

《論 文》

Al-Li-(Cu, Zr) 합금에서 시효에 따른 δ' 상의 형상 및 입자크기분포의 변화

우기도 · 조현기*

전북대학교 금속공학과

*경북대학교 금속공학과

The Changes of the Shape and Particle Size Distribution of δ' Phase on Ageing in Al-Li-(Cu, Zr) Alloys

K. D. Woo and H. K. Cho*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756

*Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-010

ABSTRACT

The present work was aimed to examine the changes of the shape and particle size distribution(PSD) of δ' particles on ageing in Al-Li-(Cu, Zr) alloys which had low density, high specific strength and stiffness.

Increasing ageing time and temperature resulted in particles whose aspect ratio tended toward 1. The aspect ratio of δ' particles was not dependent upon the ageing temperature and time in Al-Li-Cu alloy but was dependent upon them in Al-Li-Zr alloy.

The PSD of δ' particles in Al-Li-Zr alloy skewed to the right hand compared with that in Al-Li-Cu alloy, because Al_3Zr phase in Al-Li-Zr alloy formed before ageing promoted the precipitation and growth of δ' phase. Therefore, the PSD of the δ' particles was found to be affected by the presence of Al_3Zr particles.

The growth rate of δ' phase was not affected by the existence of the third transition phase T_1 formed by the addition of Cu in Al-Li alloy but was affected by the existence of Al_3Zr formed by the addition of Zr in Al-Li alloy.

1. 서 론

연속석출과정은 시효의 진행과 함께 핵생성, 성장

및 조대화의 3단계¹⁾로 나눌 수 있으나 Al-Li계 합금에서 형성되는 δ' 상(Al_3Li)은 퀘칭중에 핵생성되며 규칙격자 구조를 갖고 모상과 misfit strain이 매우 작

은 정합상태로 석출되므로 시효초기부터 성장이 일어난다.^{2~4)}

Al-Li 합금계의 주 강화상인 δ 상은 석출초기엔 불규칙한 형태로 나타나지만 시효가 진행될수록 성장하여 구상으로 변화된다.⁵⁾

Al-Li 2원합금계에서 δ 상의 형상 및 입자크기분포는 Li의 량이 적을수록 시간이 경과할수록 구상에 가까워지는 반면 Li의 량이 많을수록 δ 상의 밀도가 크게 되고 성장도중 구상의 δ 상들이 이웃의 δ 상과 조우하므로써 그 형상이 구상에서 멀어지게 된다.⁵⁾ Li의 량이 증가하면 δ 상의 성장속도가 증가되는 것으로 보아⁵⁾ δ 상의 형상 및 입자크기분포를 조사하므로써 간접적으로 δ 상의 성장 정도를 알 수 있다. Al-Li 2원합금의 석출강화원소로 사용되는 Cu와 재결정을 방지하여 강도와 인성을 동시에 개선시켜 주는 Zr을 첨가한 경우 이들 원소가 δ 상의 형상변화와 크기분포에 미치는 영향에 대해서는 아직 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 Al-Li 2원합금에 Cu와 Zr을 각각 첨가한 이들 합금에서 δ 상의 형상 및 입자크기 분포변화를 전자현미경관찰을 통하여 조사하고 아울러 이들 원소가 δ 상의 성장속도에 미치는 영향도 조사하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시료제작 및 열처리

시료합금은 Al-2.3%Li 모합금에 1.5%Cu 및 0.3%Zr을 각각 단독으로 첨가한 것으로서 조성은 Table 1과 같다. 용해는 고순도의 Al-Li 모합금과 Al-Cu 모합금을 합금원료로 사용하여 진공고주파유도로에서 알루미늄도가니를 이용하여 아르곤분위기중에서 하였다.

주조는 용해로중에서 하였으며 20φ×200L(mm)의 봉상구리주형을 이용하여 주괴를 얻었으며 주조된 주

괴는 표면을 삭피하여 균질화처리를 하고 열간가공(Al-Li-Cu 합금은 500°C, Al-Li-Zr 합금은 350°C) 및 냉간가공을 하여 2mm의 두께의 판재로 만들어 전자현미경 조직관찰용 시편으로 사용하였다.

