

Al-Cu-Mn 주조합금의 SCC특성에 미치는 Cd첨가의 영향

이찬희 · 김경현* · 김인배

부산대학교 금속공학과
*한국기계연구원

Effect of Cd Addition on the SCC Properties of Al-Cu-Mn Cast Alloys

Chan-Hee Lee, Kyung-Hyun Kim* and In-Bae Kim

Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Materials Eng., Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea

(2000년 12월 20일 받음, 2001년 1월 9일 최종수정본 받음)

초 록 Al-Cu-Mn 주조합금의 응력부식균열 저항성에 미치는 Cd첨가의 영향을 C-ring test와 전기전도도 시험을 통하여 조사하였다. Cd첨가량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였고, SCC 저항성도 증가하였다. SCC 시험결과 균열이 입계를 따라 전파되는 입계파괴가 일어났으며, 파면은 취성파괴양상을 나타내었고, 입계를 따라 조대 석출물과 무석출대가 나타난 것으로 보아서 이 합금의 SCC 기구는 anodic dissolution model이라고 판단된다. Cd를 첨가하지 않은 경우 최대경도값은 127Hv였으나, Cd를 첨가한 경우 최대경도값은 138~145Hv로 증가하였다.

Abstract Effect of Cd addition on the stress corrosion cracking(SCC) resistance of Al-Cu-Mn cast alloy was investigated by C-ring test and electrical conductivity measurement. With increasing Cd contents, the electrical conductivity and the SCC resistance were increased. The PFZ and coarse precipitates along the grain boundary were observed from TEM micrographs. The fracture mode of the alloys was confirmed as intergranular type and showed brittle fracture surface. As a result, it was concluded that the SCC mechanism of these alloys is the anodic dissolution model. The maximum hardness was increased from 127Hv in the Cd-free alloy to 138~145Hv in the Cd addition alloys.

Key words : Al-Cu-Mn cast alloy, SCC resistance, Intergranular fracture, Anodic dissolution model

1. 서 론

Al 합금은 1906년 Wilm에¹⁾ 의해 Al-Cu-Mg계 합금의 시효경화 현상이 발견된 이래 지속적으로 새로운 합금계가 개발되어 항공기나 수송기 부품, 미사일, 각종 병기, 구조물, 기계장비 및 일반 생활용품에 이르기까지 경량화 부품으로 널리 사용되고 있다. 최근 환경문제가 세계적인 관심사로 대두되면서 에너지 저감과 공해방지 목적으로 철강에 비해 약 1/3정도의 비중(2.7g/cm³)을 가진 알루미늄 합금이 경량화 재료로서 각광을 받고 있다. 알루미늄 합금을 주조방법에 의해 제조할 경우 단조방법에 의한 제품보다 생산단가가 훨씬 낮을 뿐만아니라 단조방법으로는 제조할 수 없는 복잡한 형상의 부품제조가 가능하고 금형 내로 완전충진이 가능하므로 난가공재의 실형상(near-net-shape) 생산이 가능하여 생산단가가 낮다는 큰 장점을 가지고 있기 때문에 고강도 주조제품의 제조에 관한 연구가 활발히 진행중이다. 그러나 주조품은 가공품에 비해 기계적 성질이 떨어지므로 여러 가지 열처리 조작이나 적절한 합금 원소를 첨가하여 주조품의 기계적 성질을 향상시켜 주조품의 사용을 확대하려는 연구가 수행되고 있다.²⁾ 그 결과 미국에서는 A201 (Al-4.7Cu-0.5Mn-0.5Mg-0.5Ag-0.3Ti)이라는 주조용 고강도 알루미늄 합금을 개발하였다. 그러나

이 합금은 성분 중에 Ag가 첨가되어 있어 생산단가가 높은 단점이 있기 때문에 사용범위가 제한적이었다. 그래서 A201합금 가격의 절반정도로 저렴한 Al-Cu-Mn의 합금 조성에 강도와 연성 향상에 효과적인 Cd, Ti, Zr을 첨가한 새로운 합금계를 설계하였으며 그 강도특성을 이미 보고하였다.³⁾ 이러한 고강도 Al 합금이 항공기나 특수방산용으로 사용될 경우에는 높은 신뢰성과 안정성이 요구되므로 응력부식균열 저항성, 피로특성 및 파괴인성 등의 내구성에 관한 데이터 제시가 필수적이다. 이와같은 요구에 따라 Al-Cu-Mn계 주조합금의 SCC 특성에 미치는 Cd 첨가의 영향을 조사함으로써 주조용 고강도 알루미늄 합금 개발을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 합금제조 및 열처리

