

《 論 文 》

급냉응고된 Al-Li-Cu 합금의 시효거동

홍영준* · 김순호 · 강민철 · 김인배

부산대학교 공과대학 금속공학과

*국방 품질 감사소

Aging Behaviors of a Rapidly Solidified Al-Li-Cu Alloy

Y. J. Hong*, S.H. Kim, M.C. Kang and I.B. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University

*Defence Quality Assurance Agent

ABSTRACT

Effects of aging treatment on the microstructural evolution of a rapidly solidified Al-Li-Cu alloy were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). It was found that the precipitation sequence was: supersaturated solid solution α' \rightarrow metastable δ' + stable precipitate T_1 \rightarrow stable precipitates δ + T_1 . Two exothermic and two endothermic peaks are detected by DSC analysis. The two exothermic and endothermic peaks corresponded to δ' and δ + T_1 precipitation and dissolution reactions respectively. The enthalpy of δ' precipitation decreased with increasing of aging temperature and time until the finishing point of precipitation. The activation energy for precipitation of δ' was measured as 80KJ/mol and the energy for dissolution was 93KJ/mol. These values are higher than those of Al-Li binary alloy. Peak hardness value (Hv 170) was obtained at 210°C for 1hr aging treatment which coincided with finishing point of δ' precipitation.

1. 서 론

Al-Li계 합금은 비강도와 비탄성율이 큰 합금으로서, 실제 1wt%의 Li첨가에 의해 약 3%의 비중감소 효과와 6% 정도의 탄성을 증가효과가 나타나며 기존 항공기 구조재의 대체재료로 사용할 경우 10~15%의 질량감소효과를 얻을 수 있는 등의 장점을 가지고 있

어^{1,2)} 항공·우주산업에서의 연료비 절감과 운송량증대 목적에 잘 부합되기 때문에 이들 분야에 활용을 목표로 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 Al-Li계 합금은 용해시 Li의 손실과 불순물 혼입문제, 그리고 시효시 석출하는 준안정석출상인 δ' (Al₃Li)의 소성변형특성, 결정립계 부근의 불연속석출과 무석출대(PFZ)의 형성 불용성 조대 정출물 등으로 인하여 파괴인성이

낮다는 문제점을 가지고 있다.³⁻⁷⁾

본 연구는 Al-Li계 합금의 시효에 따른 석출거동과 관련된 연구의 일환으로서 실용가능성이 매우 큰 Al-Li-Cu-Mg-Zr합금의 기초 합금계인 Al-Li-Cu합금을 melt spinning 방법으로 제조하여 시차주사 열량계(DSC : differential scanning calorimeter)에 의한 열분석을 중심으로 하여 투과전자현미경을 이용한 미세조직관찰과 미소경도측정 등을 통하여 Al-Li-Cu합금의 시효거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 급냉응고시편의 제조 및 열처리

급냉응고 시편 제조용 모합금은 99.99%의 고순도 Al과 순수 Li(99%) 및 Cu(99.99%)를 원 소재로 하여 4×10^{-2} torr로 진공시킨 후 Ar분위기로 유지된 진공유도 용해로에서 고순도 알루미늄 도가니를 사용하여 용해 제조하였다. 급냉응고 시편은 single roll melt spinner를 사용하여 2.7×10^{-4} torr의 진공중에서 재용해한 후 0.5 kg/cm^2 압력의 Ar가스로 2500 rpm으로 회전하는 Cu-Be계 휠에 분사함으로써 ribbon형태의 시료를 제조하였으며, 이와 같이 제조된 ribbon시료의 화학조성은 Al-3.67wt% Li-1.28wt% Cu이었다.

ribbon 시료의 시효 열처리는 200°C 이하에서는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절된 실리콘 oil bath중에서 행하였으며, 200°C 이상에서의 시효처리는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 로 조절된 중성염욕($\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$)에서 실시하였고, 시편은 Al foil로 싸서 염 또는 실리콘과의 접촉을 방지하였다.