용체화처리는 550°C에서 0.5hr-2hr 아르곤 분위기중에서 하였다. 모든 시편은 0°C의 얼음물에 퀘칭하여 과포화용체로 만든 후 시편표면의 수분을 제거하기 위하여 0°C의 알콜 및 아세톤에서 세정하고 즉시 소정의 시효처리를 하였다. 190°C이하에서의 시효는 ±0.5°C의 정도로 온도조절된 교반실리콘 유욕중에서 실시하였으며 200°C이상의 온도에서의 시효는 ±1°C의 정도로 온도조절된 저온염욕중에서 실시하였다. 염욕중에서 시효처리시에는 시편을 알루미늄박판으로 싸서 염과 Li이 시효처리도중 반응하는 것을 방지하였다.

2. 2. 투과전자현미경 조직관찰

투과전자현미경에 의한 조직관찰은 소정의 열처리를 한 시편을 기계적으로 연마후 전해연마(Bollmann법)에 의하여 박막으로 만들어 투과전자현미경(JEM 200CX)을 이용하여 실시하였다. 이때 사용한 가속전압은 160KV이다.

Bollmann법에 사용한 전해액은 질산과 메타놀의 혼합액(30% : 70%)이며, 박막시료를 얻기 위한 전해연마는 -40°C로 유지된 전해액을 사용하여 0.2A/m²의 전류밀도와 18~20V의 전압하에서 행하였다.

2. 3. 정량적 조직분석

석출상들의 크기, 밀도 및 체적분율등은 투과전자현미경사진 필름과 profile projector(Nikon V-12)를 이용하여 측정하였으며, 박막의 두께측정은 수렴빔 전자회절을 이용하였다. 그리고 입자크기분포(PSD)의 분석을 위하여 약 500~600개 입자들을 이용하였다. 체적분율 및 밀도측정은 아래와 같다.

$$\text{체적분율}(\phi) : V_v = [-2\ln(1 - A_A)] [d / (d + 3t)]$$

$$\text{밀도}(N_v) : N_v = \pi N_A^2 / 4N_L$$

여기서 d는 석출상의 평균 직경, A_A는 투영된 상에서 석출상의 면적분율, t는 박막의 두께, N_A는 단위면적당 석출상의 총수 그리고 N_L은 단위길이당 석출상의 교차점 수를 나타낸다.

Table 1. Chemical compositions.(wt%)

No	Li	Cu	Zr	Fe	Si	Na	K	Al
1	2.35	1.45	-	0.08	0.14	0.05	0.005	bal.
2	2.33	-	0.32	0.01	0.04	0.10	0.010	bal.

3. 실험결과

3. 1. δ 상의 형상

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 Al-Li-Cu 및 Al-Li-Zr 3원 합금의 δ 상의 형태와 입자크기를 나타낸 투과전자현미경 조직사진으로서, 시효온도와 시효시간에 따라 δ 상의 종횡비(최소직경/최대직경)가 변화되고 있다. 즉 δ 상은 시효초기에 구상이 아닌 불규칙 형상을 하고 있지만⁶⁾ 시효시간이 경과됨에 따라 보다 더 구상에 가까운 형상을 갖는다. 이때 상당수의 δ 상 입자는

