



Al-Li계 합금의 가공열처리에 따른 조직과 기계적성질의 변화

김기원·우기도·이광로·이민상*·이민호*·황호을**

전북대학교 공과대학 금속공학과

*전북대학교 공과대학 공동시험소

**삼선공업(주) 기술연구소

The Variation of Microstructures and Mechanical Properties by Thermomechanical Treatment in Al-Li Based Alloys

Ki Won Kim, Kee Do Woo, Kwang Ro Lee, Min Sang Lee*, Min Ho Lee* and Ho Eul Hwang**

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

*Engineering Lab., College of Eng., Chonbuk National University

**Institute of Technology, Sam Sun Co, Ltd.

ABSTRACT

The present work was aimed to examine the variation of precipitations and mechanical properties by thermomechanical treatments (TMT) in Al-2.19 wt%Li and Al-2.0 wt%Li-0.11 wt%Zr alloys. This study was performed by TEM, SEM observation, DSC, electrical resistance measurement, hardness and tensile strength measurement. First peak of resistivity aged at 90°C was caused by precipitation of δ' -precursor phase, and second peak was caused by precipitation of δ' phase. According to this result, the precipitation process of Al-2.19 wt%Li alloy was as follow : SSSS \rightarrow δ' -precursor phase \rightarrow δ' (Coherent \rightarrow Semi-coherent) \rightarrow δ

In a Al-2.0 wt%Li-0.11 wt%Zr ternary alloy, the first peak of resistivity was appeared at initial aging heat-treatment. It is result from existant of δ' -precursor phase. The effect acceleration in a binary alloy was not appeared and the over-aging ternary alloy was accelerated with increase of the reduction rate. It is caused by combination effect of δ' and composite phase.

1. 서 론

항공기산업의 급격한 발전에 따라 항공기 기체의 중량감소에 따른 운항비의 절감과 속도성능의 향상이 절

실히 요구되어 저비중, 고강도, 고탄성을 및 내식성이 우수한 재료의 개발연구가 활발히 추진되고 있다. Al-Li계 합금은 기존의 고력Al합금보다 저밀도, 고비강도 및 고비탄성을 갖기 때문에 항공기 구조용 대체 재료

로 연구가 활발히 연구되고 있으나^{1,2)}, 용해구조의 곤란, 저인성, 신소재로서의 신뢰성 및 경제성 등 해결해야 될 문제점 또한 갖고 있다.

가공열처리법(Thermomechanical Treatment : TMT)은 시효전에 적당한 가공을 행하여 고밀도의 전위와 미세한 석출물을 균일하게 분산시켜 주로 강도를 개선시켜 주는 FTMT와 등축결정립을 만들어 기계적성질의 등방성과 인성, 연성을 개선하는 ITMT방법이 있다³⁻⁵⁾.

최근 강도, 인성 및 연성 등을 향상시키기 위하여 이미 고력 Al계합금에 널리 이용되었고 기계적 성질을 개선시킨 바 있는 가공열처리법^{6,7)}이 Al-Li다원계 합금에 적용되어 우수한 결과를 얻었으며, 특히 용체화처리 후 시효처리하는 방법의 T₈처리는 2090 합금의 실용화에 적용되고 있다¹⁻⁵⁾.

그러나 가공열처리에 대한 대부분의 연구는 다원계합금의 제 3 석출상인 T, S' 상등의 분포 및 밀도등의 조직변화에 관한 것이며, δ' 상과 복합석출상 및 δ'-precursor phase 등에 미치는 가공열처리의 영향에 관한 연구는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 δ' 상, 복합석출상 및 δ'-precursor phase 등의 상들에 미치는 가공열처리의 영향등을 조사하기 위하여 Al-Li 2원합금과 Al-Li-Zr 3원합금을 이용하였으며 가공열처리에 의한 이들 상들의 변화는 전자현미경, 열분석 및 전기저항 측정방법 등에 의하여 조사 분석하였다.

2. 실험방법

고순도의 Al, Li 및 Zr을 이용하여 고주파유도로 아르곤 분위기에서 용해 및 주조하여 Al-Li 및 Al-Li-Zr 합금시료를 제조후 표면을 절삭하고 UK patent GB 2121822 A⁸⁾에서 제시한 방법에 따라 균질화처리를 하였다. 균질화처리된 시편의 표면을 절삭하고 열간 및 냉간압연에 의하여 판재의 시료로 만들었다. 위와같이 얻어진 시편의 성분분석을 Table 1에 나타냈다. 시편의

Table 1. Chemical Composition of the Al-Li and Al-Li-Zr Alloys.