2. 2. 열분석

열분석은 단열성의 열보상형 열분석기(Rigaku TAS-100)를 사용하여 고순도의 Ar가스를 미량(60 cc/min) 흘리면서, 실온에서 550°C 까지 5 K/min 의 승온속도로 가열하면서 행하였으며, DSC 곡선의 기준선과 각 구역의 열량(ΔH)은 자동분석장치를 이용 실시 하였으며, DSC 측정에서 일어나는 발열 및 흡열량은 다음 식으로 결정하였다.

$$\Delta C_p(\text{J/K} \cdot \text{mol}) = -\frac{K \cdot M \cdot D(t)}{W \cdot \phi}$$

여기서 K는 계기정수, M은 시료의 분자량(g/mol), W는 시료중량(mg), ϕ 는 승온속도(K/min), D(t)는 반응곡선으로부터 base line까지의 반응량을 온도에 따른 함수로 나타내었으며 장치에 대한 보정은 In, Sn, Pb 및 Zn의 용해열 및 용점을 측정하여 행하였다.

2. 3. 전자현미경 조직관찰 및 미소경도 측정

시효 열처리에 따른 각 시편의 조직변화 및 그에 따른 미소경도의 변화는 이전의 보고와 같은 조건⁸⁾으로 투과전자현미경과 미소경도계를 이용하여 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 급냉응고된 시료의 DSC곡선

Fig. 1(a)는 급냉응고된 Al-3.67%Li-1.28% Cu합금을 시효처리하지 않은 급냉응고 상태에서 시차주사 열량계(DSC)를 이용하여 비열변화를 조사한 것으로서 $110^\circ\text{C} \sim 190^\circ\text{C}$ (A)와 $320^\circ\text{C} \sim 395^\circ\text{C}$ (C)의 발열반응과 $190^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ (B) 및 $395^\circ\text{C} \sim 530^\circ\text{C}$ (D)의 흡열반응이 나타난다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 DSC곡선상의 발열반응은 석출물의 석출에 대응되고 흡열반응은 석출물의 재고용이나 분해의 해당되는데 Fig. 1(a)의 발열 및 흡열반응은 Al-Li-Cu계에서 석출되는 석출상이 δ' (Al_3Li), δ (AlLi) 및 T_1 (Al_2CuLi)상인 점과 상태도 및 TEM에 의한 조직관찰 결과 등을 종합한 결과 A의 발열반응은 준안정상인 δ' 의 석출에 의한 것이고 B의 흡열반응은 δ' 상의 재고용에 의한 것이며 고온영역에서의 발열반응 C는 평형상인 δ 와 T_1 상의 석출에 의한 것이고 흡열반응 D는 δ 와 T_1 의 용해에 의한 것으로 판단된다. δ' 상의 석출완료 온도는 약 190°C 로서 일반주조합금에 대한 열분석과 TEM 및 미소경도 측정결과 얻어진 결과⁹⁾인 160°C 보다 약간 높게 나타났고 다른 연구자들^{3,10)}에 의한 연구결과와도 약간 상이하게 나타나고 있는 이는 첨가원소량, 실험방법 및 시료의 열이력 등의 차에 기인한 것으로 생각되며 δ' 상의 재고용 온도범위도 $190^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 로서 Nozato 등^{9,10)}의 연구결과에서 나타난 상한 280°C 보다 약간 높게 나타났으나 이는

Li함량이 상대적으로 높기 때문이라고 생각된다. 그리고 DSC곡선상의 발열구역 A와 흡열구역 B의 열량차가 큰 것으로 보아서 급냉응고상태에서 이미 δ' 상이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Al-Li-Cu 합금은 Cu와 Li의 조성비에 따라 석출과정과 석출상들이 달라지는데 본연구 합금과 같이 Cu/Li비가 1이하인 경우에는 비교적 단순한 석출과정을 갖는다.¹¹⁻¹³⁾ 비교적 낮은 농도의 Cu를 첨가한 본 연구 합금의 시효석출 과정은 과포화 고용체(α') → 준안정석출상(δ') + 평형석출상(T_1) → 평형석출상($\delta + T_1$)의 과정을 거친다고 생각된다.

한편 일부 연구자들이 주장^{14,15)}하는 300°C 이상 가열시 5회 대칭축을 갖는 정 20면체의 금속간화합물형성에 대한 반응은 본 연구에서 실시한 DSC곡선상에서 나타나지 않았다.

