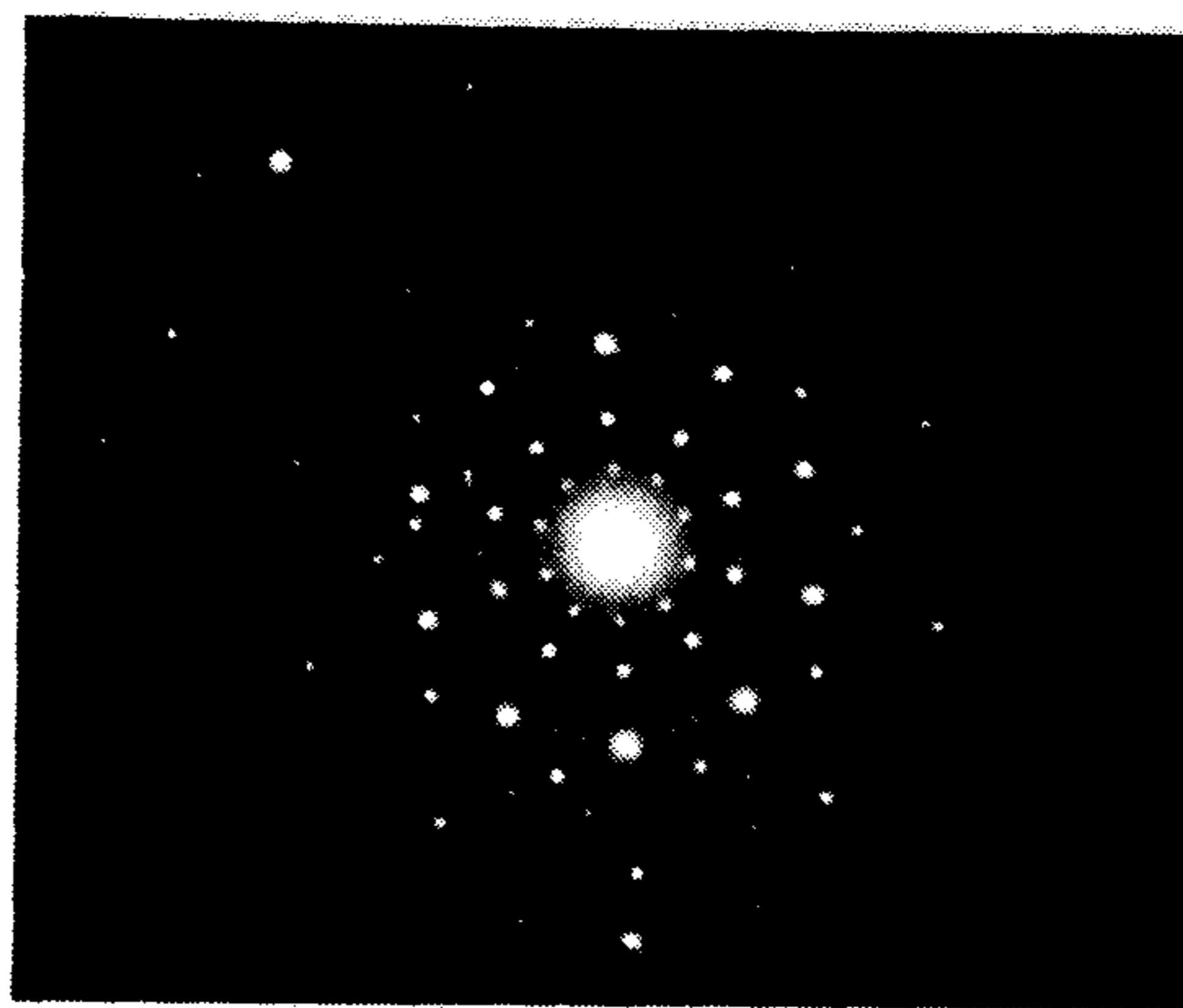
Fig.10 TEM BF image of alloy A and B showing the change of δ' PFZ width aged at 190°C.

Alloy A ; (a) 12hr (c) 24hr (e) 48hr
 Alloy B ; (b) 12hr (d) 24hr (f) 48hr

190°C – 24hr



(a)



(b)

Fig.11 TEM micrographs of alloy B showing the precipitation of grain boundary precipitates aged at 190°C for 24hr.

(a) BF image of grain boundary precipitates

(b) SADP of grain boundary precipitates

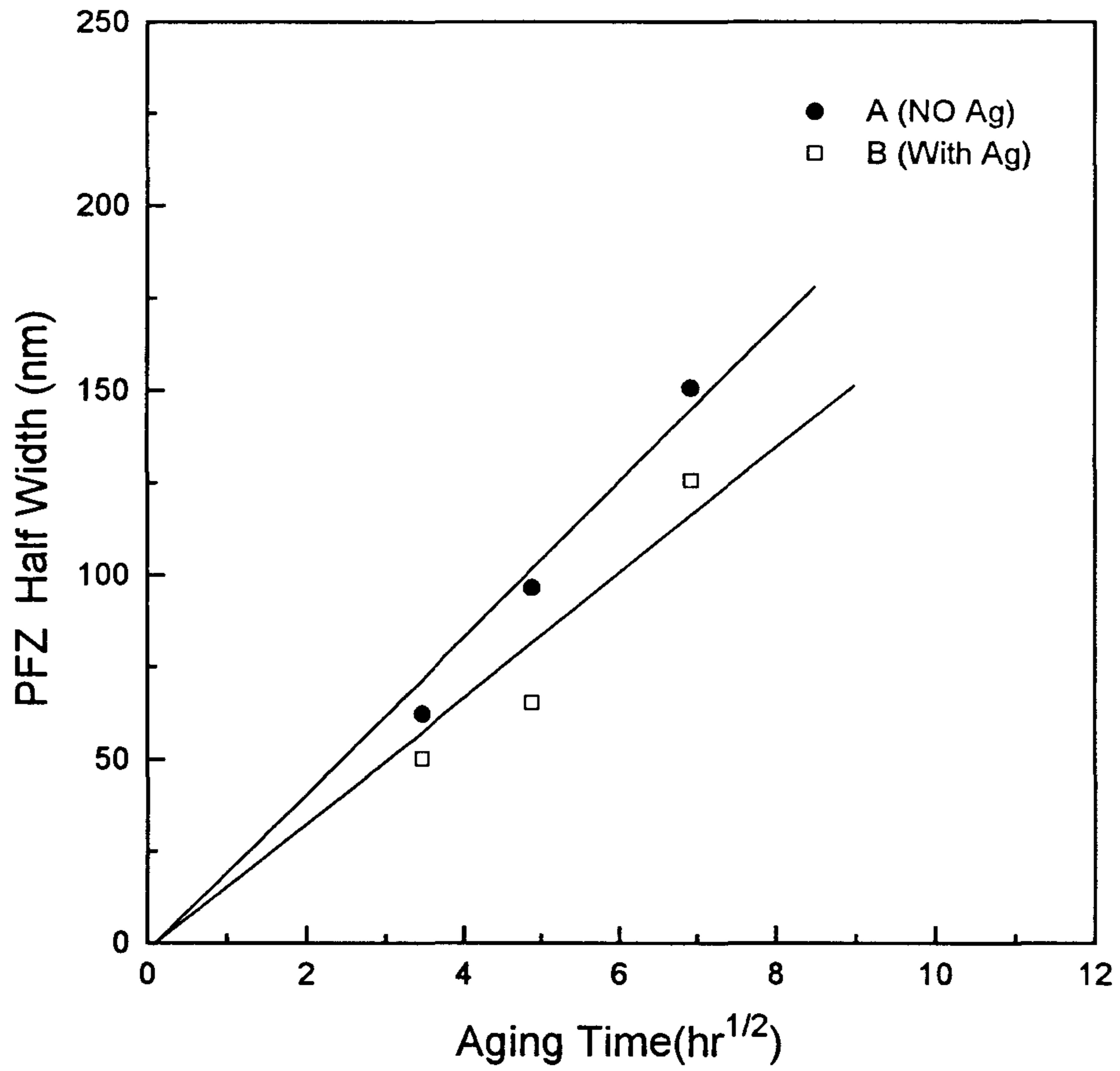


Fig.12 Variation of the δ' PFZ half width as a function of square root of aging time aged at 190°C in alloy A and B.

half width가 시효시간의 1/2승에 직선적으로 비례하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 직선성은 PFZ 성장이 solute depletion mechanism[66,67]에 의해 일어난다는 이론과 일치한다. 입계석출물의 형성과 성장으로 Al-Li계 합금의 경우 입계 주위에는 δ' 상이 존재하지 않는 PFZ가 존재하며, 시효시간이 증가함에 따라 안정상의 성장으로 그 폭은 증가하게 된다. δ' 상의 석출은 핵생성에 대한 장벽이 대단히 작기 때문에 과잉공공의 양에 거의 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서, 이 합금에 있어서 δ' PFZ의 생성과 성장은 주로 입계에서 석출하는 안정상과 관련된다고 할 수 있다. 즉, 입계에 존재하는 Li을 함유하는 안정상의 성장을 위해서는 Li의 공급이 필요하며, 입계 주위에 있는 중간상인 δ' 상이 Li의 공급처 역할을 하게 된다. 그러므로, 시효시간이 증가함에 따라 입계 주위의 δ' 상은 용해되며, δ' PFZ의 폭이 증가하게 된다. 또한, 기지내에서 Li을 함유한 석출물이 형성되는 경우에도 위와같은 과정으로 δ' PFZ가 형성될 수 있다. 그림 12에서 보면, Ag가 첨가된 경우 PFZ width가 감소된 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Ag첨가에 의해 입계 석출물의 성장이 억제되는 것을 의미한다. 이는 Ag와 vacancy의 결합에너지가 비교적 높기 때문에 Li의 입계로의 확산을 제한하기 때문인 것으로 추정되나 좀 더 세심한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4-3 합금의 인성에 미치는 EAC(Environment Assisted Cracking)효과와.

Prolonged Thermal Exposure의 영향

i) EAC(Environment Assisted Cracking)효과

그림 13은 합금 A와 B를 190°C에서 4시간, 24시간 시효처리 한 후, 상온의 3.5%NaCl 용액에 장입하여 150시간 경과한 뒤 인장시험한 결과이다. 파괴연성의 감소율을 stress-strain curve의 면적으로 계산된 인성값과 함께 시효시간에 대해 plot 하였다. 합금 A의 경우, 파괴연성 감소율이 약 30-40% 정도로 상당히 큰 손실이 발생하는 것으로 나타났다. 이러한 파괴인성 감소율의 변화 거동은 인장시험 곡선에서 예측되는 인성값의 변화와 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 합금 B의 경우에는 합금 A와 현저하게 다른 양상을 보였다. 즉, 시효 초기인 190°C에서 4시

3.5%NaCl solution soaked condition

loss % of elongation to fracture and calculated toughness

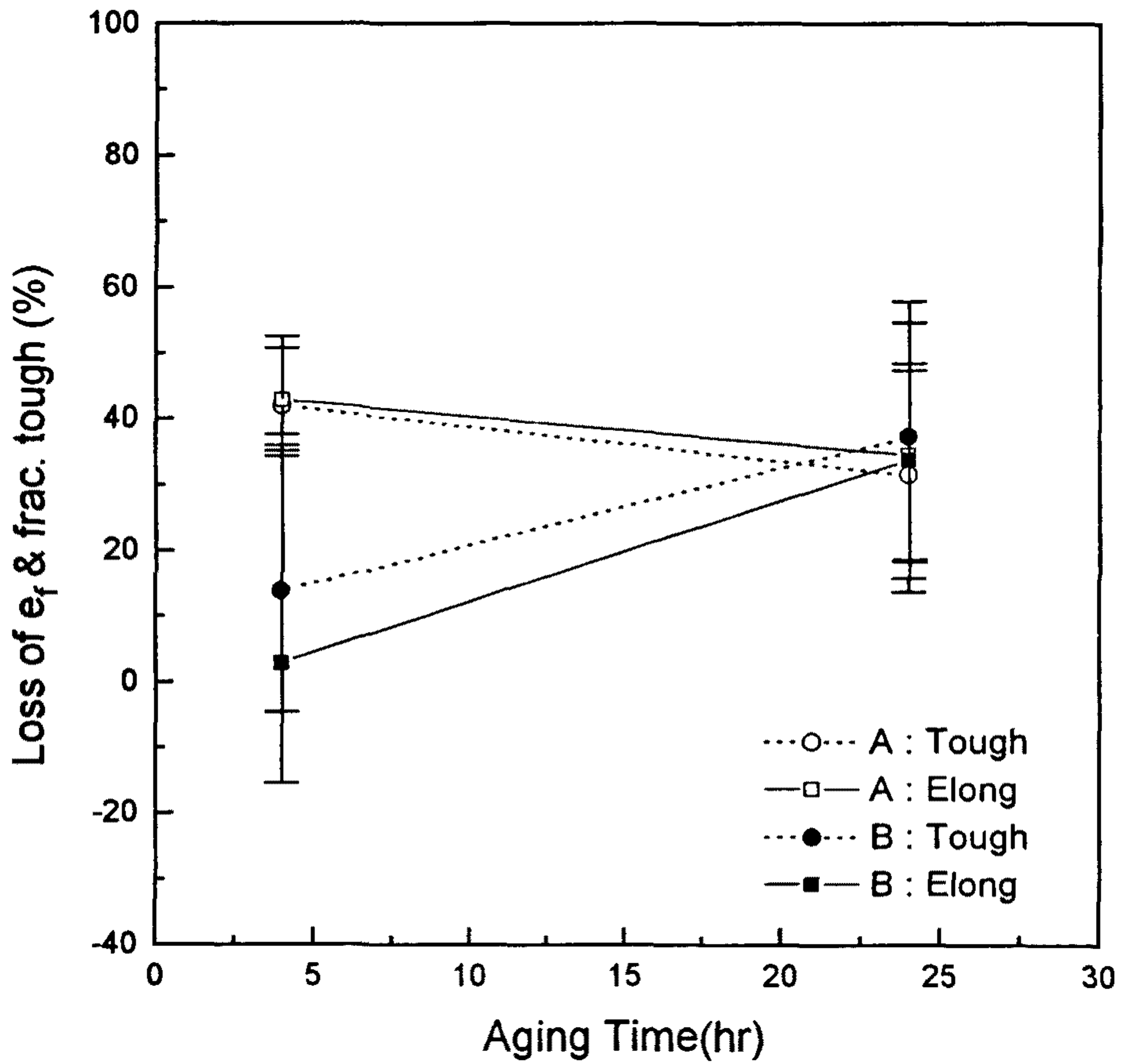
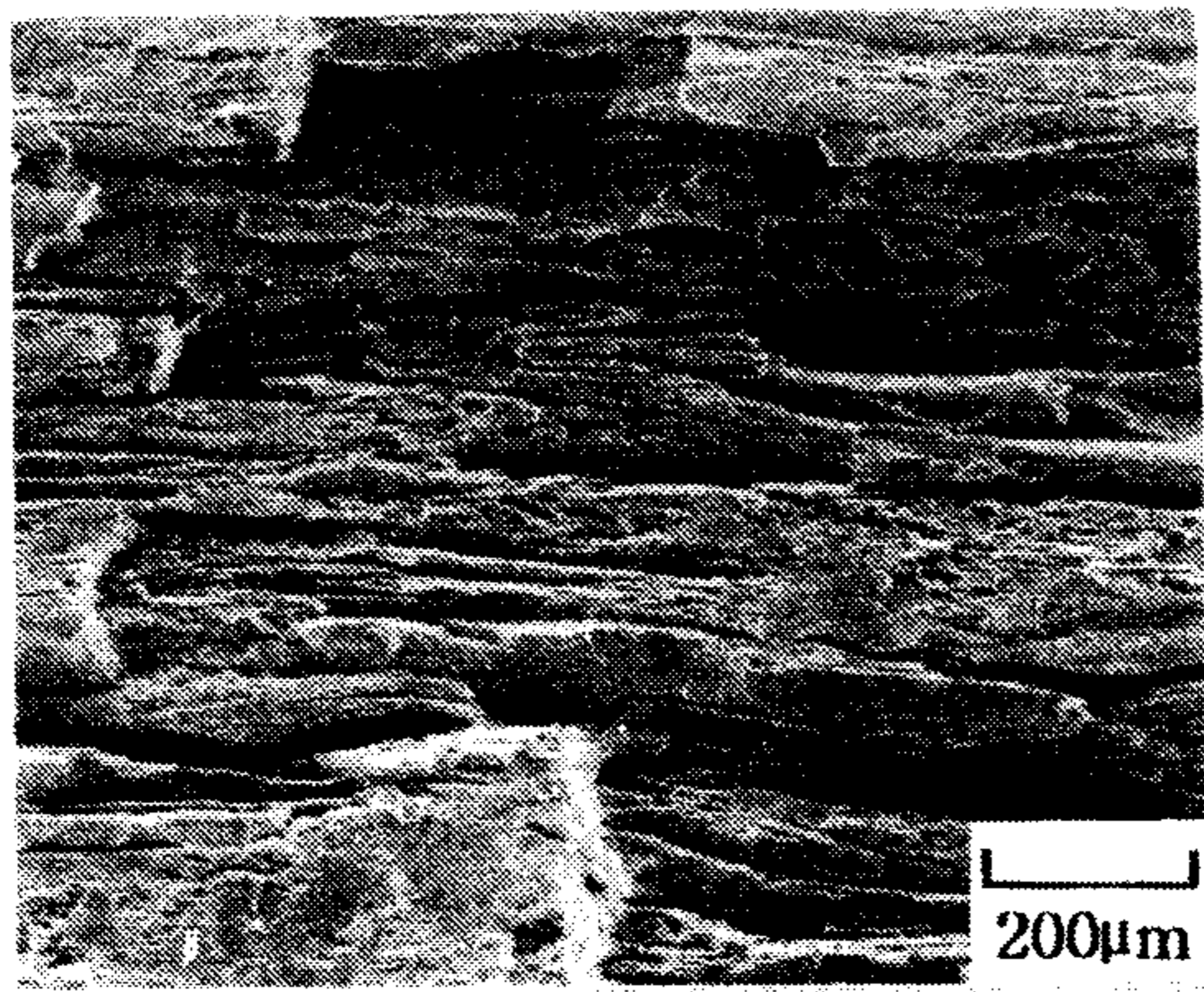
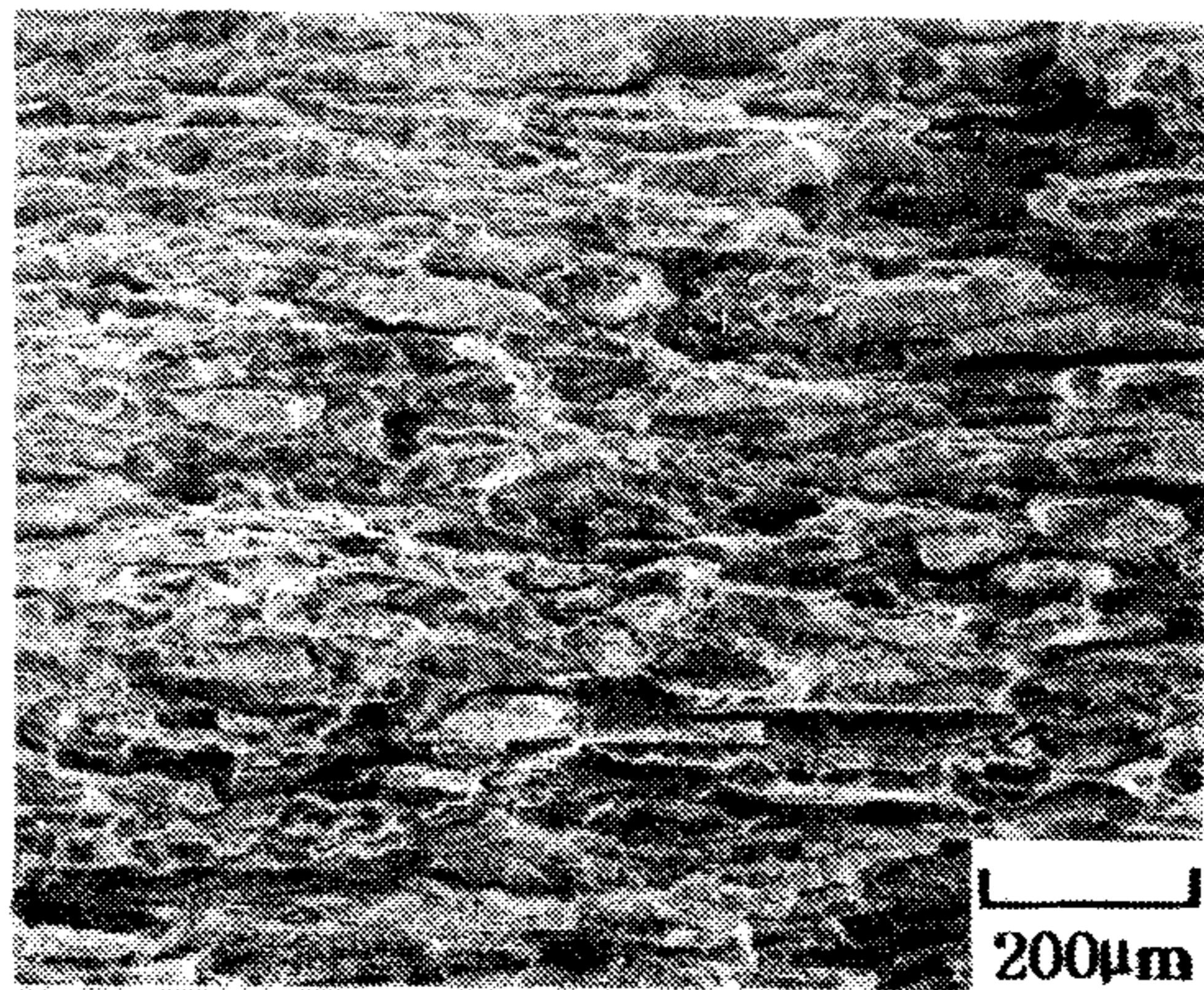


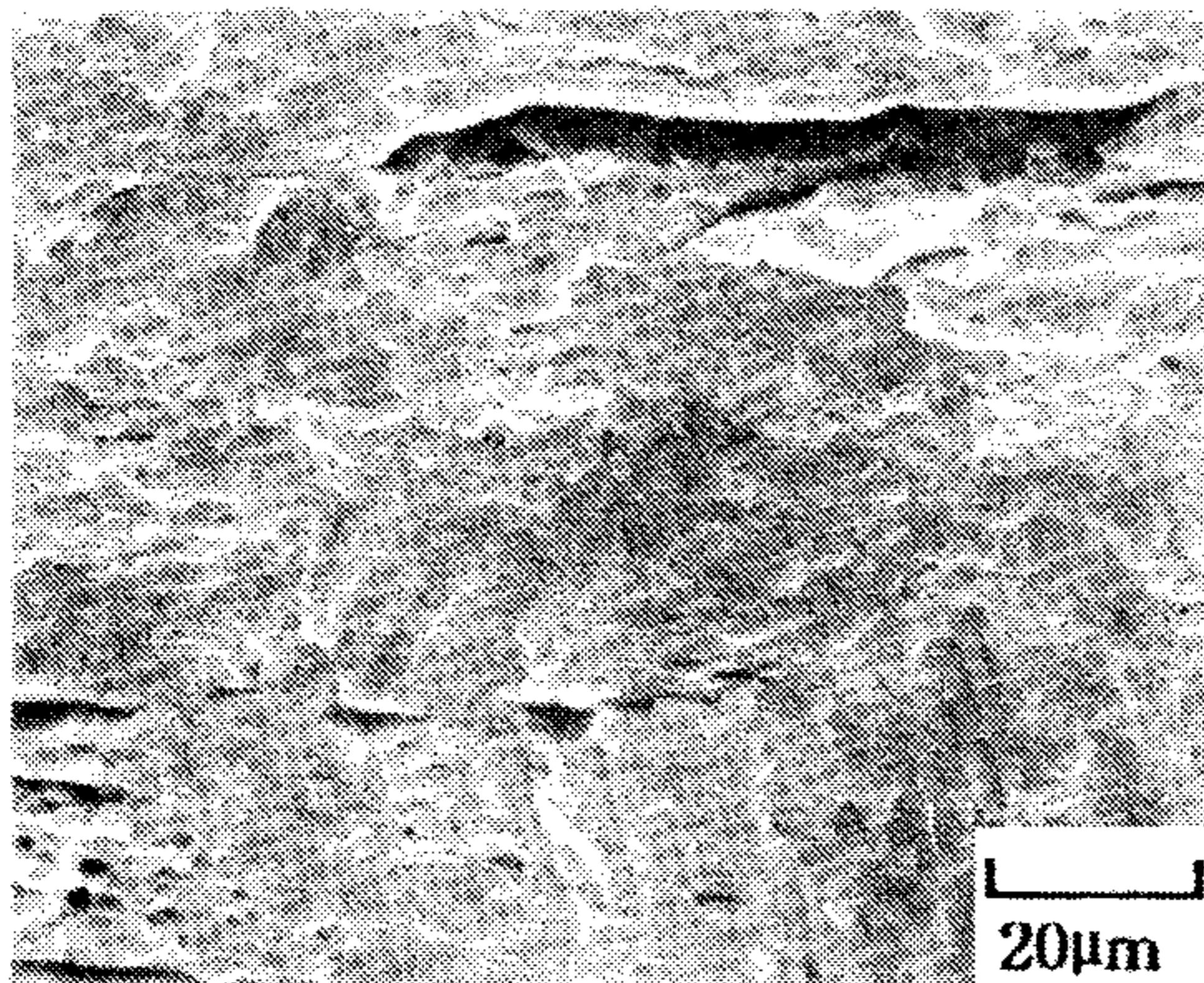
Fig.13 Variation of the loss % of elongation to fracture and calculated toughness as a function of aging time. [Soaked for 150hr in 3.5%NaCl solution]



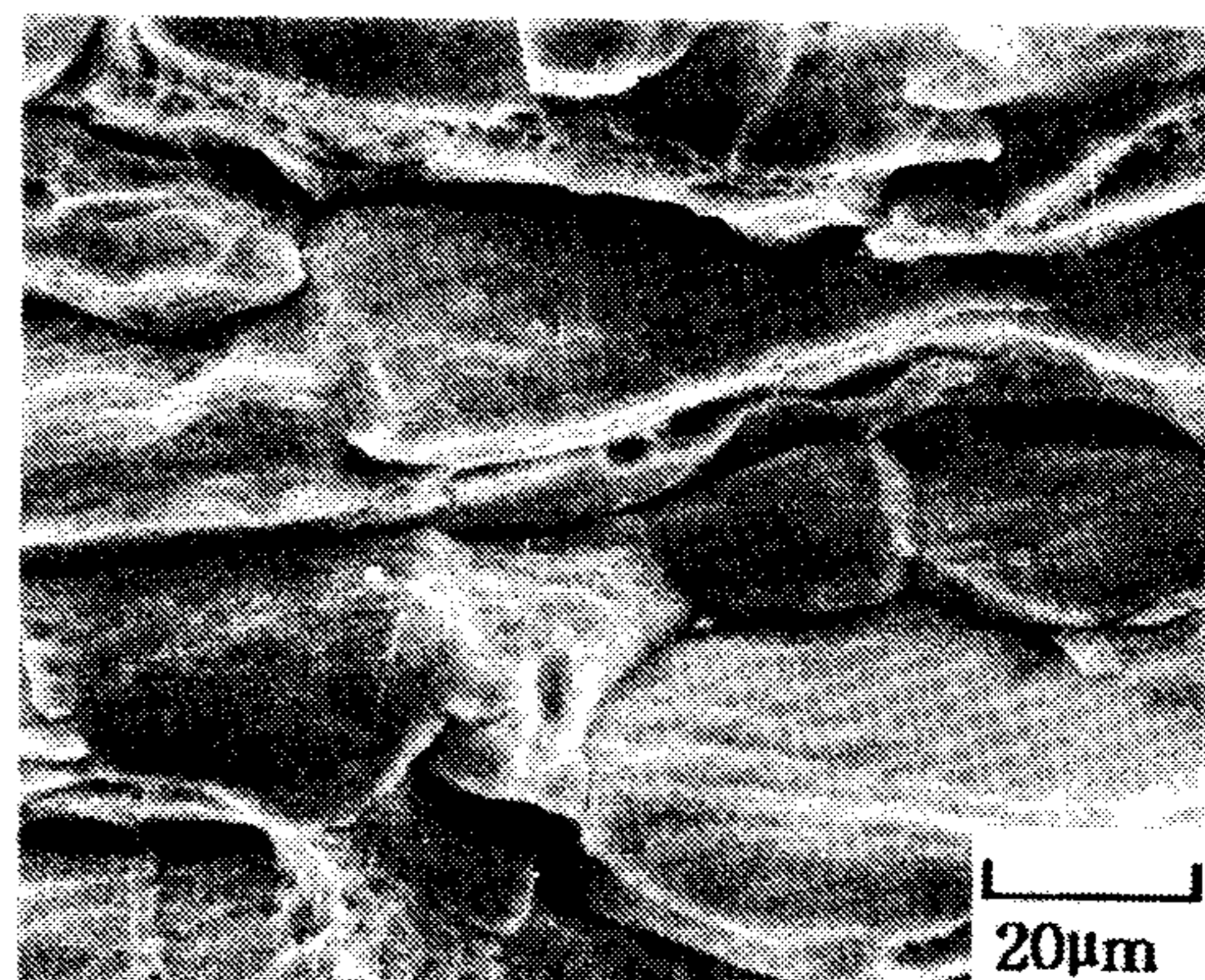
(a)



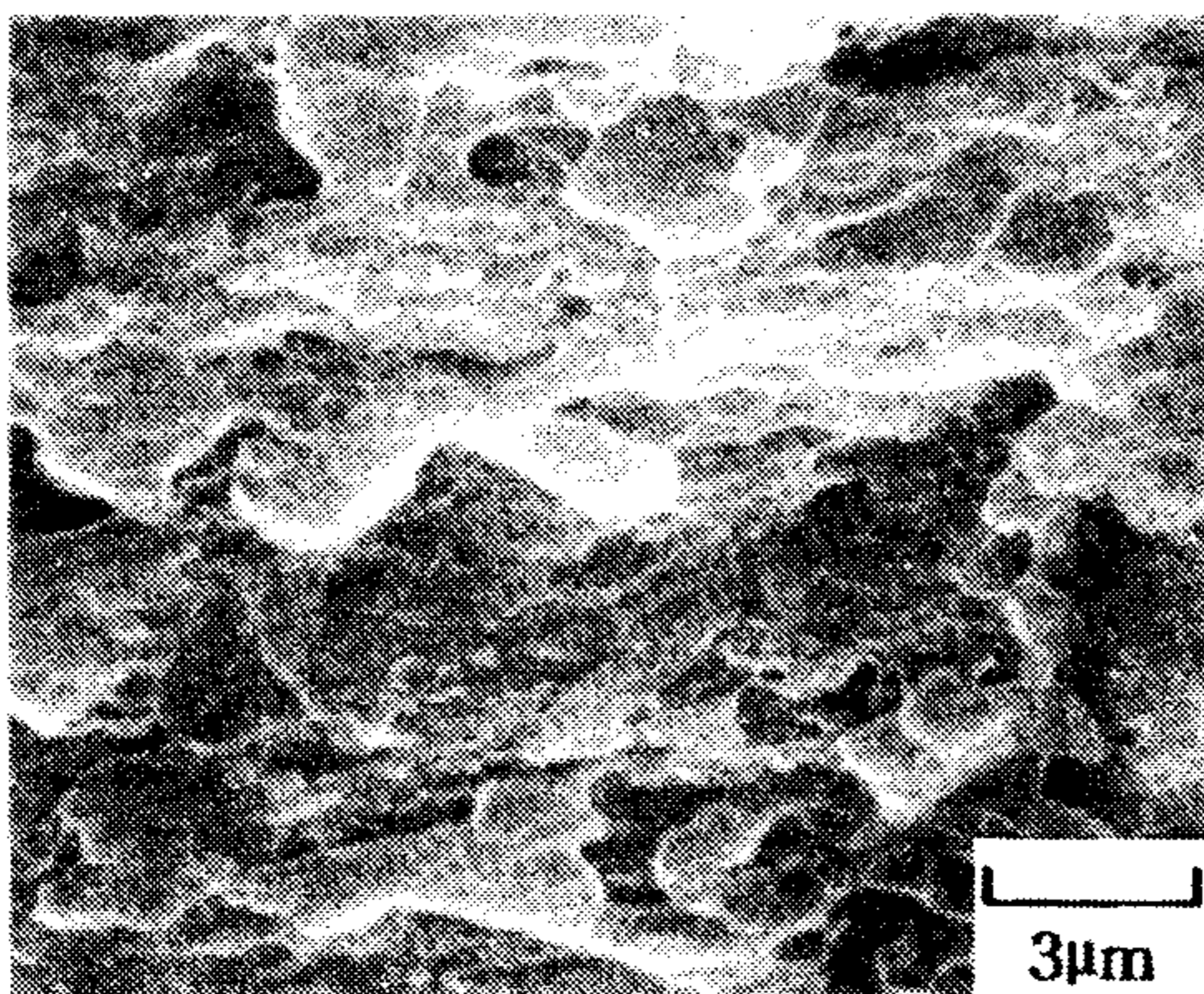
(b)