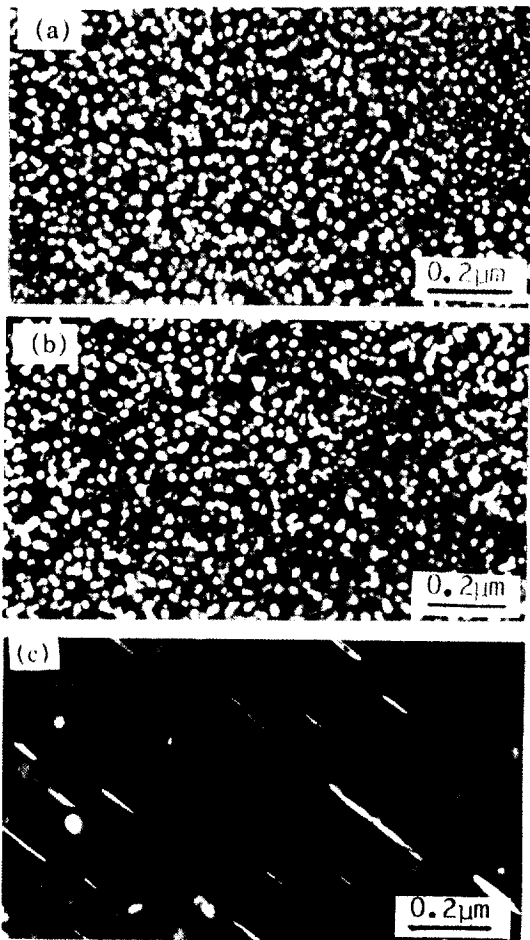


Fig. 1. Transmission electron micrographs of Al-Li-Cu alloy, showing the shape and size distributions of δ precipitates.
 (a) 160°C/24hr (b) 160°C/48hr
 (c) 190°C/48hr

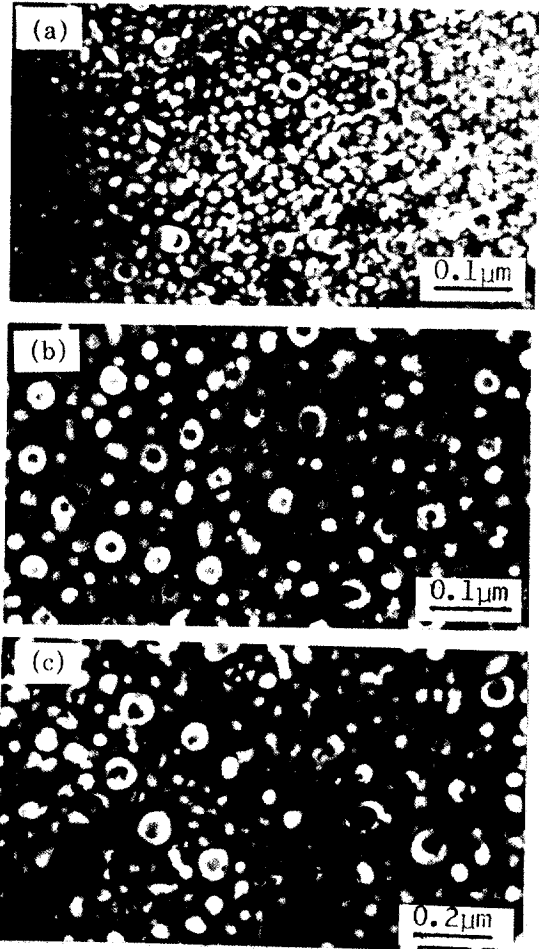


Fig. 2. Transmission electron micrographs of Al-Li-Zr alloy, showing the shape and size distributions of δ precipitates.
 (a) 160°C/24hr (b) 190°C/24hr
 (c) 190°C/120hr

시효가 진행된 후에도 완전한 구(종횡비=1)가 아닌 것을 알 수 있다. Al-Li-Cu 합금에서(Fig. 1, c) 나타나는 판상은 T_1 상(Al_2CrLi)이고 Al-Li-Zr(Fig. 2)합금에서 나타나는 도너츠와 같은 상은 Al_3Zr 상 주위에 δ 상이 석출된 복합석출상이다.

