

〈論 文〉

질소 이온 주입시킨 7050Al합금의 표면 미세구조 변화와 저주기 피로거동

이 창 우 · 권 숙 인

고려대학교 공과대학 금속공학과

The Surface Modification and Low Cycle Fatigue
Behavior of N⁺ion Implanted 7050Al Alloy

C. W. Lee, S. I. Kwun.

Department of Metallurgical Engineering,

Korea University, Seoul Korea 136-701

ABSTRACT

The surface microstructure modification by N⁺ion implantation into 7050Al alloy and its low cycle fatigue behavior were investigated. Ion implantation method is to physically implant accelerated ions to the surface of a substrate. High dose of nitrogen(5×10^{17} ions/cm²) were implanted into 7050Al alloy using current density of accelerating voltage of 100KeV. The implanted layers were characterized by Electron Probe-Micro Analysis(EPMA), Auger Electron Spectroscopy(AES), X-Ray Diffraction(XRD), X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), and Transmission Electron Microscopy(TEM). The experimental results were compared with computer simulation data. It was shown that AlN was formed to 4500Å deep. The low cycle fatigue life of the N⁺ion modified material was prolonged by about three times the unimplanted one. The improved low cycle fatigue life was attributed to the formation of AlN and the damaged region on the surface by N⁺ion implantation.

1. 서 론

Al합금은 모든 산업 분야, 특히 경량화 추세가 현저히 요구되는 부분인 항공산업 및 자동차 산업 분야에서 주요 소재로 사용되어지며 그 동안 비강도, 고장력 특성을 지니는 많은 종류의 합금들이 개발되어 왔다. 이들중 7050Al합금은 석출 경화형 합금으로 온도에 따라 매우 민감하여 시효온도가 높고 시효기간이 증가

할수록 준 안정상의 석출물들이 안정상으로 천이하게 되어 파괴 인성 및 용력부식균열 저항성 등의 2차적인 성질 향상을 가져오나, 강도나 피로저항성이 감소한다는 문제점을 나타낸다.^{1, 2, 3)} 이러한 문제점은 기존의 표면 처리로는 높은 처리 온도로 인하여 피로 성질 향상을 위한 방법을 분산물의 첨가나 가공 열처리⁴⁾ 등에 국한되게 하였다. 이는 피로시에 균열발생의 대부분이 극표면에서 이루어짐을 감안할 때 피로 수명의

증진을 위하여 저온의 표면 처리를 요구하게 되어 반도체 공정에서 사용되던 이온주입법을 도입하게 되었다. 이온 주입 공정은 1960년대 반도체 산업에서 전기적 특성을 제어하기 위하여 개발 응용되어지다가 1970년대초 금속 및 기타 소재의 내구성 향상을 목적으로 이온 주입의 연구가 시작되어 각종 소재의 기계적 성질 향상을 위한 초정밀 표면 처리 공정으로 각광 받고 있다.^{5~9)} 이온 주입 공정은 고진공(10^{-4} ~ 10^{-7} torr) 중에서 임의의 원소를 이온화시켜 높은 에너지 ($40\sim200$ KeV)로 가속한 후 물리적으로 소재의 표면에 침투하는 공정이다. 이러한 이온 주입에 의한 표면 처리는 내마모성과 내피로성 등 기계적 성질과 내산화성의 화학적 성질, 비저항 등 전기적 성질에 좋은 영향을 미친다고 일반적으로 보고하고 있다.^{10~14)} 이러한 이온 주입의 일반적인 장점은 상온에서 200°C 이하의 온도 범위에서 표면 처리함으로서 열변형에 따른 칫수 공차의 변화가 거의 없으며, PVD, CVD 등의 표면 처리에서 야기되는 코팅층의 벗겨짐 문제가 없고, 물리적인 에너지로 원소를 합금화함으로 열 확산 공정과는 달리 임의의 거의 모든 원소를 대부분의 모든 소재에 열역학적 한계 농도 이상 임의로 합금화할 수 있으며 초 청정 공정으로 처리후 후가공, 또는 재처리가 필요 없다. 본 연구는 7050Al합금에 A'이온을 주입시켜 표면 미세조직 변화와 이에 따른 저주기 피로성질을 살펴보았다.