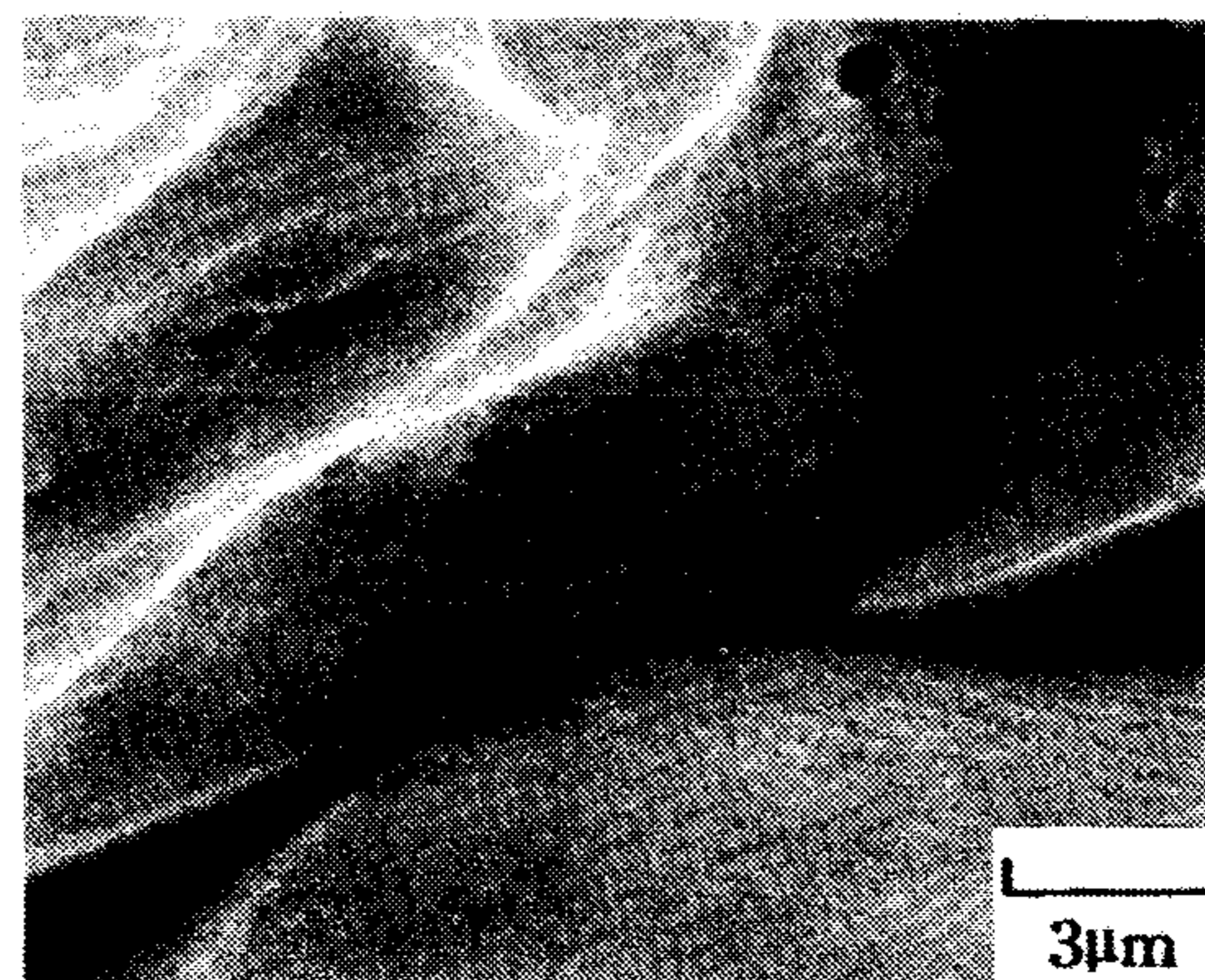
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig.14 SEM micrograph of alloy A and B showing the fracture surface
[Soaked for 150hr in 3.5%NaCl solution]

Alloy A ; (a), (c), (e)

Alloy B ; (b), (d), (f)

간 열처리한 경우는 파괴연성 감소율이 거의 zero에 가깝게 측정되었다. 이는 Ag가 첨가된 경우 아시효 조건에서는 3.5%NaCl 용액에 장입하여도 파괴연성 감소에 미치는 영향이 극히 작다는 것을 의미한다. 아시효 조건에서 관찰되는 이러한 특성을 좀 더 자세히 연구하기 위하여 파면을 관찰하였다.

그림 14는 SEM을 이용하여 관찰한 파면 사진이다. (a), (c), (e)는 합금 A의 경우이고, (b), (d), (f)는 합금 B의 경우이다. (a)를 보면[X50] secondary crack이 여러 곳에서 관찰된다. 이러한 secondary crack의 전파로 인하여 연성이 낮을 것으로 예상된다. 이 시편의 대표적인 파면 부위를 확대[X500] 해 보면(c), 선단부위가 매우 굴곡이 심한 모양의 파면이 관찰된다. 또한, 이러한 모양의 파면 사이사이에 void와 유사하다고 생각되는 부분들도 함께 관찰된다. 이러한 경향은 고배율 사진 [(e)]에서 좀 더 명확히 관찰된다. 합금 B의 경우는 합금 A에 비해 secondary crack이 훨씬 작은 양 관찰된다. 또한, 파면의 양상도 상당히 다르다. Grain들이 떨어져 나간 듯한 양상을 보이는데[(b)], 이는 [(d)]에서 좀 더 명확하게 관찰된다. 입계처럼 보이는 부위가 선명하게 나타나며 고배율인 경우 이러한 입내에 미세한 dimple이 약간 존재하고 있는 것으로 보이며, 일정간격을 보이는 line도 관찰된다. 이러한 파면 관찰결과로 부터 3.5%NaCl 용액에 장입한 뒤 시험 했을때[아시효 조건에서] Ag가 첨가된 합금(B)의 경우는 intergranular fracture가 일어난 것으로 보이며, 합금 A의 경우는 이와는 달리 secondary crack의 전파가 쉽게 일어나 파괴가 급격히 진행된 것으로 사료되며, Ag 첨가가 파괴 양상에 직접적인 영향을 미쳤는지에 대한 것은 좀 더 보충연구가 필요하다.

그림 15는 A, B 합금을 190℃에서 시효처리 하였을때 stress-strain curve로부터 구한 면적값을 시효시간에 대해 plot한 그림이다. A합금과 B합금 사이에 큰 차이가 없었다. 합금의 인성에 미치는 stretching 효과도 크지 않은 것으로 판단된다. 그림 16은 160℃에서 시효했을때의 값을 보여주는 그림으로 그 경향은 190℃에서 열처리한 경우와 유사하게 나타났다. 약간의 차이는 시효온도가 낮은 경우의 면적값이 전체적으로 다소 높다는 사실인데, 이는 낮은 시효온도의 경우 석출상에 대한 석출구동력이 크기 때문에 석출이 보다 활발하게 일어나 변형을 좀 더 균일하게

Calculated Toughness(Area of stress-strain curve)

Aged at 190°C

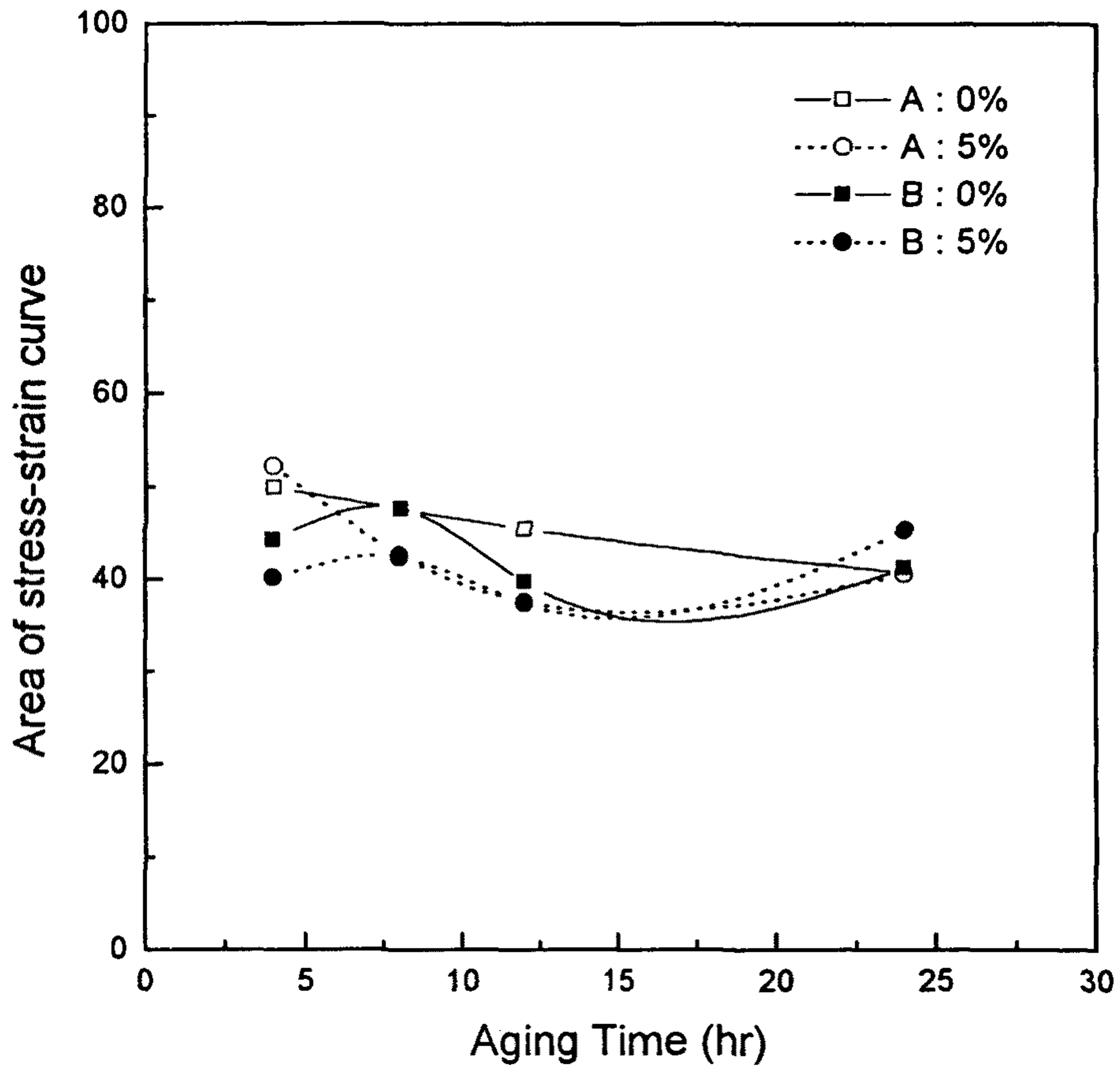


Fig.15 Variation of the area of stress-strain curve as a function of aging time aged at 190°C in alloy A and B.

Calculated toughness(Area of stress-strain curve)
Aged at 160°C

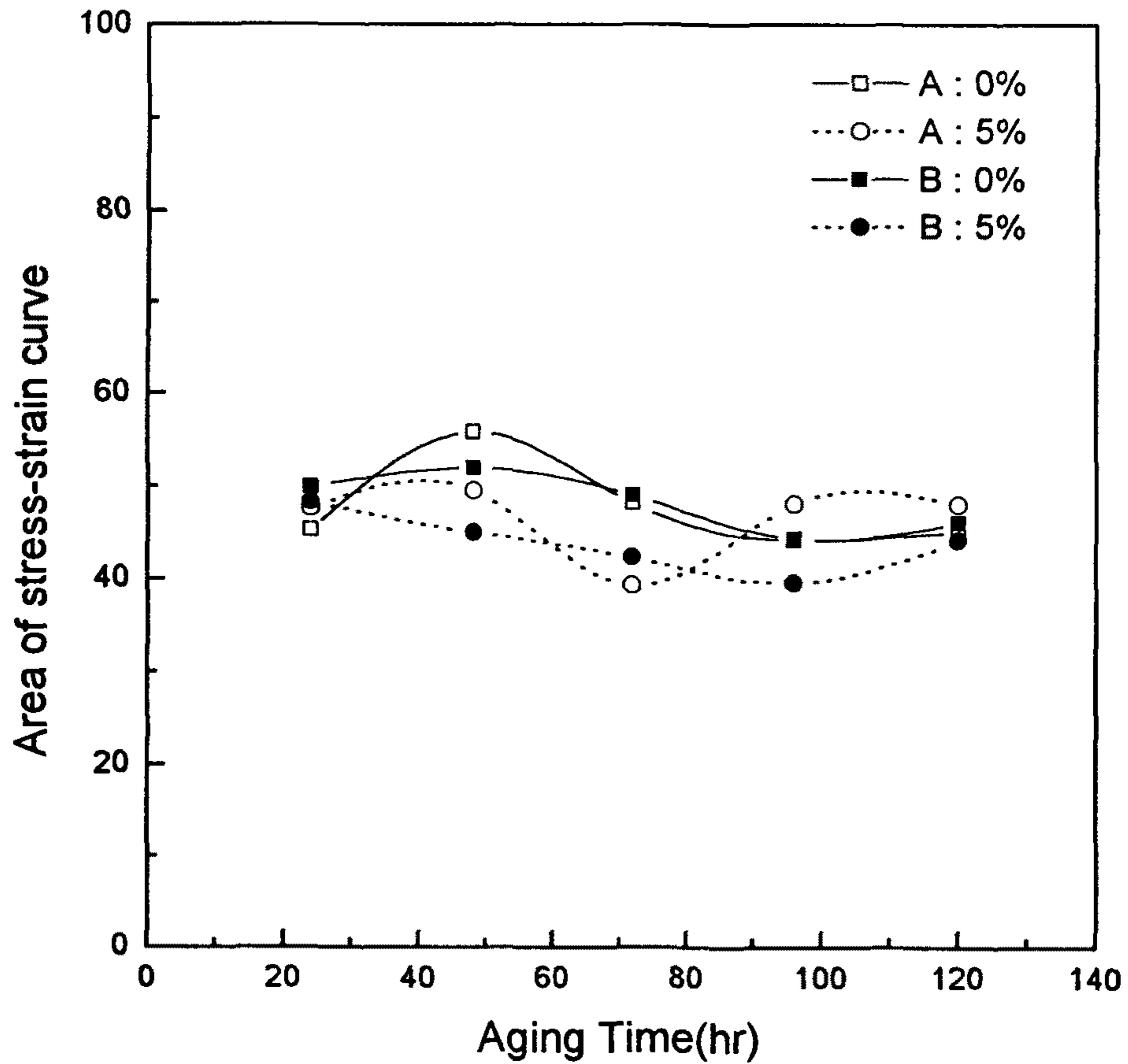


Fig.16 Variation of the area of stress-strain curve as a function of aging time aged at 160°C in alloy A and B.

Calculated Toughness(Area of stress-strain curve)

Aged at 190°C

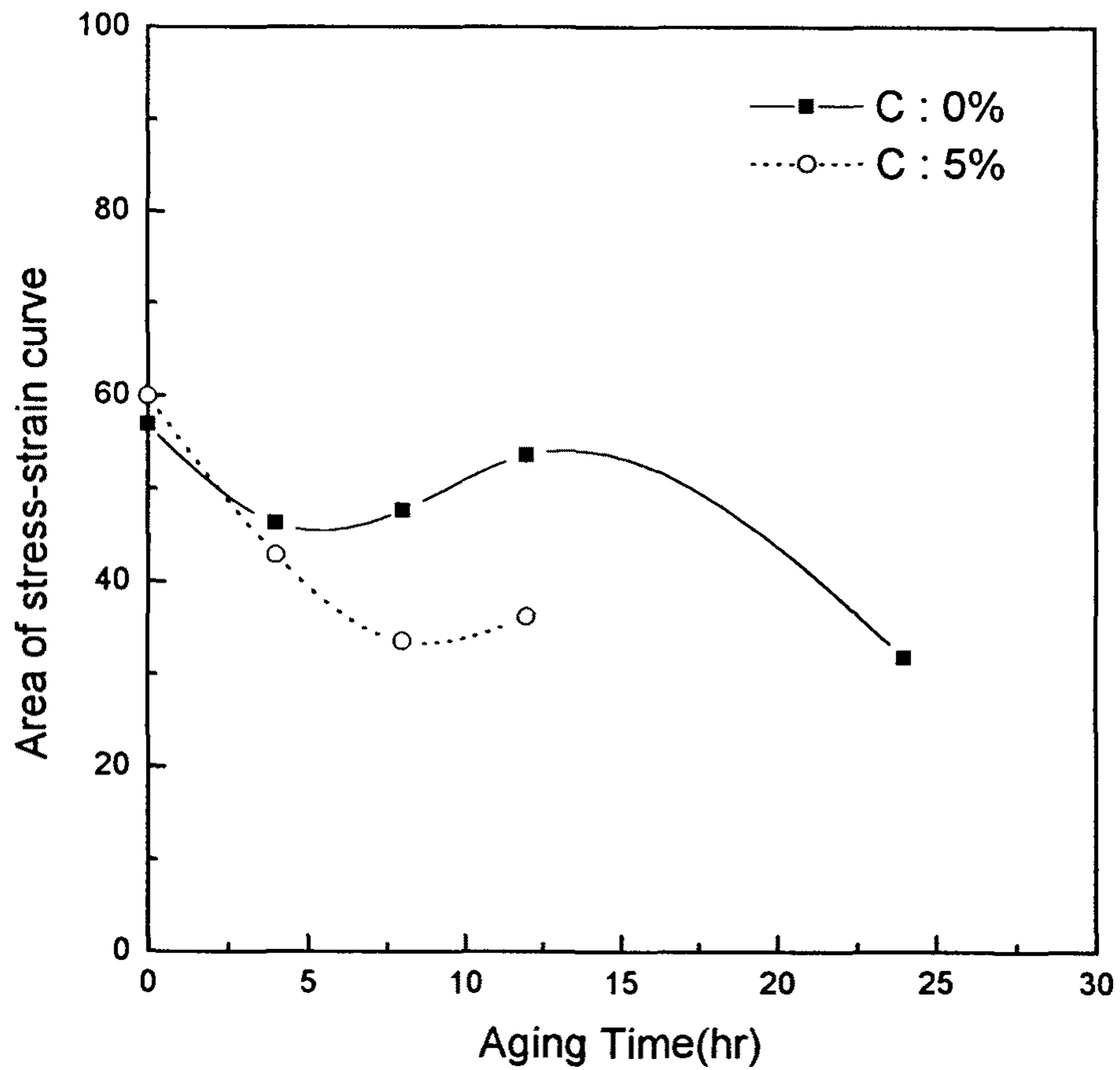


Fig.17 Variation of the area of stress-strain curve as a function of aging time aged at 190°C in alloy C.

Calculated Toughness(Area of stress-strain curve)

Aged at 160°C

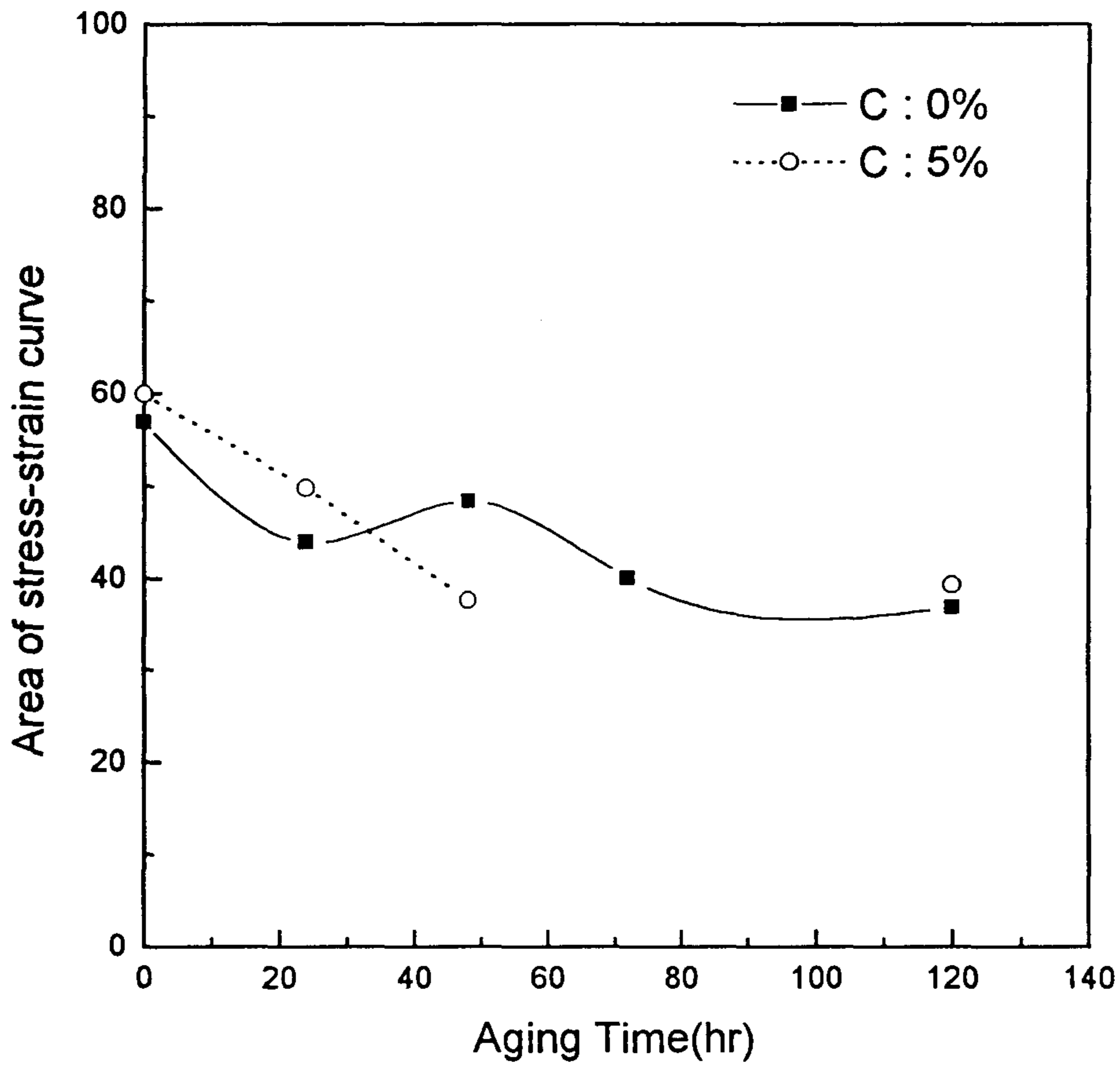


Fig.18 Variation of the area of stress-strain curve as a function of aging time aged at 160°C in alloy C.

분산시키기 때문인 것으로 추정된다.

그림 17과 18은 C 합금을 각각 190°C와 160°C에서 시효한 경우로서 시효시간에 따른 면적값의 변화 양상은 합금 A, B와 유사하게 나타났으나 190°C에서 시효한 경우는 stretching에 의해 면적값이 높아진 것으로 측정되었다. 그러나 전체적인 평균값은 유사한 것으로 판단된다.

ii) Prolonged Thermal Exposure의 영향

; Exposure Test

그림 19는 합금 A와 B의 상대적인 toughness값을 알아보기 위한 실험결과로서 notched strength와 yield strength의 비(ratio)를 시효시간에 대해 plot하였다. Notched 시편을 이용한 실험은 절대적인 인성값을 제공하지는 못하지만 상대적 값과 변화 경향을 언급할 수 있는 비교적 실험이 용이한 장점을 갖고 있다. 특히, 이 비값이 1 근처에서 크게 벗어나지 않을 경우 그 상대적인 정확도는 커진다고 알려져 있다. 그림 19에서 A합금의 비 값이 전체시효 조건에 걸쳐서 합금 B보다 높은 것을 알 수 있었다. 이는 Ag가 첨가된 B합금의 인성이 A합금에 비해 상대적으로 낮다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 Ag가 첨가됨에 따라 δ' PFZ width가 감소한 앞서의 결과에서 예측할 수 있는 인성 변화 거동과 상반되는 경향을 보이는 것으로 생각되나, 이러한 notch toughness는 입계구조, 즉, 재결정도와 밀접한 관련이 있다고 알려져 있다[68]. 재결정 되지 않은 재료의 인성이 재결정된 재료의 그것보다 더 높다. 이러한 특성을 보이는 이유는, 입계와 입내에서의 구조와 밀접한 관련이 있다. 재결정되지 않은 입계구조를 갖는 재료의 경우는 주로 transgranular 파괴가 일어나게 되며, 반면에 재결정된 재료의 경우는 intergranular 파괴가 일어나기 쉬워져 notch toughness가 낮아진다는 것이다. 따라서, Ag가 첨가되지 않은 A합금의 경우[그림 9참조] 재결정되지 않은 입계구조를 갖었기 때문에 δ' PFZ width가 B합금에 비해 넓었음에도 더 높은 NTS/YS ratio를 보이는 것으로 판단된다.

위 그림에서 triangle marker로 표시된 것은 190°C에서 12시간 시효한 후 120°C에서 150시간 열처리 한 시편의 실험 결과이다. 120°C에서 장시간 노출

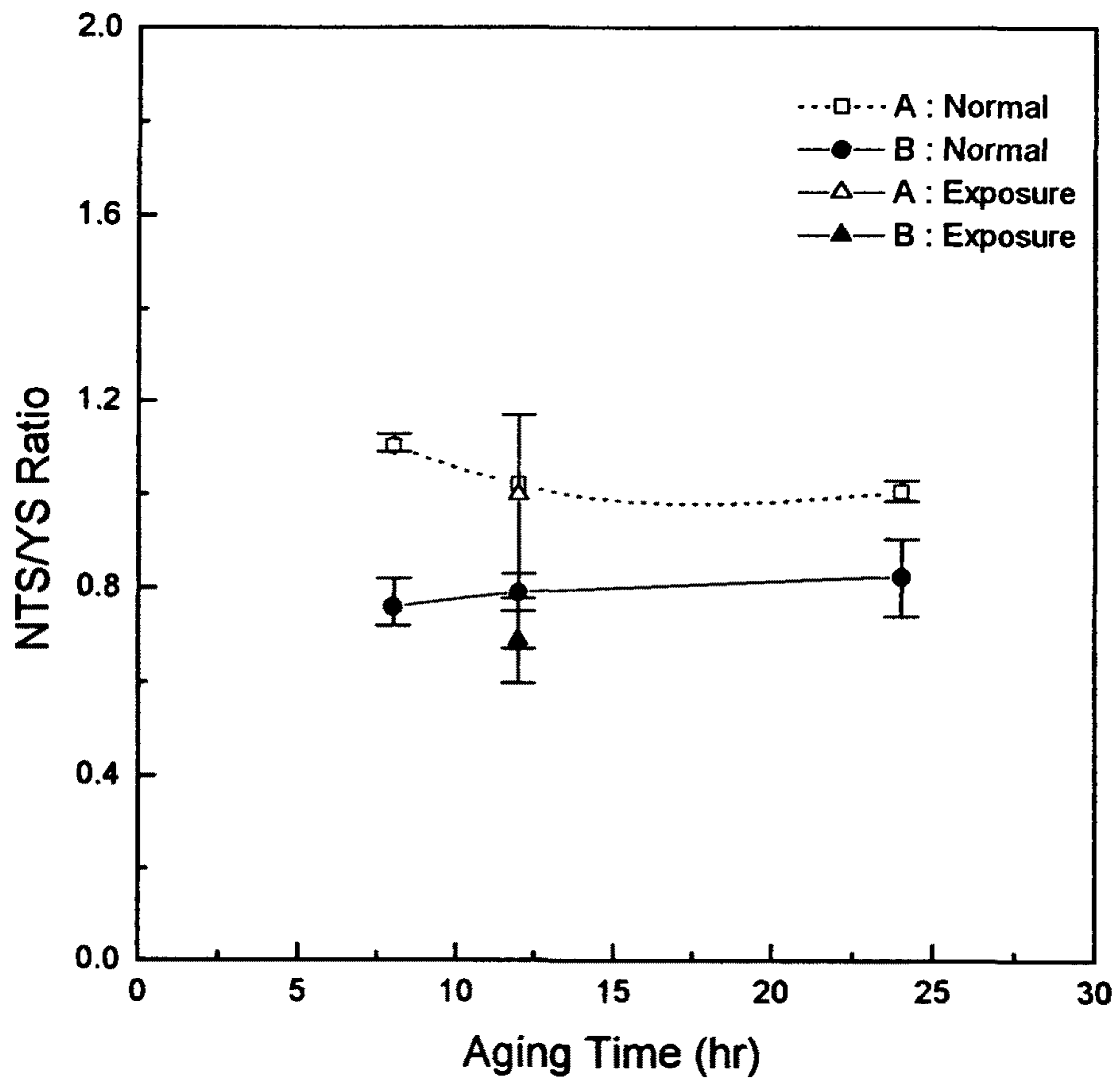


Fig.19 Variation of the NTS/YS ratio as a function of aging time aged at 190°C in alloy A and B.
 [triangle marker indicate the exposure treatment effect]

(exposure)시켰을 때 NTS/YS ratio 가 감소된 것을 알 수 있었다. 이러한 특성은 실제 재료개발과 응용에 있어서 매우 중요한 문제이다. 따라서, 좀 더 자세한 실험을 행하였다.