	Li	Zr	Fe	Si	Al
Al-Li	2.19	-	0.058	0.014	bal
Al-Li-Zr	2.0	0.11	0.069	0.028	bal

시효처리는 등온시효처리(T₈)와 2단시효처리(T_{8A}) 및 가공열처리(T_{HA})를 행하였으며, 초기시효처리는 90°C에서 30분간 행하였으며, 최종시효처리온도는 170°C로 하였으며, 이때 가공도는 5-30%로 하였다. 이들의 결과를 투과전자현미경과 주사전자현미경을 이용하여 조직을 관찰하였으며, 열분석과 전기저항을 이용하여 각 석출상의 변화특성을 조사하였다.

3. 실험결과

3.1. Al-Li 2원합금의 가공열처리

Fig.1은 90°C 및 170°C에서 등온시효처리한 경우와 냉간가공 후 170°C에서 최종시효처리한 경우의 시효시간에 따른 경도와 전기저항변화를 나타냈다. a)는 용체화처리 후 5, 10 및 30%냉간가공을 한후 170°C에서 시효처리한 T_{HA}경우의 시효시간에 따른 경도 변화를 170°C에서 등온시효처리한 T₈의 경도값과 비교하여 나타낸

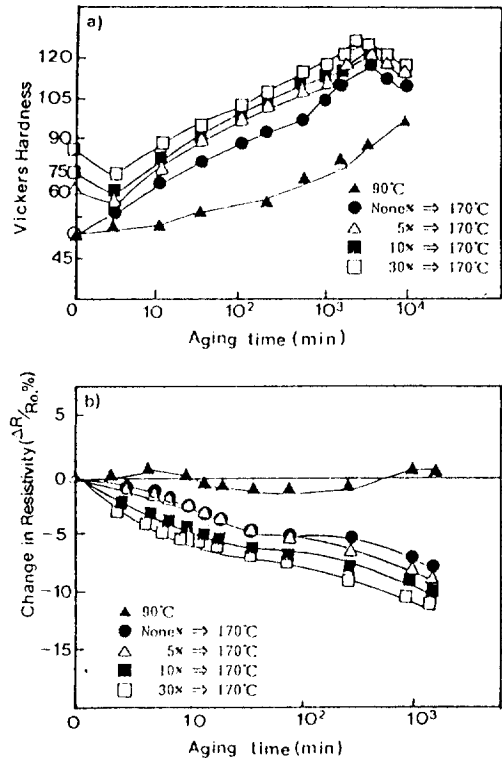


Fig.1. Hardness and resistivity changes in Al-2.19 wt%Li alloy aged at 170°C after various cold reductions.

것이다. 170°C에서 등온시효처리한 T₆처리재의 경우는 48 시간에 최고 경도값에 도달했으며 30%냉간가공한 T_{HA}처리재의 경우 36 시간만에 최대 경도값에 도달하였다. b)는 가공열처리한 T_{HA}처리재의 경우와 등온시효처리한 T₆처리재의 전기저항 변화를 나타낸 곡선이다. 90°C에서는 초기에 1차 피크와 16 시간 이후에 2차 피크가 나타났다. 170°C에서 등온시효처리한 경우 전기저항변화는 초기에 감소하나 30 분 이후에는 더이상 감소하지 않고 안정한 영역을 나타내고 그후 감소하는 3단계의 변화를 나타냈다. 또한 가공열처리재의 경우 등온시효처리한 경우보다 가공량이 증가할 수록 전기저항은 보다 빨리 보다 빨리 감소하였다.

Fig.2는 시효시간에 따른 인장강도와 연신율의 변화를 나타낸 것으로 a)는 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 Fig.1의 경도와 잘 일치하고 있다. b)의 연신율 변화는 가공열처리한 T_{HA}처리재의 경우 등온시효처리한 T₆처리재의 경우보다 다소 낮게 나타났다.