Fig. 3으로부터 Fig. 6까지는 각 시효조건에서 δ 상의 종횡비에 대한 cumulative aspect ratio frequency를 구하여 나타낸 것이다. Al-Li-Cu 3원합금을 160°C에서 4hr 및 48hr과 190°C에서 2hr 및 48시간 시효할때 δ 상의 종횡비는 대부분 0.8을 초과하였고 또

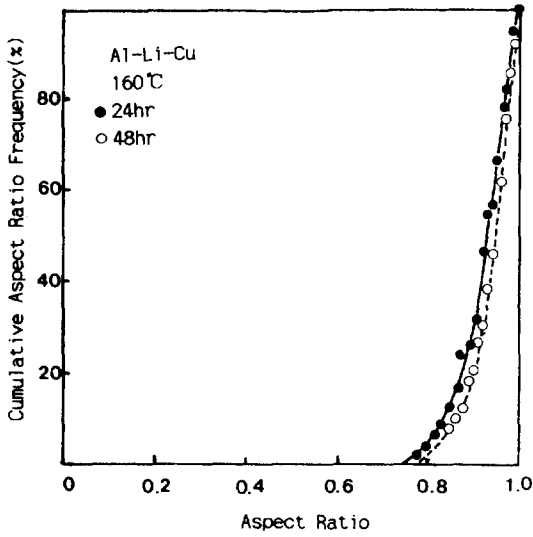


Fig. 3. Cumulative aspect ratio frequency versus aspect ratio of δ precipitates for Al-Li-Cu alloy aged at 160°C for indicated time.

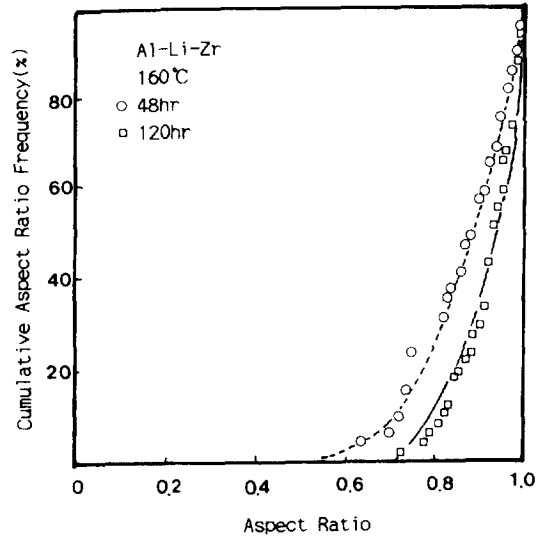


Fig. 5. Cumulative aspect ratio frequency versus aspect ratio of δ precipitates for Al-Li-Zr alloy aged at 160°C for indicated time.

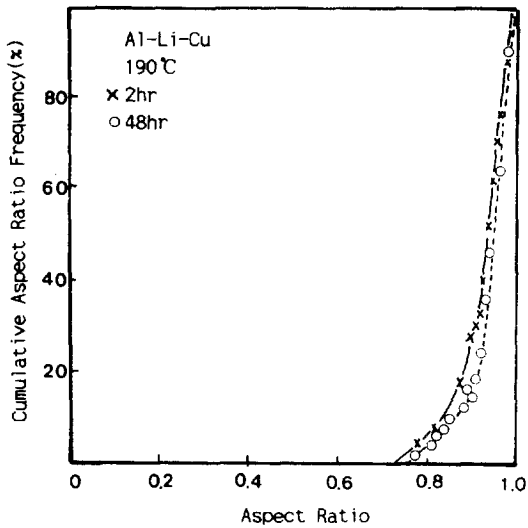


Fig. 4. Cumulative aspect ratio frequency versus aspect ratio of δ precipitates for Al-Li-Cu alloy aged at 190°C for indicated time.

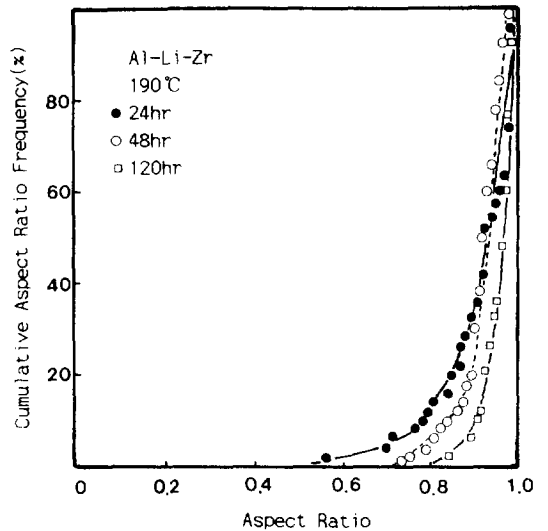


Fig. 6. Cumulative aspect ratio frequency versus aspect ratio of δ precipitates for Al-Li-Zr alloy aged at 190°C for indicated time.