그림 20은 A, B합금을 190°C에서 정상적인 열처리를 한 경우와 각 시효조건에 해당하는 열처리를 행한 후 120°C에서 150시간 노출시켰을 때의 calculated toughness[area of stress-strain curve]를 시효시간에 대해 plot한 그림이다. A, B 두 합금 모두 시효온도 보다 낮은 온도에서 장시간 노출되었을 때 현저한 인성감소 현상이 나타났다. 그러나, 그 감소량은 서로 상당히 다르게 측정되었다. A 합금의 경우는 정상적인 열처리만 한 경우에는 B 합금보다 다소 높은 값을 보였으나 낮은 온도에서 exposure 시켰을 때는 B 합금보다 더 낮은 값으로 감소하였다. 그 감소량을 비교해 보면 A 합금은 약 60%, B합금은 그 절반인 30% 정도의 인성감소를 나타내었다. 이것은 Ag가 첨가된 B 합금이 저온에서 장시간 exposure된 경우 인성손실이 상당히 작다는 것을 의미하는 결과이다.

; SEM 관찰

그림 21은 190°C에서 4시간 시효 후 120°C에서 150시간 노출시킨 시편(합금 A, B)의 파면 사진이다. [(a), (c), (e)]는 A합금, [(b), (d), (f)]는 B합금의 파면사진이다. [(a),(b)]를 보면, 파단면의 대부분이 flat하고, 부분적으로 secondary crack이 관찰된다. 반면 [(b), (d)]를 관찰 해 보면 grain처럼 보이는 부분들이 주로 보이며 입계가 분리된 듯한 양상의 파면을 볼 수 있다. 고배율 사진을 비교해 보면, A 합금의 경우 [(e)]는 dimple 처럼 보이는 부분이 관찰되나 그 크기나 모양이 (f)에서 보이는 microdimple과는 다른 것을 알 수 있었다.

합금 A와 B의 environment effect를 알아보기 위해 행했던 인장 실험 결과를 표 4에 요약하여 나타내었다. A합금의 아시효 조건을 보면, 정상적인 열처리를 한 경우에 비해 저온에서(120°C) 150시간 exposure시켰을 때 인장강도는 약 8%, 항복강도는 18%정도 증가하였다. 반면에 연신율은 70%의 현저한 감소를 나타내었다. B합금의 경우는 A합금과는 다른 양상을 보였다. 즉, 인장강도나 항복강도의 큰 변화없

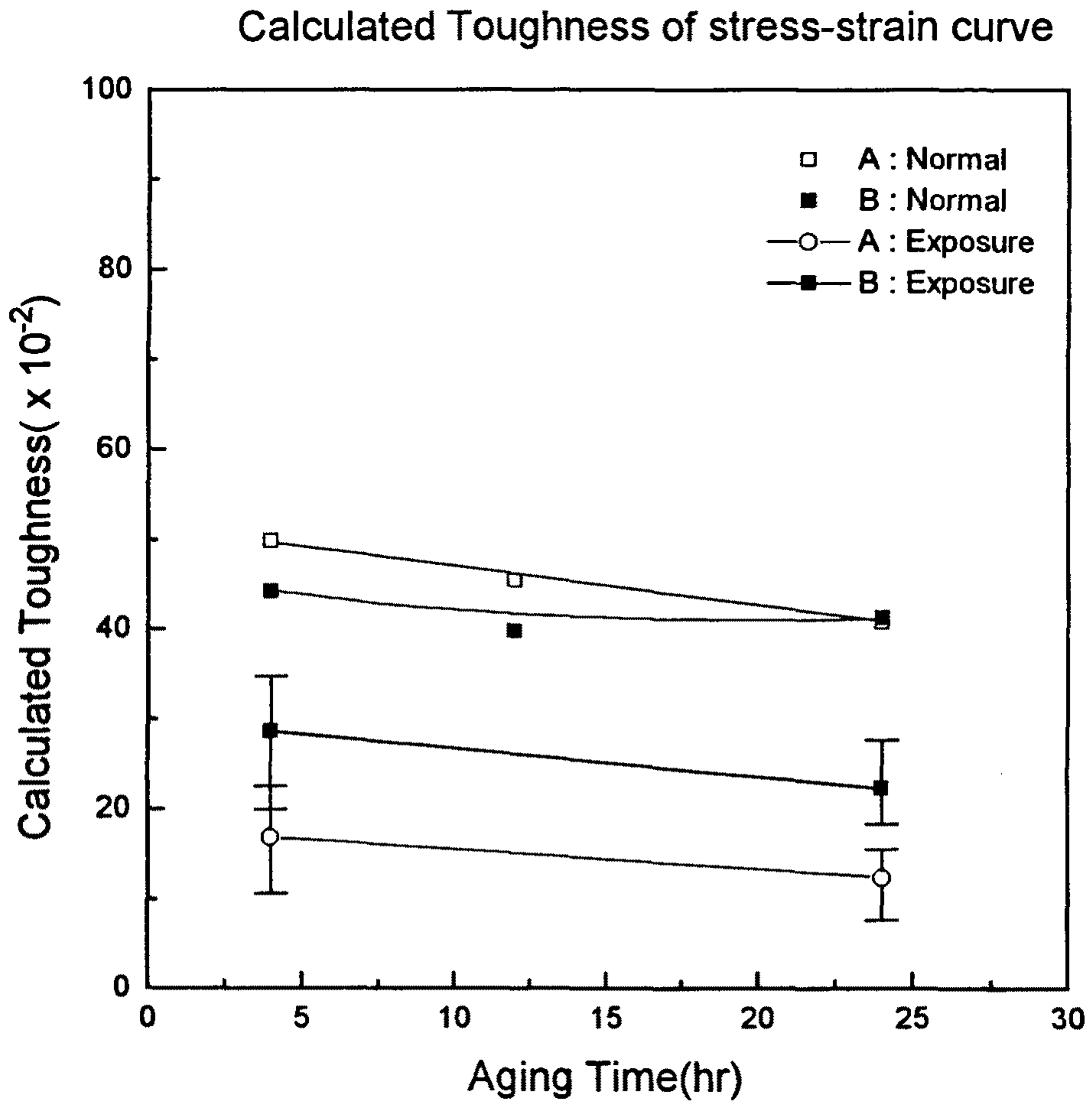
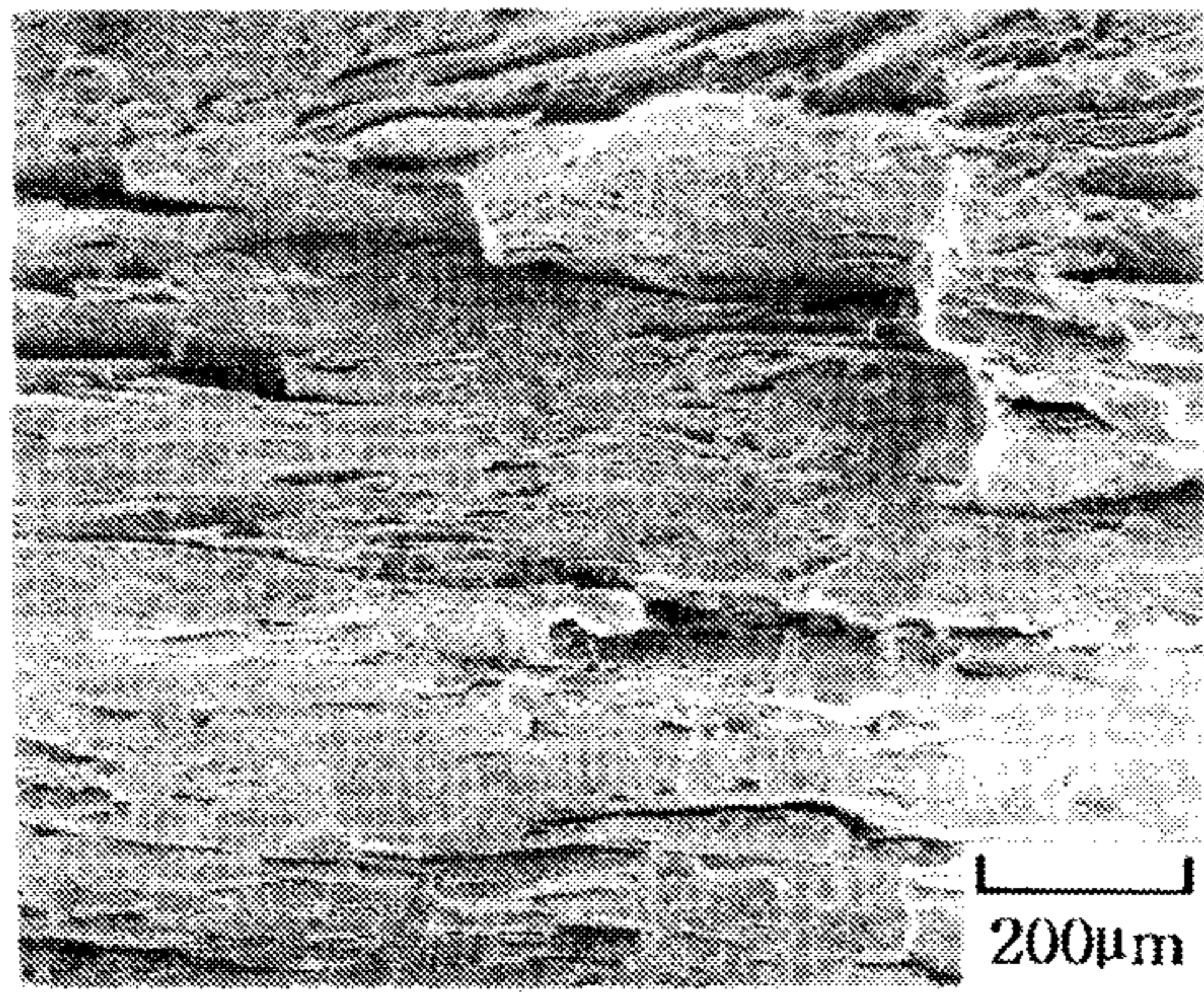
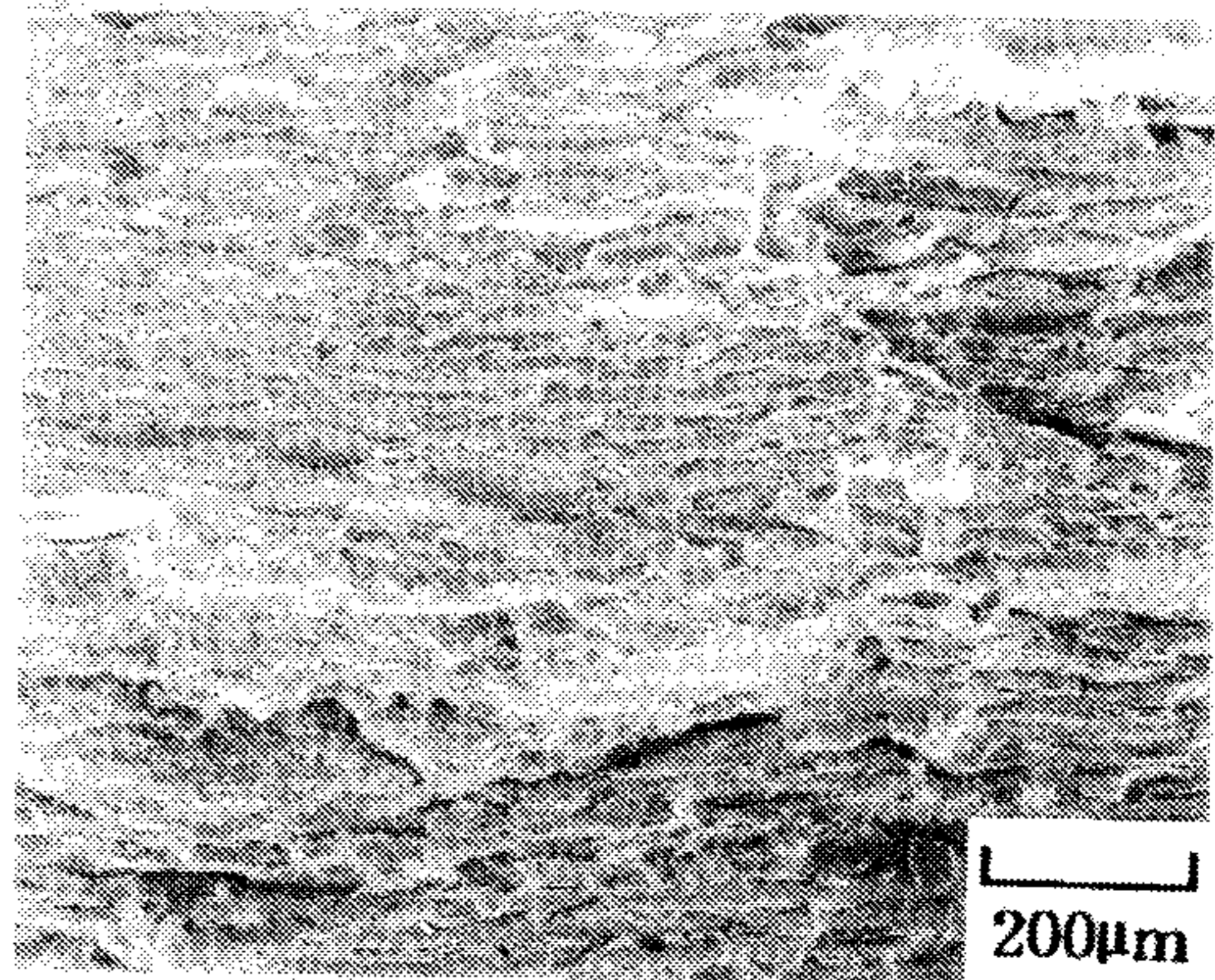


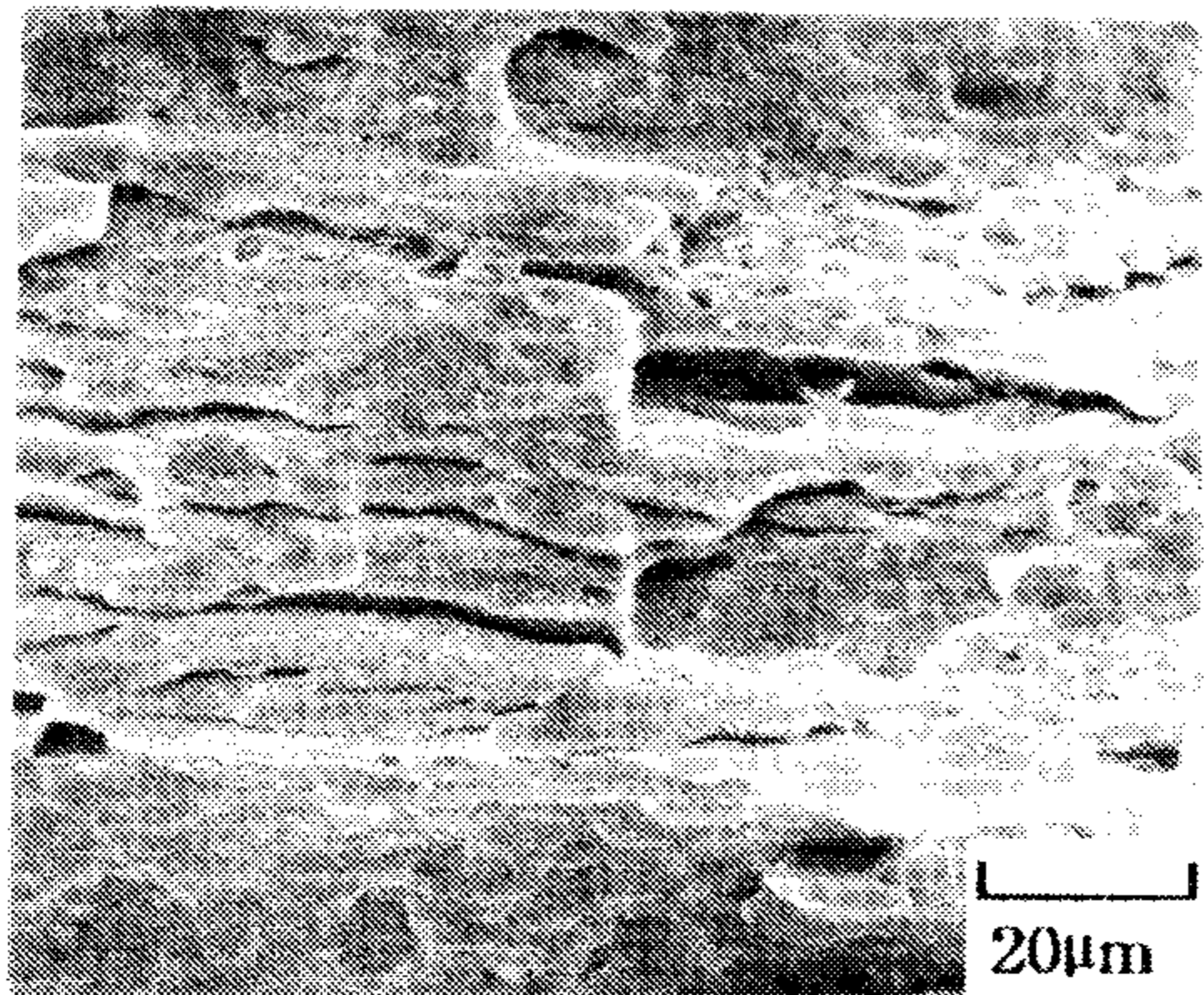
Fig.20 Variation of the area of stress-strain curve showing the prolonged thermal exposure treatment effect as a function of aging time.



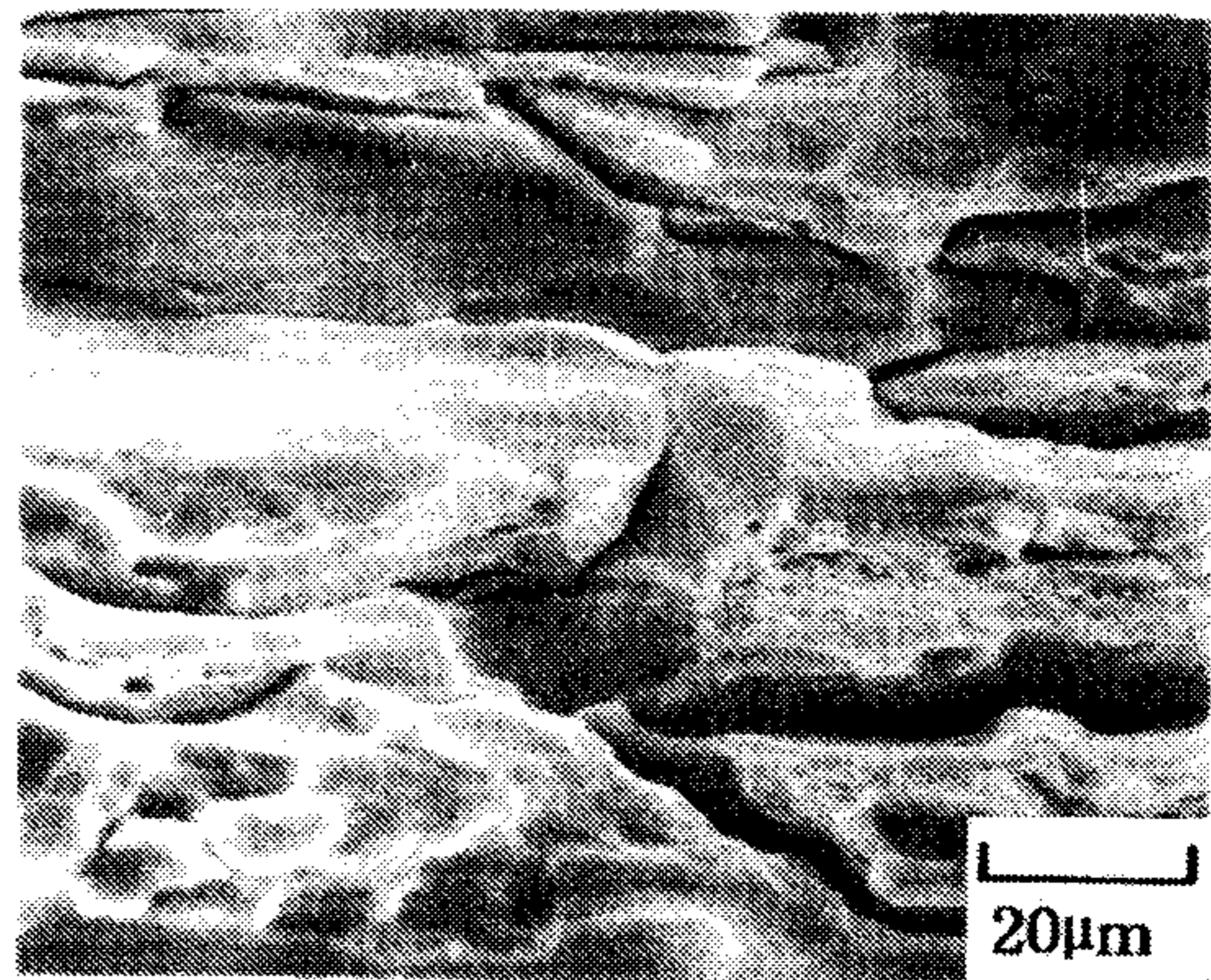
(a)



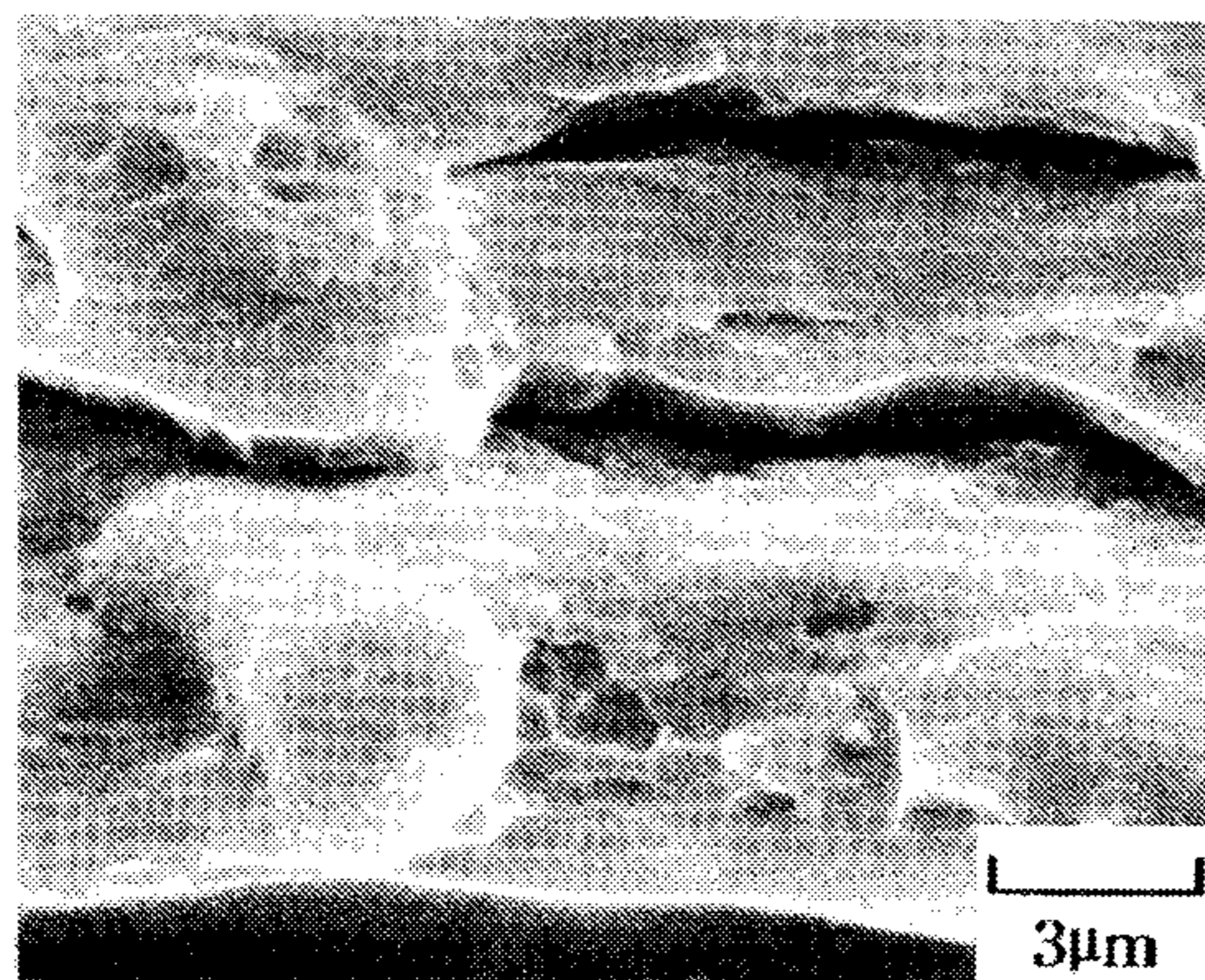
(b)



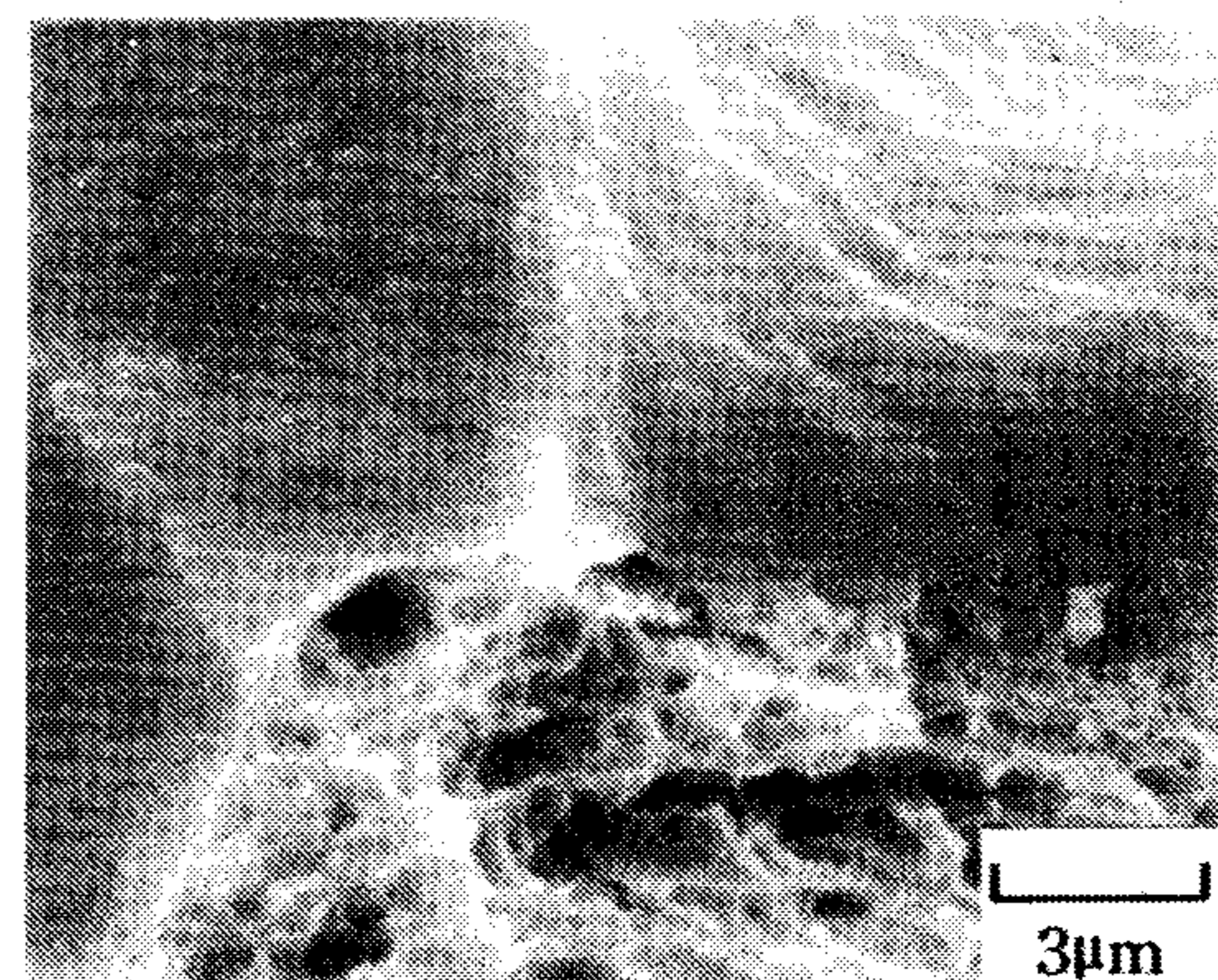
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig.21 SEM micrograph of alloy A and B showing the fracture surface.
[prolonged thermal exposure at 120°C for 150hr]

Alloy A ; (a), (c), (e)

Alloy B ; (b), (d), (f)

Table 4 Tensile test result at various environment-treatment condition

Alloy	A			B		
Condition	UTS(MPa)	YS(MPa)	ef(%)	UTS(MPa)	YS(MPa)	ef(%)
190°C-4hr & Exposure	501	435	3.6	466	389	6.7
3.5%NaCl	455	376	6.9	404	306	12.0
Normal	462	355	12.2	463	348	10.9
190°C-24hr & Exposure	512	478	2.5	452	408	4.3
3.5%NaCl	483	431	6.1	438	384	6.3
Normal	476	399	9.3	473	396	9.5

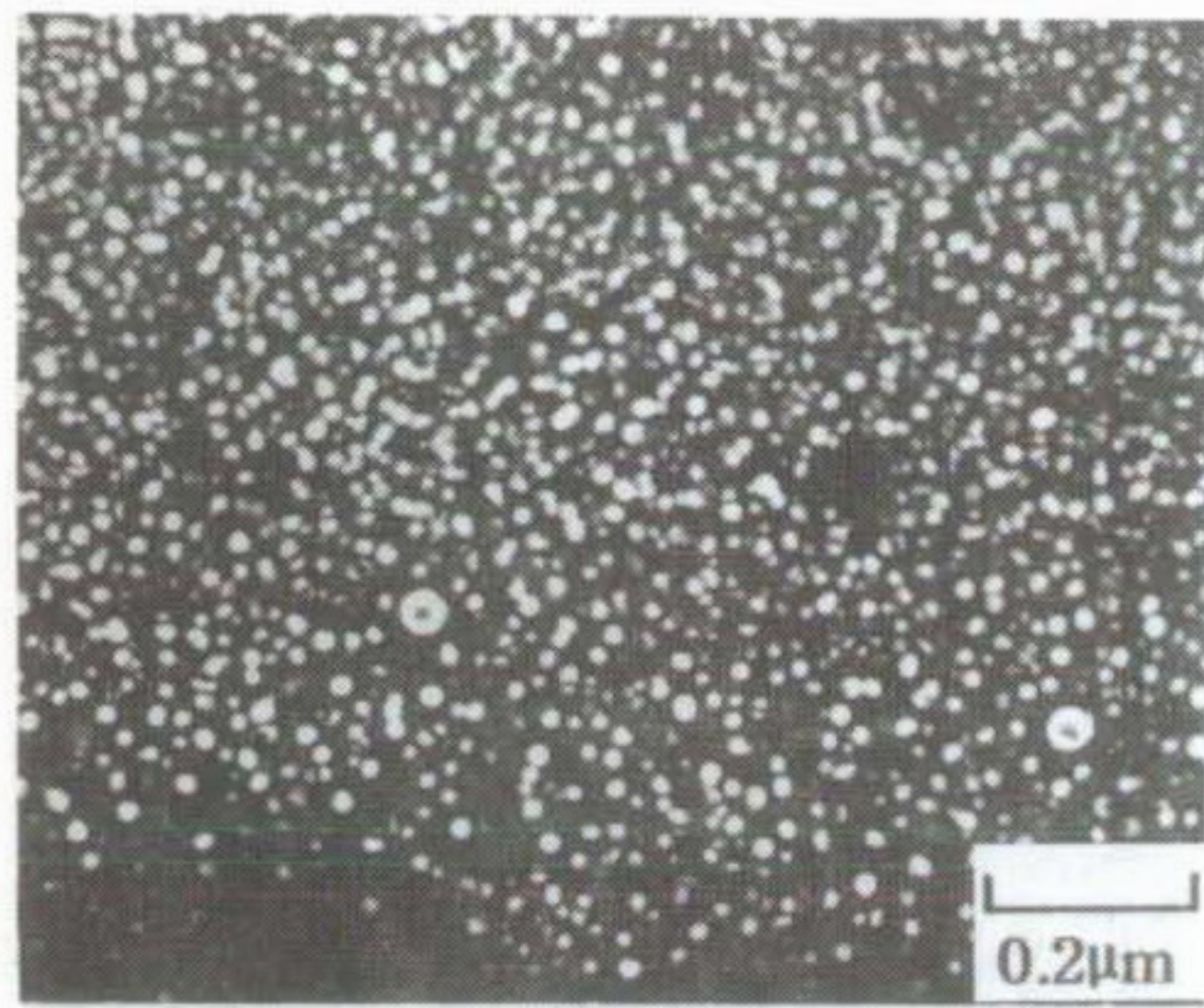
이 연신율만 40%의 감소를 나타내었다. 이러한 경향은 과시효 조건(190°C-24시간)에서도 유사하게 나타났다. 3.5%NaCl용액에 150시간 장입한 경우, A 합금은 시효 조건에 관계없이 인장강도의 변화는 거의 없었다. 그러나, 항복강도는 약 6%정도 증가하였으며, 연신율은 35%-45%정도의 감소율을 나타내었다. B 합금의 경우 특히, 아시효 조건에서 강도와 연신율의 변화가 거의 없는 것으로 판단된다. 과시효된 조건에서도 강도변화는 상당히 작은 반면, 연신율만 35%정도 감소하였다.