Fig.3은 쾨칭상태, 170°C에서 등온시효처리한 T₆처리재 및 30% 가공열처리한 T_{HA}처리재의 시편을 5°C/min

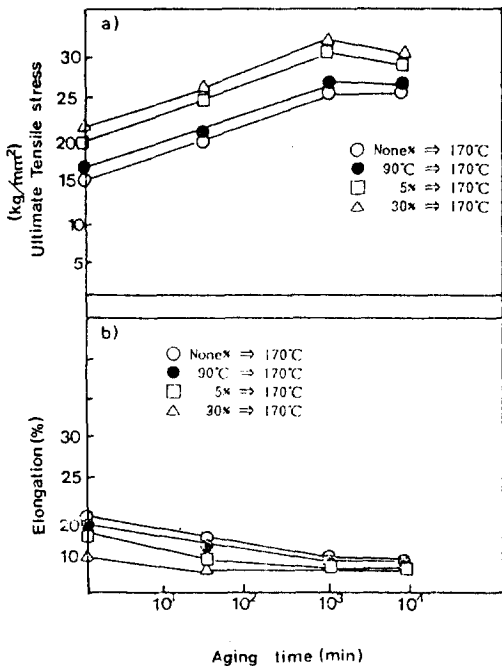


Fig. 2. Mechanical property changes in Al-2.19 wt% Li alloy aged at 170°C after various cold reductions.

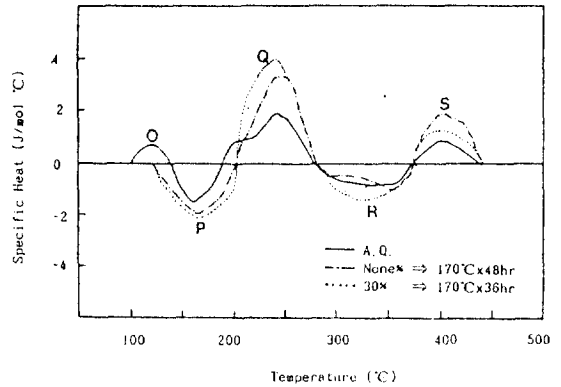


Fig. 3. DSC thermograms of Al-2.19 wt% Li alloy aged at 170°C after various cold reductions.

Table 2. Calculated Enthalpy of Al-2.19 wt% Li Alloy. (ΔH : J/g)

	A.Q.	None% → 170°C × 48 hr	30% → 170°C × 36 hr
P	5.7	13.8	16.4
Q	12.0	12.5	13.3

의 승온속도로 상온에서 480°C까지 가열하면서 비열변화를 측정된 비열-온도곡선을 나타낸 것이다. Al-Li 2원합금의 경우는 2개의 발열반응 P, R과 3개의 흡열반응 O, Q 및 S가 나타났다. 여기서 O는 δ'-precursor phase의 석출에 따른 재고용에 기인한 흡열반응이며, 반응 P와 Q는 δ' 상의 석출 및 재고용에, 반응 R과 S는 평형상인 δ 상의 석출 및 재고용에 기인한 발열 및 흡열반응을 각각 나타낸다^{9,10}. 이때 P, Q의 발열 및 흡열반응에 따른 δ' 상의 엔탈피(ΔH)의 변화를 Table 2에 나타냈으며 2원합금의 δ 상의 엔탈피 값은 쾨칭상태, 등온시효처리재, 가공열처리재 순으로 크게 나타났다.

3.2. Al-Li-Zr 3원합금의 가공열처리

Fig. 4의 a)는 용체화처리 후 170°C에서 등온시효처리한 T₆처리재와 5, 10 및 30%냉간가공 후 170°C에서 최종시효처리한 T_{HA}처리재의 3원합금 경도곡선을 나타낸 것이다. T₆처리재의 경우 24 시간만에 최대 경도값에 도달했으며, 가공열처리한 T_{HA}처리재의 경우 5%에서 16 시간, 10 및 30%의 경우에는 8 시간만에 최대 경도값에 도달하였다. 즉 가공으로 인한 경도가 현저히 증가하였

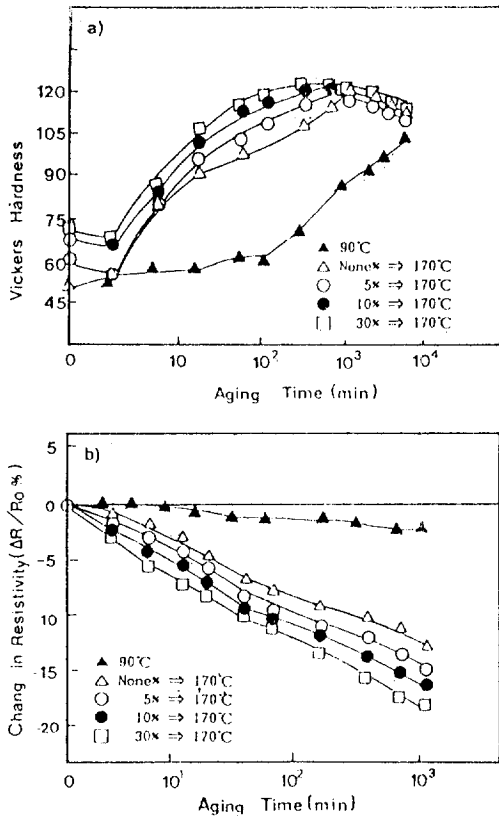


Fig. 4. Hardness and resistivity changes in Al-2.0wt%Li-0.1120wt%Zr alloy aged at 170°C after various cold reductions.