2. 실험방법

2. 1 시편준비

본 실험에 사용된 소재는 인발가공된 7050Al합금으로 화학조성은 Table. 1과 같다. 이러한 인발가공된 소재를 477°C 에서 2시간 동안 용체화처리를 행한 후 2단 시효를 통하여 한 종류는 기지에 G. P. zone과 η' 석출물이 기지 전체에 분포하는 peak aging을 행하였으며 다른 한 종류는 η' 과 η 석출물이 주된 분포가 되도록 over aging을 행하였다. peak aging은 121°C 에서 4시간, 168°C 에서 4시간¹⁵⁾으로 행하였고, over aging은 121°C 에서 8시간, 163°C 에서 48시간¹⁶⁾으로 기존의 T74 처리보다 더욱 과시효과 되도록 하였다. 시효후 시편을 경면가공한 다음 N⁺이온주입을 행하였는데 이는 원자력 연구소에서 자체 제작한 Implanter

를 이용하였으며 이때의 이온 주입 양은 5×10^{17} ions/cm², 8×10^{17} ions/cm²로 행하였다. 이때의 이온 주입 조건은 Table. 2에 나타나있다. 한편 피로 시편은 용체화처리전에 button head식의 봉상시편으로 가공하여 위의 순서에 따라 시효하였으며 이러한 피로 시편은 봉상이어서 회전을 주어 이온 주입하였다.

Table. 1 Chemical composition of 7050Al alloy in weight percent.

Cu	Mg	Zn	Zr	Ti	Fe	Si	Mn	Al
2.27	2.13	6.20	0.072	0.012	0.041	0.051	0.0056	Bal

Table. 2 Conditions of N⁺ion implantation into 7050Al alloy.

Specimen name	Case 1	Case 2
Ion dose(ions/cm ²)	5×10^{17}	8×10^{17}
Current density(μA/cm ²)	23.1	23.1
Ion energy(KeV)	100	100
Implantation time	62min 32sec	100min 15sec

2. 2 표면 미세구조 관찰

표면 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경에 부착되어진 EPMA(Electron probe X-Ray Microanalysis), XRD(X-Ray Diffraction), AES(Auger Electron Spectroscopy), XPS(X-Ray Photoelectron Spectroscopy), 투과전자현미경(TEM:Transmission Electron Microscopy) 등을 이용하여 분석하였다.

EPMA는 JEOL-JXA-8600SX를 사용하였으며 이때 beam energy는 15KV, current density는 4.31mA로 하였다. XRD는 Rigaku사 제품을 사용하였으며 scanning rate를 $2^{\circ}/\text{min}$ 으로 하여 4회 연속 scanning한 후 Cu target으로 30KV를 주어 실험하였다. 이때 4회연속 scanning동안 발생한 peak들을 합산하여 고정 angle에서 발생한 peak들의 정확도를 높였다. AES는 Perkin-Elmer사 제품으로 beam voltage는 5KV, beam current는 32.2nA로 이때의 beam diameter는 1000 Å 이었다.¹⁷⁾ 한편 sputtering의 source는 Ar gas를 사용하였으며 ion energy는 4KV, 초기 조사 각도는 50° 로 sputtering하면서 각 시간마다 조사하였다. XPS도 역시 Perkin-Elmer사의 PHI558 기종을 사

용하였고 이때 X-ray source로 Mg K α 를 사용하였다. 실험중 pass energy는 25eV, X-ray voltage는 11KV, source power는 200W를 사용하였으며 chamber의 기압은 5×10^{-6} torr였다. 한편 ion sputtering은 Ar gas를 이용하여 1.0KV에 10mA로 하여 10분 sputtering후에 조사하였다. TEM관찰에 사용한 기종은 JEOL사 제품으로 120KV의 가속 에너지를 이용하였다. 시편 제작은 SiC연마제를 사용하여 기계적으로 100 μm 이하의 두께로 갈아낸 후 마지막으로 thinning작업은 -20°C 이하에서 HNO₃+70%CH₃OH 전해액을 사용하여 13V에서 thinning하였다. 특히 ion implantation된 시편을 자세히 관찰하기 위해 기계적으로 갈아낸 후의 half jet polishing을 행하고 그위에 N⁺ion 주입을 한 다음 다시 jet polishing을 행하여 관찰하였다. 부식액 및 기타 기본 조건은 동일하게 하였다.