Exposure시험한 경우 A합금의 연신율이 B합금에 비해 현저히 낮은 이유는 강도 증가에 따른 연신율 감소와 미시구조의 변화 때문이라 생각된다. 그러나, A합금의 경우에 일어나는 강도 증가 원인에 대해서는 좀 더 연구가 필요하다. 3.5%NaCl용액에 장입한 경우는 강도에 미치는 영향은 작고 연신율의 변화에만 크게 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이는 Na+K 등의 Alkali metal impurity의 표면에서의 입계로의 확산과 수소 취성때문인 것으로 추정된다.

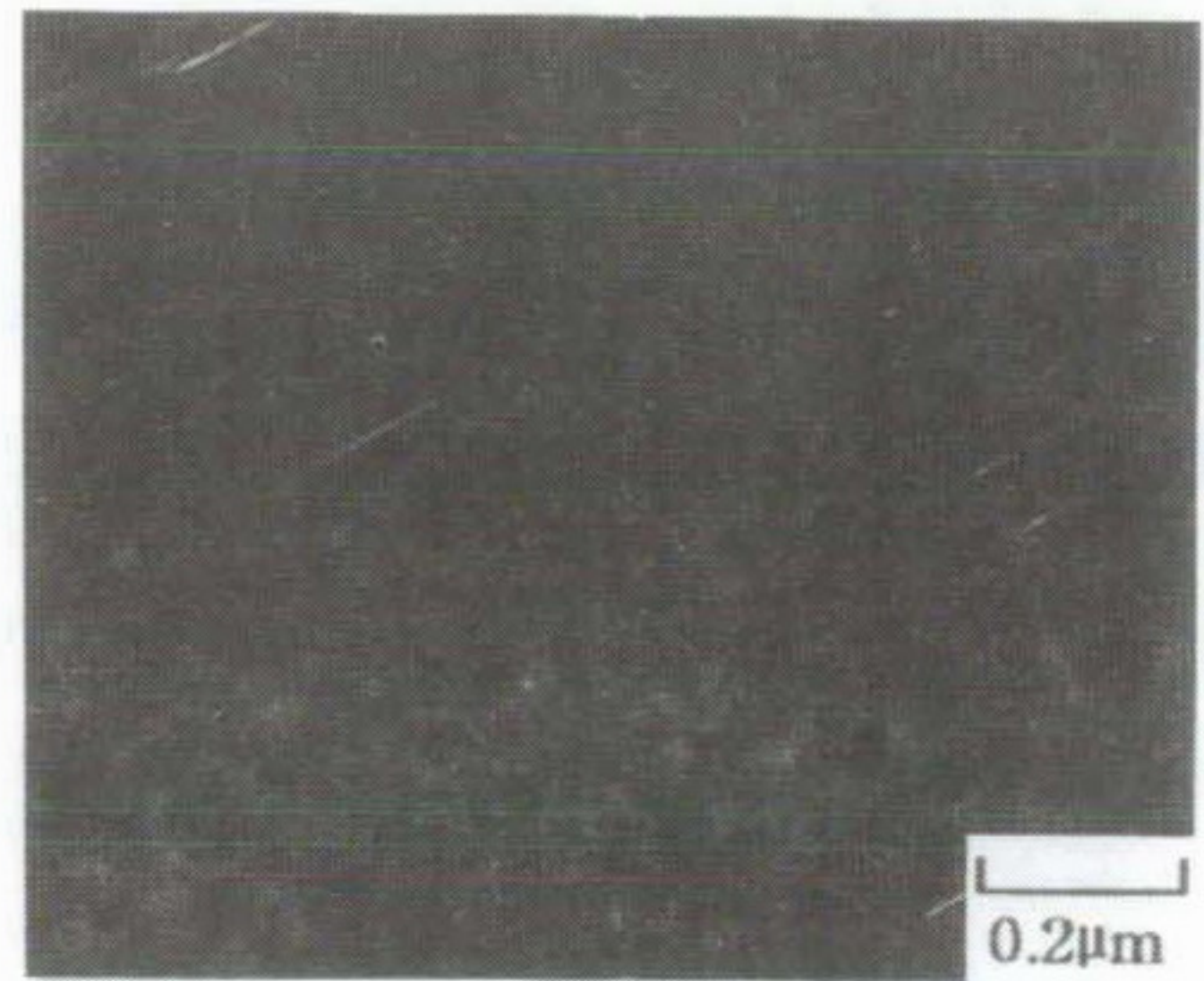
미시구조 관찰(TEM)

그림 22는 190°C에서 4시간 시효처리한 후 120°C에서 150시간 exposure시켰을 때의 δ' 상과 T_1 상의 석출특성을 알아보기 위한 미시구조 사진이다. (a),(b)는 A합금을 190°C에서 12시간 시효처리한 경우의 δ' 상과 T_1 상의 암시야상(DF image)이다. 전년도 연구결과 A, B 두 합금의 미시구조는 큰 차이가 없었기 때문에 exposure 실험과 비교하기 위하여 A합금의 미시구조만을 제시하였다.

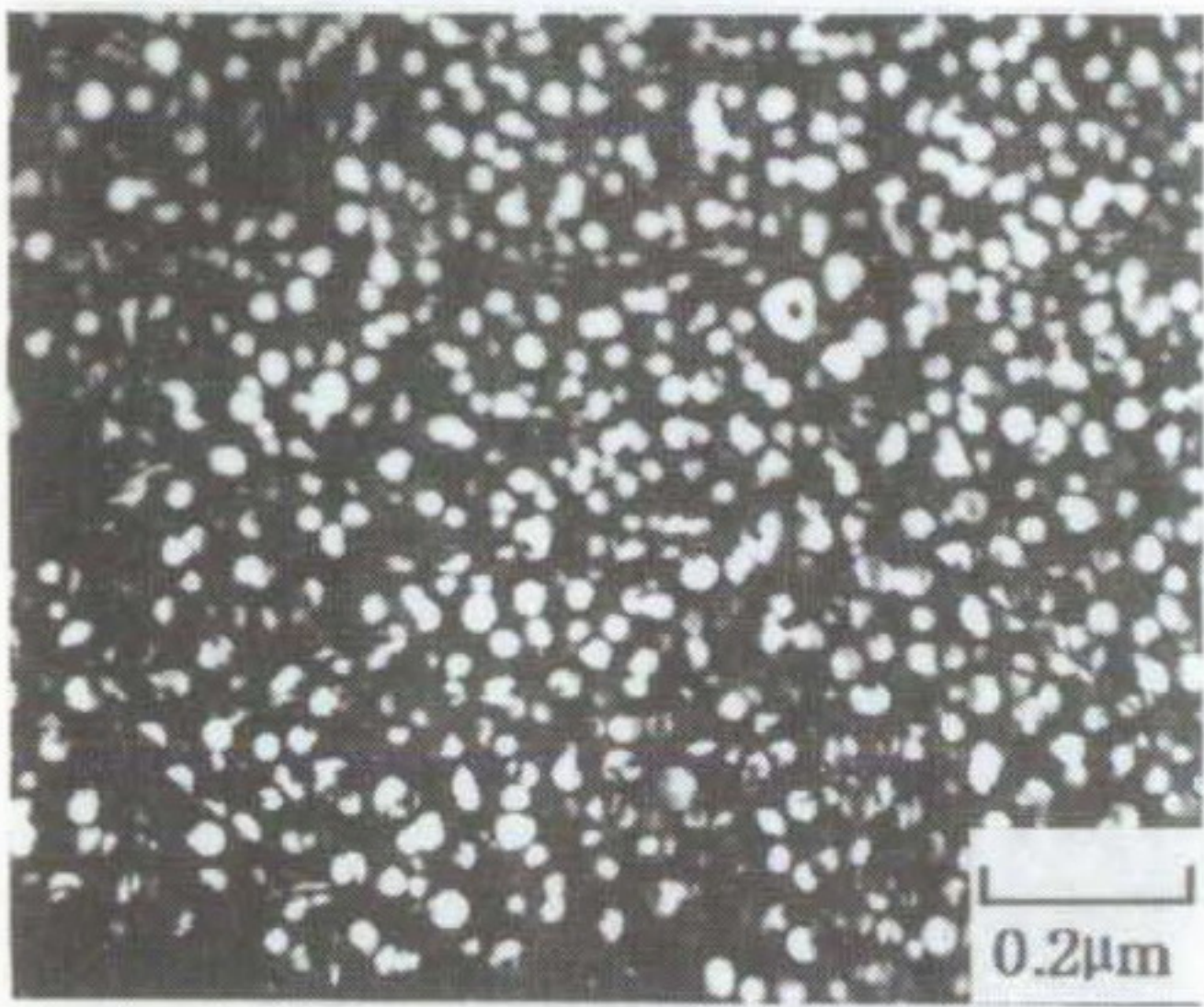
그림 22의 (a)에서 보면, 구형의 δ' 상이 상당히 균일하게 석출되어 있음을 알 수 있었다. T_1 상의 경우(b)는 입내에는 T_1 상의 석출이 상당히 불균일 하며, 입계에 T_1 상이 주로 석출하였다. 비교적 contrast가 희미하지만 S'상의 석출도 관찰되는데 T_1 상에 비해 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 실제로 비교를 위해서는 190°C에서 4시간 시효한 경우의 미시구조 사진이 필요하지만, 12시간 시효한 경우와 비교해 볼 때, δ' 상의 크기가 더 작을 것이라는 점과 T_1 상의 경우는 그 석출과 크기가 제한적일 것이라는 차이만이 있을 것으로 예상 할 수 있다. (c)와(d)는 A 합



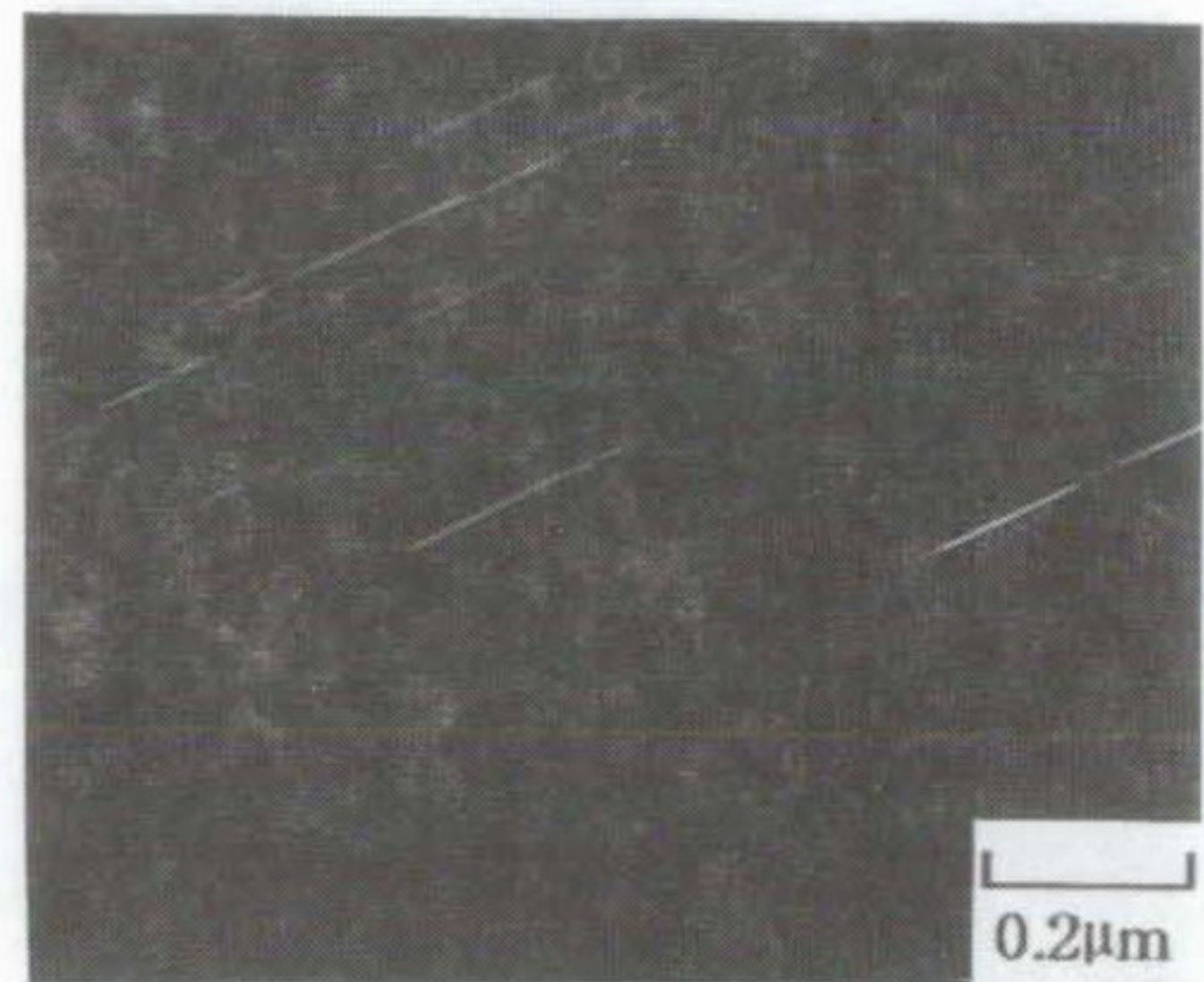
(a)



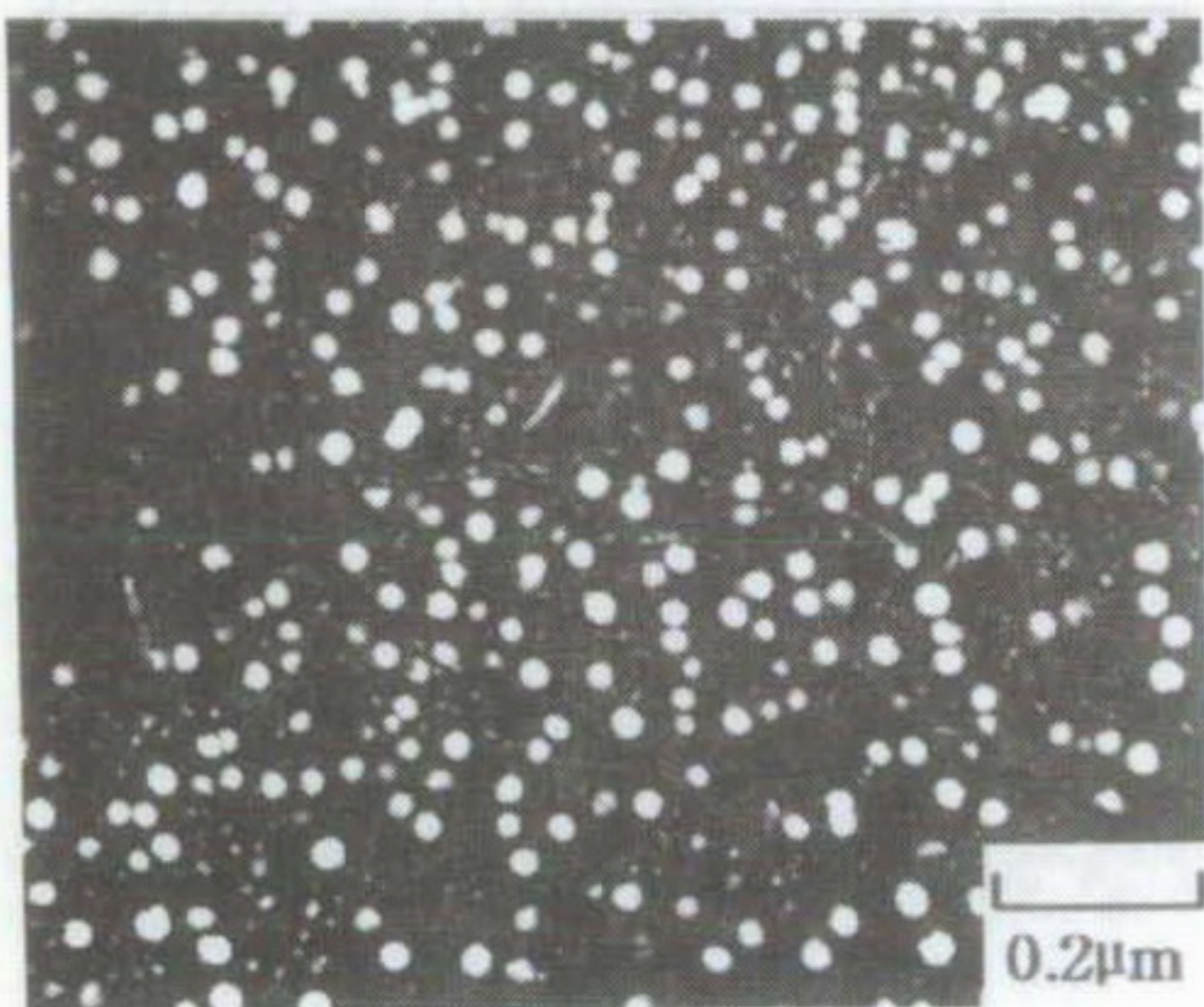
(b)



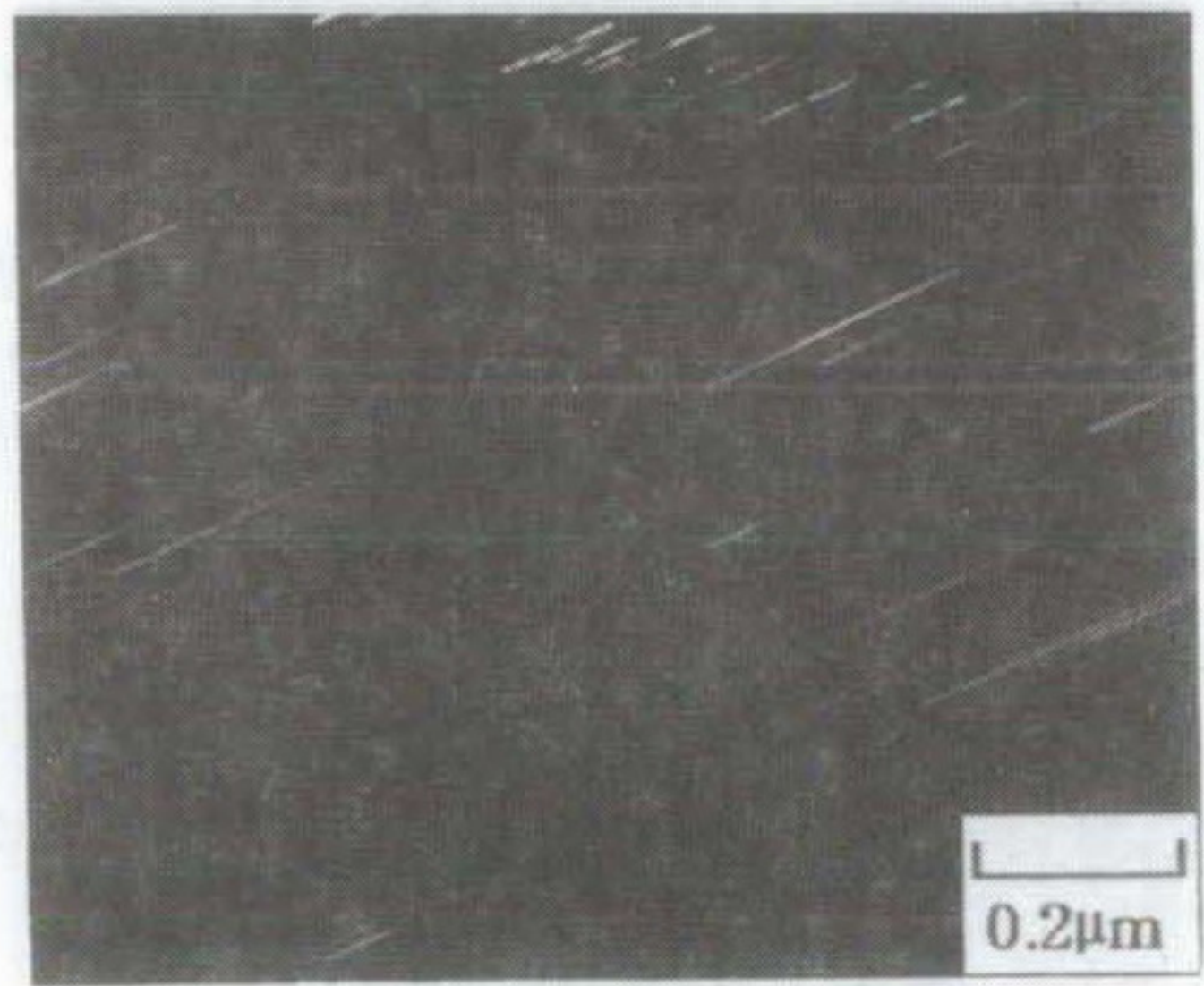
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig.22 TEM micrograph of alloy A and B showing the effect of prolonged thermal exposure treatment on the δ' and (T_1+S') precipitation.

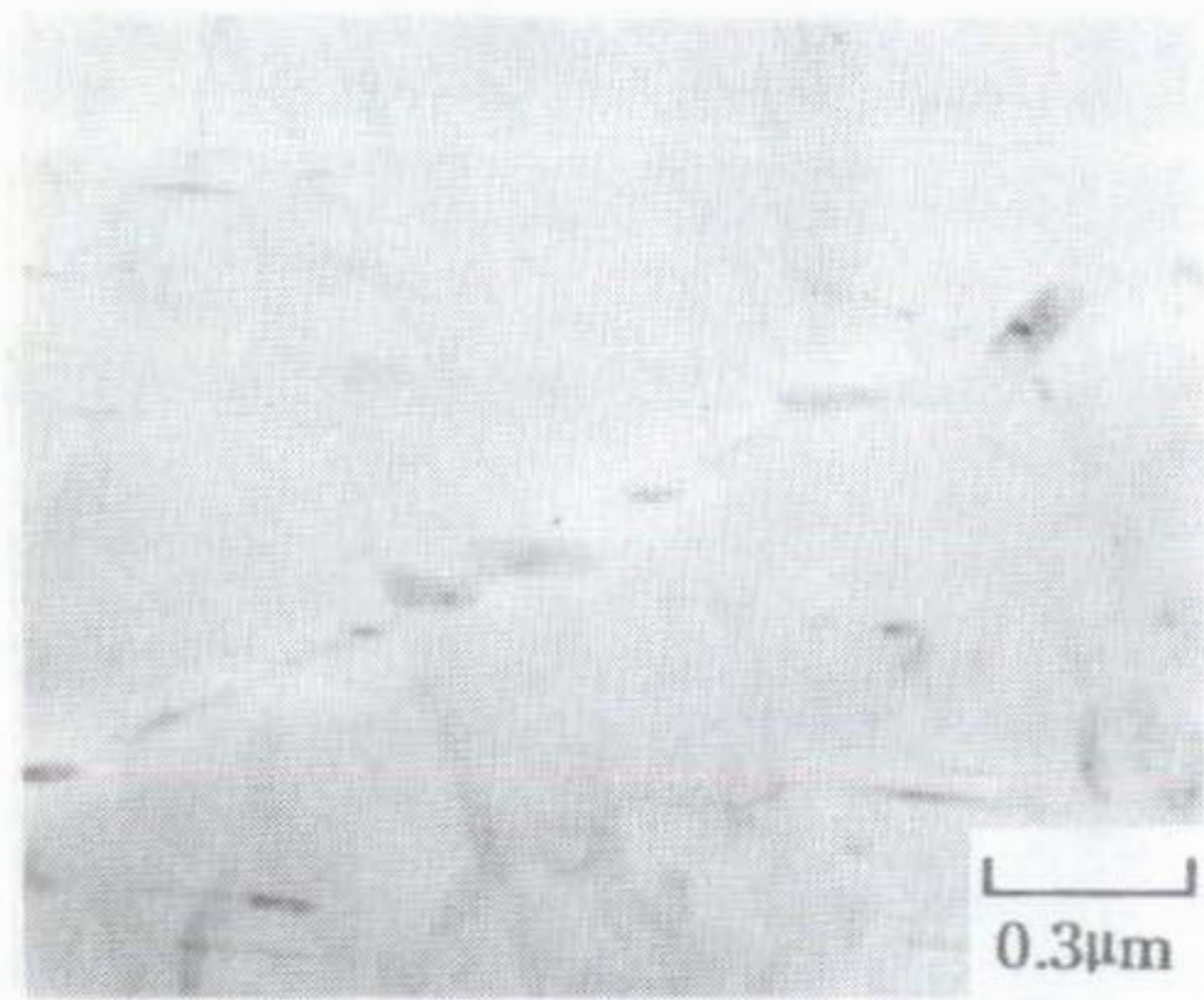
Alloy A ; (a), (c), (e)

Alloy B ; (b), (d), (f)

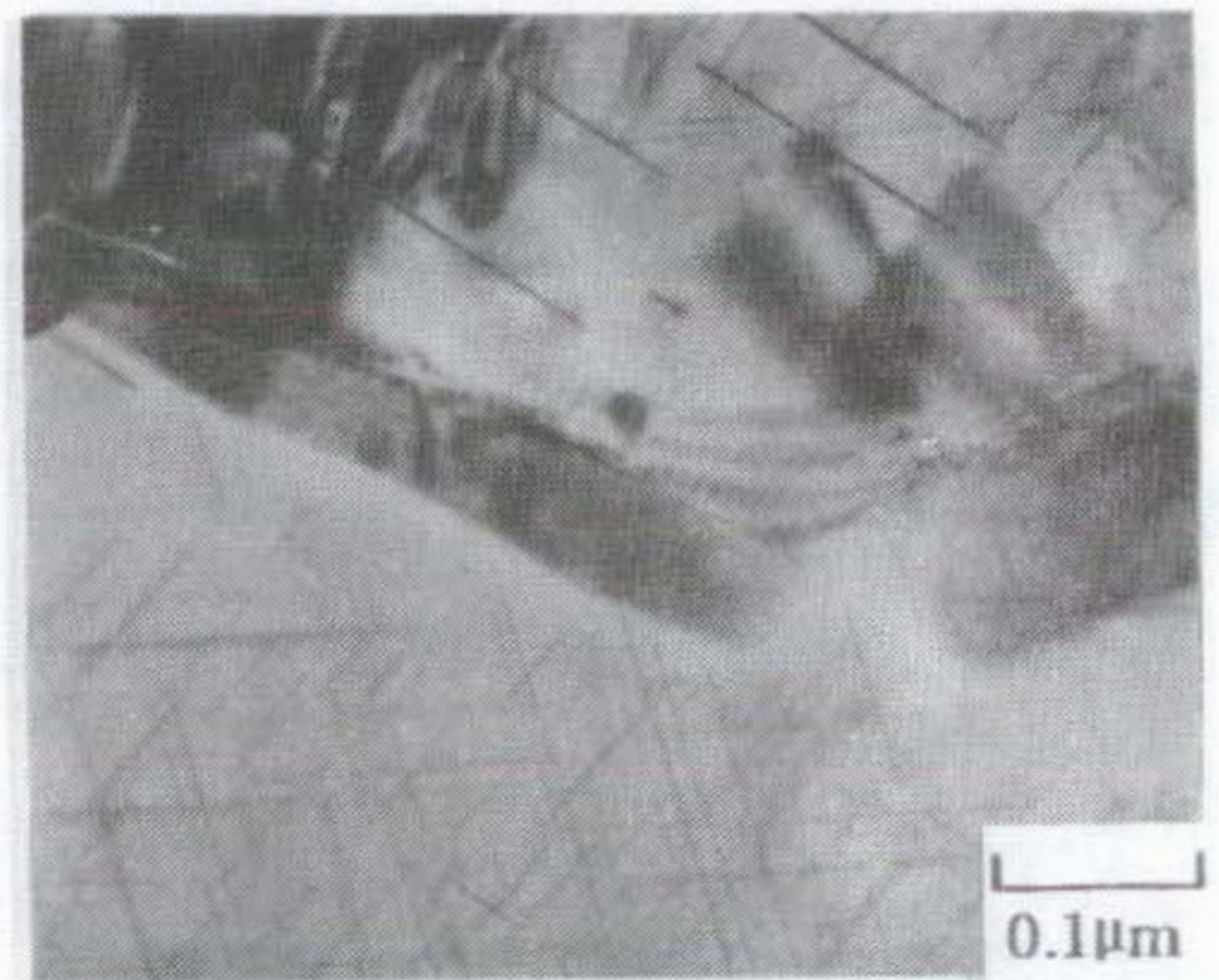
금을 120°C에서 150시간 노출시킨 후의 δ' 상과 T_1+S' 상의 DF image이다. 우선 δ' 상의 경우는 그 크기가 상당히 커진 것을 알 수 있었다. 또한, 미세한 δ' 상이 함께 석출되어 있는 것이 관찰되며, 잘게 부숩진 듯한 δ' 상의 흔적들도 함께 보여진다. 이는 변형이 집중되어 나타난 모양이라고 판단된다. (d)의 T_1 상의 분포를 관찰해 보면 T_1 상의 석출이 좀 더 활발하게 일어났으며, 이미 석출되었던 T_1 상도 상당히 큰 크기(약 2-3배)로 성장하여 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 한편, S' 상의 경우는 보다 균일하게 석출되었으며 그 크기 역시 T_1 상과 유사하게 상당히 증가되었다. (e)와 (f)는 B합금의 경우로 δ' 상의 분포는 A 합금과 유사한 양상을 보이지만, 잘게 부숩진 미세한 δ' 상들이 A합금에 비해 좀 더 많이 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. T_1 상의 경우는 A합금과 유사한 분포를 보였으나, 입계등에 T_1 상이 다량으로 석출되어 있었다. S' 상의 경우는 A 합금에 비해 보다 균일하고 다량 석출되어 있는 것으로 관찰된다.