전기로에서 Al-Cu-Mn 모합금에 Ti, Zr, Cd을 첨가하여 Cd 양을 0.05%, 0.10%, 0.15%로 변화시킨 합금을 제조하였으며, 표 1은 시편의 화학조성을 나타낸 것이다. 용탕을 약 15분 동안 Ar gas bubbling 처리를 하여 개재물 제거와 탈가스처리를 하였으며, 약 300℃ 정도로 예열된 주형에 용탕을 주입하였고, 주입시 용탕의 온도는 약 800℃ 이었다. 전기로를 이용하여 제조된 각각의 시편을 543℃에

Table 1. Chemical composition of Al-Cu-Mn cast alloys(wt%)

	Al	Cu	Mn	Ti	Zr	Cd
Cd free	Bal.	4.8	0.5	0.3	0.03	-
0.05% Cd	"	"	"	"	"	0.05
0.10% Cd	"	"	"	"	"	0.10
0.15% Cd	"	"	"	"	"	0.15

서 13시간 동안 용체화처리를 한 후 수냉한 다음 시효경화 특성을 조사하기 위해 ±1℃의 오차를 갖는 silicon oil bath를 사용하여 170℃에서 시효열처리를 하였다. 경도변화를 조사하기 위해 마이크로비커스 경도기를 사용하여 하중 300g, 부하시간 10초로 하여 12회 측정 후 최대 및 최소값을 버리고 산술평균하였다.

2.2. 전기전도도시험

결정입계의 석출물 분포상태와 같은 미세조직 변화와 전기전도도의 변화가 재료의 응력부식저항성과 밀접한 관계가 있다는 사실로부터 전기전도도의 변화를 조사함으로써 재료의 응력부식균열저항성을 간접적으로 평가하는 방법이 AMS 등에서 인정되고 있다.^{4~6)}

본 연구에서 측정된 전기전도도는 ferrite core에 세션을 감은 probe에 60KHz의 전류를 흘려 금속의 표면에서 발생하는 와류의 크기를 전도도로 환산토록한 Magna Flux 사 제품인 Al합금 전용 전기전도도 측정장치를 이용하여 MIL-STD-1537 규격에 따라 Eddy 전류법으로 %IACS (International Annealed Copper Standard)를 측정하였으며 시험편은 20mm×20mm×2mm크기로 하였다. 시험편의 측정면은 연마포로 1200번까지 연마하여 접촉에 따른 오차를 최소화한 적게 하였다.

2.3. 응력부식균열 시험

각 시효열처리에 따른 응력부식균열 특성을 조사하기 위해 응력부식의 한계 특성을 파악하는데 가장 보편적이고 경제적인 방법인 C-ring 시험편을 사용하여 시험을 행하였다. C-ring 시험편은 ASTM G38에 따라 그림 1과 같이 제작하였다. C-ring 시험편의 암나사와 숫나사 사이에서 일어날 수 있는 갈바닉 효과를 방지하기 위해서 암나사와 숫나사를 미리 에폭시 수지로 코팅하였으며 C-ring 시험편의 노출부는 아세톤에 탈지한 후 시험을 실시하였다.

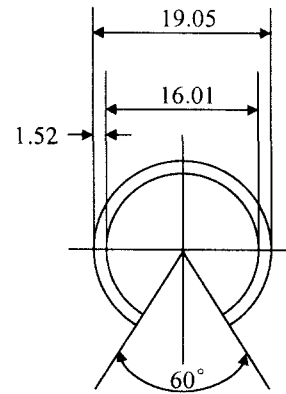
응력부식시험은 ASTM G44에 따라 24±2℃의 온도를 갖는 3.5% NaCl 용액에 10분간 침지한 후 50분간 전조시키는 교차침지법을 사용하였으며, 응력부가는 아래 식 (1)과 (2)를 이용하여 외형변형량 δ만큼의 응력을 SCC 시험편에 가하는 bolt loading 방법을 사용하였다. 보정인자 Z를 그림 2에 나타내었으며 ASTM G 38을 참조하였다.

$$D_0 = D_1 + \delta \tag{1}$$

$$\delta = \frac{\pi F D^2}{4 E t Z} \tag{2}$$

D₀ : 응력부가 전 C-ring의 외경 (mm)

D₁ : 응력부가 후 C-ring의 외경 (mm)



Unit : mm

Fig. 1. Size and configuration of C-ring specimen.