고 최대 경도값은 가공도가 증가할 수록 증가하였으며, 과시효 또한 촉진되었다. 시효초기의 경도저하는 가공에 의해 도입된 밀도가 시효에 의해서 감소되기 때문이다. b)는 전기저항변화를 나타낸 것으로 2원합금과는 달리 가공열처리한 T_{HA} 처리재의 경우 등온시효처리한 T_6 처리재의 경우보다 급격히 감소하였다. 이는 가공에 의한 δ' 상과 β' 상과의 상호작용에 의한 것이라 생각된다.

Fig. 5는 T_6 처리재와 T_{HA} 처리재의 경우 시효시간에 따른 인장강도와 연신율의 변화를 나타낸 것으로서 T_6 처리재보다 5, 10 및 30%냉간가공한 T_{HA} 처리재의 경우 현저히 높게 나타났으며, 30%냉간 가공한 경우가 가장 높게 나타났다. 이때 연신율은 거의 감소하지 않았다.

Fig. 6은 3원합금의 퀘칭한 시료와 170°C에서 24시간 동안 등온시효처리한 T_6 처리재 및 30%냉간가공 후

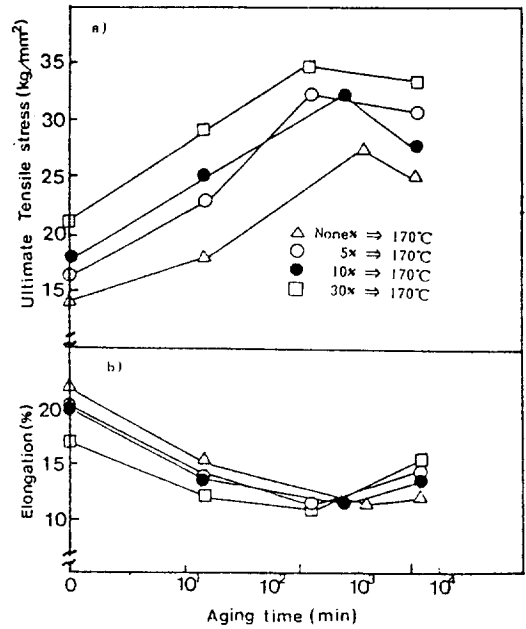


Fig. 5. Mechanical property changes in Al-2.0wt%Li-0.11 wt%Zr alloy aged at 170°C after various cold reductions.

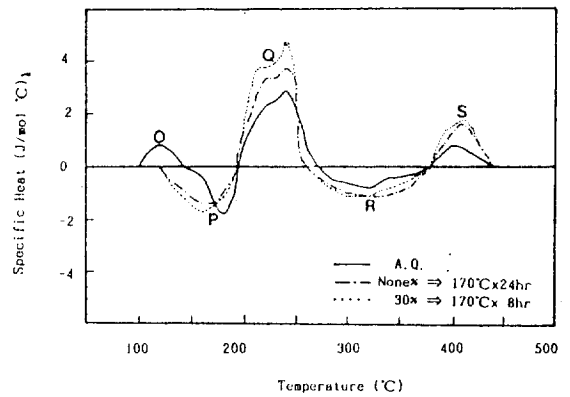


Fig. 6. DSC thermograms of Al-2.0wt%Li-0.11 wt%Zr alloy aged at 170°C after various cold reductions.

170°C에서 8시간 동안 최종시효처리한 T_{HA} 처리재의 비열변화를 측정할 비열-온도곡선을 나타낸 것으로, 2원합금과 마찬가지로 2개의 발열반응 P, R과 3개의 흡열반응 O, Q 및 S가 나타났다. O는 δ' -precursor phase의 석출에 따른 재고용에 기인한 흡열반응이며, 반응 R

Table 3. Calculated Enthalpy of Al-2.0wt%Li-0.11wt%Zr alloy. (ΔH : J/g)