3.2. 시효시료의 DSC곡선

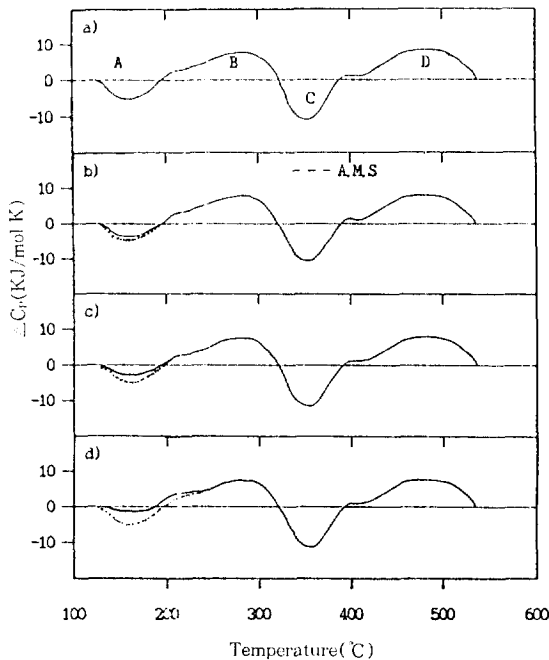


Fig.1. DSC Curve for melt spun Al-Li-Cu alloy (heating rate : 5°K/min)
 a) as melt spun b) c) d) aged at 70°C for 1, 4, 8 hrs respectively

Fig. 1 (b) (c) (d)는 급냉응고된 Al-Li-Cu합금을 70°C에서 1, 4, 8시간 시효처리한 시료의 DSC곡선을 나타낸 것으로서 시효초기에는 급냉응고된 시료와 비슷한 곡선을 보이다가 시효시간이 길어짐에 따라 δ' 상의 석출과 관련한 A구역의 크기가 적어져 간다는 것을 알 수 있다. 따라서 A구역의 감소는 시효시간의 지배를 받아 δ' 상의 석출이 완료되는 시점에서는 완전히 소멸될 것으로 생각된다.

Fig. 2 (a) (b) (c)는 시효온도를 210°C로 승온시켜 각각 1, 4, 8시간 시효처리한 경우의 DSC곡선으로서 A구역은 1시간 시효처리시 거의 소멸되고 4시간 이상에서는 완전히 소멸될 상태가 된다. 그리고 B 및 C 구역은 1시간에서 최대면적을 나타내다가 시효시간의 증가에 따라 급격히 감소되며, D구역은 시효시간의 증가에 따라 증가한다는 것을 알 수 있다. A구역의 소멸은 δ' 상의 석출이 종료되었음을 의미하고, B 구역의 면적이 급냉응고 상태보다 증가한 것은 (70°C

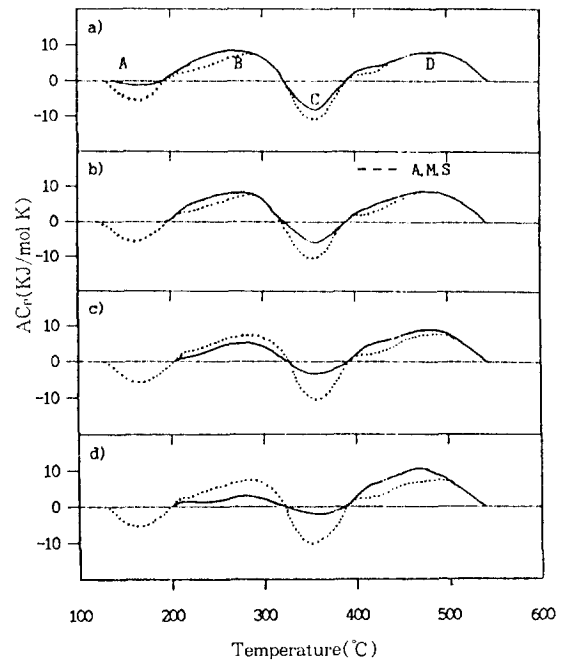


Fig.2. DSC Curve for melt spun Al-Li-Cu alloy (heating rate : 5°K/min)
 a) b) c) aged at 210°C for 1, 4, 8 hrs respectively d) aged at 240°C for 1 hr