2.3 미소 경도 및 저주기 피로

경도 측정은 microvickers hardness tester를 이용하여 이온 주입되지 않은 시편과, 이온 주입양이 5×10^{17} ions/cm², 8×10^{17} ions/cm²의 3가지 조건을 측정하였으며 이때 사용된 기종은 일본의 Akashi사 제품으로 MVK-G₂를 사용하였다. 렌즈를 통해 500배로 관찰한 후 실험의 정확도를 높이기 위해 모니터를 통해서 다시 4배 확대하여 측정하였으며 이때의 하중은 1g, 5g, 10g, 25g, 50g 을 각각 15초 동안 주어 측정하였다. 측정 횟수는 각각 7회를 측정하여 최고값과 최저값을 제외하고 5회 측정값으로 평균하여 경도 값을 구하였다.

저주기 피로 실험은 servo-hydraulic dynamic test machine을 사용하여 실험하였고 변형율진폭은 0.7%, 0.9%, 1.1%, 1.3%로 변형을 제어하면서 실험하였다. 저주기 피로 실험에 사용된 시편은 button head식의 봉상시편으로 그 개략도가 Fig. 1에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세 조직의 변화

광학현미경으로 관찰한 결과가 Photo. 1에 나타나 있다. 이 사진에서 결정립들이 인발방향으로 길게 연신되어 있는 모습을 볼 수 있었다. 또한 시료에 따른 내부 변화를 알아보기 위하여 TEM으로 관찰한 결과

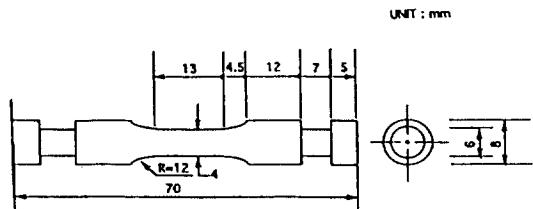


Fig. 1 The shape of specimen for low cycle fatigue.

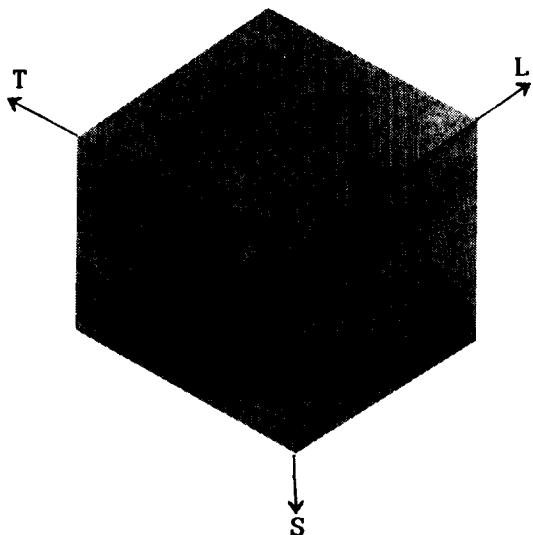


Photo. 1 Three demensional optical micrograph showing the grain structure.

(Photo. 2) peak aging인 경우에 line of no contrast를 나타내어 정합석출물이 분포함을 알 수 있었으며 (화살표) Photo. 2의 (b)에서 볼 수 있듯이 무석출물대(PFZ)가 얇게 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 over aging된 시편에서도 여전히 정합석출물이 나타나고 있으며 석출물의 크기는 좀 더 조밀화되어 있고 이때에도 역시 무석출물대가 보다 크게 존재함을 볼 수 있다. Photo. 2의 (a)와 (c)는 같은 배율로 확연히 무석출물대가 크게 존재함을 알 수 있고 Photo. 2의 (b)와 (d)도 같은 배율로 여전히 정합석출물이 남아 있음이 확인되고 있다.

3.2 표면분석

EPMA로 표면을 관찰한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 표면의 질소와 산소가 같이 검출되었으며 이는