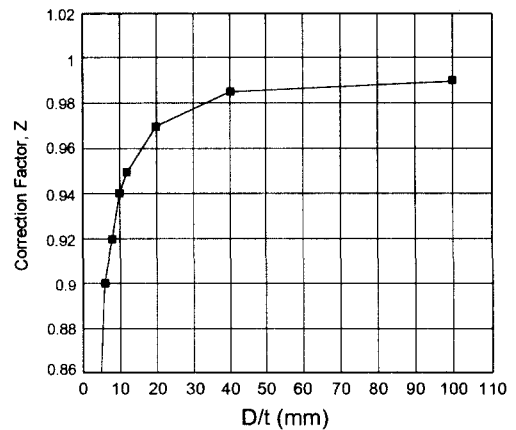


Fig. 2. Correction factor for stress in C-ring specimen.

δ : 규정된 응력을 추가하는데 필요한 시험편 외형의 변형량 (mm)

F : 시험편에 가해지는 응력 (N/mm²)

D : 시험편 두께 중앙부 지름 (D=D₀-t)

t : 시험편의 두께 (mm)

E : 시험편의 탄성계수 (N/mm²)

Z : correction factor (D/t=11.5 일때 0.94)

표 2는 C-ring test 조건을 나타낸 것으로서 170℃에서 12~18시간 시효시킨 것을 over 1으로 하고, 170℃에서 30시간 시효시킨 것을 over 2로 하였다.

Table 2. Aging conditions of Cd containing Al-Cu-Mn cast alloys for C-ring test

	peak (hrs)	over1 (hrs)	over2 (hrs)
Cd free	14	18	30
0.05% Cd	14	18	30
0.10% Cd	12	15	30
0.15% Cd	8	12	30

3. 결과 및 고찰

3.1. 시효경화특성

그림 3은 170℃에서 시효처리한 경우 Cd 첨가량에 따른 미세경도변화를 나타낸 것으로서, Cd를 첨가하지 않은 경우 14시간에서 최대경도가 나타났으며 최대경도값은 127Hv였다. 그러나 Cd를 첨가함에 따라 최대경도값에 도달하는 시간이 짧아져 0.05% Cd를 첨가한 경우 14시간, 0.10% Cd와 0.15% Cd를 첨가한 경우에는 각각 12시간, 8시간으로서 Cd 양이 증가함에 따라 최대경도값에 도달하는 시간이 감소되었으며, 최대경도값은 138~145Hv로 증가하였다. 일반적으로 최대경도값에 도달하는 시효처리 시간은 시효온도와 재료내의 석출환경에 따라 달라지는데, 본 연구의 경우 시효온도를 170℃로 고정하였기 때문에 석출물의 석출이 촉진될 수 있는 석출여건이 변화되었을 것으로 예상되며, 본 연구시료의 경우 Cd이 θ' (CuAl₂) 상의 핵생성 사이트의 역할을 한다는 이전의 연구결과^{3,7,8)}를 고려하면 Cd 함량이 증가할수록 θ' (CuAl₂) 상의 석출이 촉진되기 때문에 경도값이 증가된 것으로 판단된다.

3.2. 전기전도도특성

고강도 Al 합금인 7000계 Al 합금의 SCC 저항성을 SSRT, DCB, C-ring, U-bend등과 같이 많은 시간을 요하는 방법대신에 훨씬 간단하고 빠르게 측정할 수 있는 전기전도도 변화를 조사함으로써 SCC 저항성 변화를 비교 평가하는데 성공하였다는 보고가 있다.⁹⁾ 따라서 본 연구에서는 2000계이지만 고강도 Al 합금이라는 점에 근거하여 전기전도도 변화를 조사하고 아울러 전기전도도 변화결과를 보완하기 위하여 C-ring test를 병행 실시하여 SCC 저