8시간, 210°C, 1시간) A구역의 감소 즉 δ'석출량의 증가에 의하여 재용되는 δ'상의 양이 많아진 결과이며 시효시간의 증가에 따라 B구역이 감소되는 것은 δ'의 재용이 완료되어 가고 있음을 의미한다. 한편 C구역의 감소는 시효시간의 증가에 따라 δ와 T₁상의 석출량이 증가된 결과이며 시효시간의 증가에 따라 D구역이 증가하는 것은 C구역의 감소에 의하여 δ와 T₁상의 재용양이 증가되었음을 의미한다. 시효온도를 더욱 상승시켜 240°C 1시간 시효처리한 경우는 Fig. 2(d)와 같이 δ'상의 분해가 거의 완료된 상태가 되며 안정상인 δ와 T₁상의 석출도 상당히 진행되어 구역 C도 급격히 감소하고 있다.

Fig. 3은 급냉용고 상태와 70°C, 210°C, 240°C에서 각각 1시간씩 시효처리한 후 조사한 DSC 곡선으로서 그림에서 peak의 내부면적이 급냉용고 상태보다 증가

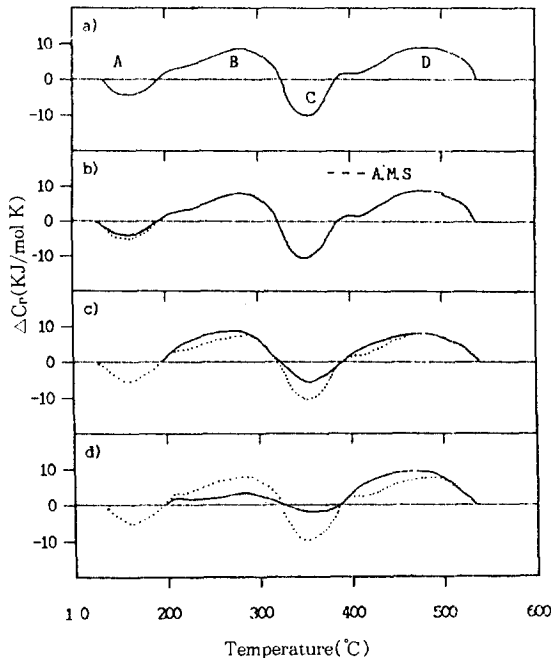


Fig. 3. DSC Curve for melt spun Al-Li-Cu alloy (heating rate : 5°K/min)
 a) as melt spun
 b) aged at 70°C for 1hr
 c) aged at 210°C for 1hr
 d) aged at 240°C for 1hr

하거나 감소하는 것은 그 변화량 만큼 석출이나 재용이 진행되었다는 것을 의미하는 것으로 δ'상의 석출에 대응하는 발열반응 A는 시효온도의 상승에 따라 감소되어 240°C에서 시효시에는 완전히 소멸되며 평형상인 δ와 T₁상의 석출도 비슷한 양상으로 시효온도의 상승에 따라 발열구역 C가 축소·소멸되어 가는 것을 보여주고 있다. Ozawa법¹⁶⁾에 의해 δ'상의 석출과 재용에 대한 반응 활성화에너지를 구하기 위해 급냉용고된 Al-Li-Cu합금을 70°C에서 1시간 시효처리한 후 승온속도를 3, 5, 10, 20°K/min로 변화시키면서 측정된 DSC 곡선상에서 δ'상의 석출과 재용에 해당하는 발열구역 A와 흡열구역 B의 peak온도변화와 승온속도와의 관계를 조사하였으며, 그 결과 승온속도의 대수와 발열 및 흡열 peak온도의 역수사이에는 Fig. 4와 같이 직선 관계가 성립하였고 여기서 구한 활성화에너지값은 δ'석출은 80KJ/mol이고 δ'재용은 93KJ/mol이었다. δ'상 석출에 따른 반응 활성화에너지는 Al중 Li 확산에 의한 에너지 139KJ/mol에 비해서는 매우 작으나 Al-Li 2원계의 65KJ/mol보다는 상당히 큰 것으로 나타났고 이는 Cu첨가에 의한 영향으로 생각된다.