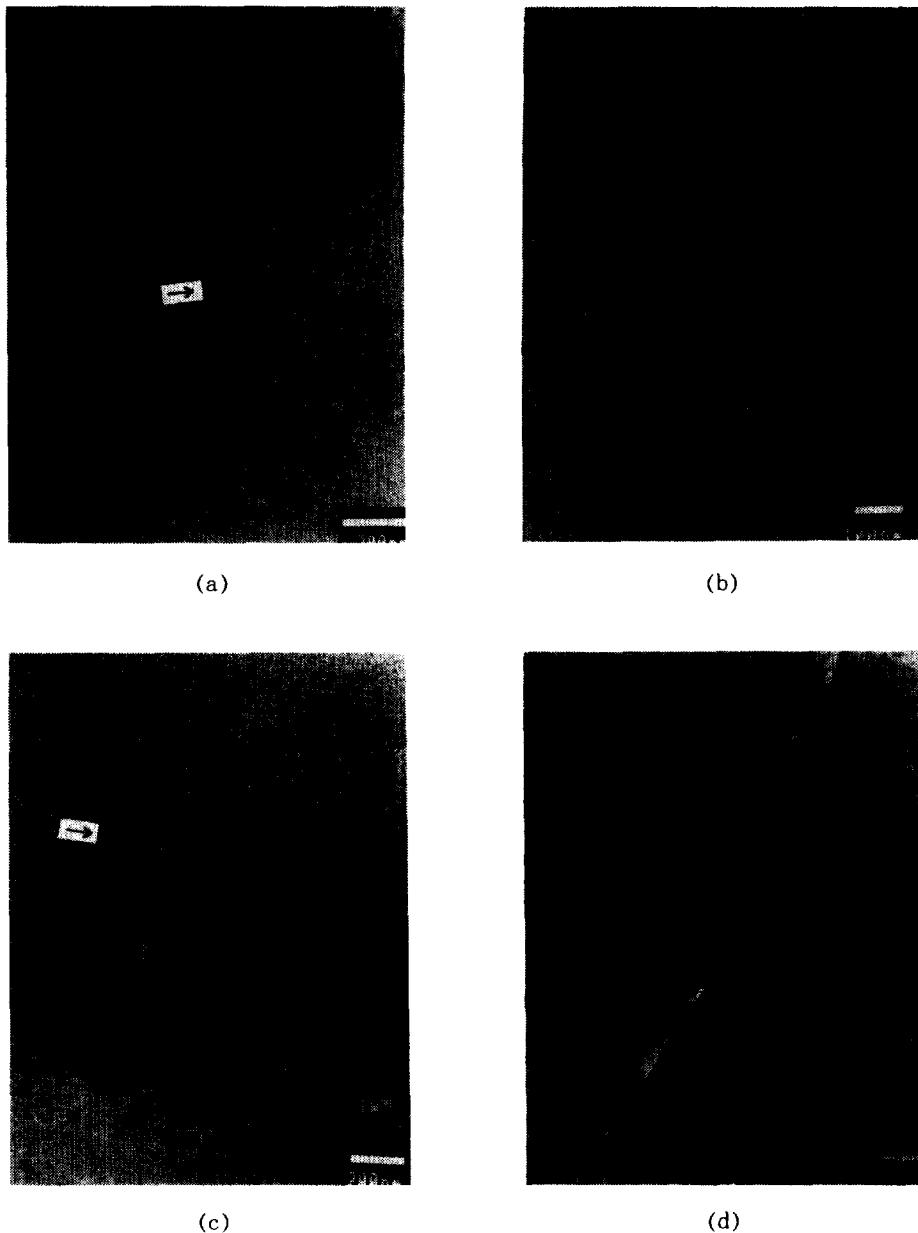


PHoto. 2 TEM micrographs showing matrix structure.

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (a) PPT(peak aging condition) | (b) PFZ(peak aging condition) |
| (c) PPT(over aging condition) | (d) PFZ(over aging condition) |

$5 \times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$ 와 $8 \times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$ 의 두 주입량 모두에서 같이 나타났다. 이때 검출되는 깊이가 약 2~3 μm 임을 감안하면 극표면에는 상당량의 질소가 포함되어 있을 것으로 예상되며 이를 바탕으로 AES를 이용

하여 각각의 조건에서 이온 침투 깊이와 깊이당의 이온양을 조사하여 보았다.