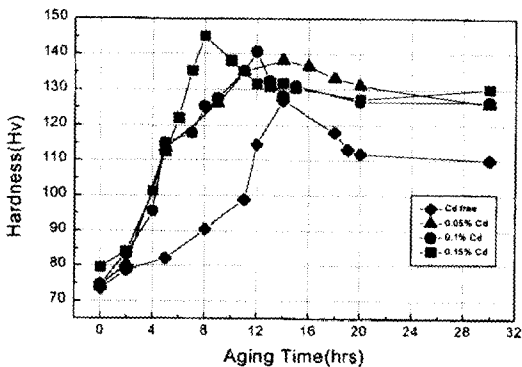


Fig. 3. Changes in microhardness with aging time for various Cd containing Al-Cu-Mn cast alloys aged at 170°C.

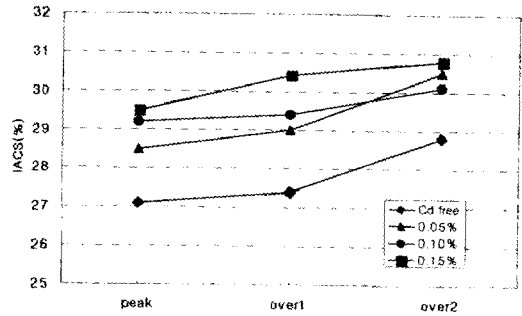


Fig. 4. Changes in electrical conductivity with aging conditions for various Cd containing Al-Cu-Mn cast alloys.

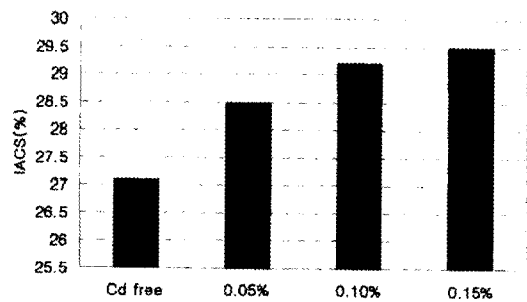


Fig. 5. Effect of Cd on the electrical conductivity of peak aged Cd containing Al-Cu-Mn cast alloys.

항성을 평가하였으며, 2000계 Al 합금의 경우에도 7000계 Al 합금의 경우처럼 전기전도도 측정에 의해서 SCC 저항성의 평가가 가능한지의 여부를 아울러 확인하고자 하였다. 따라서 Cd 첨가에 따른 전기전도도 변화를 1차적으로 조사하였으며 그림 4는 그 결과를 나타낸 것이다.

그리고 그림 5는 각 Cd 첨가량별로 최대경도값을 나타내는 조건으로 시효처리 하였을 때의 전기전도도 변화를 조사한 것이다. 그림 4, 5에서 보면 최대시효에서 과시효로 갈수록, 또한 Cd 첨가량의 증가에 따라 전기전도도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 본 연구 합금의 경우와 같이 석출경화형 합금에 있어서 전기전도도에 영향을 미칠수 있는 조직학적 요소에는 용질원자의 양과 석출물의 양 그리고 석출물의 크기 등을 생각할 수 있는데, 그 중 가장 큰 영향을 미치는 요소는 용질원자의 양이다. 다시 말하면 용질 원자의 양이 많을수록 자유전자의 이동을 크게 방해하여 전기전도도가 감소하고, 석출물의 경우에는 같은 양의 석출물이라면 석출물의 크기가 미세하게 분산분포되어 있을수록 자유전자의 이동을 크게 방해하여 전기전도도가 감소한다.

그림 5에서 보면 같은 최대경도 조건에서 Cd량이 증가할수록 전기전도도가 증가하였다. 이것은 Cd이 CuAl₂의 핵생성 위치의 역할을 하기 때문에⁹⁾ Cd량이 증가할수록 CuAl₂ 석출이 많이 일어나 자유전자의 이동을 방해하는 용질원자인 Cu의 양이 상대적으로 적어지기 때문에 전기전도도가 증가된 것으로 생각된다. 한편 그림 4에 나타낸 결과에 의하면 최대시효보다는 과시효 시킬수록 그리고 과시효의 정도가 커질수록 전기전도도가 증가되었는데 이것은 용질원자의 양은 일정한 상태에서 과시효에 의해서 석출물