	A.Q.	None%→170°C×24 hr	30%→170°C×8 hr
P	7.9	9.8	9.8
Q	10.2	12.3	12.8

과 Q는 δ' 상의 석출 및 재고용에, R과 S는 평형상 δ 상의 석출 및 재고용에 기인한 발열 및 흡열반응을 각각 나타낸다^{9,10}. 또한 Q의 영역에서 2개의 중첩된 형태로 분리되어 나타나고 있으며 이와 같이 흡열량이 급증하고 있는 것은 완전정합상인 δ' 상의 석출량증가와 복합석출상에서 sell을 형성하고 있는 δ' 상량의 증가에 기인된 것이라 사료된다. 이때 P, Q의 발열 및 흡열반응에 따른 상의 엔탈피(ΔH)의 변화를 Table 3에 각각 나

타냈으며 δ' 상의 엔탈피변화는 퀴칭상태, 등온시효처리재, 가공열처리재 순으로 증가하였다.

3.3. 미세조직관찰

Photo 1은 2원합금을 170°C에서 등온시효처리한 T_6 처리재의 경우와 30%냉각가공 후 170°C에서 최종시효처리한 T_{HA} 처리재의 미세조직을 나타낸 투과전자현미경 조직사진이다. a)와 b)는 2원합금을 T_6 처리한 시편의 명시야 및 암시야, c)와 d)는 T_{HA} 처리한 시편의 명시야 및 암시야상을 각각 나타낸 것이다. 가공열처리에 의해서 δ' 상이 동일 시효처리 온도조건에서 우선 성장된 것을 알 수 있다. 즉 가공에 의하여 전위의 도입시에 δ' 상의 핵생성 및 성장속도가 촉진되었으며 이것은 가공에 의하여 도입된 전위에서 δ' 상이 우선 석출되기 때문이라 생각된다.

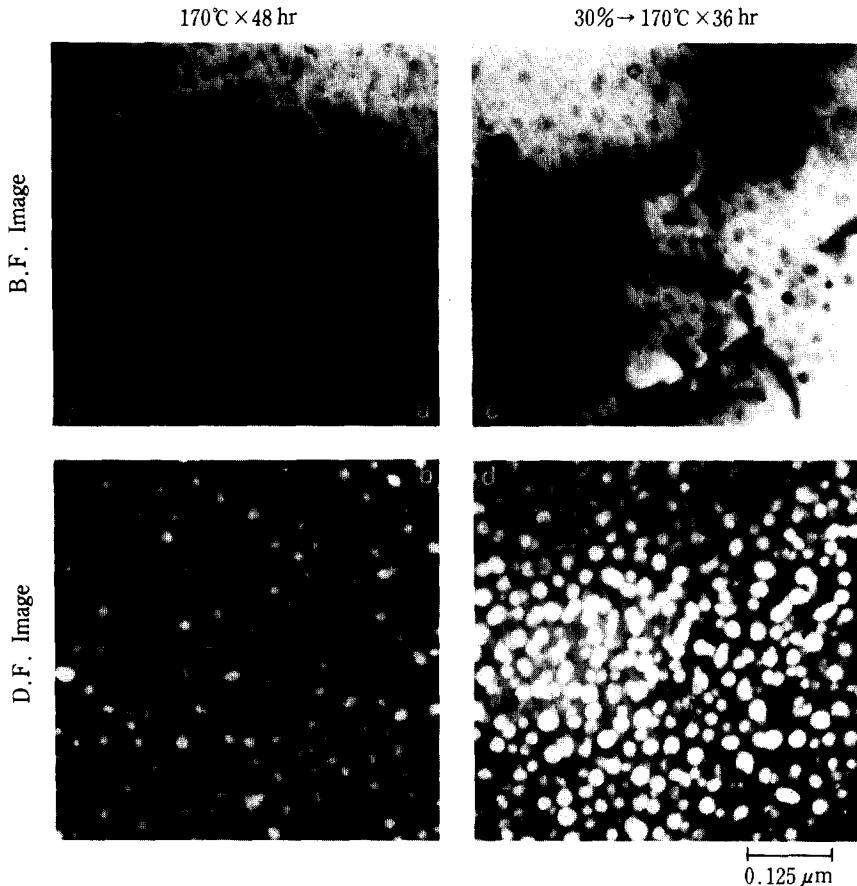


Photo 1. Transmission electron micrographs in Al-2.19wt%Li alloy aged at 170°C for 48 hr. and aged at 170°C for 36hr. after 30% cold reduction.