Exposure시켰을때 A 합금의 경우 강도의 증가와 연신율의 감소 현상이 발생했는데 이는 δ' 상의 성장과 T_1 및 S' 상의 석출과 성장 촉진때문이라 생각되며, 미세한 δ' 상의 석출로 인하여 변형이 이러한 δ' 상에 집중되어 연성감소가 일어난 것으로 추정된다. B 합금의 경우 강도 증가는 작은 반면에 연신율만 감소하였다. 합금의 강도는 석출물의 분산과 입계 석출물등과 밀접한 관련이 있다. 합금 B의 연신율 감소가 A 합금에 비해 작은 것은 cross slip을 유도하여 변형집중을 억제하는 역할을 하는 S' 상의 석출이 좀 더 활발하기 때문에 연성감소가 더 작은 것이라 예상된다.

그림 23은 B 합금의 입계구조를 보여주는 미시구조 사진이다. (a)와 (b)는 입계에 석출되어 있는 입계 석출물 사진으로 입계에 이러한 석출물이 상당히 많은 양 석출되어 있음을 알 수 있었다. 또한, 그 모양도 여러 형태의 불규칙적이라는 사실도 알 수 있었다. (c)는 입계에 존재하는 입계 석출물 이외에도 입내에도 조대한 석출물들이 매우 불균일 하게 석출되어 있는 것을 알 수 있었다. (d)는 이러한 입계 석출물의 존재로 인하여 생성되는 δ' PFZ을 보여주는 δ' 상 암시야상이다. 정상적으로 190°C에서 4시간 시효한 경우는 δ' PFZ width가 상당히 작지만, 120°C에서 장시



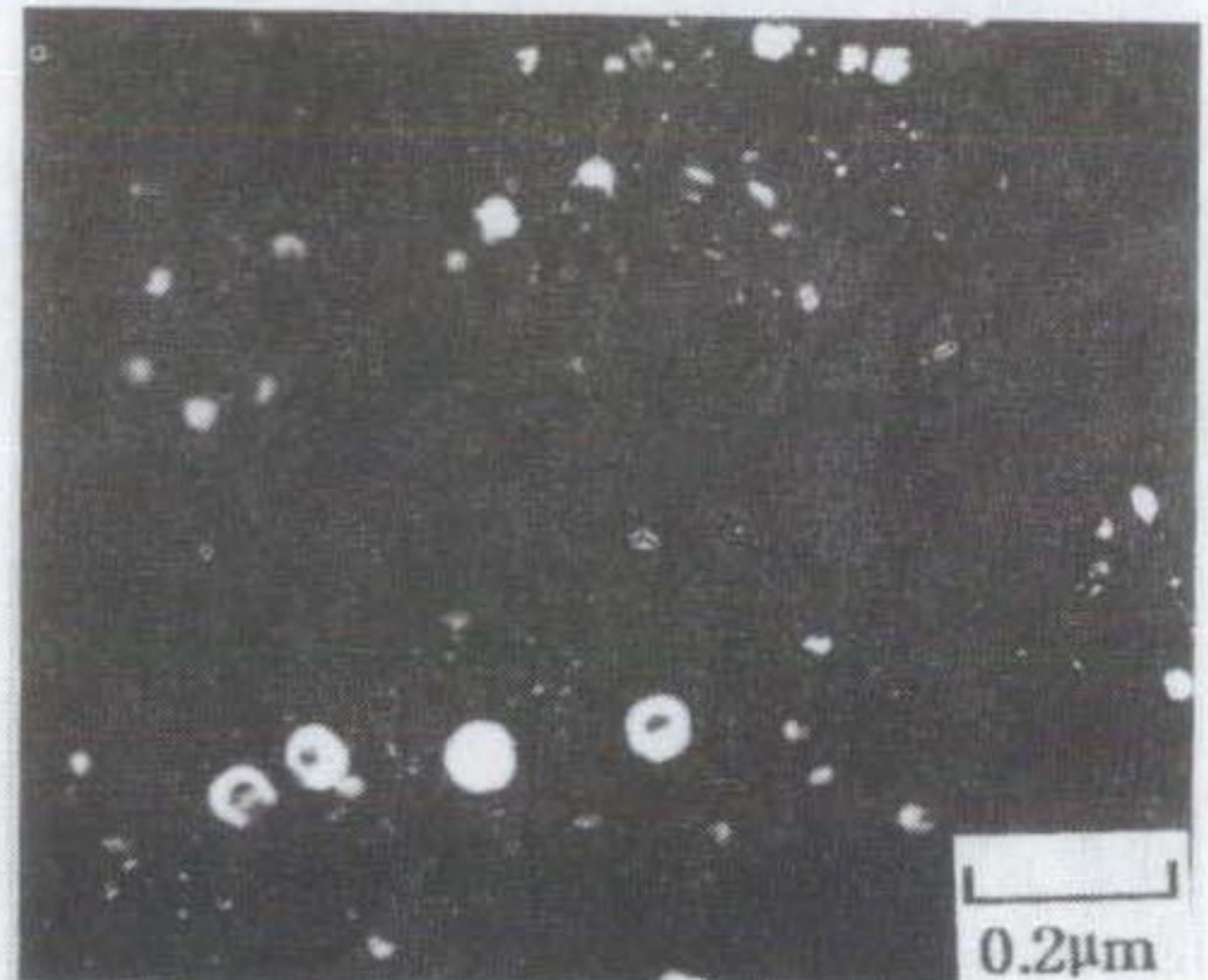
(a)



(b)

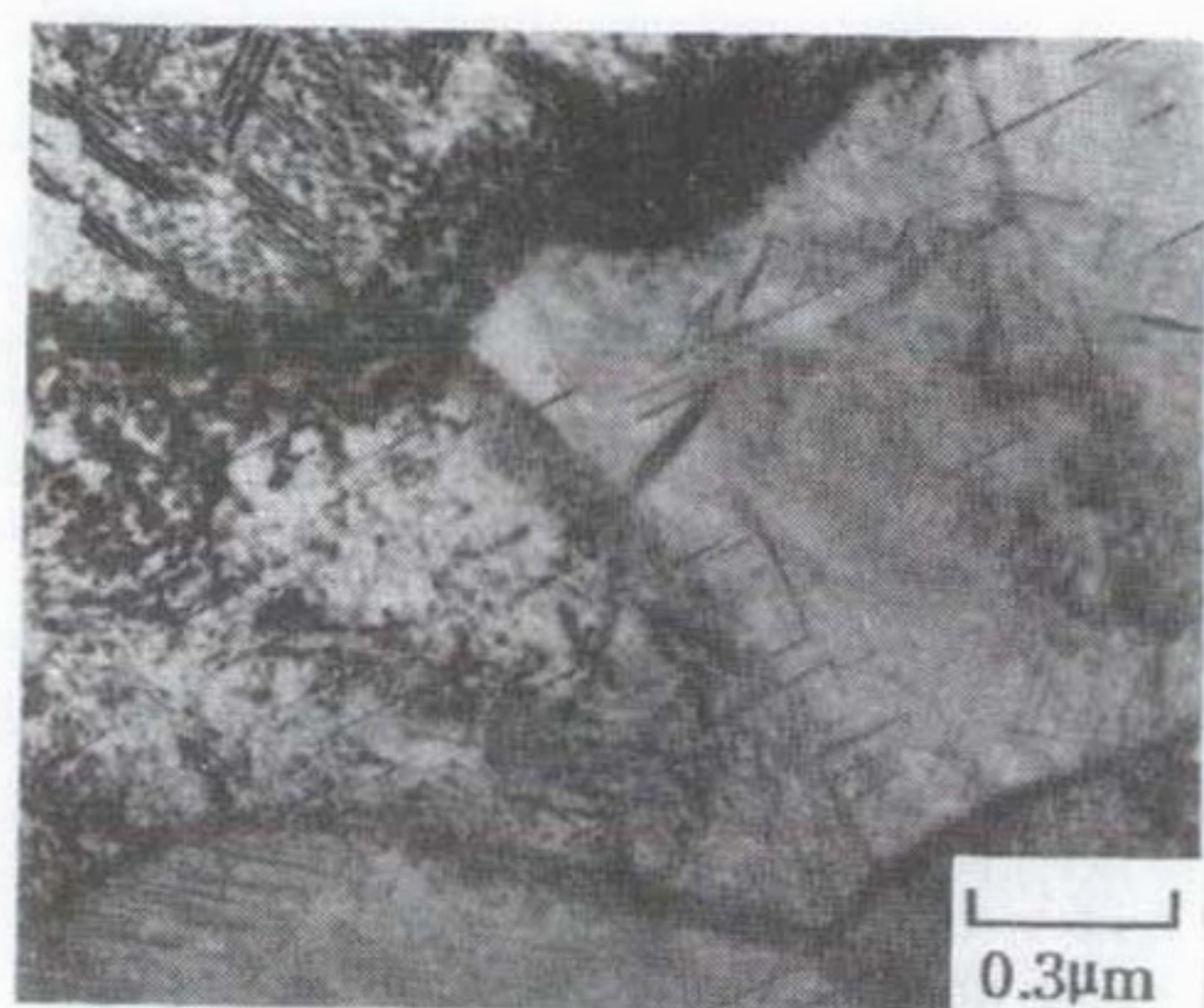


(c)

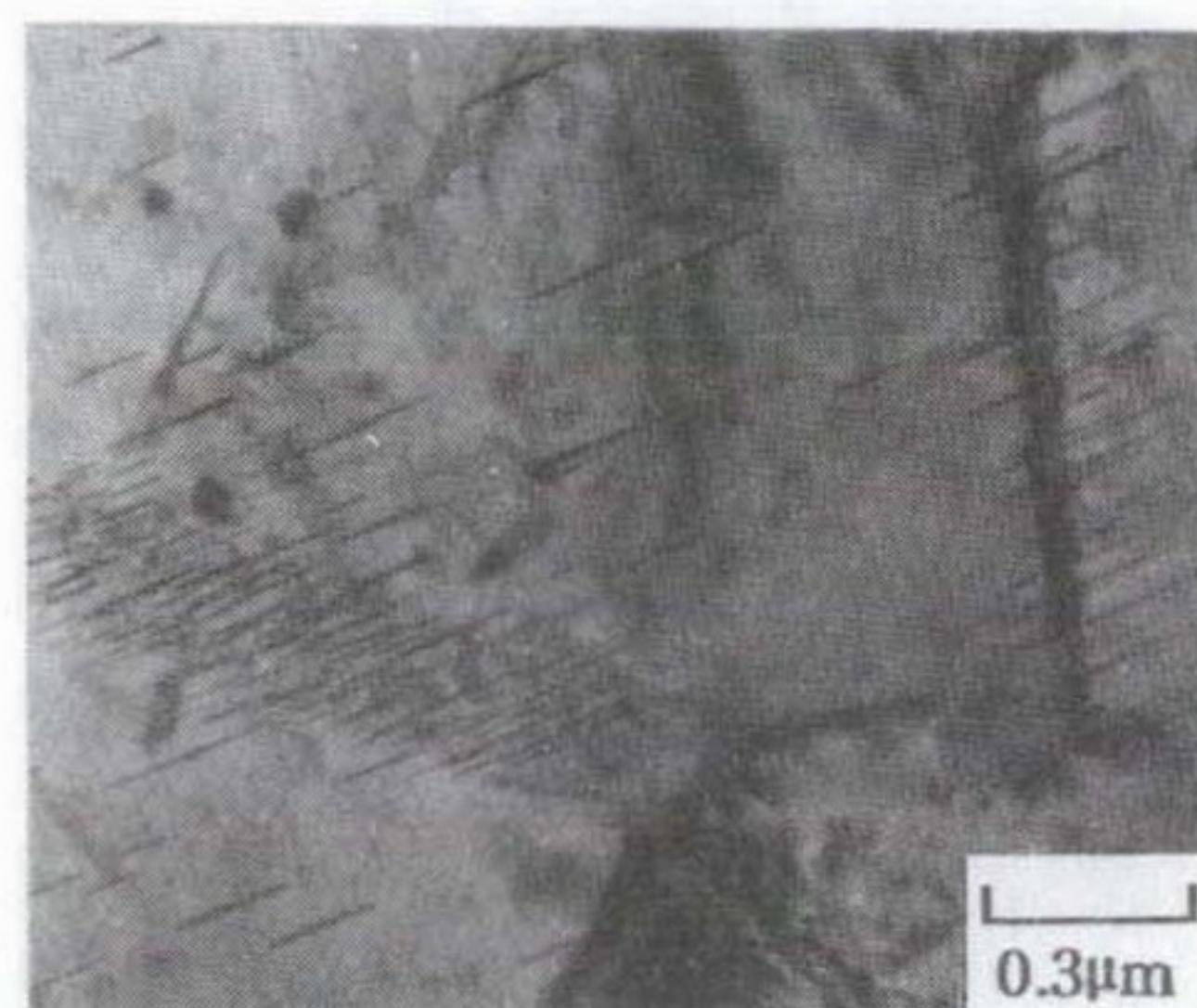


(d)

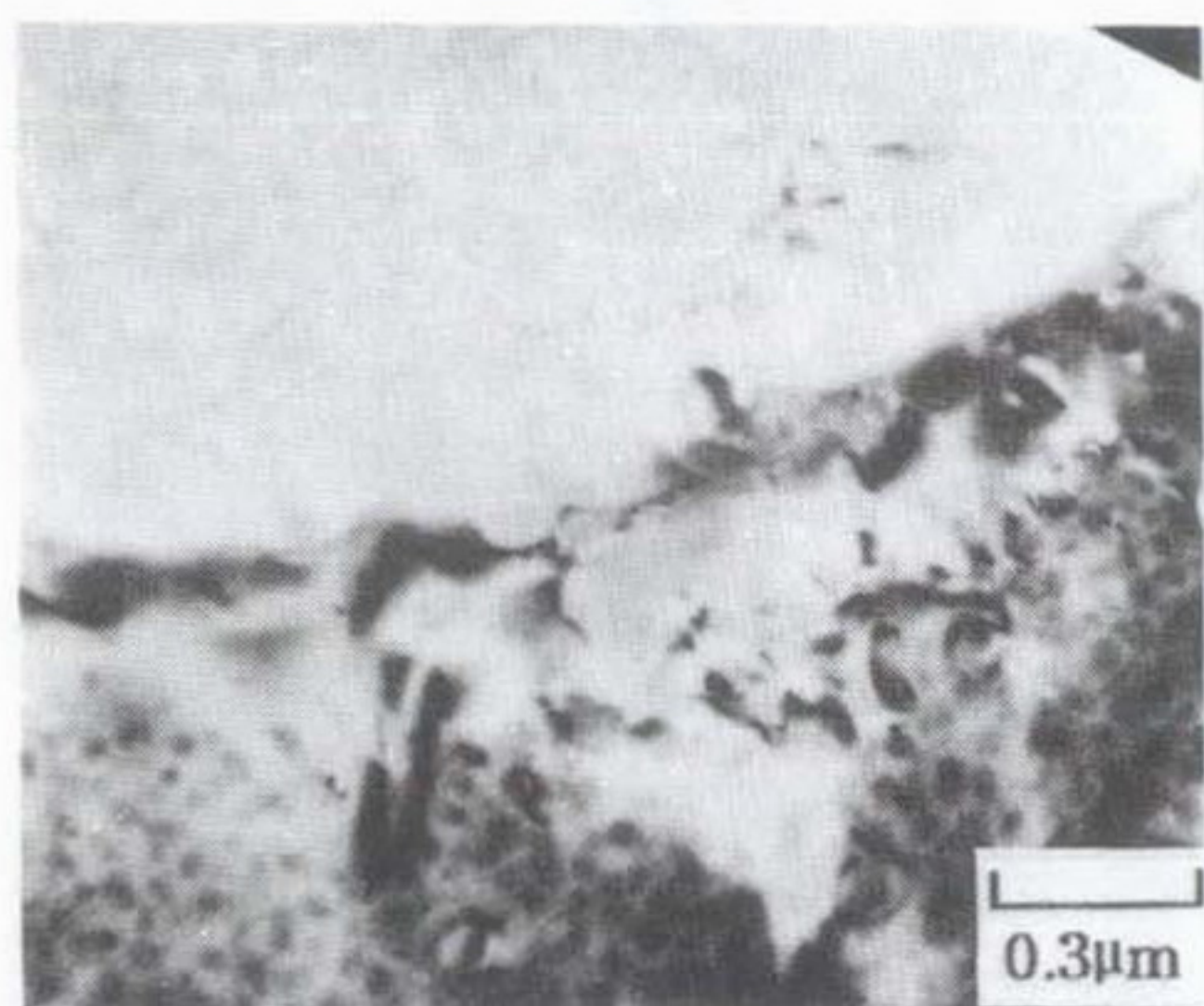
Fig.23 TEM micrograph of alloy B showing the grain boundary precipitation.
[prolonged thermal exposure at 120°C for 150hr]
grain boundary precipitates : (a) low mag. (b) high mag.
(c) precipitates of within the grain (d) δ' PFZ



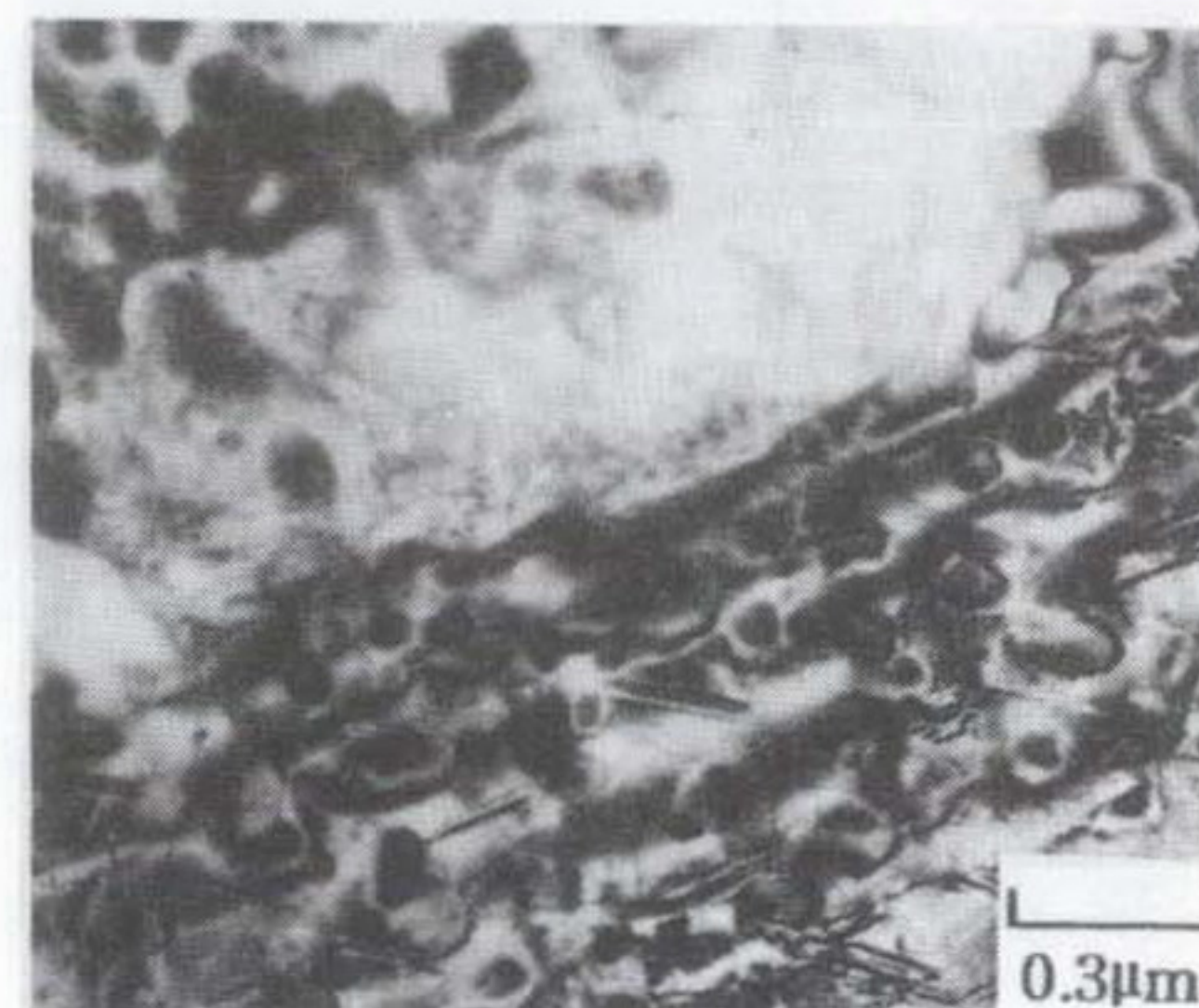
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.24 TEM micrograph of alloy A and B showing the dispersion of T_1 and grain boundary precipitates.

Alloy A ; (a) BF image of T_1 at grain boundary

(c) grain boundary precipitates

Alloy B ; (b) BF image of T_1 at grain boundary

(d) grain boundary precipitates

간 시효한 경우 이러한 δ' PFZ width 가 증가하여 연성 및 인성감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그림 24는 A, B합금의 입계에 석출하고 있는 T_1 상 [(a), (b)]과 그 외의 다른 입계석출물의 분포[(c), (d)]를 보여주는 명시야상이다. (a)와 (b)에서 보면 T_1 상은 입내 뿐만 아니라 입계에도 다량 석출되어 있는 것을 알 수 있는데, A합금의 경우는 주로 subgrain boundary가 존재하기 때문에 B합금에 비해 입계에 석출되어 있는 T_1 상의 양이 상당히 작다. B 합금의 경우에는 T_1 상이 입계에 매우 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. (c)와 (d)는 입계석출물을 보여주는 명시야상으로 A합금 보다는 B 합금에 이러한 석출물이 좀 더 많은 양 석출된 것으로 관찰된다.

저온에서 장시간 노출시킨 경우 인성이 감소한 이유는, 미세한 δ' 상의 석출로 인한 변형집중 현상과 δ' PFZ width 증가가 동시에 작용한 것으로 추정된다. 저온(120°C)에서 노출시킨 경우 B 합금의 특성(파괴 연성)이 A에 비해 더 좋은 이유는 입계에 석출한 입계 석출물의 양이 다소 많지만 T_1 상이 입계에 균일하게 분포되어 응력이 집중되어 파괴가 일어나는 경우 입계강도를 증가시키는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

따라서, 실제 합금 개발과 응용에 있어 매우 중요한 저온에서의 장시간 노출시 발생하는 인성감소 문제는 Ag 첨가에 의한 효과와 입계구조 조절 방법에 관한 보다 세심한 연구를 계속 진행시키면 문제 해결에 대한 많은 성과가 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

소량의 Zr이 함유되어 있는 A 합금 (Al-2.0Li-2.5Cu-0.5Mg), B 합금 (Al-2.0Li-2.5Cu-0.5Mg-0.5Ag)과 C 합금(Al-2.0Li-2.5Cu-0.5Mg-0.5Ag-0.3Mn)을 설계하여, 합금의 기계적 성질과 석출특성을 연구하고 environment condition 변화가 이러한 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mn이 첨가된 합금 C의 기계적 성질은 T6 조건에서 인장강도 495MPa, 항복강도 405MPa, 연신율은 9% 였으며, T8 조건에서는 인장강도 545MPa, 항복강도 510MPa, 연신율 7.5%값을 나타내었다.
2. C 합금은 A, B합금에 비해 연신율은 유사하나 강도값이 T6조건에서는 5-10% 정도 감소 하였고, T8조건에서는 A, B 합금과 유사하였다.
3. A, B, C합금의 입계구조 관찰결과 A합금은 입계가 elongated된 unrecrystallized, B합금은 elongated된 partially recrystallized grain structure를 나타내었으며, C 합금은 equiaxed recrystallized 결정립 모양을 갖는 것으로 관찰되었다.
4. Elongated된 unrecrystallized 입계구조가 partially recrystallized 혹은 equiaxed recrystallized 결정립 모양을 갖는 것보다 우수한 기계적 특성을 보이기 때문에, 합금의 기계적 특성에 미치는 순수한 Ag첨가 효과가 명확하게 관찰되지 않은 것으로 보여진다.
5. δ' PFZ width의 증가현상은 δ' PFZ half width가 시효시간의 1/2승에 비례하여 증가하는 solute depleted mechanism이론으로 잘 설명된다. Ag가 첨가됨에 따라서, δ' PFZ width와 PFZ width의 성장속도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Ag가 Li의 확산을 억제하는 역할을 하기 때문인 것으로 추정되나 좀 더 세심한 연구가 요망된다.
6. TEM을 이용한 입계 관찰결과 조대한 입계석출물을 관찰 할 수 있었다. 이러한 입계석출물은 SADP(Selected Area Diffraction Pattern) 분석결과 five-fold symmetry를 갖는 T_2 상인 것으로 확인되었다.
7. 상온의 3.5%NaCl 용액에 장시간 장입한 경우 합금의 파괴연성이 급격하게 감소하였다. A 합금의 경우 시효시간에 관계없이 30-40%의 연성손실을 보였으며, B 합금은 과시효 조건에서는 A 합금과 유사한 손실을 보였으나 아시효 조건에서는

연성손실이 거의 없었다.

8. 상대적인 toughness를 측정하기 위한 notch-tension 시험 결과 Ag가 첨가된 B 합금의 NTS/YS 비값(상대적 인성값)이 더 낮게 측정되었다. 이러한 현상은 Ag 첨가에 의한 효과와 입계구조가 notch toughness에 미치는 영향이 동시에 작용하기 때문에 Ag첨가에 의한 인성값의 손실로 단정 지을 수 없다.
9. 정상적인 열처리 후에 저온(120℃)에서 장시간 노출시킨후 인장시험 한 결과 현저한 인성감소 현상이 나타났다. A합금은 약 60%, B합금은 그의 절반인 30%의 인성이 감소하여 Ag첨가가 인성 손실을 억제하는 역할을 하는 것으로 나타났다.
10. 저온에서 장시간 노출시킨 경우의 인성감소는 미시구조 관찰결과 미세한 δ' 상의 석출로 인한 변형집중 현상과 δ' PFZ width의 증가때문인 것으로 보여진다. A 합금에 비해 B 합금의 인성 감소량이 작은 이유는 B 합금의 입계에 균일하게 분포하고 있는 T_1 상이 입계에 변형이 집중될때 입계강도를 증가시키는 역할을 하기 때문이라 판단된다.

6. 참고 문헌

1. E.S.Balmuth and R.Schmidt : Aluminum-Lithium Alloys, T.H. Sanders, Jr. and E.A.Starke, Jr.(Ed.), TMS-AIME, Warrendale, PA(1981), 60
2. B. Noble, S.J. Harris and K. Dinsdale : J. Mater. Sci., 17 (1982) 461
3. T.H. Sanders Jr., E.A. Ludwiczak and R.R. Sawtell : Mat. Sci. Eng., 43(1980) 247
4. "Aluminum-Lithium Alloys", T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr., eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1981.
5. "Aluminum-Lithium Alloys II", T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr., eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1984.
6. "Aluminum-Lithium Alloys III", C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel, eds., The Institute of Metals, London, England, 1986.
7. "4th International Aluminum Lithium Conference", G. Champier, B. Dubost, D. Miannay and L. Sabetay, eds., Les edidiums de physigre, Paris, France, 1988.
8. "5th Aluminium-Lithium conference ", T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr. eds., MCE Publication, Williamsburg, Virginia, UK, 1989
9. "6th Aluminium-Lithium conference ", M.Peters and P.J.Winkler. eds., DGM Publication, Garmisch-Partenkirchen(FRG), Germany
10. S.F. Baumann and D.B. Williams : "Aluminum-Lithium Alloys III", C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel, eds., The Institute of Metals, London, England, 17(1986)
11. B. Noble and G.E. Thompson : Met. Sic. J., 5(1971), p.114.
12. S.J. Harris, B. Noble and K. Dinsdale : "4th International Aluminum Lithium Conference", G. Champier, B. Dubost, D. Miannay and L. Sabetay, eds., Les edidiums de physigre, Paris, France, 415(1988)
13. R.B. Nicholson and J.Nutting : Acta Metall. 9(1961), 332
14. I.J. Polmear : Trans. AIME, 230(1964), 1331
15. J.T. Vietz and I.J. Polmear : J. Inst. Metals, 94(196), 410
16. [3, 4, 5, 6 Aluminum -Lithium Coferences] : in ref 6, 7, 8, 9
17. P.D.Pitcher, D.S.McDarmaid, C.J.Peel : in ref 9., 235
18. J.C. Huang and A.J. Ardell : Aluminum-Lithium Alloys III, C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel(Ed.), The Institute of Metals, London, England, (1986), p.455.
19. M.H. Tosten, A.K. Vasudevan and P.R. Howell : Metall. Trans., 19A(1988), 51.