Table 3. C-ring test results of Cd containing Al-Cu-Mn cast alloys for various aging conditions

	peak	over 1	over 2
Cd free	Crack	Crack	Pitting
0.05% Cd	Crack	Pitting	-
0.10% Cd	Pitting	Pitting	-
0.15% Cd	Pitting	-	-

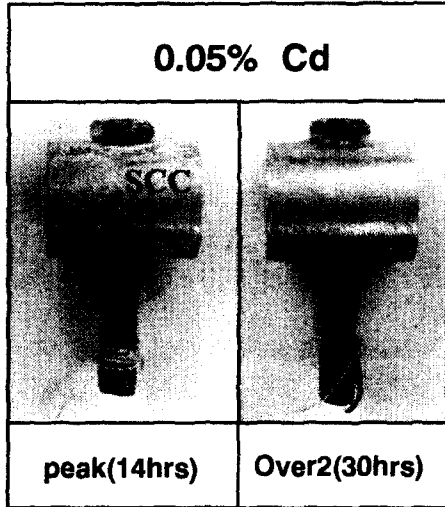


Fig. 6. Macrographs of C-ring test specimen; peak aged 0.05% Cd containing Al-Cu-Mn alloy shows SCC cracking.

크기가 조대화되어 자유전자의 이동을 방해하는 기지-석출물 계면이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 응력부식균열 특성

표 3은 SCC 시험후 시편을 꺼내 관찰한 결과를 나타낸 것으로서, 최대시효에서 과시효로 갈수록 그리고, Cd 첨가량이 증가할수록 SCC 저항성이 증가되었음을 알 수 있다. 이와같은 C-ring test의 결과와 그림 4, 5의 전기전도도 변화를 비교해 보면 두 결과가 잘 일치한다는 것을 알 수 있었으며, 이것은 7000계 고강도 Al 합금의 경우와 같이 2000계 고강도 Al 합금의 경우에도 전기전도도 측정에 의하여 SCC 저항성을 간접적으로 평가할 수 있는 방법이라

는 것을 일차 확인할 수 있었다. 그림 6은 SCC 시험후 발생한 균열부를 예시한 것이다.

그림 7은 0.05% Cd이 첨가된 시편의 응력부식균열 발생과 전파를 조사한 것으로서, 그림 7(a)는 응력부식균열이 표면에서 발생 전파되었다는 것을 보여주고 있으며, 그림 7(b)는 균열이 입계를 따라 일어났음을 보여주고 있다. 그림 8은 시편의 SCC 발생부의 파면으로 SCC 시험편의 나사를 제거한 후 기계적으로 파괴하여 관찰한 전자현미경 사진이다. 파면을 조사한 결과 취성파괴양상을 나타내고 있다는 것을 알 수 있었다.

응력부식균열 전파기구는 anodic dissolution model과 mechanical fracture model로 크게 두 가지로 분류할 수 있는데, 이 중에서 anodic dissolution model이란 입계 주위에 PFZ (Precipitate Free Zone)가 형성되고 입계를 따라 coarse particle이 석출되는 경우 PFZ 부분과 조대한 입계 석출물 사이의 전위차에 의해서 galvanic corrosion이 일어남으로써 anode 혹은 dissolving phase 역할을 하는 조대석출물이 용해됨으로서 SCC 균열 전파가 일어난다는 기구이다. 따라서 anodic dissolution model의 경우에는 균열의 전파가 입계를 따라 일어나고 취성파면을 나타낸다. 석출경화형 Al합금은 시효과정에서 입계에 PFZ가 잘 형성되는데, 이러한 PFZ는 시효처리에 의해 입계에 안정상이 석출될 경우 안정상 주위 즉 입계부위에 용질원자가 고갈되고 그에 따라 입계부근의 미세 석출상의 소멸과 확산에 의해서 입계에 존재하는 조대 석출상이 Ostwald 성장을 함으로써 입계에 PFZ가 형성된다.^{10,11)} 그림 9는 0.15% Cd을 첨가한 본 연구 합금의 최대시효와 과시효 상태에서의 TEM 조직을 보여준 것으로서, 최대시효와 과시효 모두 PFZ가 형성되어 있음을 볼 수 있다. 따라서 anodic dissolution model의 일차적인 요건인 조대한 입계 석출물과 PFZ 부분의 galvanic corrosion의 조건을 갖추고 있으며, 그림 7에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구 합금의 경우 SCC균열의 전파가 입계를 따라 일어났으며, 그리고 그림 8에서 볼 수 있는 바와 같이 파면이 취성파면을 나타낸 것으로 보아서 anodic dissolution model의 여러 특성을 잘 갖추고 있어 본 연구 합금의 SCC 기구는 anodic dissolution model이라고 생각된다.