Fig. 3은 $8 \times 10^{17}\text{ions}/\text{cm}^2$ 의 양으로 이온 주입한 시편의 AES검사 결과이다. 이 그림은 x축이 각각의 원

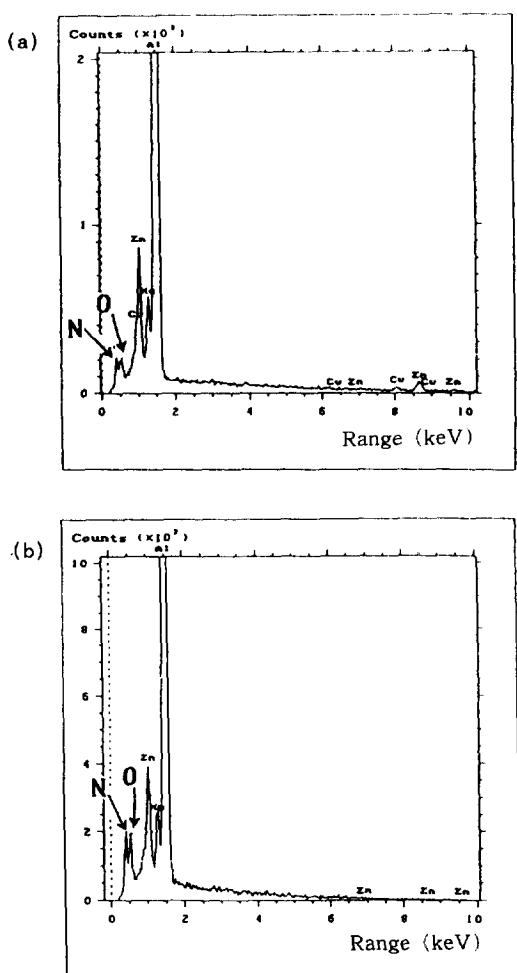


Fig. 2 Each element energy measured by EPMA.

(a) 5×10^{17} ions/ cm^2 (b) 8×10^{17} ions/ cm^2

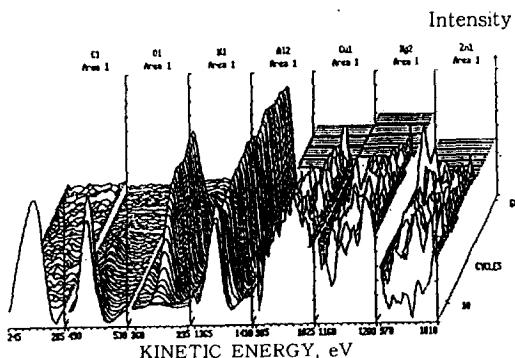


Fig. 3 Three demensional AES depth profile for N^+ -ion implanted 7050Al alloy. (8×10^{17} ions/ cm^2)

소에 대한 에너지 값으로 나타나고 있고 y축이 sputtering되는 cycle의 수, 즉 표면에서부터의 깊이이며 z축은 그 깊이에 대한 에너지 강도(energy intensity)로 나타낸 3차원 그림이다. 표면에 존재 가능한 원소인 C, O, N, Al, Cu, Mg, Zn등을 검사하여 보았고 7050Al합금의 구성원소인 Cu, Mg, Zn은 일정 깊이 이후에는 검사하지 않아 일직선으로 나타나 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 극 표면에서 탄소와 산소가 존재하고 있고 일정 깊이로 질소가 존재하며 10 cycle 이후부터 알루미늄이 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 이러한 에너지 값을 확인하기 위하여 XPS 검사를 실시한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 이때의 알루미늄의 2p껍질의 에너지는 AlN의 에너지인 73.8의 값을 나타내어 AlN의 존재를 확인^[18] 하였으며, 에너지값인 74.6의 에너지값인 Al_2O_3 가 극표면에 존재함을 알 수 있었다. 이를 종합하여 깊이에 따라 원자분율로 나타낸 그림이 Fig. 5이다. 그림의 x축이 sputtering time으로 나타나 있으나 이를 깊이로 환산하여 SiO_2 를 기준으로 하였다. 즉 Ar gas를 이용하여 SiO_2 를 같은 에너지로 sputtering할 때 그 sputtering rate가 160 \AA/min 임을 감안하여 Al의 number density(6.023)와 Al의 sputtering yield(4.09), 또한 SiO_2 의 number density(7.222)와 SiO_2 의 sputtering yield(3.28)를 연관하여 Al의 sputtering rate를 239.163 \AA/min 로 구하여 깊이로 환산하였다. 이러한 값들로 부터 20분 sputtering한 결과 약

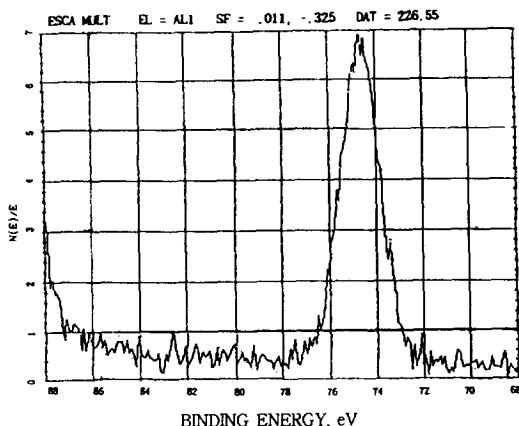


Fig. 4 Binding energy of Al 2p shell for AlN and Al_2O_3 measured by XPS.