한 형상이 구상으로 되는 현상은 거의 비슷한 경향을 나타내고 있다. 그러나 시효온도가 증가하고 시효시간이 경과할수록 더욱 구에 가까운 형상을 갖게 되지만 이들의 영향을 크지 않다. 그러나 Al-Li-Zr 3원 합금

에서는 구상에서 벗어난 δ 상이 많이 존재하며 δ 상의 종횡비도 시효온도 및 시효시간의 변화에 따라 크게 변화 되었다. 즉 시효온도가 낮을수록 시효시간이 짧을수록 δ 상이 구상에서 벗어나게 된다.

3. 2. δ 상의 밀도변화 및 입자크기 분포

Fig. 7은 Al-Li-(Cu, Zr) 3원합금을 각 온도에서 24시간 등 시효처리한 경우에 δ 상의 밀도변화를 나타낸 것으로서 시효온도가 증가할수록 밀도는 감소하고 있다. 이것은 시효온도가 증가함으로써 δ 상이 성장 및 조대화되기 때문이다. 시효온도가 230°C에서 Al-Li-Cu 합금이 Al-Li-Zr 합금보다 밀도가 대단히 낮은 것은 Li이 포함된 T₁상의 석출 및 성장에 기인된 것으로 사료된다.

Fig. 8과 Fig. 9는 각 합금을 190°C에서 48hr 시효 처리한 시편에서의 석출상의 입자크기 분포를 나타낸 것으로서 종축은 석출상 1개의 직경 D와 전체 입자의 평균직경 \bar{D} 와의 비를 나타내고 횡축은 normalized frequency(%)를 나타낸다. Al-Li-Cu 3원합금에서는 \bar{D}/D 의 값이 0.6에서 1.2의 범위내에 들어가는 δ 상의 입자가 전체입자의 65%정도이며 Al-Li-Zr 3원합금에서는 80% 정도가 되었다. 따라서 이들 두 합금에서는 δ 상의 입자가 평균입자 크기에 가까운 경향을 나타내고 있지만 전체적인 입자크기 분포를 관찰하면 두 3원 합금에서는 큰 차이가 있다. 즉, Al-Li-Cu 3원 합금에서 입자분포는 입자가 작은 왼쪽으로 약간 치우쳐 있는 반면 Al-Li-Zr 합금의 경우는 입자가 큰 쪽으로 치우쳐 있다.

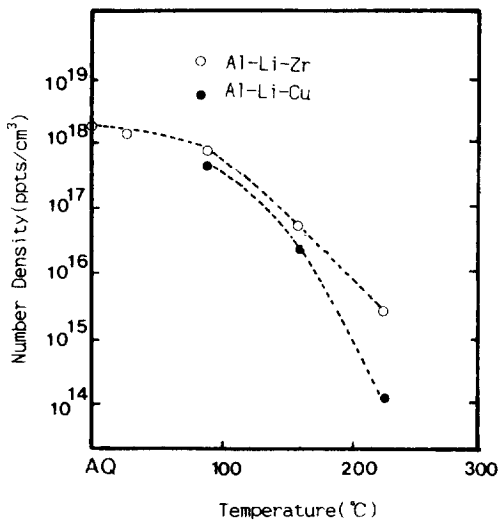


Fig. 7. Variation of number density of δ precipitates with ageing temperature in Al-Li-(Cu, Zr) alloys aged for 24hr.