Photo 2는 3원합금을 170°C에서 시효처리할때 형성된 석출상을 나타낸 투과전자현미경 조직사진으로서, a)와 b)는 170°C에서 24 시간동안 등온시효처리한 T_0 처리재이며, c)와 d)는 30%냉간가공한 후 170°C에서 8 시간동안 최종 시효처리한 T_{HA} 처리재의 조직사진이다. 가공열처리한 경우 등온시효처리한 경우보다 많은 복합석출상들이 존재하였다.

3.4. 파단면 조직관찰

Photo 3은 2원합금의 인장시험 후 파단면을 관찰한 조직사진으로서, 냉간가공한 경우의 파면이 170°C에서 등온시효처리한 경우보다 취성을 띤 파괴양상을 나타내고 있다. 이는 경도, 인장강도 및 전기저항에서의 값들과 잘 일치하고 있다. 이와같이 강도의 증가와 연신율의 급격한 저하는 δ' 상이 전위의 이동을 억제하는 것과

가공열처리에 따른 많은 양의 δ' 상이 형성된 것에 기인된 것이라 생각된다.

Photo 4는 170°C에서 등온시효처리한 경우와 30%냉간가공 후 170°C에서 최종시효처리한 3원합금의 인장시험 후 파단면을 관찰한 파면조직사진으로서 파단면의 큰 차이가 없음을 알 수 있으며, 이는 투과전자현미경에서 볼 수 있듯이 가공열처리에 따른 도입된 전위와 많은 량의 δ' 상과 복합석출상의 영향이라 생각된다.

4. 고찰

4.1. Al-Li 2원합금

2원합금에 있어서 석출과정은 Silcock¹¹⁾와 Noble등¹²⁾이 주장한 준안정석출상으로서 상만이 존재한다는, 즉

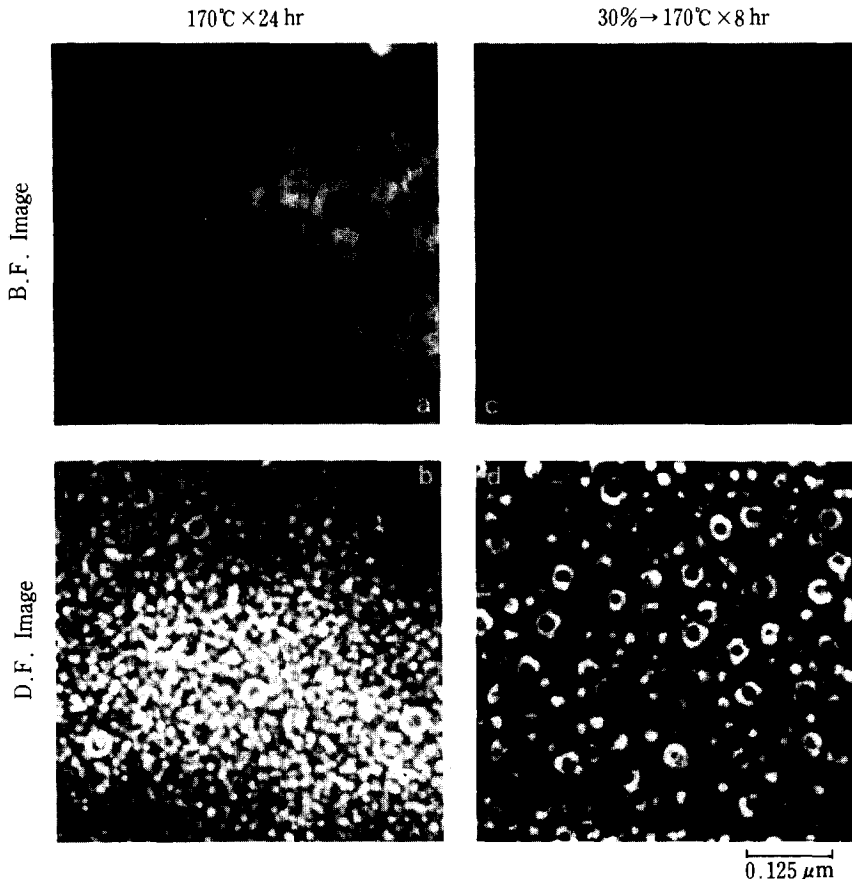


Photo 2. Transmission electron micrographs in Al-2.0wt%Li-0.11wt%Zr alloy aged at 170°C for 24 hr, and aged at 170°C for 8 hr after 30% cold reduction.