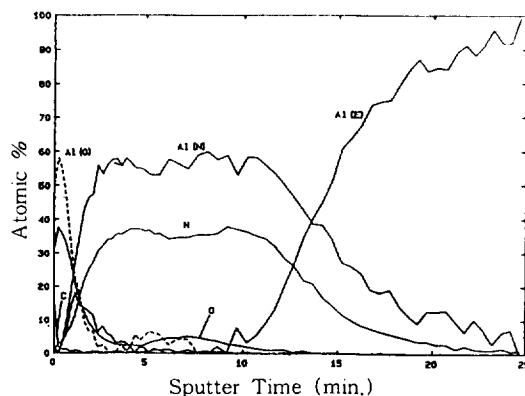


Fig. 5 AES depth profile for N^+ -ion implanted 7050Al alloy. ($8 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$)

4500 Å 깊이에 걸쳐서 Gaussian분포를 하는 것을 알 수 있다. 한편 $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 의 양으로 이온 주입한 경우에도 위와 동일한 결과를 얻어(Fig. 6) 이온의 침투 깊이는 이온의 양에 관계없이 가속 에너지에만 관계함을 알 수 있었다. XRD분석에서도 AlN의 존재를 확인하여 보았다. XRD결과에서는 AlN이 무척 미세하게 분포하고 있고 그 분포 깊이 또한 매우 적어서 일반적인 방법과는 다르게 4회 연속 scanning하여 고정적으로 나타난 peak들의 정확도를 높여 조사하였다. 그 결과 AlN의 존재를 확인할 수 있었으며 이는 Fig. 7에 나타나 있다.

이상의 분석 방법에서 AlN의 형성을 확인한 것은 기존의 이온주입후 열처리를 통하지 않고도 석출물이 전반적으로 분포하고 있는 가운데 제 2상(AlN)의 형

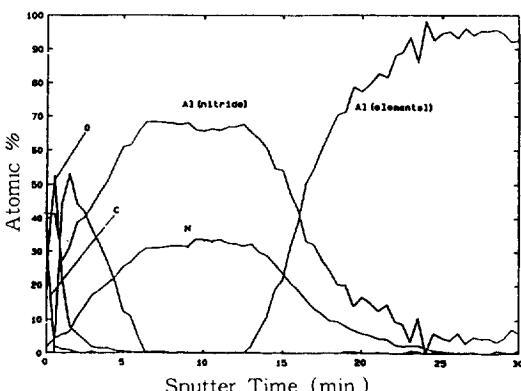
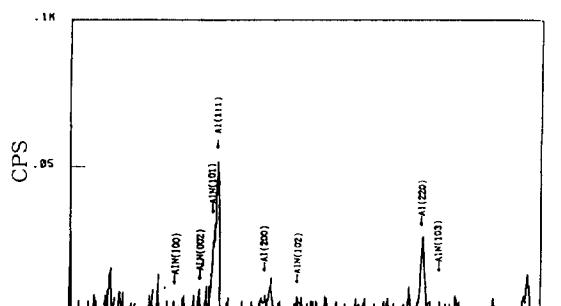
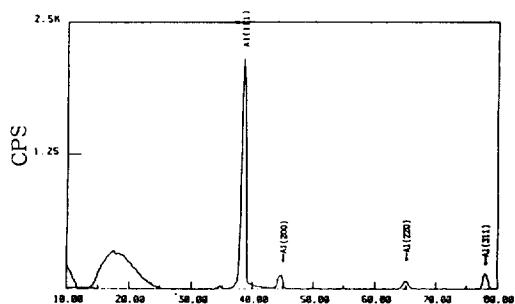


Fig. 6 AES depth profile for N^+ -ion implanted 7050Al alloy. ($5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$)



(a)



(b)

Fig. 7 XRD pattern for the N^+ -ion implanted and the unimplanted 7050Al alloy.