20. H.K. Hardy and J.M. Silcock : J. Inst. Metals, 84(1955-56), 423.
21. T.H. Sanders Jr. and E.A. Starke Jr. : Aluminum-Lithium Alloys II, T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr., eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 1984, p.1.
22. J.C. Huang and A.J. Ardell : Mat. Sci. and Tech., 3(1987), 176.
23. W.A. Cassada, G.J. Shiflet and E.A. Starke Jr. : 4th International Aluminum Lithium Conference, G. Champier, B. Dubost, D. Miannay and L. Sabetay, eds., Les edidiums de physigre, Paris, France, 1988. p.397.
24. A.J. Ardell : Acta Metall., 20(1971), 62
25. C.K.L. Davies, P. Nash and R.N. Stevens : Acta metall., 28(1980), 179
26. P. Sainfort and P. Guyot : "Aluminum-Lithium Alloys III", C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel, eds., The Institute of Metals, London, England, 420(1986)
27. P.J. Gregson and H.W. Flower : J. Met. Sci. Lett., 3(1984), 829
28. K. Welpmann, M. Peters and T.H. Sanders Jr. : "Aluminum-Lithium Alloys III", C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel, eds., The Institute of Metals, London, England, 524(1986)
29. H. Perlitz and A. Westgren : Ark. Kemi. Miner. Geol., B16(1943), 13
30. Y.A. Bagaryatskii : Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 87(1952), 559
31. P. Sainfort and B. Dubost : "4th International Aluminum Lithium Conference", G. Champier, B. Dubost, D. Miannay and L. Sabetay, eds., Les edidiums de physigre, Paris, France, 407(1988)
32. S.J. Harris, B. Noble and K. Dinsdale : "Aluminum-Lithium Alloys", T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr., eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 41(1981)
33. M. Ahmad and T. Ericsson : "Aluminum-Lithium Alloys III", C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel, eds., The Institute of Metals, London, England, 509(1986)
34. H.M. Flower and P.J. Gregson : Mat. Sci. Tec., 3(1987), 81
35. P.J. Gregson : Mat. Sci. Tec., 2(1986), 349
36. P.J. Gregson, C.J. Peel and B. Evans : "Aluminum-Lithium Alloys III", C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel, eds., The Institute of Metals, London, England, 516(1986)
- 37 R.J. Kar, J.W. Bohlen and G.R. Thanani : "Aluminum-Lithium Alloys II", T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr., eds., TMS-AIME, Warrendale, PA, 255(1984)

38. P. Meyer and B. Dubost : "Aluminum-Lithium Alloys III", C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel, eds., The Institute of Metals, London, England, 37(1986)
39. M.D. Ball and D.J. Lloyd : *Scrip. Metall.*, 19(1985), 1065
40. K.S. Vecchio and D.B. Williams : *Phil. Mag. B*, 57(1988), 535
41. P. Sainfort and B. Dubost : *J. Phys.*, 47(1986), 321
42. W.A. Cassada, G.J. Shiflet and S.J. Poon : *Phys. Rev. Lett.*, 56(1986), 2276
43. W.T. Tack, F.H. Heubaum and J.R. Pickens : *Scrip. Metall.* (24)1990, 1685
44. F.W. Gayle, F.H. Heubaum and J.R. Pickens : *Scrip. Metall.* (24)1990, 79
45. J.H. Auld and J.T. Vietz : "The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids", 1969, p.77, Inst. of Metals, London
46. R.J. Cheater and I.J. Polmear : "The Metallurgy of Light Alloys", 1983, p.784, Inst. of Metals, London
47. J.H. Auld : *Acta Cryst.* A28(1972), s98
48. J.H. Auld : *Mater. Sci. Tech.* 2(1986), 784
49. S.Kerry and V.D. Scott : *Metal. Sci.*, 18(1988), 289
50. K.M. Knowles and W.M. Stobbs : *Acta Cryst.*, B44(1988), 207
51. B.C. Muddle and I.J. Polmear : *Acta Metall.* 37(1989), 777
52. B.A. Shollock, C.R.M. Grovenor and K.M. Knowles : *Scrip. Metall. et. Mater.* 24(1990), 1239
53. N. Sano, K. Hono, T.Sakuri and Hirano : *Scrip. Metall. et. Mater.*, 25(1991), 491
54. I.J.Polmear and R.J.Chester : *Scrip. Metall.*, 23(1989), 1213
55. B. Noble, S.J. Harris and K. Dinsdale : *Met. Sci. J.*, 16(1982) 425
56. O. Jensrud : Aluminum-Lithium Alloys III, C. Baker, P.J. Gregson, S.J. Harris, and C.J. Peel(Ed.), The Institute of Metals, London, England,(1985) 411
57. W.S. Jung : Master Thesis, KAIST (1988)
58. J.C. Huang and A.J. Ardell : "4th International Aluminum Lithium Conference", G. Champier, B. Dubost, D. Mianny and L. Sadetay(ed.), Les Editions de Physique, Les Ulis. Paris, France, (1987), 373
59. Donald Webster : "Advanced Materials & Process", 5(1994), 18
60. E.I.Meletis, W.Huang : in ref 8., 1309
61. Hiroshi Okada, Bin-Lung Ou, Goroh Itoh and Motohiro Kanno :

- in ref 9., 889
62. T.S.Srivatsan : J. Mat. Sci. Let., 7(1988), 409
 63. P.Sainfort, B.Dubost and A.Dubus : Compt. Rend., 301II (1985), 689
 64. Y.L.Liu, Y.Zhang, Z.Q.Hu, C.X.Shi : in ref 9., 271
 65. P.Sainfort, B.Dubost : in ref 7., 407
 66. S.C.Jha, T.H.Sanders Jr. and M.A.Dayananda :
Acta. Metall., 35(1987), 473
 67. O.Jensurd and N.Ryum : Mat. Sci. Eng., 64(1984) 229
 68. J.T.Staley : " Microstructure and Toughness of High-Strength Aluminum Alloys, " Properties Related to Fracture Toughness, ASTM STP 605, 1976, 71-103

**TASK II : 차세대 고강도-경량 항공기
구조재료 개발
(제 2 세부과제)**

연구책임자 : 남 수 우 (인)

I. 문헌조사

1. 저주기피로

피로에 의한 재료의 파괴는 피로균열의 생성과 균열의 전파과정으로 이루어지는 것으로 알려져 있으며,[1] 피로균열은 재료내부에 casting pore등과 같은 응력집중부가 존재할 경우는 내부에서 생성되는 수도 있으나[1], 일반적으로 notch나 표면에 노출되어 있는 입계, 조대한 입자 또는 persistent slip band등과 같은 장소에서 발생된다. 한편 Wareing등[2]은 균열전파속도는 다음과 같이 균열길이에 비례한다고 보고 하였다.

$$\frac{da}{dN} = s = C \times a \text{ ----- (1)}$$

a : 균열길이

s : striation 간격

C : constant

여기서 상수 C는 시험온도, 재료 및 변형량등에 의존하는 상수로서 다음과 같이 표현된다.

$$C = B \times (\Delta \epsilon_p)^\beta \text{ ----- (2)}$$

B, β : constant

$\Delta \epsilon_p$: 소성변형량

따라서 균열전파속도 $\frac{da}{dN}$ 은 다음과같이 표시될수 있다.

$$\frac{da}{dN} = B \times (\Delta \epsilon_p)^\beta \text{ ----- (3)}$$

저주기 피로(Low Cycle Fatigue)는 항복변형량 이상의 반복변형에 의해 재료가 파괴되는 현상으로서 이때 발생하는 소성변형량범위($\Delta \epsilon_p$)와 피로수명(N_f)사이에는 식(4)과 같은 Coffin-Manson관계가 성립한다.

$$(N_f)^c \times \Delta \epsilon_p = Const. \text{ ----- (4)}$$

시효경화형 알루미늄합금의 저주기 피로성질은 석출물(precipitate), 분산상(dispersoid), 결정립구조(grain structure), 조대한 입자(inclusion)등과 같은 재료의 미세 구조에 크게 의존하는 것으로 밝혀져 있으며[3], 미소균열(microcrack)의 생성과 전파가 피로수명의 대부분을 차지하는 것으로 보고되어 있다[4].

시효경화용 알루미늄 합금에서의 석출물은 변형시에 전위에 의해서 전단되는 (shearable) 것과 전단되지 않는(nonshearable) 형태로 분류되는데 2000계열에서의 δ' 상과 7000계열에서의 η' 상은 전단되는 석출물로 보고되어 있다[5, 6]. 항복강도와 연신율이 같을 때는 과시효된 재료가 전단되지 않는 석출물을 갖게되어 전위들이 석출물을 지나갈 때 looping을 하므로 미시효된 재료에 비해 상대적으로 피로수명이 길어진다고 알려져 있다 [7].

Sanders등[8]은 Al-Zn-Mg계 합금의 저주기피로 성질에 관한 연구에서 결정립이 작아질수록 slip의 평균길이가 감소되어 입계에 축적되는 전위수가 적어지므로 응력집중이 작아지고 표면에서의 slip step높이도 감소되므로 피로균열 생성을 지연시키기 때문에 피로 수명이 증가하였다고 주장하였다.

분산상은 저주기 피로수명을 증가시키는데[9], 이는 반복변형이 일어날 때 분산상이 전위의 이동을 억제하여 cross slip에 의한 wavy slip을 일으켜 변형을 균질화함으로써 피로균열의 생성을 억제하기 때문이라 설명되고 있다.

조대한 입자는 Fe, Si등과 합금원소들의 화합물로서 보통 주조시에 생성되는 것으로 알려져 있다. Al-8.1Li-0.027Fe합금에서의 조대한 입자는 단사정계(monoclinic)구조의 Al_3Fe 으로서 그 주위에 δ' depleted zone이 존재하는 것으로 보고된 바 있으며[10], Al 7050에서의 조대한 입자는 정방구조(tetragonal)를 갖는 Al_7CuFe 이라 알려져 있다[11]. 이러한 조대한 입자는 피로균열의 생성에 영향을 주는데, Lee[12]는 Al-4.3Zn-2.8Mg계 합금의 저주기 피로성질에 미치는 가공열처리의(Thermomechanical Treatment)영향에 관한 연구에서 냉간압연을 거치지 않은 재료는 조대한 입자와 기지와의 계면분리, 또는 깨짐에 의해서 피로균열이 발생하고, 냉간압연을 거친 재료는 냉간압연과정에서 조대한 입자가 깨짐으로서 피로시험시 균열의 생성을 촉진시켜 피로수명을 현저히 감소시킨다고 주장하였다.

결론적으로 알루미늄합금의 피로성질은 합금성분과 제조공정, 열처리조건등에 의해서 결정되는 재료의 미세구조에 크게 영향을 받으며 피로성질의 향상을 위해서는 결정

립이 미세하고 비전단형 석출물이 존재하여 변형을 분산시키는 것과, 불순물을 최소화시켜 조대한 입자를 줄이는 것이 중요하다.

2. Al-Li계열 합금의 피로성질

Dhers[13]는 Al-xLi이원계 합금의 피로거동에 관한 연구에서 Li이 0.7wt%첨가된 합금은 석출물이 없는 고용체 합금으로서 피로수명은 순수 알루미늄 경우와 비슷하며 소성변형량 진폭($\Delta\varepsilon_p/2$)이 10^{-3} 보다 작을 경우는 slip band의 intrusion에서 균열이 생성되고 그보다 클 경우는 입계에서 균열이 발생한다고 보고하였다. 또, 그는 Li이 2.5wt.%첨가될 때에 under aged조건에서는 순수 알루미늄보다 수명이 약간 감소하나, 200°C에서 1h시효시킨 조건에서는 수명의 급격한 감소가 발생하는데 이는 석출물이 전단됨으로서 planar slip이 심화되어 입계에의 응력집중에 의해 입계가 취약해지기 때문이라 주장 하였다.

Park[14]은 Al-2.1Li-2.8Cu-0.13Mg-0.13Zr의 조성을 갖는 Al 2090합금의 저주기 피로성질에 대한 연구에서 이 합금은 높은 변형량 범위에서는 균질한 변형을 하여 입계에서 피로균열이 생성되며, 낮은 변형량범위에서는 주 강화석출물인 δ' 상이 전단됨으로서 변형이 국부적으로 집중되어 입계에서 균열이 생성되기 전에 slip band에서 균열이 생성됨으로서 낮은 변형량범위에서의 Coffin-Manson 직선의 기울기가 증가한다고 보고하였다.

Xu[5]등은 Al-2.6Li-1.4Cu-1.2Mg-0.15Zr의 조성을 갖는 Al 8090합금은 77K에서 연신율과 파괴인성뿐만 아니라 피로수명이 상온에서보다 증가되었으며 이는 상온에서는 δ' 석출물이 전위에 의해서 전단됨으로서 localized shear deformation band가 형성되지만 77K에서는 파면에서 delamination이 형성되기 때문에 연성과 파괴인성 및 피로수명이 향상된다고 주장하였다.

한편, Jata[15]등의 Al-1.7Li-3.6Cu-0.16Cd-0.16Zr합금의 균열전파에 대한 연구에서 이 합금은 열기계적 처리된 Al 7475보다 균열전파저항성이 우수하며, 이는 Al-Li합금의 탄성계수가 Al 7475보다 크고 균열이 slip band를 따라서 전파하여 crack deflection이 발생하기 때문이라 주장하였다. 또 Liang[16]등은 Al-2.3Li-2.5Cu-0.1Zr조성의 Al 2090합금에 rare earth metal인 Ce을 0.03wt.%, 0.05wt.%, 0.12wt.%, 0.15wt.%씩을 각각 첨가하여 실험한 결과 Ce함량을 0.12wt.%까지 증가시킬때 인장강도는 변화가 거의 없으면서도 균열전파속도는 감소한다고 보고한 바 있다.

여 백

II. 실험방법

1. 시편준비

Al-Li계 합금의 용해시 문제점으로는 용탕의 대기중 산화에 의한 Li의 조성관리 및 산화물의 침입에 의한 인성저하, 다량의 수소가스에 의한 인성과 연신율의 저하, Li중의 불순물인 Na, K등이 입계에 편석되어 낮은 연성을 일으키는 문제등이 있다.

따라서 본 연구에 사용된 합금의 제조과정은 진공·용해주조법을 이용하였다. 원자재로서 Al, Li, Mg, Ag은 불순물의 유입을 최소화하기 위해 99.9%의 고순도의 금속을 이용하였으며, Cu는 알루미늄과의 모합금을 사용하였다. 이렇게 제조된 합금의 성분을 table 1에 나타내었다. 용고된 합금은 510℃에서 24시간동안 균질화처리를 한후 표면을 scalping해서 ingot의 직경을 140mm로 가공한 후 압출비 8.8 : 1 로 압출하여 두께 20mm, 폭 100mm의 판재로 만들었다.

Table 1. Chemical composition of tested alloy(wt.%)

구분	Li	Cu	Mg	Ag	Al
alloy A	2.5	2.5	0.5	-	bal.
alloy B	2.5	2.5	0.5	0.5	bal.

2. 저주기피로 실험

저주기 피로실험을 위하여 사용한 장비는 Instron사의 Model 1380(3ton)이며, 변형량을 제어하기 위해서 독일 H.B.M.사의 $\pm 2.5\text{mm}$ extensometer를 시편의 shoulder부위에 부착하였다. Extensometer를 시편의 shoulder부위에 부착한것은 알루미늄 합금에서의 피로시험에서는 notch효과가 커서 extensometer의 칼날 부착 부위가 피로균열의 생성 장소가 되어 피로 수명에 큰 영향을 주는 것을 배제하기 위함이다[17].

변위와 하중은 ISSAC 2000으로 data를 입력 받아 PC(personal computer)를 이용하여 소성 변형량, 인장 최대 응력등을 분석하였다. 시편은 압출방향이 인장방향과 나

란하게 하여 Fig. 1과 같이 게이지부분의 길이 7mm, 직경 5mm인 봉상 형태의 평활 시편으로 가공하였다. 이 시편을 530℃에서 30min. 동안 용체화처리한 후 190℃에서 20시간 동안 시효시켰으며 또한 냉간가공의 효과를 관찰하기위해 용체화 처리 후 10% 냉연을 한 다음 190℃에서 10시간 동안 시효시켰다. 또한 시편의 표면 거칠기 효과를 일정하게 유지하기 위해 모든 시편의 게이지 부위를 #8000의 사포를 이용하여 길이방향으로 hand polishing하여 최종연마 하였다.

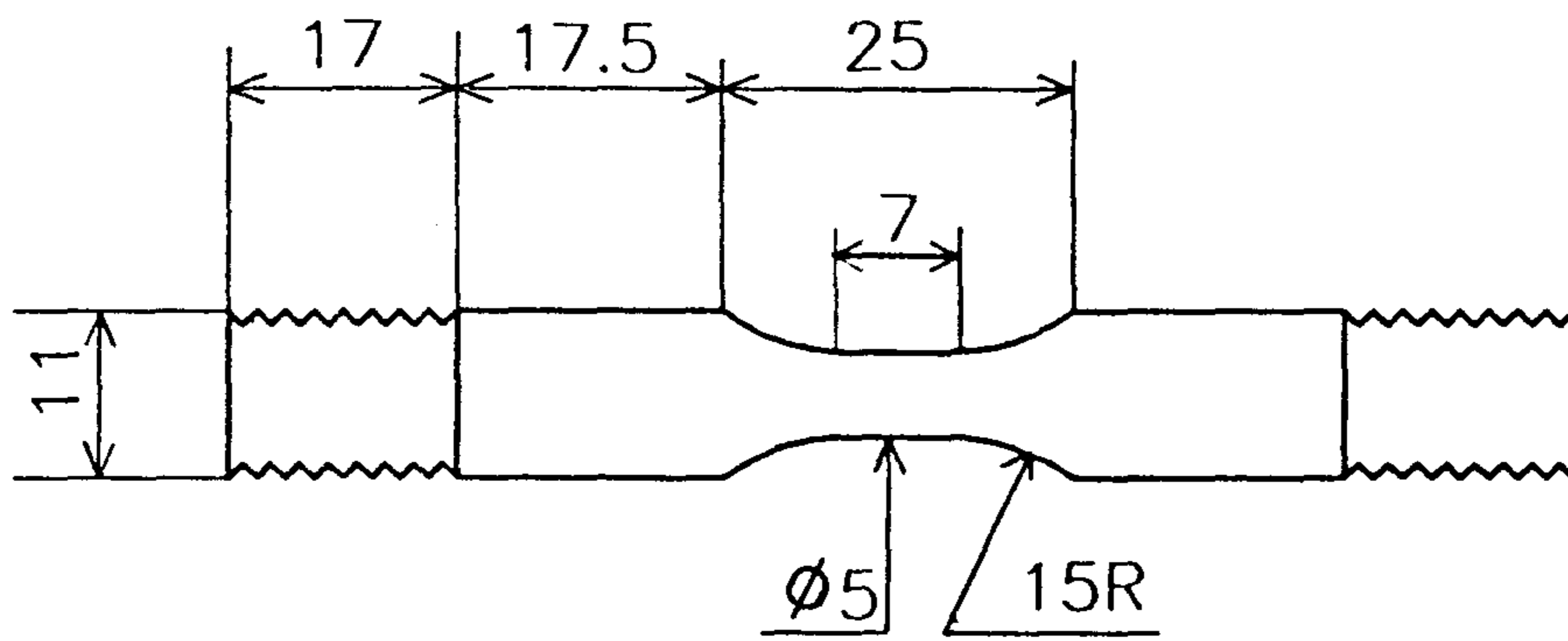


Fig. 1 저주기 피로 시험편

여 백

III. 실험결과

1. 조대한 입자의 관찰

일반적으로 알루미늄합금의 저주기 피로특성은 피로균열 생성의 영향을 크게 받으며 이러한 피로균열의 생성에 영향을 미치는 미세조직 특성중의 하나는 기지 및 입계에 형성되어 있는 조대한 입자의 크기 및 분포이다. 따라서 조대한 입자의 크기 및 분포를 관찰하는 것은 중요한 일이며 관찰결과를 Fig. 2, 3, 4, 그리고 Fig. 5에 나타내었다.

Alloy A에 대한 SEM 관찰결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a)는 secondary electron image이며 Fig. 2 (b)는 back-scattered electron image이다. Fig. 2 (a)에서 조대한 입자를 관찰할 수 있으며 (b)에서는 기지와 조대한 입자가 명확하게 구분된다. 관찰결과로부터 알 수있듯이 그 크기는 수 μm 에서 수십 μm 사이이며 모양은 비교적 불규칙적이고 기지에 고르게 분포하고 있다. 이 조대한 입자의 성분을 SEM에 부착되어있는 EDS로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과로부터 두가지 종류의 입자가 존재함을 알 수 있었으며 한 종류는 Cu를 함유한 입자이고 다른 한 종류는 Fe와 Cu를 함유한 입자였다.

한편, alloy B의 조대한 입자에 대한 SEM 관찰결과를 Fig. 4에서 보여준다. 전체적으로 alloy A와 비슷하나 alloy A보다 큰 입자가 많음을 알 수있다. 이들입자의 EDS분석결과를 Fig.5에 나타내었으며 alloy A와 마찬가지로 성분이 다른 두가지 종류의 입자가 존재함을 알 수 있으며 alloy A와 다른 점은 Cu를 함유한 입자가 Ag원소를 함유하고 있다는 것이다.

이상의 관찰 결과로부터 첨가된 Ag는 조대한 입자의 생성에 기여하고 있으며 특히 Fe를 함유한 입자보다는 Cu함유한 입자에 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 Ag를 함유한 입자의 크기가 더 크다고 해서 Ag원소가 입자의 성장을 촉진한다고 할 수는 없으며 오히려 이들 입자의 크기 및 분포는 용해 및 주조공정상의 변수 및 후 열처리에 더욱 크게 영향을 받기 때문에 적절한 용해 및 주조 공정 과 후 열처리의 선택으로 이들 입자의 크기 및 분포를 조절할 수 있을 것으로 여겨진다.

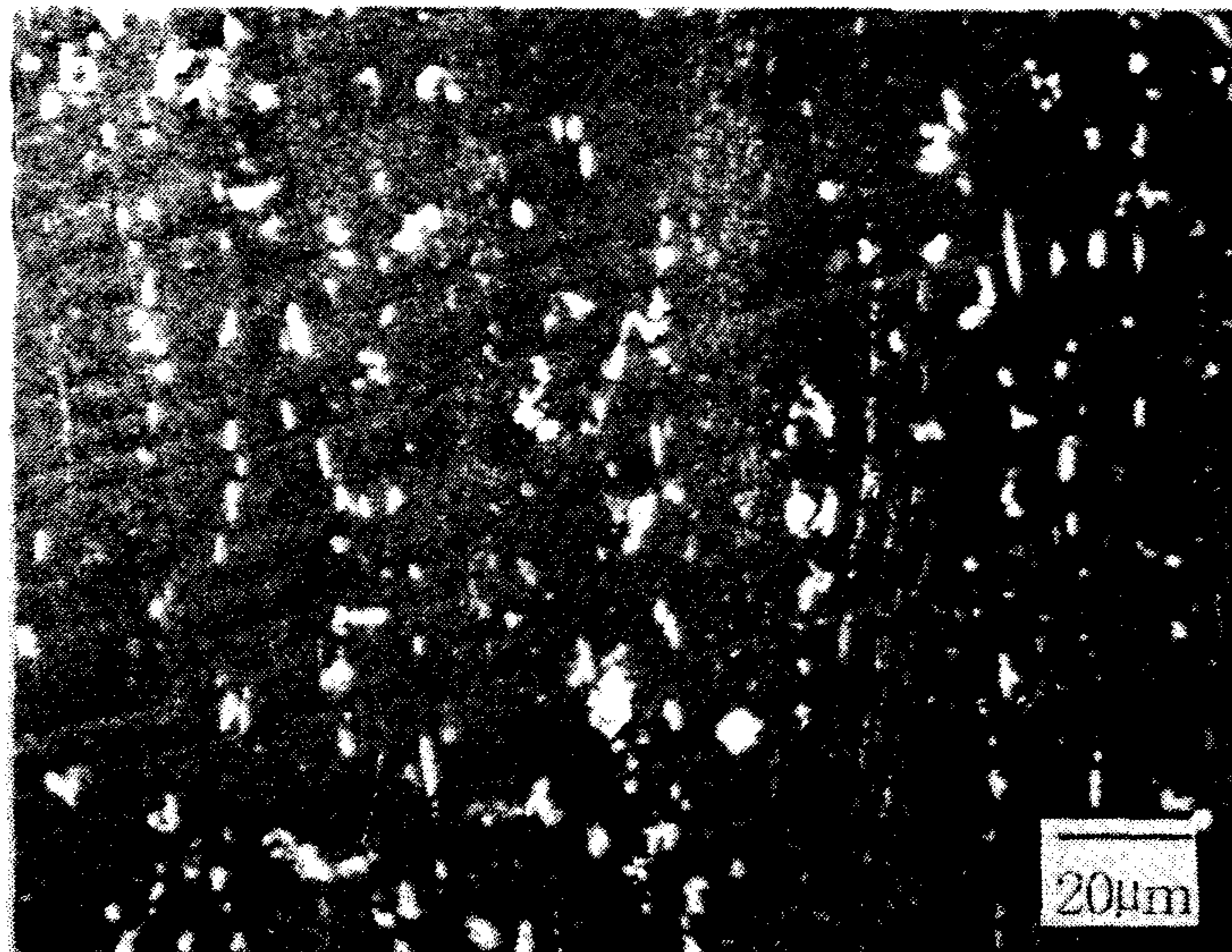
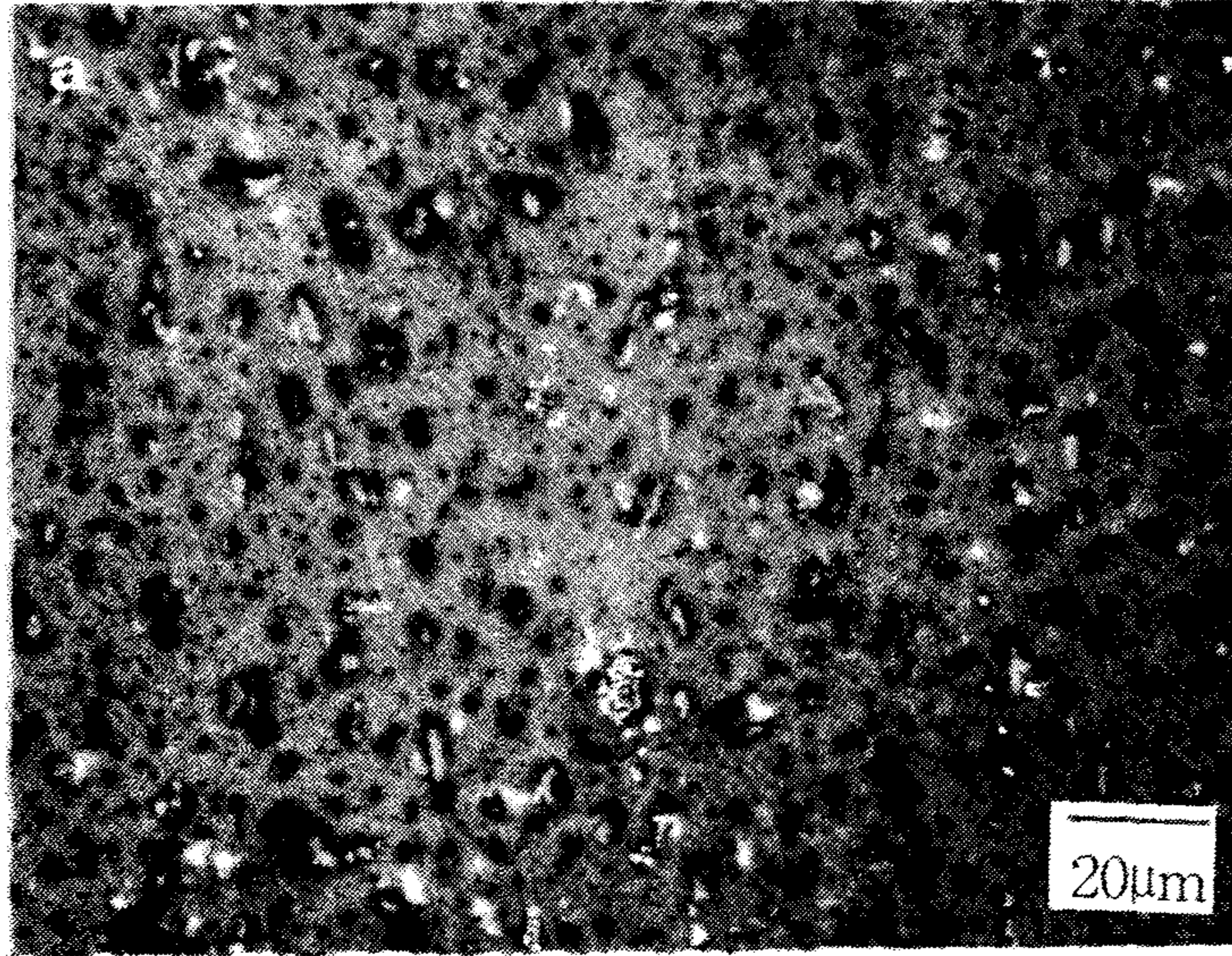


Fig. 2 alloy A의 조대한 입자를 보여주는 SEM image

(a) secondary electron image

(b) backscattered electron image

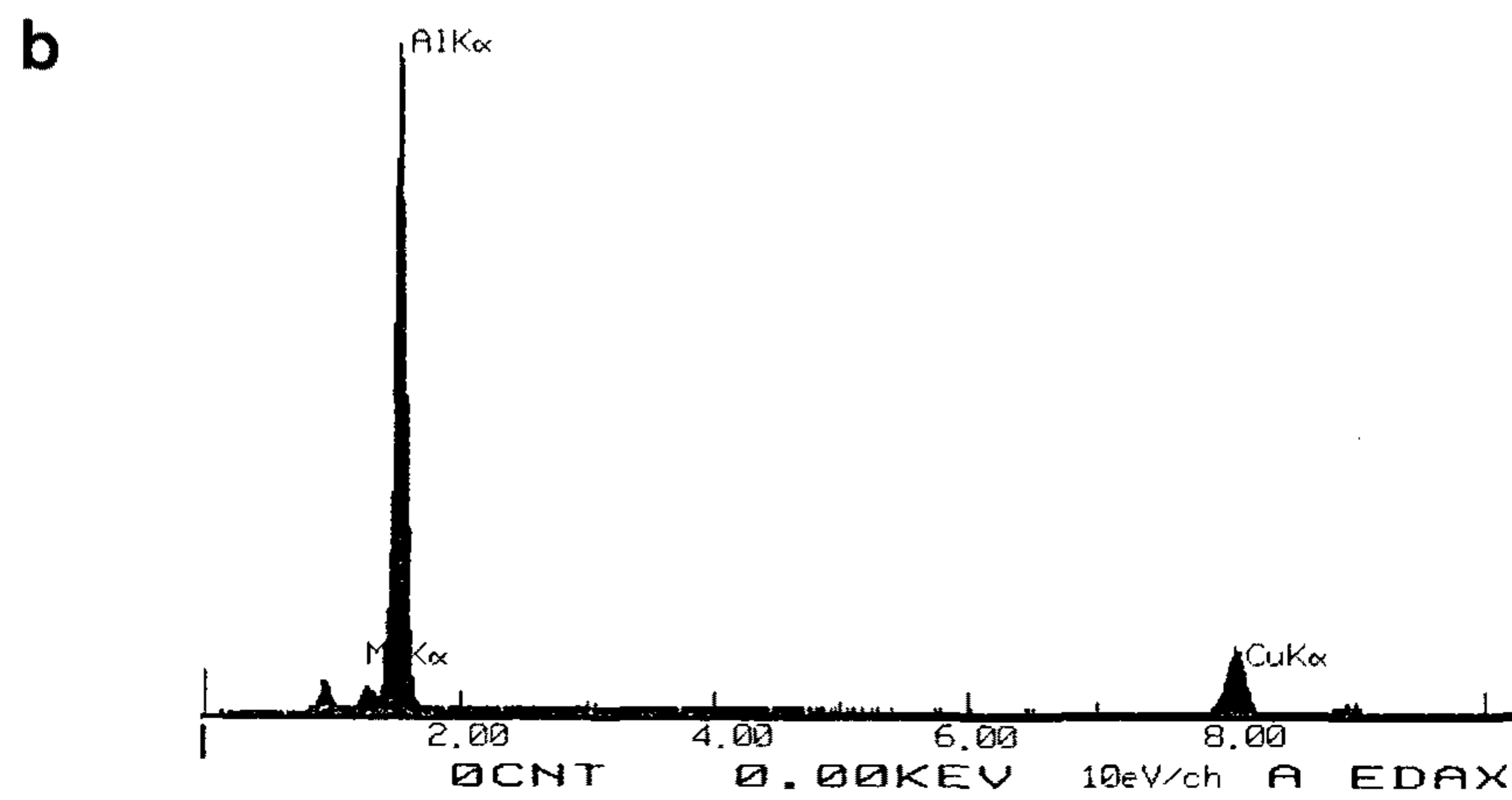
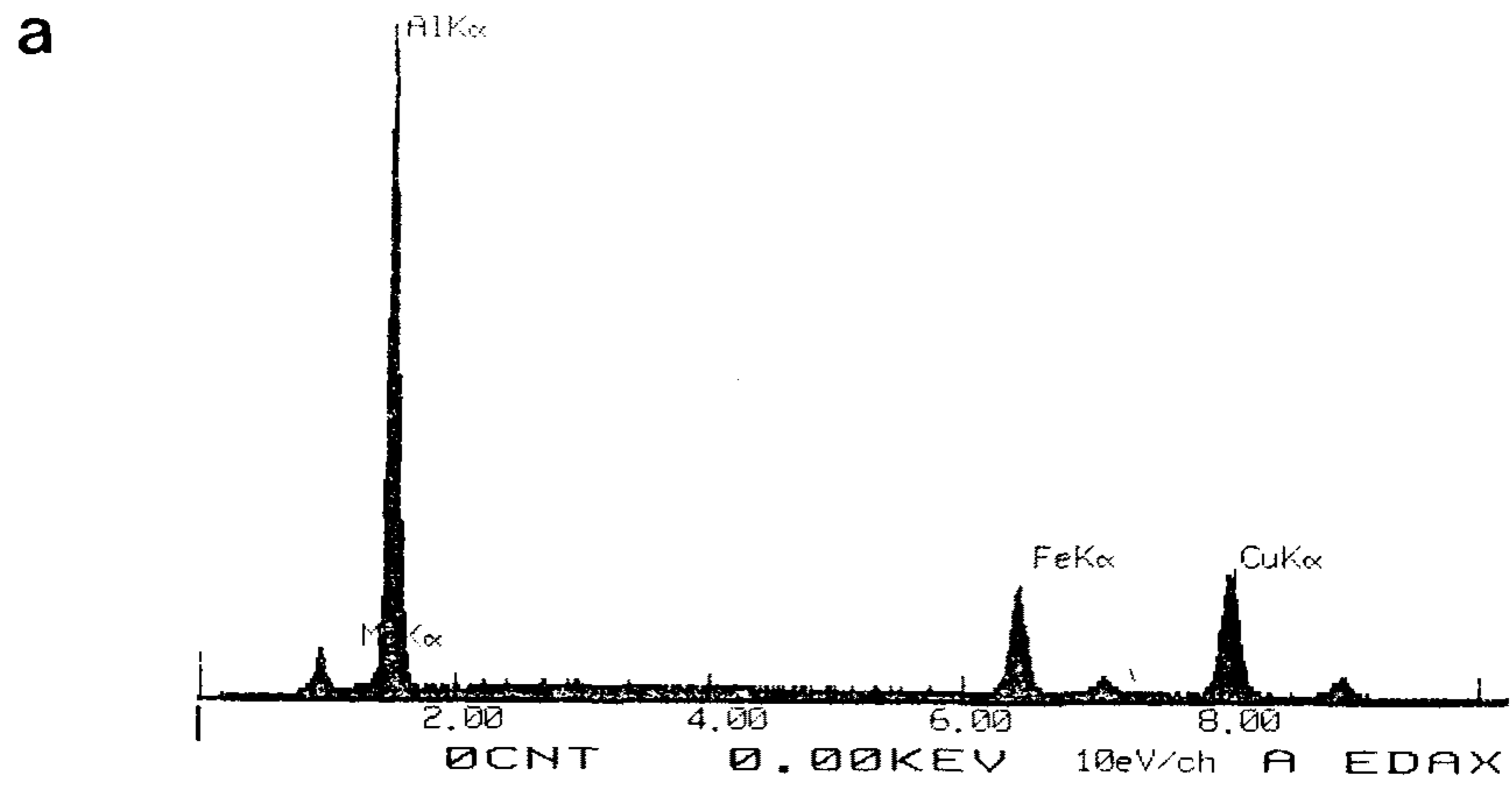