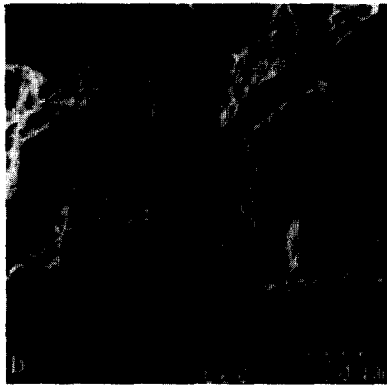


Photo 3. SEM fracture surface of tensile specimens in Al-2.19wt%Li alloy 170°C for 48hr. and aged at 170°C for 36hr. after cold reduction

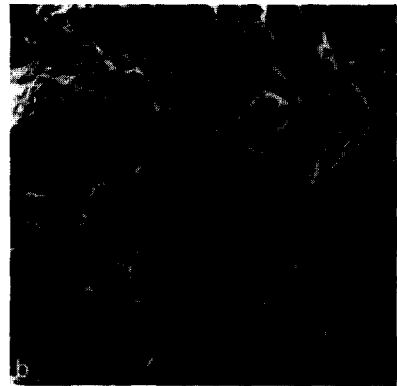
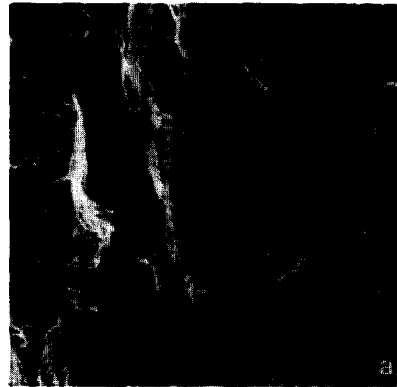


Photo 4. SEM fracture surface of tensile specimens in Al-2.0wt%Li-0.11wt%Zr alloy aged at 170°C for 24hr and aged at 170°C for 8hr after 30% cold reduction.

SSSS→ δ' → δ 의 2 단계 석출과정과 Nozato¹³⁾와 高橋 등¹⁴⁾의 열분석에 의한 G.P.(I)zone, G.P.(II)zone을 거친다는, 즉 SSSS→ δ' -precursor phase(G.P.(1)과 G.P.(2)zone)→ δ' → δ 의 4 또는 5 단계 석출과정이 보고되어 있다. 그러나 최근 스피도달분해에 의하여 δ' 상이 퀘칭도중 핵성성된다는 이론^{14,15)}이 발표되어 있다. 이들 이론에 의하면 2원합금의 석출과정은 SSSS→ δ' -precursor phase(단범위 δ' 상 ; δ' 상이라고 한다.)→ δ' → δ 의 단계를 거친다. 또한 Li를 함유한 Al계 합금에 있어서 주된 강화상은 δ' 이며, 강화의 주 요인은 역위상경계와 전위와의 상호작용에 의한 것이다.

Fig.1의 90°C에서 시효처러시 1차피크 및 2차 피크가 나타나고 있으며 이들은 δ' -precursor phase(단범위 δ' 상)의 석출과 δ' 상의 석출에 기인된 것이라 생각된다. 또한 170°C에서 초기의 전기저항이 감소하다 안

정한 영역을 가지는 것은 퀘칭중에 형성된 과잉공공과 과포화용질원자가 시효에 의하여 소멸되므로서 전기저항이 초기에 급격히 감소하다가 δ' 상의 석출로 인하여 감소속도가 저하된다고 생각된다. 그러나 장시간 시효가 계속됨에 따라 δ' 상의 석출 및 성장속도가 빠르므로 전기저항이 감소한다. 따라서 초기의 경도증가, 인장강도의 증가 및 연신율의 급격한 저하의 주 원인은 δ' 상의 석출 및 성장에 기인한 것으로 사료된다.

4.2. Al-Li-Zr 3원합금

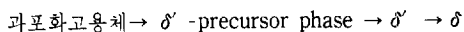
2원합금에 Zr을 첨가하면 δ' 상 이외에 제3석출상이 형성되므로 전위에 의한 슬립을 분산시켜 인성을 개선시킬 뿐만아니라 강도 및 응력부식균열성등이 개선된다고 알려져 있다^{16,17)}. Nes등¹⁸⁾은 2원합금을 급냉시킬때 Zr이 소량 함유된 경우는 β' 상이 구상형태로 존재한다고 하였다. 이러한 β' 상은 재결정 방지에 중요한 역할