- (a) N^+ -ion implantation($8 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$)
- (b) unimplantation

성을 확인했다는데 의미가 있다고 생각된다. 또 다른 표면변화를 관찰하기 위해 TEM분석을 실시한 결과 표면에 침입형 전위루프로 여겨지는 damage영역이 존재함을 확인하였다.(Photo. 3-화살표) 이러한 damage영역은 가속 이온이 정지할 때까지 cascade를 유발하는 도중에 형성된 것으로 보고되어지고 있다.⁵⁾

3.3 미소 경도 및 저주기 피로 거동

N^+ 이온을 주입한 시편과 주입시키지 않는 시편의 부과 하중에 따른 표면 미소 경도를 Fig. 8에 나타내었다. 1 g 과 5 g 의 저하중에서는 측정 오차의 범위를 넘어서는 이온 주입에 의한 미소 경도의 증가를 보였으나 10 g, 25 g, 50 g 등 높은 하중으로 갈수록 경도 값의 차이는 작아졌다. 이는 보다 큰 하중에서는 inde-

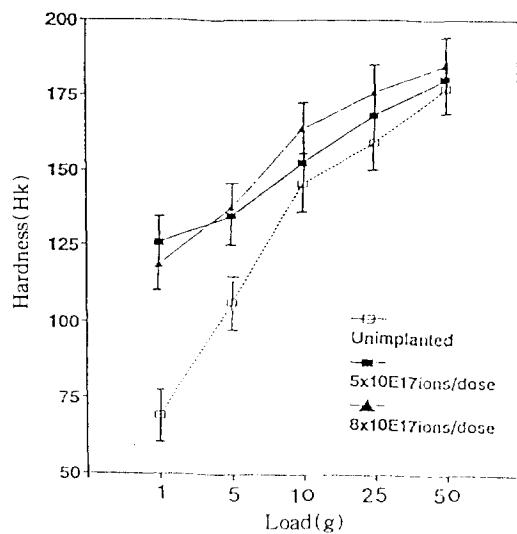


Fig. 8 Hardness values for each condition.

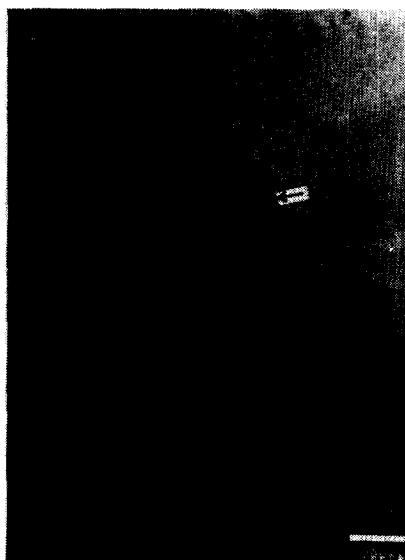


Photo. 3 TEM micrographs showing damage area.
(5×10^{17} ions/cm 2)

nter가 극표면에서의 AlN형성층과 damage영역을 통과하여 경도값이 모재의 값으로 측정되었기 때문이라 생각된다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 AlN의 총이 약 4500 Å 이므로 하중이 50 g 일 경우에 indenter의 깊이 1 μ m에 비해 작기 때문이다.

저주기 피로 거동에 대해서는 peak aging 조건의

7050Al합금의 저주기 피로 실험에서 변형율진폭을 0.7%, 0.9%, 1.1%로 각각 실험한 결과가 Fig. 9에서 Fig. 11까지 나타나 있다. Fig. 9는 변형율진폭을 0.7%로 실험하였을 때의 응력과 피로 수명에 관한 곡선이다. 이때 피로 거동은 초기 반복 경화되었다가 곧 포화되고 급격한 파괴를 일으키는 모습은 3조건 모두 동일하면서 이온주입시에 피로 수명이 3배 정도 증가

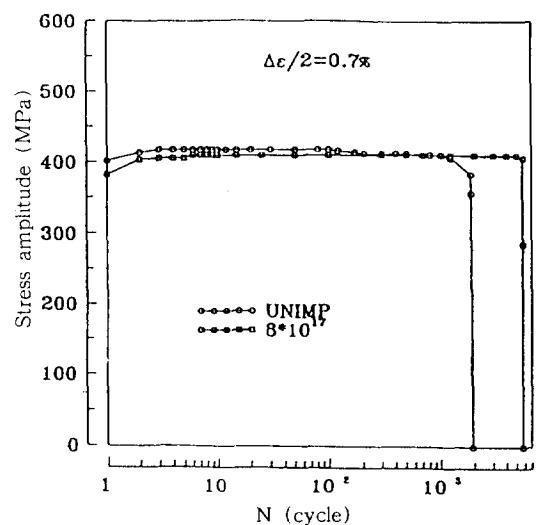


Fig. 9 Stress response curve for each condition at $\Delta\epsilon/2=0.7\%$ (peak aging)