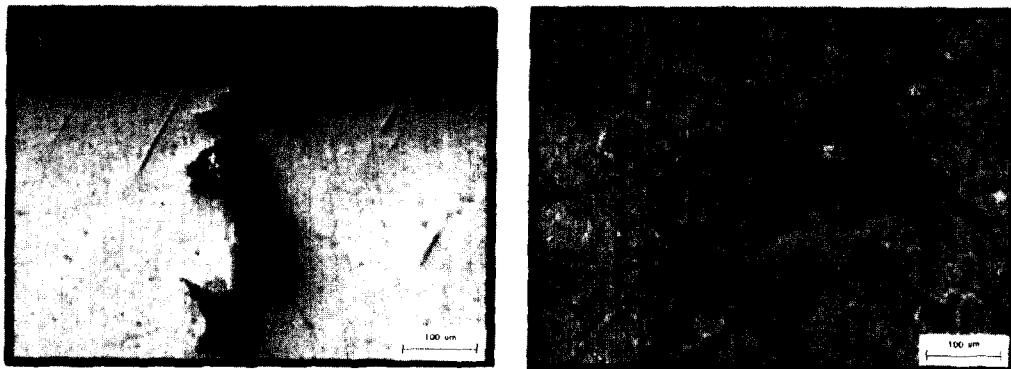


Fig. 7. Formation and propagation of SCC crack in 0.05% Cd containing Al-Cu-Mn cast alloy (a) surface cracking and (b) crack propagation path through grain boundary.

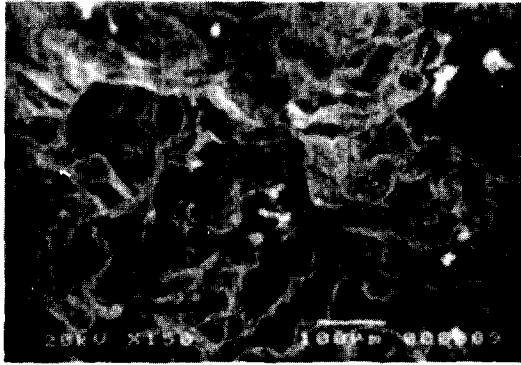


Fig. 8. SEM micrograph of the fracture surface of 0.05% Cd containing Al-Cu-Mn cast alloy shows brittle fracture surface.

De Ardo¹²⁾는 응력부식균열 특성이 PFZ의 폭보다는 입내 및 입계 석출물의 분포양상에 더 지배적인 영향을 받는다고 보고한 바 있다. 또한 입계 석출물들은 기지금속에 대해 양극으로 작용하여 부식환경하에서 우선적으로 용해되어 입계를 따른 균열로 성장하므로 입계 석출물의 분포와 크기가 응력부식균열 저항성에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다.¹³⁾ Poulose¹⁴⁾ 등은 입계석출물의 크기가 클수록 그리고 석출물 사이의 간격이 넓을수록 양극용해 속도가 적어져 응력부식균열 저항성이 증가된다고 하였다. 그림 9에서 보면 PFZ 폭은 같으나 최대시효에서보다 과시효시킬 경우 입계에 존재하는 조대석출물의 간격이 커진다는 것을 알 수 있다. 이와같이 입계에 존재하는 조대석출물의 간격이 커지게 되면 최대시효에서보다 상대적으로 부식분위기 형성이 늦어지게 되고, 따라서 galvanic corrosion이 늦어지기 때문에 SCC 균열전파속도가 늦어져 SCC 저항성이 증가한다고 생각할 수 있을 것이다. 이러한 해석은 그림 4의 전기전도도 변화와 표 3의 C-ring test 결과에서 언급했던, 즉 과

시효시킬수록 SCC 저항성이 증가된다는 결과와도 일치된다.

4. 결 론

주조용 고강도 알루미늄 합금인 Al-Cu-Mn 합금의 SCC특성에 미치는 Cd첨가의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cd 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였고, SCC 저항성도 증가하였다.