을 한다. 禹¹⁹⁾는 복합석출물의 형성기구는 모상 α 와 β' 상의 계면에서 δ' 상이 불균일 핵생성되어 성장하는 것과 우선적으로 존재하는 β' 상과 성장하는 δ' 상이 충돌하여 β' 상과 접촉된 δ' 상이 우선적으로 성장에 의한 것이라 하였다. 또한 열분석 실험한 결과 δ' 상이전에 새로운 상인 δ' -precursor phase가 존재한다고 하였다. Fig.4 를 보면 90°C에서 초기에 전기저항이 증가하는데 이는 준안정석출상인 δ' 상이전의 δ' -precursor phase의 형성에 기인된 것이라 사료된다. 또한 경도곡선에서 2원합금보다 시효가 촉진됨을 알 수 있다. 이와 같이 2원합금에 소량의 Zr을 첨가함으로써 시효가 촉진되는 것은 Zr의 첨가에 의한 시효처리 전에 존재하는 β' 상이 δ' 상의 형성을 촉진시킨 것으로 사료된다. 등온시효처리한 T_6 처리재보다 가공열처리재의 T_{HA} 재의 가공도가 증가할 수록 최대 경도값에 이르는 시효시간의 단축, 전기저항의 급격한 감소, 인장강도의 급격한 증가는 가공열처리에 따라 도입된 전위가 δ' 상과 복합석출물의 핵생성 및 성장을 촉진시켰기 때문이라 생각된다. 또한 이들 상들의 석출로 인한 결정립미세화 때문이라 생각된다.

5. 결 론

Al-Li 2원 및 Al-Li-Zr 3원합금의 등온시효처리 및 가공열처리에 따른 기계적성질, 물리적성질 및 조직변화를 경도, 강도, 전기저항 및 비열변화와 투과전자현미경 및 주사전자현미경에 의한 조직관찰을 통하여 상호비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al-Li 2원합금에 대한 등온시효처리한 경우 90°C에서 전기저항의 1차 피크는 δ' -precursor phase의 형성에 기인된 것이라 생각되며, 2차피크는 완전정합 δ' 상의 석출에 기인된 것이라 사료된다. 따라서 2원합금의 석출과정은 다음과 같다.



2) Al-Li 2원합금에 Zr을 첨가함으로써 경도가 급격히 증가하였으며, 시효도 촉진되었다.

3) Al-Li 2원 및 Zr을 첨가한 3원합금의 경우 모두 등온시효처리한 경우보다 가공열처리함으로써 경도 및 강도는 더욱 증가하였다. 그러나 연신율은 2원합금의 경

우 급격히 감소한 반면 3원합금의 경우 저하가 없었다.

4) 가공열처리한 경우 2원합금에서는 큰 시효촉진효과가 없었으나, 3원합금에서는 시효촉진 효과가 크게 나타났다.

6. 참고문헌

1. Aluminum-Lithium Alloys III (ed. by C.Baker, P.J.Gregson, S.J.Harris, C.J.Peel), The Institute of Metals, London, (1986).
2. 4th. International Aluminum-Lithium Conference, (ed. by G. Champier, B.Dobest, D.Mianary and L. Sabetay), Paris, (1984).
3. F.S.Lim : Scr. Metall., 16 (1982) 1295.
4. E.W.Lee and W.E.Frazier : Scr. Metall., 22 (1988) 53.
5. D.Brock and C.R.Bowleo : J. Inst. Metals, 99 (1971) 255.
6. J.Nutting : Metall. Trans., 2 (1971) 45.
7. H.J.McQueen : Thermomechanical Processing of Aluminum Alloys AIME, (1979) 1.
8. VK Patent Application GB 2121822 A.
9. 高橋 恒夫, 里 達雄 : 經金屬, 36 (1986) 207.
10. E.Dirusso, M.Conserva, M.Batti and F. Gatto : Mat. Sci. Eng., 14 (1974) 23.
11. J.M.Silcock : J. Inst. Met., 88 (1959-60) 357.
12. B.Noble and G.E.Tompson : Met. Sci., 5 (1971) 114.
13. R.No zato and G.R.Nakai : Trans. J.I.M., 18 (1977) 678.
14. T.H.Sanders, Jr., E.A.Ludwiczak and R.R. Sawtell : Metal. Sci. Eng., 43 (1980) 247.
15. S.Ceresara, A.Giarda and A.Sanchez : Philos. Mag., 35 (1977) 97.
16. N.Ryum : Acta Metall., 17 (1969) 269.
17. E.Nes : Acta Metall., 20 (1972) 499.
18. E.Nes and H.Billdal : Acta Metall., 25 (1977) 1030.
19. 禹基道 : 博士學位 論文, 慶北大學校, (1989).