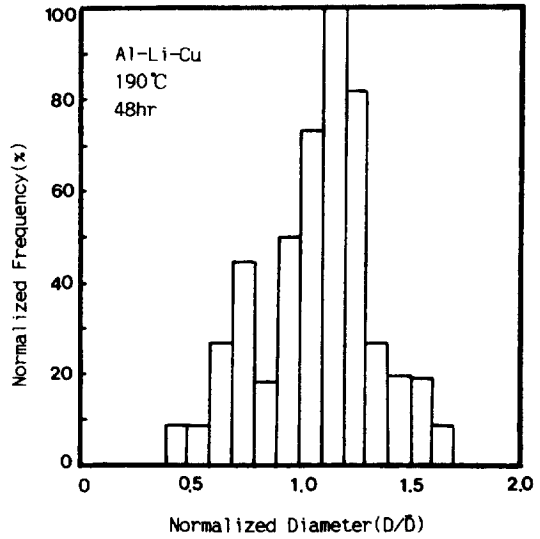


Fig. 8. Normalized histogram of δ precipitates in Al-Li-Cu alloy aged at 190°C for 48hr.

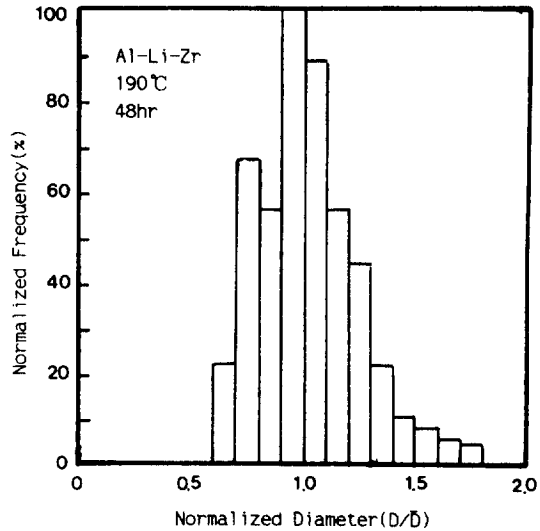


Fig. 9. Normalized histogram of δ precipitates in Al-Li-Zr alloy aged at 190°C for 48hr.

4. 고 찰

δ 상의 형상은 Li의 량과 시효시간 및 시효온도에 따라 변화된다. 즉 Li의 량이 증가할수록 δ 상 입자들의 형상이 구상에서 벗어나고 있으며 시효시간이 경과됨에 따라 δ 상 입자들이 점차 구형에 가까워지고 있다.

Al-Li 2원합금에서 Cu 및 Zr을 첨가시 첨가원소에 따른 입자의 종횡비 변화를 Fig. 3으로 부터 Fig. 6에 걸쳐 나타내고 있으며, Al-2.4% Li 2원합금⁵⁾의 경우와 비교시 Cu를 첨가한 합금은 δ 상 입자의 종횡비 변화가 2.4%Li첨가한 Al-Li 2원합금과 유사한 경향을 나타내지만 Zr을 첨가한 합금과는 상이하였다. 반면 Zr을 첨가한 합금의 δ 상 입자의 종횡비 변화는 Al-4.5%Li 2원합금⁵⁾과 그 경향이 유사하였다. 이것은 Gu⁵⁾에 의하면 4.5%Li를 첨가한 경우가 2.4%Li를 첨가한 합금보다 δ 상의 밀도가 크기 때문에 성장도중 δ 상간의 조우가 일어나기 때문이라고 하였다. 본 연구에서도 Fig. 7에서와 같이 Zr을 첨가한 합금이 Cu를 첨가한 합금보다 δ 상의 밀도가 크기 때문에 δ 상들의 형태가 Fig. 5와 Fig. 6처럼 구형에서 많이 벗어난 형태를 갖게 되었다고 사료된다. 이와 같은 결과는 Fig. 2 (b)로 부터 알 수 있다.

시효온도 및 시효시간의 변화에 따른 δ 상의 입자 형상은 Fig. 3~Fig. 6에서와 같이 Zr을 첨가한 합금의 경우 크게 변화되었으나 Cu를 첨가한 합금의 경우에는 큰 변화가 없었다. 그러나 두 합금 모두 시효온도가 증가하거나 시효시간이 경과함으로써 더욱 구상(종횡비가 1.0)에 가깝게 되었다. 이것은 시효시간이 경과함에 따라 δ 입자간 거리가 증가되므로써 입자간에 조우되어 응집될 확률이 감소되기 때문이다. 그러나 Zr을 첨가한 3원합금이 δ 상의 형상변화가 크게 되는것은 Zr을 첨가한 합금이 Cu를 첨가한 합금보다 캐칭동안에 δ 상이 고밀도로 석출되어 시효에 의하여 δ 상이 성장될때 이웃하고 있는 δ 상과 쉽게 조우하기 때문이라고 사료된다.