2) 과시효에 의해서 전기전도도가 증가하였고, 입계의 조대석출물의 간격이 증가됨으로서 SCC 저항성이 증가되었다.

3) 본 연구합금의 SCC 저항성은 전기전도도 변화와 동일한 변화거동을 나타내었다.

4) SCC 시험결과 균열이 입계를 따라 전파되는 입계파괴가 일어났으며, 파면은 취성파괴양상을 나타내었고, 입계를 따라 조대 석출물과 무석출대가 나타난 것으로 보아서 본 연구합금의 SCC 기구는 anodic dissolution model이라고 판단된다.

5) Cd을 첨가하지 않은 경우 최대경도값은 127Hv였으나, Cd을 첨가한 경우 최대경도값은 138~145Hv로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1999년 과학기술부 민군 겸용과제 연구비에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Wilm, Metallurgie, **8**, 225 (1906).
2. I.J. Polmear, Mater. Trans. JIM, **37**, 12 (1996).
3. 박정규, 김경현, 이태호, 김인배, 대한금속학회지, **37**, 142 (1999).

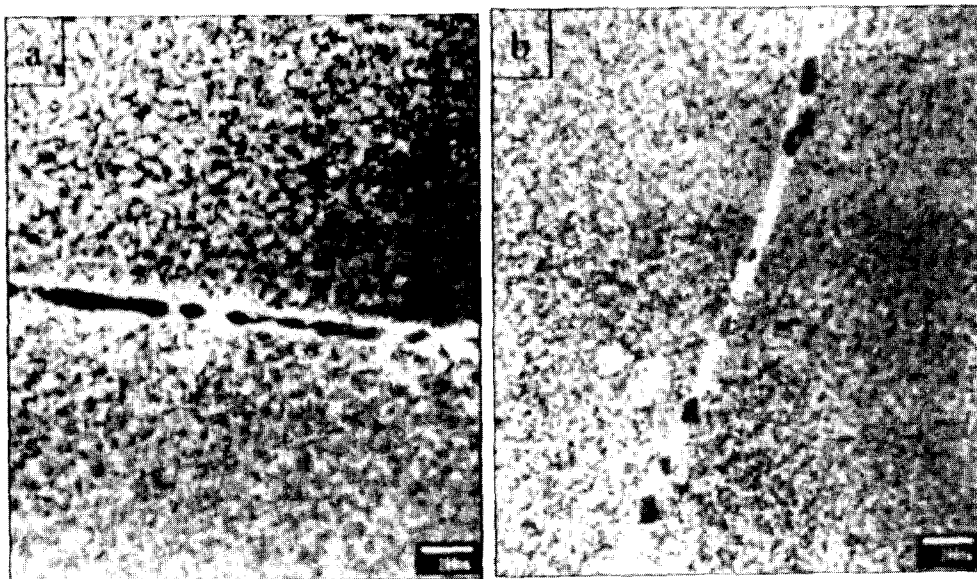


Fig. 9. TEM images of 0.15% Cd containing Al-Cu-Mn cast alloys show PFZ and grain boundary coarse particles (a) peak-aged, (b) over-aged.

4. MIL-H-6088G, "Heat Treatment of Aluminum Alloys", p. 43 (1991).
5. SAE AMS 4107A (1986).
6. J.C. Beddoes and M.C. Demalherbe, *Can. Aeronaut. Space, J.*, **27**, 222 (1981).
7. K. Hono, T. Sakurai and I.J. Polmear : *Scripta Metall.*, **30**, 695 (1994).
8. B.C. Muddle and I.J. Polmear, *Acta Metall.*, **37**, 777 (1989).
9. M.U. Islam and W. Wallace, *Met. Tech.*, **11**, 320 (1984).
10. T.H. Sanders, Jr.E.A. Ludwiczak and R. R. Sawtell, *Mater. Sci. Eng.*, **43**, 247 (1980).
11. R.B. Nicholson, *J. Inst. Met.*, **95**, 91 (1967).
12. A.J. De Ardo and R. D. Townsend, *Metall. Trans.*, **1**, 2573 (1970).
13. J.A. Green and D.L. Novak, *Metall. Trans.*, **4**, 1922 (1973).
14. P.K. Poulouse, J.E. Morral and A.J. McEvily, *Metall. Trans.*, **5**, 1393 (1974).