Fig. 3 alloy A의 조대한 입자에 대한 EDS 분석 결과

(a) Fe 원소를 포함한 입자로부터의 EDS 분석 결과

(b) Cu 원소를 포함한 입자로부터의 EDS 분석 결과



Fig. 4 alloy B의 조대한 입자를 보여주는 SEM image

(a) secondary electron image

(b) backscattered electron image

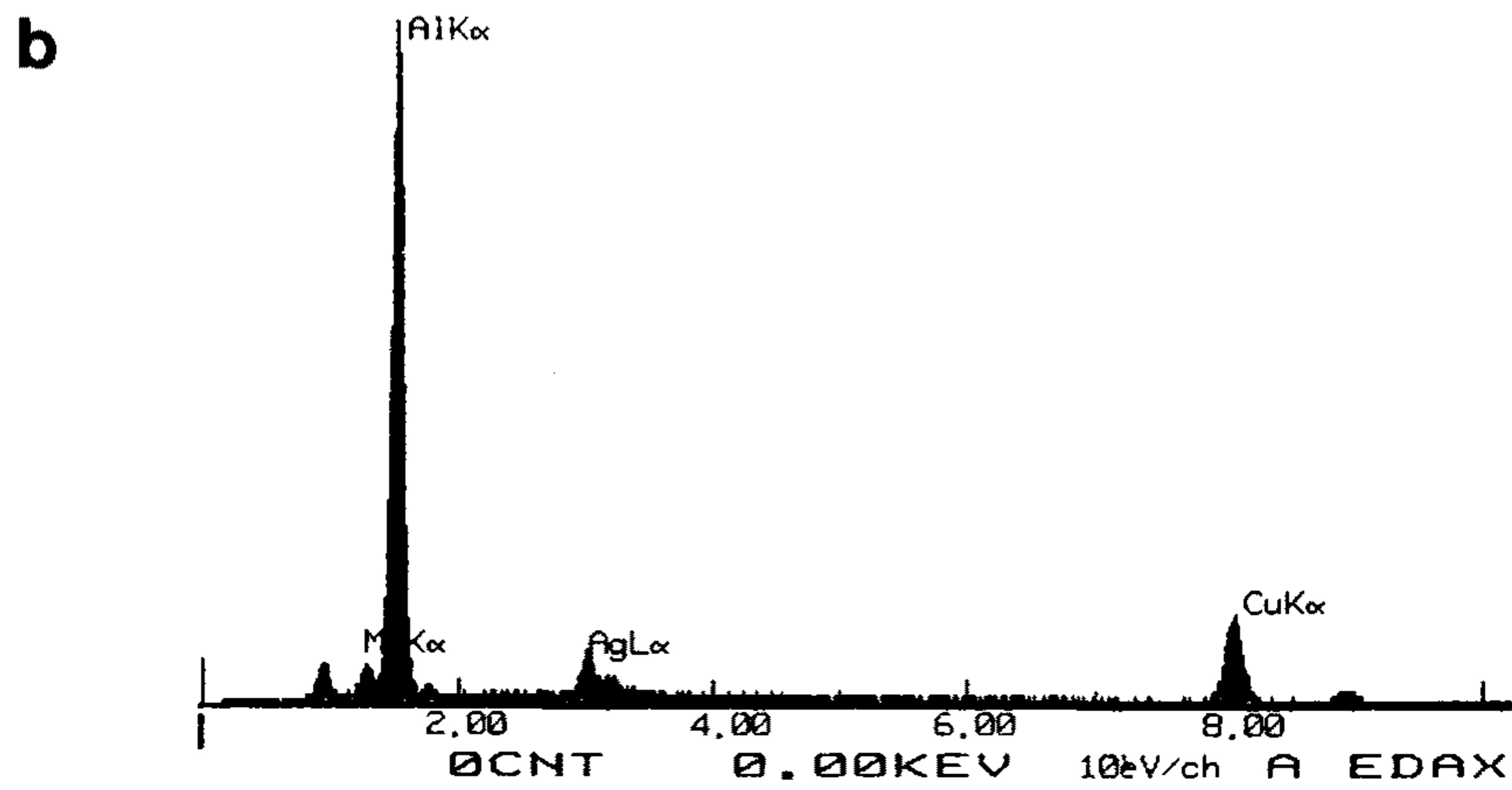
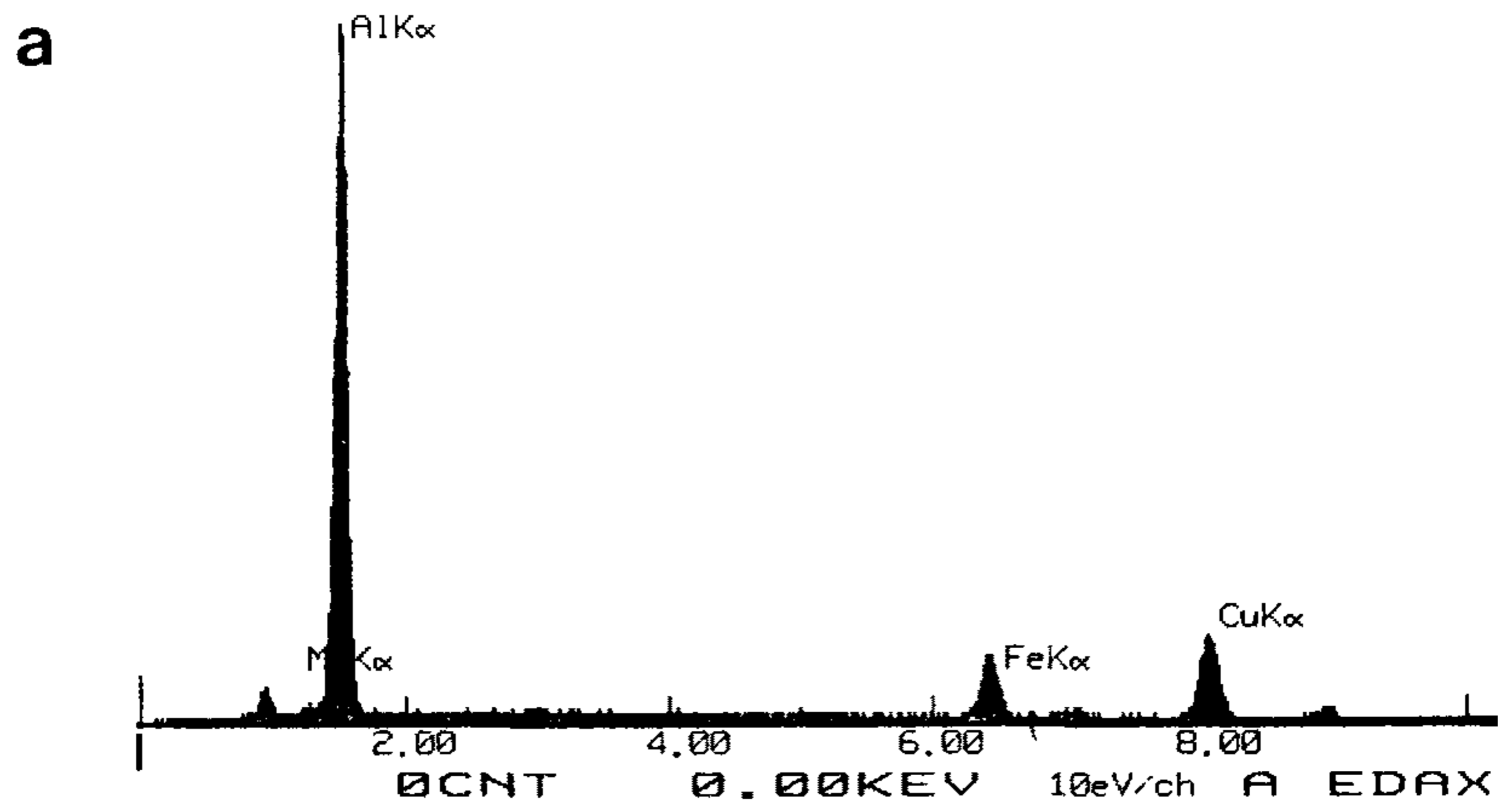


Fig. 5 alloy B의 조대한 입자에 대한 EDS 분석 결과

(a) Fe 원소를 포함한 입자로부터의 EDS 분석 결과

(b) Cu, Ag 원소를 포함한 입자로부터의 EDS 분석 결과

2. 저주기 피로시험

가. Ag 첨가의 영향

Alloy A와 Ag가 첨가된 alloy B에 대한 저주기 피로시험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 먼저 Fig. 6 (a)에서 냉간 가공을 하지 않은 경우의 두 합금에 대한 저주기 피로시험 결과를 보면, 같은 소성 변형량 범위에서 Ag가 첨가된 alloy B의 저주기 피로 수명이 짧게 나타났으며 소성 변형량 범위가 작아질수록 두 합금의 피로 수명의 비는 큰 것으로 관찰되었다. 그리고 반복 변형이 계속 가해짐에 따른 하중의 변화를 관찰해 보면 두 합금 모두 초기에는 약간의 반복경화 현상을 나타내었으며 이 후에는 파단까지 지속적인 반복연화 현상을 나타내었다. 또한 파단시에는 급격한 하중의 감소를 보여주었다.

Fig. 6 (b)에는 용체화 처리 후 냉간 가공을 가한 경우의 두 합금에 대한 저주기 피로시험 결과를 보여주고 있으며 냉간가공을 가하지 않은 경우와 마찬가지로 Ag가 첨가된 alloy B의 저주기 피로 수명이 alloy A의 그것보다 짧게 나타났다. 그러나 냉간 가공을 가하지 않은 경우와는 달리, 소성 변형량 범위의 변화에 따른 두 합금의 저주기 피로 수명의 비는 거의 일정한 것으로 관찰되었다. 그리고 반복변형이 계속 가해짐에 따라 냉간가공을 가하지 않은 경우에 나타났던 초기 반복 경화 현상은 나타나지 않았으며 처음부터 파단까지 반복 연화 현상이 계속되었다. 그리고 냉간 가공을 가하지 않은 경우와 마찬가지로 파단시 급격한 하중의 감소를 나타내었다.

Ag가 첨가된 합금의 저주기 피로 수명이 짧은 원인을 밝히기 위해 피로 파단면과 생성된 피로 균열을 SEM으로 관찰하였다. Ag가 첨가되지 않은 alloy A와 Ag가 첨가된 alloy B에 대한 피로 파면 관찰 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 피로 균열의 성장을 나타내는 잘 발달된 줄무늬(striation)를 관찰할 수 있었고, 줄무늬 간의 간격은 $1\mu\text{m}$ 이하로 비슷하였다. 이러한 관찰 결과로부터 피로 균열의 성장 단계가 alloy B의 피로 수명 감소에 영향을 미치지 않음을 알 수 있으며 피로 균열의 성장 단계보다는 피로 균열의 생성 단계가 피로 수명에 더 큰 영향을 끼치는 것으로 여겨진다.

피로 균열의 생성 단계를 관찰하기 위해 예상 피로 수명의 1/10 cycle까지 피로 시험한 후 생성된 피로 균열을 관찰하였으며 Fig. 8에 alloy A의 표면에 생성된 피로 균열을 보여주고 있다. Fig. 8 (a)는 secondary electron image 이며 (b)는 backscattered electron image 이다. 마찬가지로 예로서 Fig. 9에 alloy B의 피로균열을 나타내었다. Fig. 8과 Fig. 9를 관찰해 보면 alloy A와 alloy B의 피로 균열 생성 양상이 약간 상이함을 알

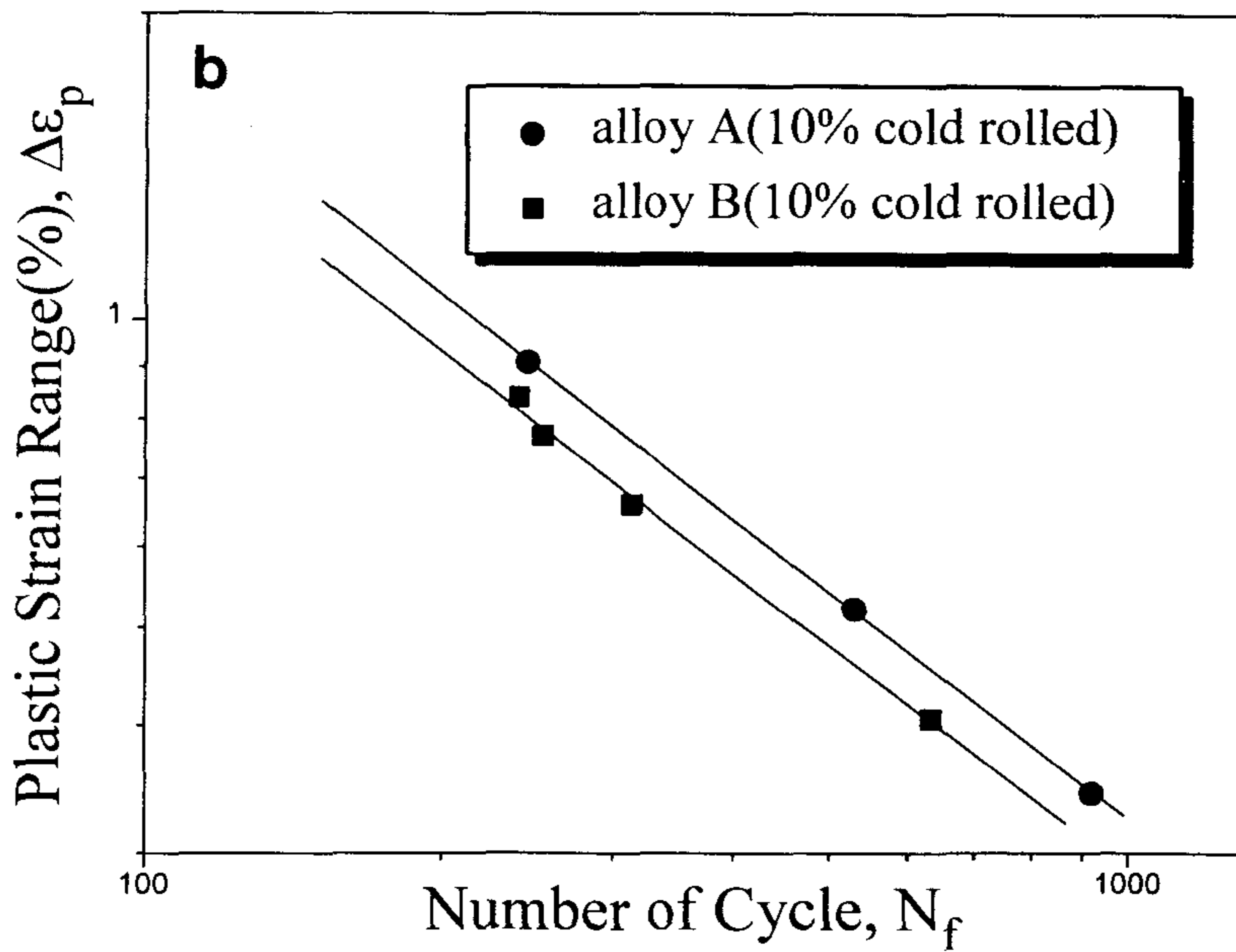
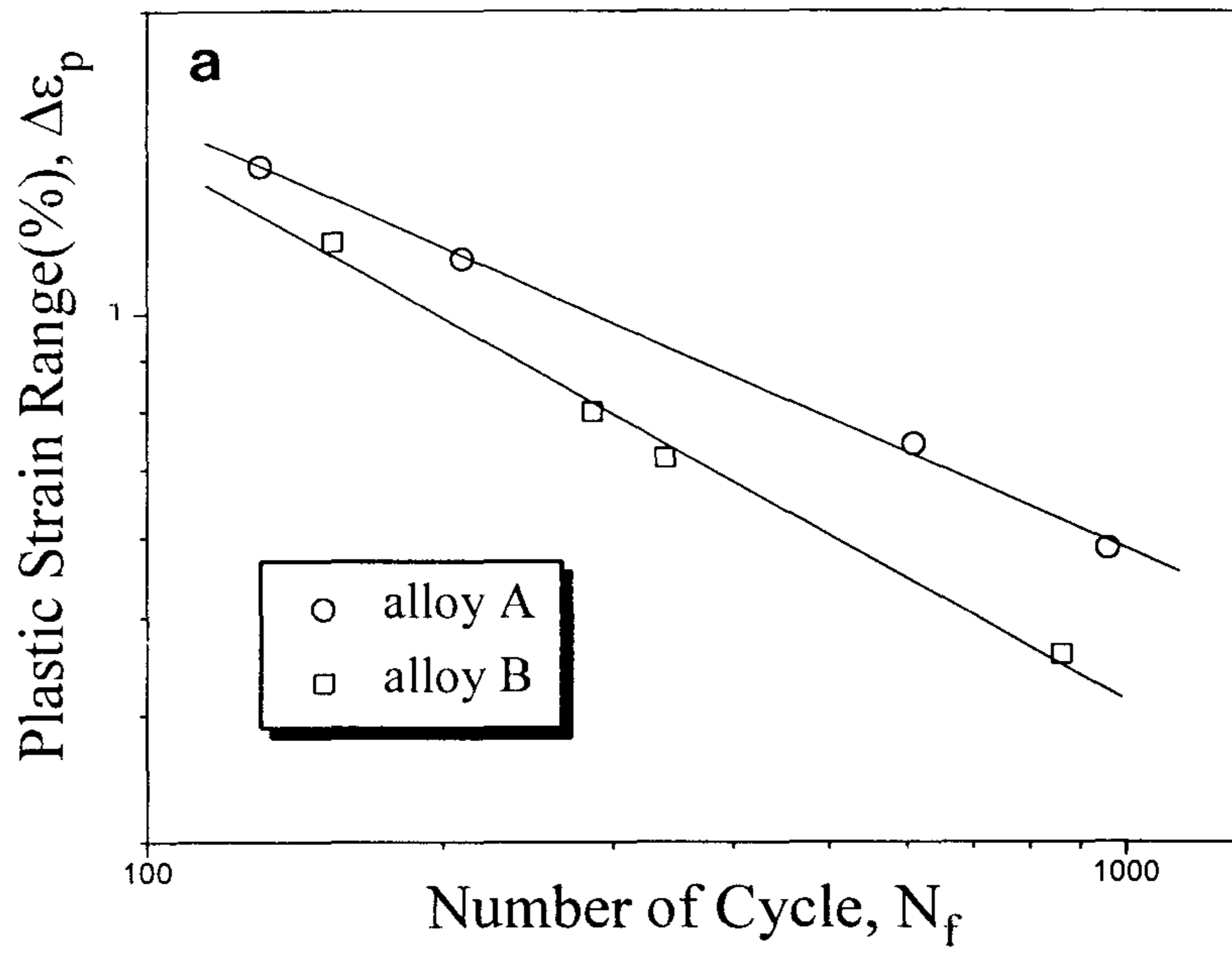


Fig. 6 Ag 첨가의 영향을 보여주는 Coffin-Manson plot

(a) 용체화 처리 + 20h at 190°C

(b) 용체화 처리 + 10% 냉연 + 10h at 190°C

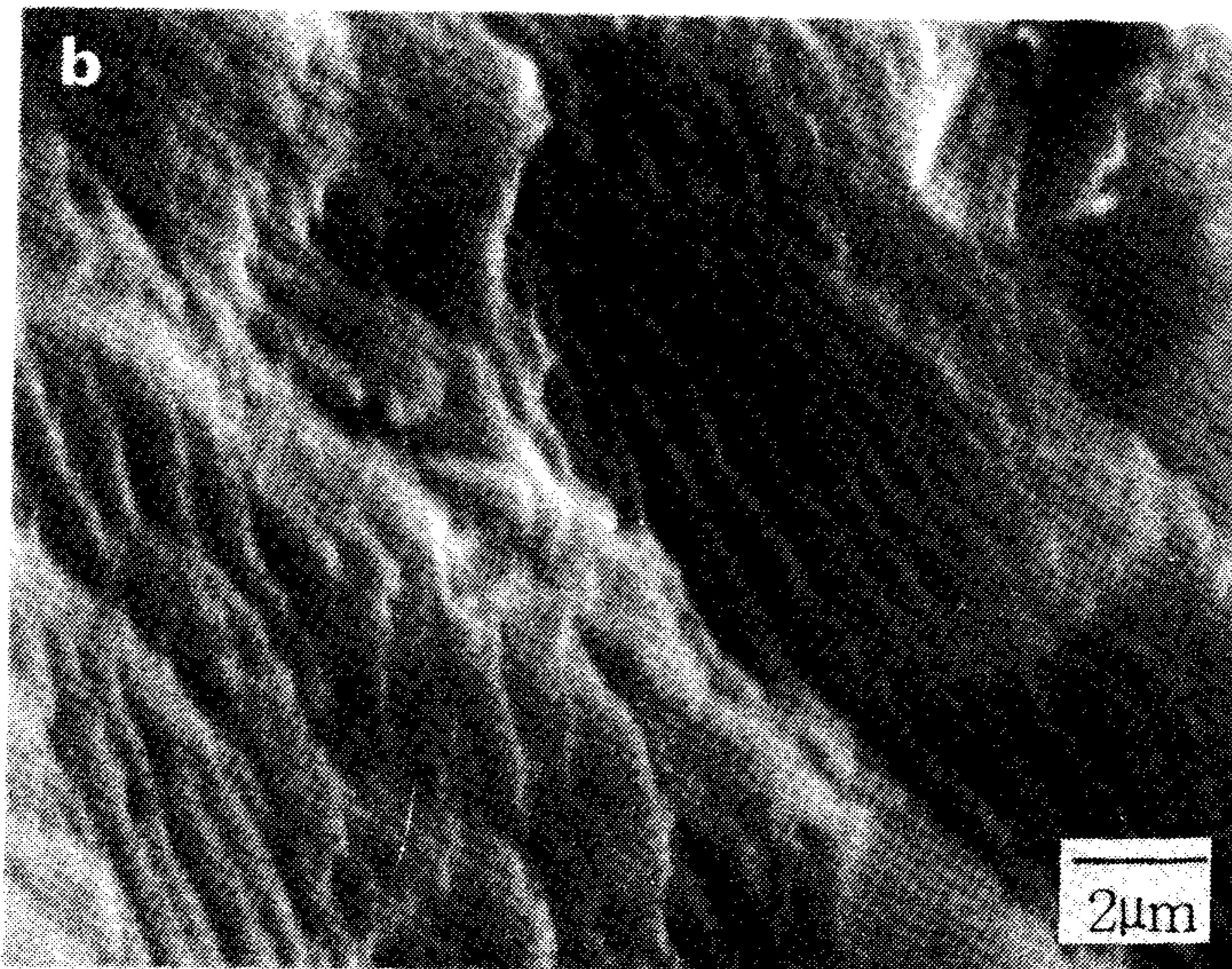
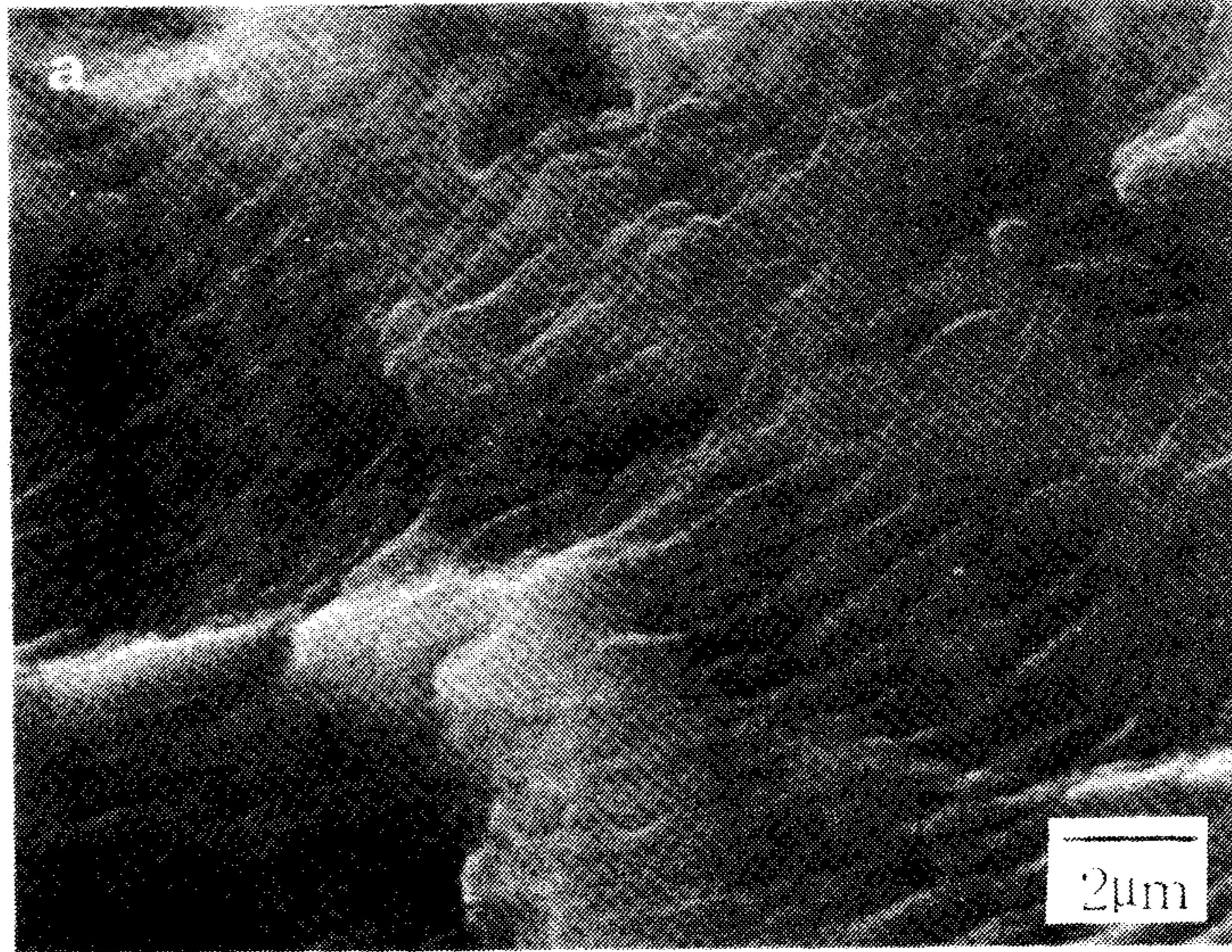