3.3. 미세조직 관찰

급냉용고한 Al-Li-Cu합금을 210°C에서 1,4 및 24

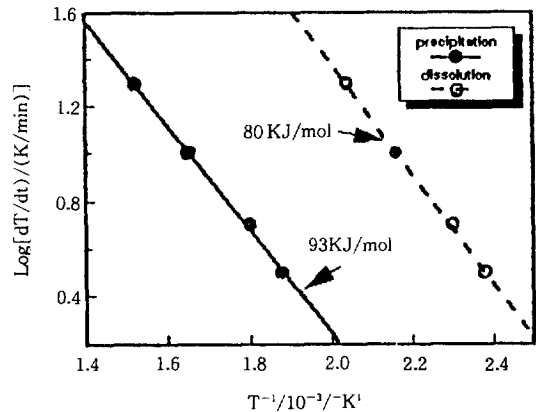


Fig. 4. Determination of activation energy for the precipitation and dissolution of δ' in melt spun Al-Li-Cu alloy aged at 70°C for 1hr



Fig.5. TEM dark field micrographs of Al-Li-Cu alloy aged at 210°C for
 a) 1hr b) 4hrs c) 24hrs

시간 시효처리한 후 투과전자 현미경에 의해 관찰한 미세조직은 Fig. 5와 같다. 1시간 정도의 시효초기에는 Fig. 5(A)와 같이 δ' 상이 약 10nm정도 크기로 미세하게 석출되나 시효시간이 증가함에 따라 조대화되어 24시간 시효후에는 Fig. 5(C)와 같이 25nm이상으로 커짐을 알 수 있고 침상형태의 안정상인 $T_1(Al_2CuLi)$ 상도 관찰되었다.

3.4. 미소경도 변화

Fig. 6은 급냉용고한 Al-Li-Cu합금의 리본을 1시간 씩 등온시효 처리를 여러 온도에서 실시한 후 미소경도를 측정된 결과를 나타낸 것으로서 시효온도가 100°C이상이 되면 경도는 급격히 증가하고 210°C 부근에서 시효처리시 최고경도값을 나타내고 있는데 이는 δ' 상 석출 종료시점과 일치하고 있다. 시효온도를 210°C이상 상승시키면 경도값은 다시 감소하는데 이는 δ' 상의 조대화에 의한 영향으로 생각된다. Fig. 7은 급냉용고된 시료를 각 온도에서 등온시효한 후 경도값을 조사한 결과로 70°C, 160°C등 비교적 저온에서 시효처리한 경우에는 시효시간이 길어짐에 따라 경도값이 계속 증가하고 있으나 210°C에서는 1시간경도경과 후 최고경도값(Hv 170)을 나타내고 240°C에서 시효처리한 경우는 0.5시간 이내에 최고경도에 달한 후 경도값이 급격히 감소하고 있다. 미소경도변화는 주로 δ' 상의 석출과 조대화에 의해 지배를 받고 δ' 상 석출이 완료되는 조건에서 최대경도값을 나타내고 있

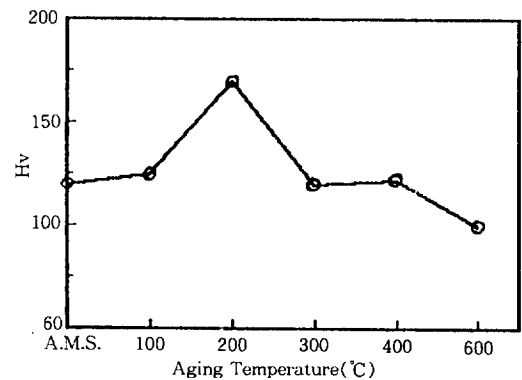


Fig. 6. Microhardness of melt spun Al-Li-Cu alloy aged at different temperatures for 1hr.