Zr을 첨가함으로써 δ 상 이외의 제3천 이상으로서 Al_3Zr 및 복합석출상이 형성되며 Cu를 첨가함으로써

제3천 이상으로서 T_1 상이 석출되었다. 따라서 이와 같은 석출상들이 Li원자의 확산에 어떤 영향을 미치는 것이 δ 상의 형상에 또한 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 Al-Li 2원합금과 비교하여 Table 2^{3, 6, 7)}에 나타내었다. 여기서 $T_A(^{\circ}\text{C})$, ϕ , $K(\phi)$, $K(0)$ 및 D 는 시효온도, δ 상의 체적분율, δ 상 입자의 성장속도, δ 상 입자의 성장속도 상수(δ 상 체적분율이 0인 경우) 및 모상에서 Li원자의 확산계수를 나타내고, $K(\phi)$ 는 일반적으로 아래의 Lifshite-Wagner 식⁵⁾으로부터 구할 수 있다. $K(\phi) = 8\gamma C_0 D V_m^2 / 9RT$, 여기서 γ 는 모상과 석출상과의 계면에너지, C_0 는 단위 부피내에서 용질원자의 평형몰수, V_m 은 석출물의 몰 체적을 나타낸다.

2원합금과 3원합금에서 Li의 확산속도가 비슷하지만 온도와 조성이 상이하고 δ 상의 체적분율(ϕ)이 상이하므로 정확한 비교는 곤란하였지만 이들 확산계수 D 값은 Costas에 의한 순Al에서 Li의 확산계수 $D^7)$ 와 비교하면 큰 차이가 없었다. 따라서 이와 같은 제3천 이상의 존재는 δ 상의 확산속도 변화에 의한 성장속도를 변화시켜 δ 상의 종횡비에 직접 영향을 미치지 않았다. 그러나 이들 제3천 이상의 존재는 δ 상의 부피분율에 직접 영향을 미쳐 δ 상의 성장속도 $K(\phi)$ 를 변화시키게 되었다. 즉, Zr을 첨가한 Al-Li-Zr합금의 경우가 Cu를 첨가한 Al-Li-Cu합금보다 δ 상의 성장속도가 크고 이것은 Zr을 첨가한 합금이 Cu를 첨가한 합금보다 δ 상의 부피분율이 크고 또한 시효처리 이전에 형성된 Al_3Zr 상이 δ 상의 우선 핵생성 장소로 되기 때문에 δ 상이 우선 성장되어 Zr을 첨가한 합금에서 합체가 Cu를 첨가한 합금보다 더욱 용이하게 일어나기 때문에 δ 상의 입자가 구상에서 크게 벗어나게 된다고 사료된다.

Table 2. Experimented $K(\phi)$, calculated $K(0)$ value obtained from different three alloys.⁵⁾

Alloy	$T_A(^{\circ}\text{C})$	ϕ	$K(\phi)(\text{cm}^3/\text{s})$	$K(0)(\text{cm}^3/\text{s})$	$K(\phi)/K(0)$	$D(\text{cm}^2/\text{s})$	$D(\text{cm}^2/\text{s})^{**}$
Al-2.2%Li*	200	0.098	2.076×10^{-23}	1.80×10^{-23}	1.92	3.11×10^{-15}	0.29×10^{-15}
Al-2.33%Li -0.32%Zr	190	0.130	2.26×10^{-23}	1.80×10^{-23}	2.10	2.96×10^{-15}	0.86×10^{-15}
Al-2.35%Li -1.45%Cu	190	0.101	1.60×10^{-23}	0.82×10^{-23}	1.95	2.26×10^{-15}	0.86×10^{-15}