Fig. 7 두 합금의 피로 파면을 보여주는 SEM image

(a) alloy A (b) alloy B

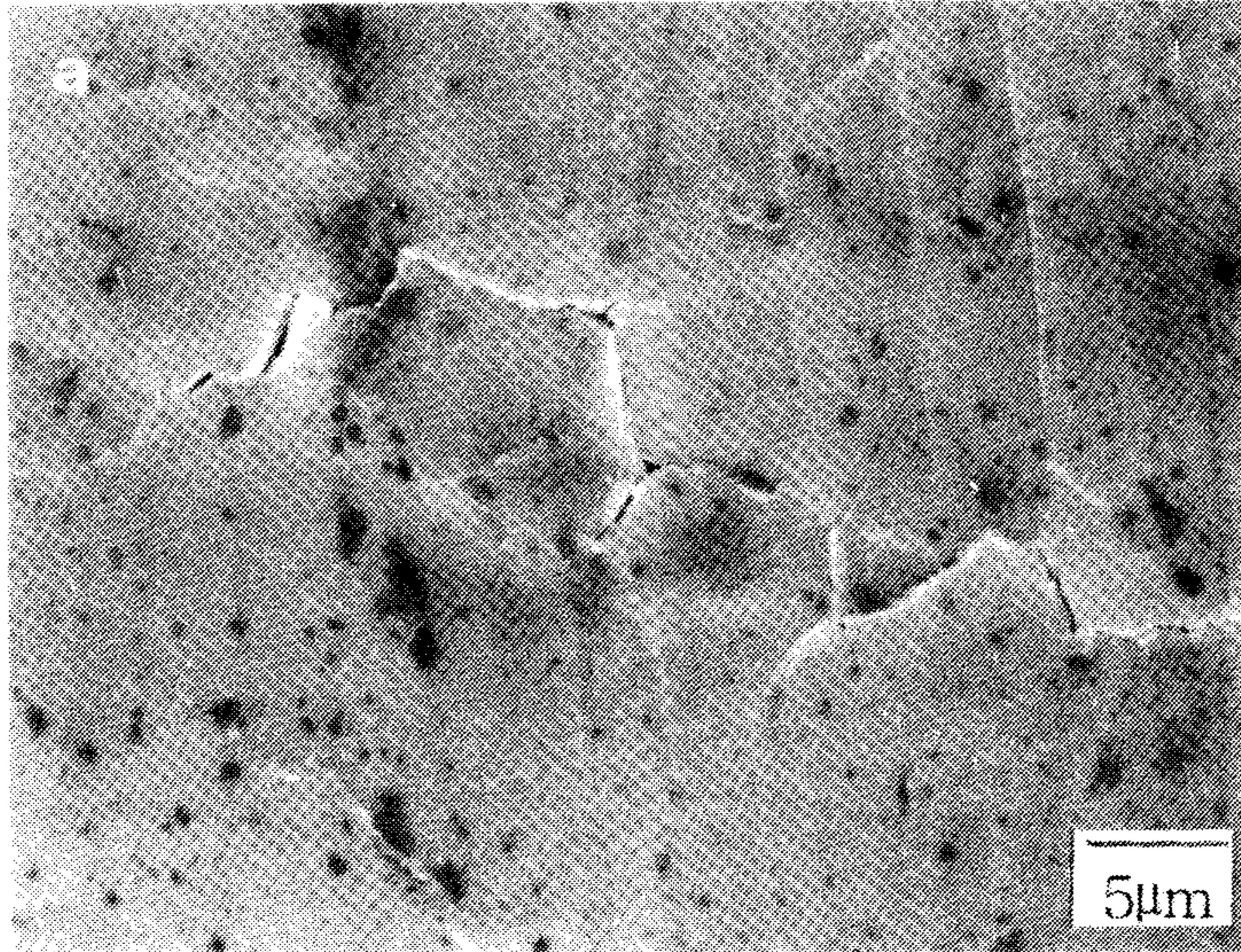


Fig. 8 alloy A의 피로 균열을 보여주는 SEM image

(a) secondary electron image

(b) backscattered electron image

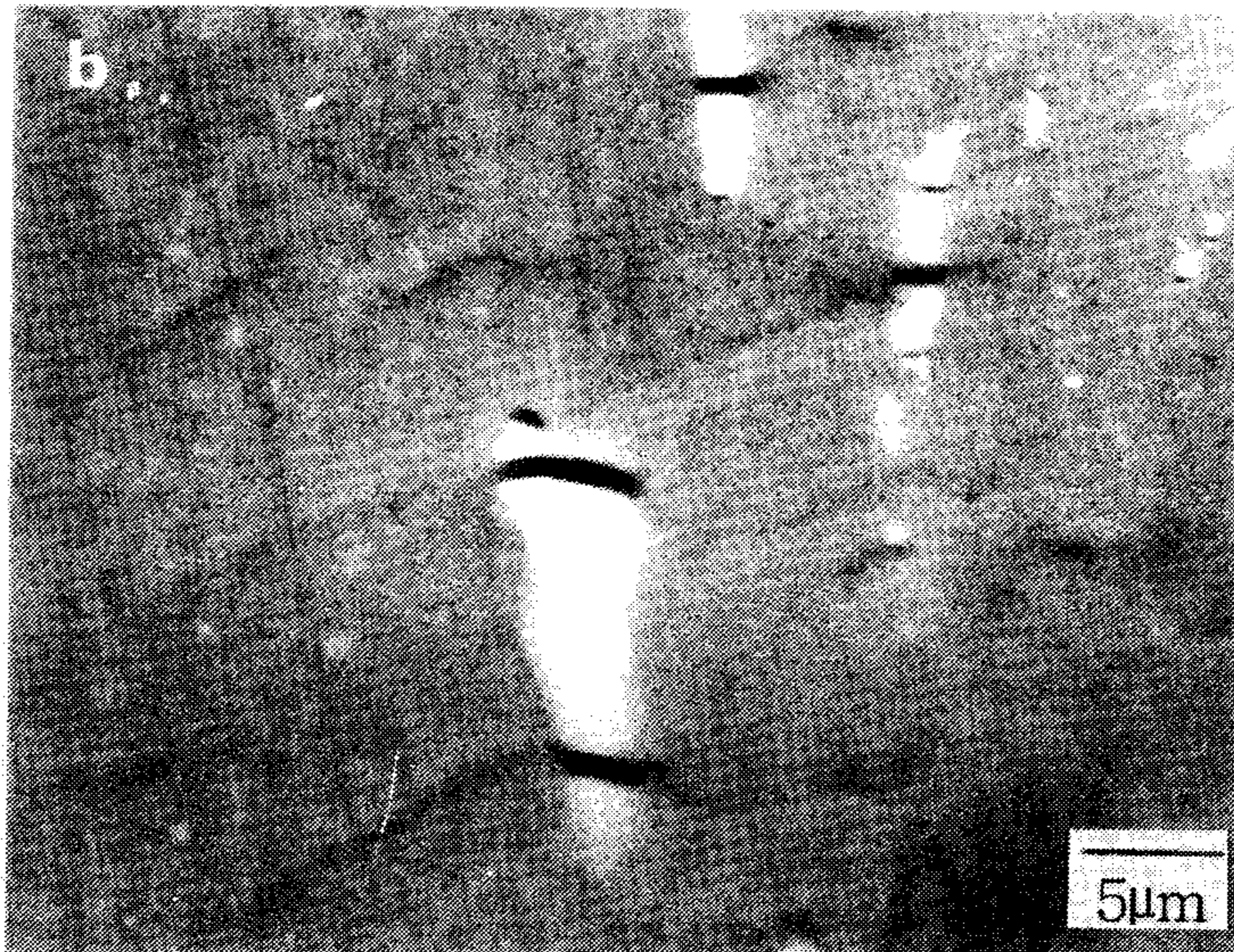
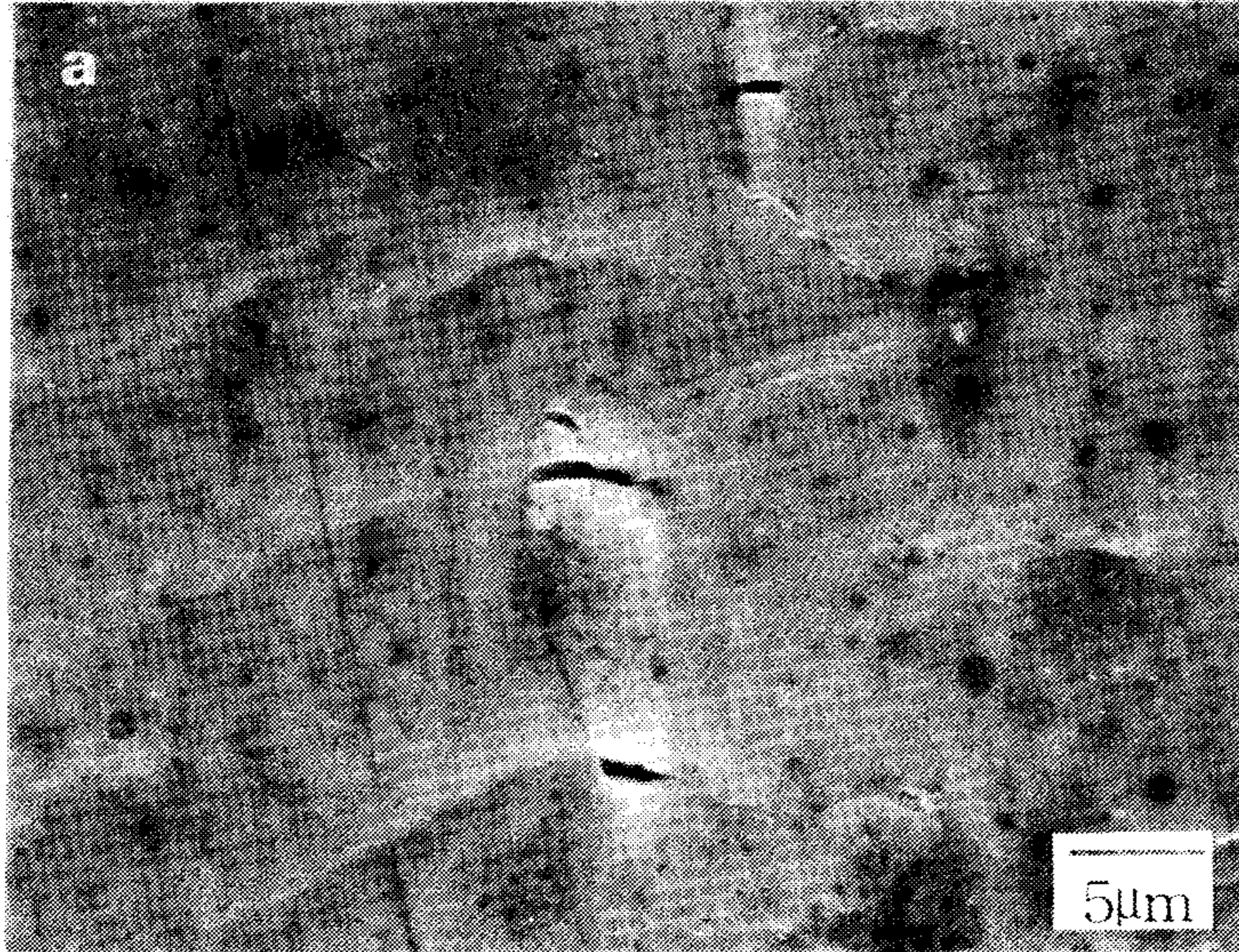


Fig. 9 alloy B의 피로 균열을 보여주는 SEM image

(a) secondary electron image

(b) backscattered electron image

수 있다.

Alloy A나 alloy B 모두 표면의 조대한 입자의 깨짐이나 계면 분리가 피로 균열의 생성에 영향을 주고 있는 것은 마찬가지였지만 alloy B의 경우가 그 영향이 더 큰 것으로 판단된다. 즉 alloy A의 경우 조대한 입자의 깨짐이나 계면 분리에 의해 생성된 피로균열은 적은 반면에 alloy B는 생성된 피로균열의 대부분이 조대한 입자의 깨짐이나 계면 분리에 의한 것이었다. 이것은 조대한 입자의 관찰 결과에서 보았다시피 alloy B의 조대한 입자 크기가 alloy A의 그것보다 더 큰 것이 그 원인으로 여겨진다.

크기가 큰 입자 주위에 변형이 집중되고 이로 인해 입자의 깨짐이나 계면 분리가 일어나고 이것은 피로 균열의 조기 생성을 촉진하게 되고 따라서 피로 수명의 감소를 초래한 것으로 여겨진다. 이러한 조대한 입자는 적절한 용해 및 주조 공정의 선택과 후 열처리에 의해 그 크기 및 분포를 조절할 수 있을 것으로 여겨지며 이를 통해 저주기 피로 특성을 상당히 개선시킬 수 있을 것으로 판단된다.

나. 냉간 가공의 영향

용체화 처리 후 냉간 가공을 가하였을 때 냉간 가공이 두 합금의 저주기 피로 특성에 미치는 영향을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Ag의 첨가 여부에 관계없이 냉간 가공을 가한 경우의 저주기 피로 수명이 짧게 나타났으며 소성 변형량 범위가 작아질수록 그 차이는 큰 것으로 관찰되었다.

냉간 가공이 저주기 피로 수명을 감소시키는 원인을 찾기위해 피로 파면을 관찰하였으나 뚜렷한 차이를 발견할 수 없었으며 alloy A의 피로 균열 생성 단계를 관찰한 결과 피로 균열의 생성 자리가 크게 다름을 확인하였다.

Fig. 11에 보여주고 있는 것은 alloy A에 용체화 처리 후 냉간 가공을 가하지 않은와 냉간 가공을 가한 경우에 관찰된 피로 균열이다. 냉간가공을 가하지 않은 경우, 피로 균열의 생성 자리는 입계가 대부분을 차지하고 있으며 냉간 가공을 가한 경우의 피로 균열의 생성 자리는 입내의 변형띠가 대부분이었다.

균열 생성 자리가 냉간 가공의 여부에 따라 이렇게 달라지는 이유는 미세 석출물의 크기 및 분포가 다르기 때문으로 판단된다. 즉 냉간 가공을 가하지 않은 경우 주요 석출물인 S'의 크기가 크고 그 밀도가 낮을 뿐만 아니라 입내 분포가 불균일 하며 또한 입계 주위의 무석출물대가 넓기 때문에 별형이 가해지는 경우 입계주위의 무석출물대에서

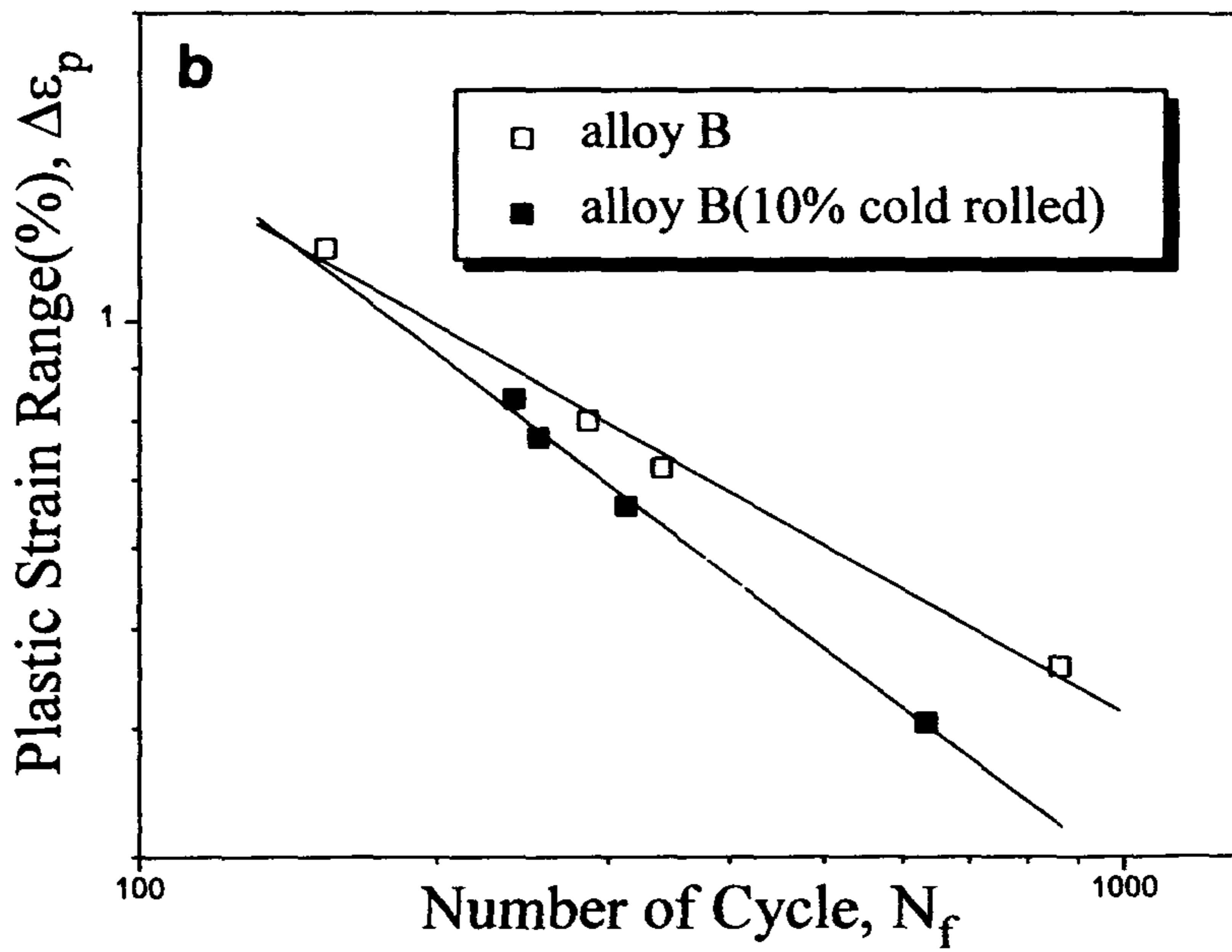
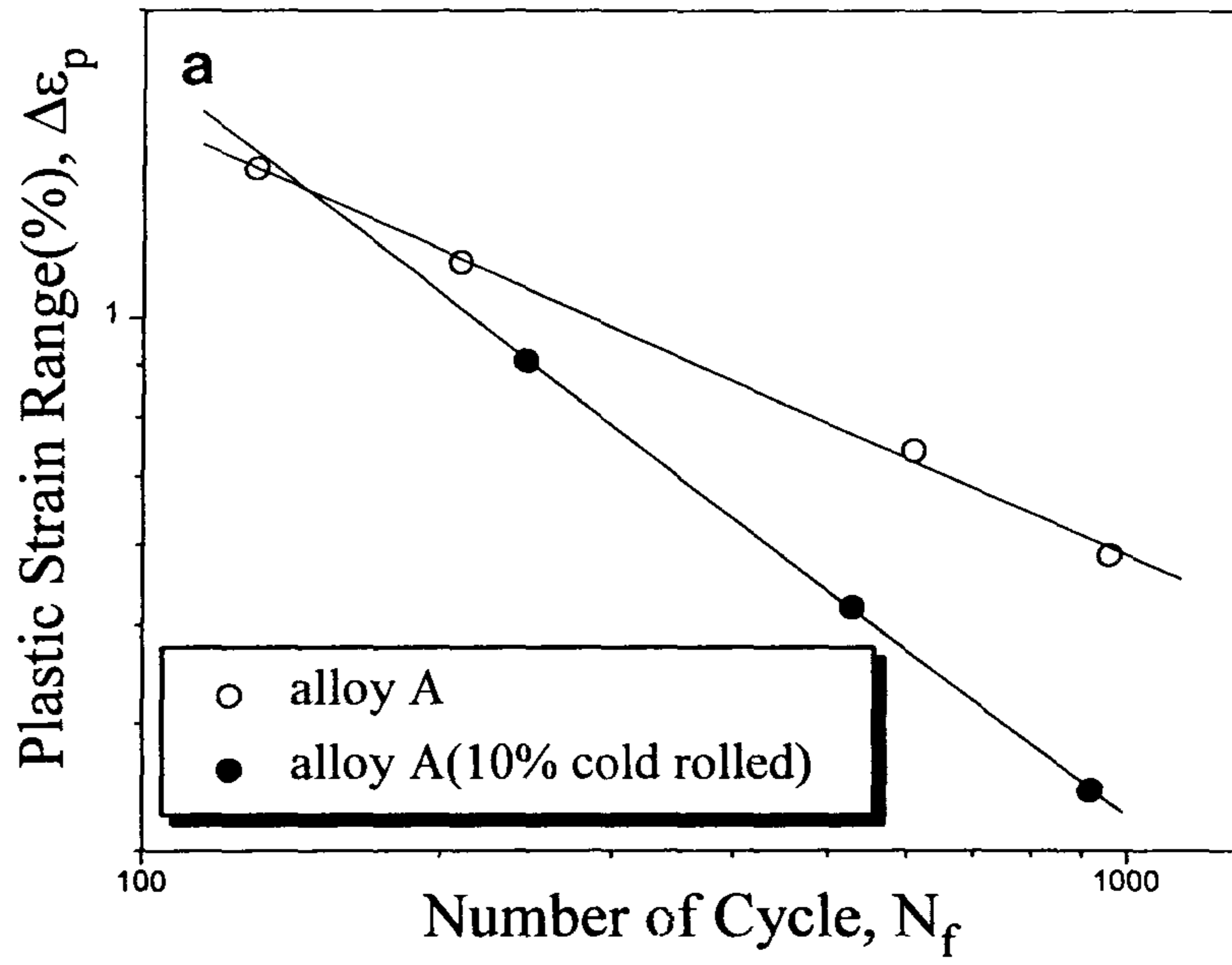


Fig. 10 냉간 가공의 영향을 보여주는 Coffin-Manson plot

(a) alloy A (b) alloy B

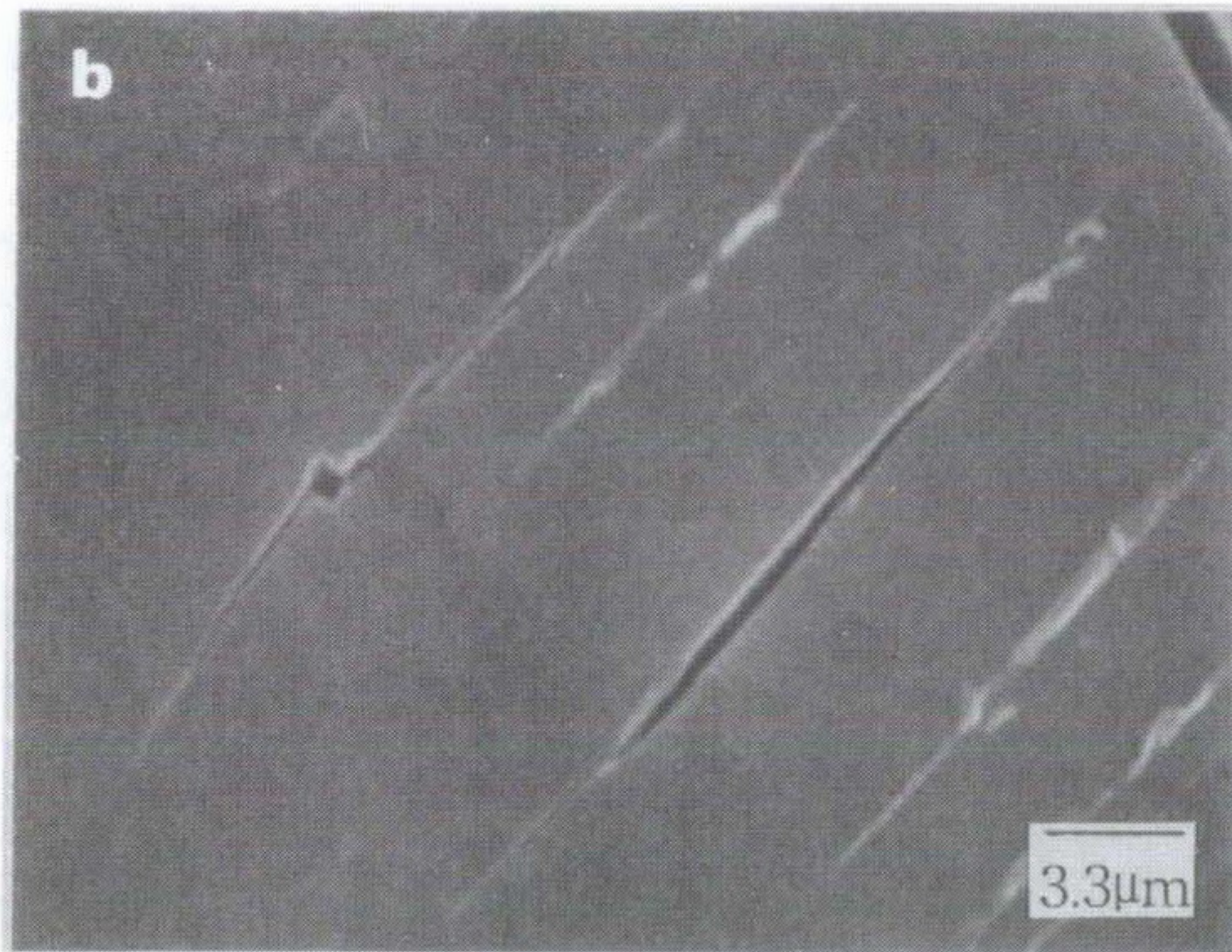
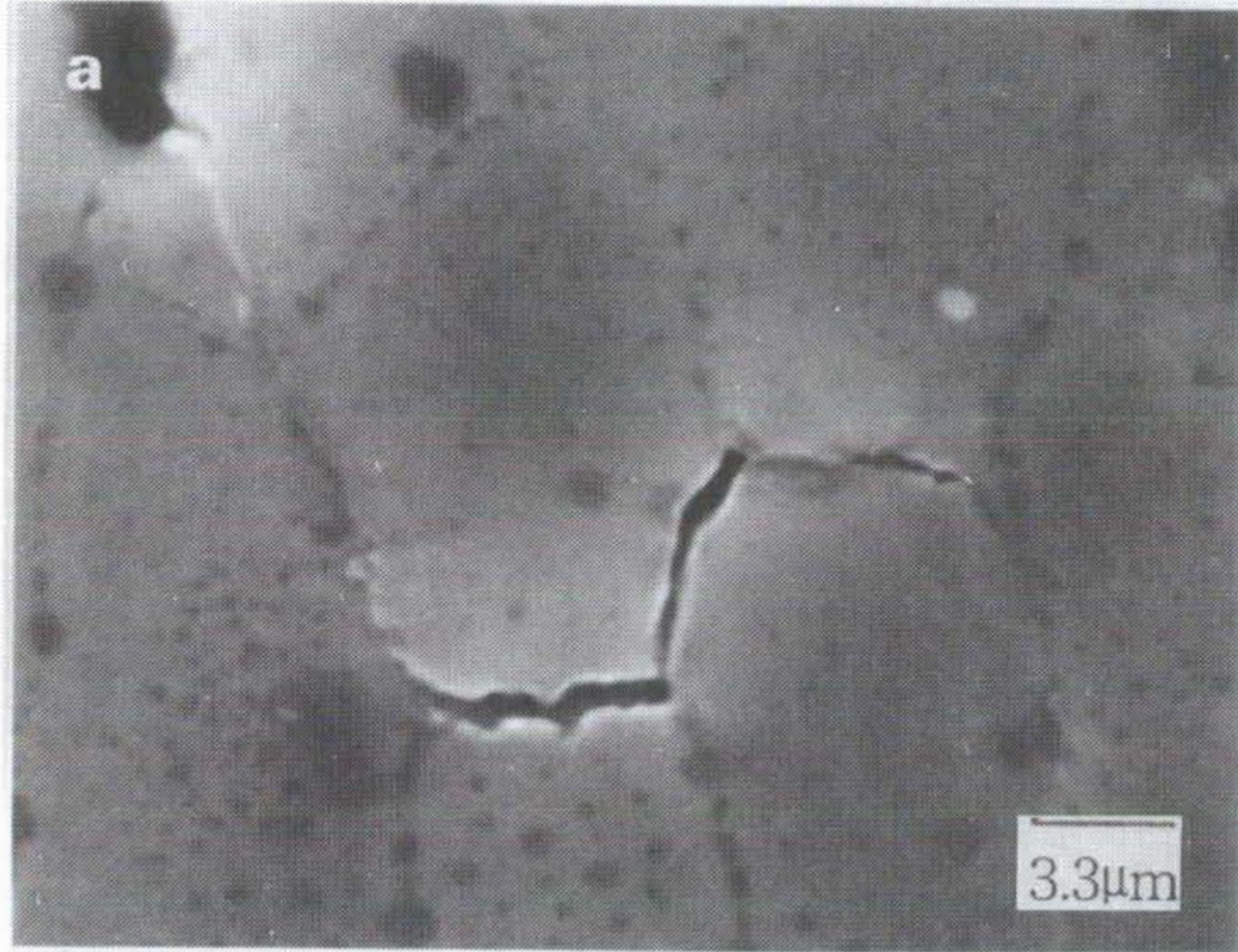


Fig. 11 alloy A의 피로균열을 보여주는 SEM image

(a) 용체화 처리 + 20h at 190°C

(b) 용체화 처리 + 10% 냉연 + 10h at 190°C

우선적인 변형이 일어남과 동시에 입내에서 생성된 전위들이 입계 쪽으로 이동할 때 저항이 작아서 입계로의 전위 집적이 비교적 쉽게 이루어 지게되어 입계에서의 균열 생성이 이루어지는 것이다.

반면에 냉간 가공을 가한 경우 냉간 가공에 의해 생성된 전위들에서 S'이 석출하게됨에 따라 석출물의 크기가 작아지면서 입내에 매우 골고루 분포하게되며 또한 입계 주위 무석출물대가 매우 좁아지거나 사라지게 된다. 따라서 변형에 의해 생성된 전위는 입계에 집적되는 경향보다는 입내 석출물에 의해 이동에 방해를 받게되어 입내에 tangle 되는 경향이 높아지게 되며 이로인해 입내의 변형때에서 피로 균열이 생성되는 것으로 여겨진다. 따라서 같은 양의 소성 변형을 가할 경우 냉간 가공을 가한 합금에서 전위의 tangle로 인해 입내의 전위 밀도가 높아지고 이로인해 피로균열이 조기에 생성된 것으로 판단되며 이로 인해 피로 수명의 감소가 초래된 것으로 여겨진다.

IV. 결론

1. 조대한 입자는 Fe원소를 포함한 입자와 Cu를 포함한 입자의 두 종류가 존재하였으며 Ag를 첨가한 경우 Cu를 포함한 입자에서 Ag원소가 검출되었다.
2. Ag를 첨가한 경우 조대한 입자의 크기가 다소 큰 것으로 나타났으나 Ag의 첨가가 조대한 입자의 성장을 초래하였다고 결론지을 수는 없으며 오히려 이것의 크기 및 분포는 적절한 용해 및 주조 공정의 선택과 후 열처리에 의해 조절될 수 있을 것이라 여겨진다.
3. Ag를 첨가한 합금의 저주기 피로 수명이 짧은 것으로 나타났으며 이는 Ag가 첨가된 합금의 조대한 입자 크기가 다소 크기 때문인 것으로 여겨지며 적절한 용해 및 주조 공정의 선택과 열처리로서 저주기 피로 특성을 충분히 향상시킬 수 있는 것으로 판단된다.
4. 용체화 처리 후 냉간 가공의 여부에 따라 피로 균열의 생성 자리가 달라졌으며 이것이 저주기 피로 특성에 큰 영향을 미침을 알았다.

여 백

V. 참고문헌

1. B.Tomkins, "Creep & Fatigue in High Temperature Alloy", J.Bressers(Ed.), 1981, Applied Science Publishers LTD, London, 111
2. J.Wareing, Met. Trans., vol. 6A(1975), 1367
3. T.H.Sanders, Jr. and J.T.Staley, "Fatigue and Microstructure", ASM, Ohio(1978), 467
4. Kunhiro Iida, "3rd International Conference on Low Cycle Fatigue and Elasto-Plastic Behavior of Materail, Vol.3", Berlin, 1992, K.-T.Rie(Ed.), 490
5. Y.B.Xu, L.Wang, Y.Zhang, Z.G.Wang and Q.Z.Hu, Met.Trans., vol.22A(1991), 723
6. R.E.Stolts and R.M.Pelloux, Met. Trans., vol.7A(1976), 1295
7. Fu-Shing Lin and E.A.Starke, Jr, Mater. Sci. Eng., vol. 39(1979),27
8. R.E.Sanders, Jr. and E.A.Starke, Jr, Mater. Sci. Eng., vol. 28(1977), 53
9. E.A.Starke, Jr. and G.Lutjering, "Fatigue and Microstructure", ASM, Ohio(1978), 200
10. K.K.Soni, D.B.Williams, J.M.Chabala, R.Levi-Setti and D.E.Newbury, Acta. Metall. Mater. vol.40(1992), 663
11. Jin Yan, J.Mater.Sci., vol.27(1992), 197
12. H.D.Lee, 석사학위논문, 대전 KAIST, 1993
13. J.Dhers, J.Driver, A.Fourdeux, "Al-Li Alloy III", Proceeding of the Third International Aluminum-Lithium Conference, 1986, London, C.Baker(Ed.), 233
14. H.C.Park 석사학위논문, 대전 KAIST, 1991
15. K.J.Jata, E.A.Starke,Jr., "Al-Li Alloy III", Proceeding of the Third International Aluminum-Lithium Conference, 1986, London, C.Baker(Ed.), 247
16. M.Liang, M.Zhaobin and T.Li, "The 3rd International Conference on Aluminum Alloys, Vol.1", 1992.6., Norway, L.Armberg(Ed.), 408
17. Alain Renard, A.S.Cheng, R.De la Veaux and C.Lairk, Mater.Sci.Eng., vol.60(1983), 113