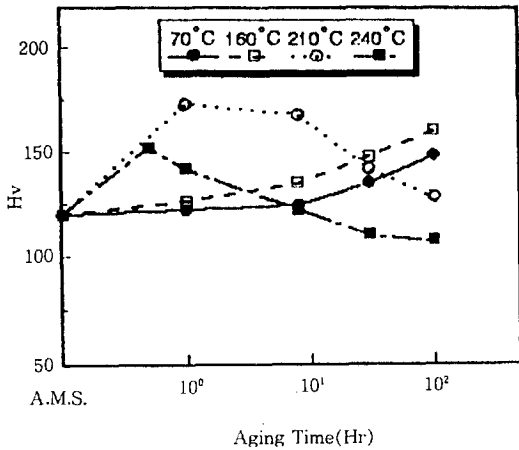


Fig. 7. Microhardness curves for isothermal aging of melt spun Al-Li-Cu alloy.

는데 이는 DSC분석결과 및 TEM 관찰결과와 잘 일치된다.

4. 결 과

급냉용고한 Al-3.67wt% Li-1.28wt%Cu 합금의 시효저동을 시차주사열량계(DSC)에 의한 열분석 방법으로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) DSC에 의한 비열 측정결과 δ'상과 δ 및 T₁상의 석출에 의한 발열반응과 δ'상과 δ 및 T₁상의 재고용에 대응하는 흡열반응이 각각 확인되었고, 급냉용고상태에서도 일부 δ'상이 석출되고 있으며, 시효온도의 상승 또는 시효시간의 증가에 의해 δ'상 석출에 대응되는 발열반응의 열량이 감소되었다.

2) 급냉용고된 Al-Li-Cu합금의 시효석출 과정은 과포화 고용체(α') → 준안정석출상(δ') + 평형석출상(T₁) → 평형석출상(δ+T₁)이었다.

3) DSC 곡선에 나타난 발열과 흡열 peak를 해석하여 얻은 δ'상 석출의 활성화에너지는 80KJ/mol로서 Al-Li 2원계의 경우 보다는 높은 값이었다.

4) 시효경화에 의한 강화가 일어나 DSC에 의한 비

열변화 조사결과 나타난 δ'상 석출완료 시효조건점(210°C, 1시간)에서 최고경도값(Hv 170)을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. M. Furukawa, Y. Miura and M. Nemoro : 日本金屬學會會報, 23 (1984) 172
2. B. Noble, S. J. Harris and K. Dinsdahl : J. Met., Sci., 17 (1982) 461
3. B. Noble and G. E. Thomson : J. Met. Sci., 5 (1971) 114
4. W. S. Miller, A. J. Cornish, A. P. Titchener and D. A. Bennett : J. Met. Sci., 5 (1971) 335
5. T. H. Sanders, Jr and E. A. Ludwiczak and R. R. Sawtell : Mat. Sci. Eng., 43 (1980) 247
6. R. A. Fournelle and J. B. Clark : Met. Tra-n.s., 3 (1972) 2757
7. D. B. Williams and E. P. Butler : International Materials Riviews, 3 (1981) 153
8. D. H. Nam, Y. J. Hong, H. Y. Jeong, C. H. Bae, and I. B. Kim : J. fo the Korean Soc. for Heat treatment, 4(2) (1991) 38
9. K. D. Woo, Ph.D Dissertation, Kyungpook University (1988)
10. R. Nozato, G. Nakai : Trans. Japan Inst. Met., 18 (1977) 697
11. T. H. Sanders, Jr and E. A. Starke, Jr. : Acta Met., 30 (1982) 927
12. B. Noble and G. E. Thomson : J. Met. Sci., 6 (1987)167
13. C. Bartges, M. H. Tosten, P. R. Howell and E. R. Ryba : J. Mater. Sci., 22(1987) 1663
14. S. Y. Kim, H. U. Ra, S. E. Nam, B. G, M. I. Hur : J. of the KIM. 26 (12) (1988) 1131
- 15 D. G. Kim, H. I. Lee, B. Cantor : J. of the KIM, 28 (9) (1990) 762
- 16 J. P. Ozawa : Bull. Chem. Soc. Jpn.,38 (1970) 1881