*Baumann³⁾

**Costas⁷⁾

입자크기 분포는 Fig. 8과 Fig. 9에서 Cu를 첨가한 합금은 왼쪽으로 치우쳐 분포되어 있는 반면 Zr을 첨가한 합금인 경우는 오른쪽으로 길게 치우쳐 분포되어 있다. 이와 같은 결과는 δ '상의 밀도가 적은 Al-2.4%Li 합금과 Li을 다량 첨가하여 δ '상의 밀도가 큰 Al-4.5%Li 합금에서 나타나는 경향과 같다.⁵⁾ 즉 Cu의 첨가에 의하여 δ '상의 크기분포는 영향을 받지 않지만 Zr첨가에 의하여 δ '상의 크기분포는 큰 영향을 받게 된다. 이와 같은 이유는 전술한 δ '상간의 조우로서 설명이 가능하다. 만일 Al-Li-Cu 합금과 같이 입자간에 조우가 일어난다면 종횡비가 1로부터 크게 벗어나게 될 것이고 그 입자가 합체되어 하나의 입자로 되므로써 종횡비가 0.5로 될 것이다. 따라서 이들이 성장한다고 하여도 종횡비가 1에 크게 벗어나게 될 것이다. Gu⁵⁾에 의하면 종횡비가 0.5~0.8사이의 입자의 존재는 입자간의 조우에 의하여 만들어진 것이라 할 수 있다고 하였다. 즉, 종횡비의 cumulative aspect ratio frequency에서 Fig. 4에서 처럼 종횡비가 0.8 보다 작은 것이 수% 이하라면 입자의 성장은 조우에 의하여 거의 영향을 받지 않았겠지만 Fig. 6처럼 10% 정도 되면 이들 입자의 성장에서는 조우에 의하여 입자 크기분포가 큰 영향을 받았다고 할 수 있다.

5. 결 론

저농도 Cu 및 Zr을 포함한 Al-Li-(Cu, Zr) 3원합금의 주 강화상인 δ '상의 시효에 따른 형상 및 입자분포를 투과전자현미경 관찰에 의하여 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) δ '상의 종횡비는 Zr을 첨가한 경우에는 시효온도와 시효시간에 의존된 반면 Cu를 첨가한 경우에는 의존하지 않았다.

2) δ '상의 입자크기분포는 Al-Li-Cu 합금보다 Al-Li-Zr 합금이 큰 입자측으로 치우쳐 있다. 이것은 Zr을 첨가한 합금에서 δ '상간의 조우에 의한 합체 때문이라 사료된다.

3) Cu첨가에 의해 형성된 제3천 이상 T_1 '상의 존재는 δ '상의 성장속도에 영향을 미치지 않았으나 Zr을 첨가한 경우에 형성된 제3천 이상 Al_3Zr '상의 존재는 δ '상의 석출속도에 영향을 주었다. 이것은 Zr의 첨가에 의해 형성된 Al_3Zr '상이 δ '상의 석출 및 성장을 촉진시키기 때문이다.

4) δ '상의 밀도는 Al-Li-Zr 합금이 Al-Li-Cu 합금보다 크다. 이것은 Cu첨가에 의한 T_1 '상이 석출되므로써 δ '상의 석출에 가용될 수 있는 Li의 양이 상대적으로 감소되기 때문이라 사료된다.

참고문헌

1. D. B. Williams and J. W. Edinton : Met. Sci. 9 (1975) 529.
2. B. Noble and G. E. Thompson : Met. Sci. J. 5 (1971) 114.
3. S. F. Baumann : Ph. D. dissertation, Lehigh Univ., USA(1983).
4. E. A. Starke, Jr., T. H. Sanders, Jr. and I. G. Palmer : J. Met., 33(1981) 24.
5. B. P. Gu : Ph. D. thesis : Purdue Univ., USA (1985).
6. 우기도 : 박사학위논문, 경북대학교(1989).
7. L. P. Costas : US Atomic Energy Commission Rep. (DP-813), (1963).