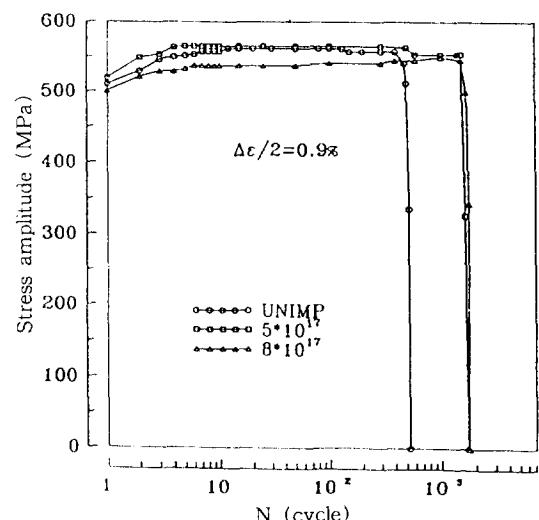


Fig. 10 Stress response curve for each condition at $\Delta\epsilon/2=0.9\%$ (peak aging)

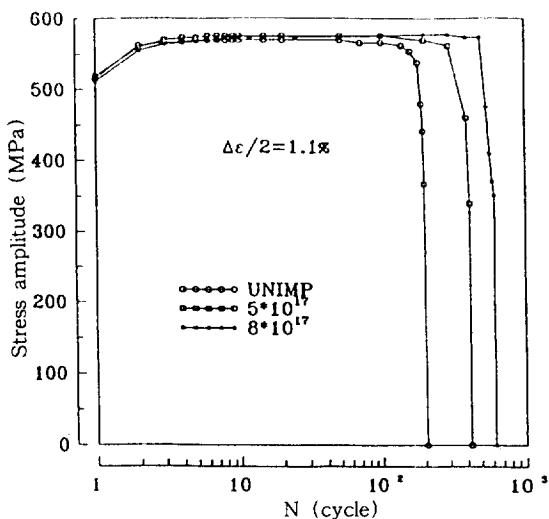
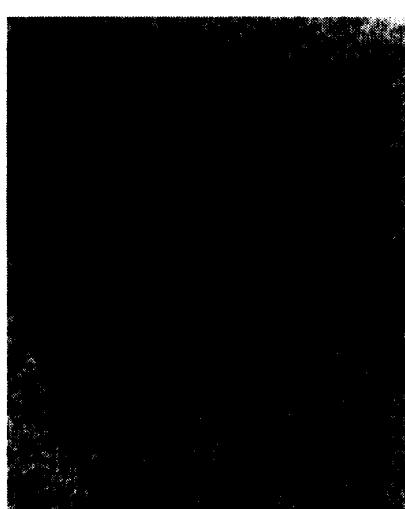


Photo. 4 TEM micrographs showing dislocation structure.

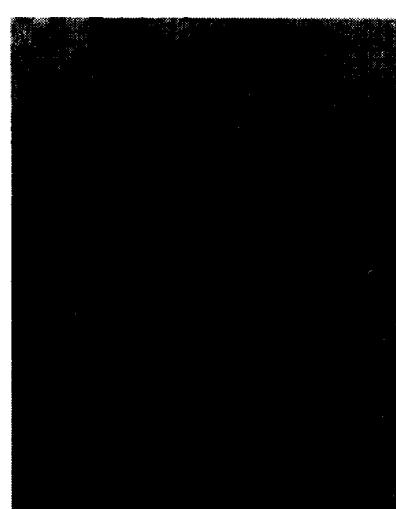
(a) Unimplanted 7050Al alloy

(b) N⁺-ion implanted 7050Al alloy(5×10¹⁷ions/cm²)

양상이 동일하여 피로시 비슷한 내부변화를 지니는 것으로 사료된다. 즉, 처음 피로전의 시편은 전위 구조가 거의 없는 깨끗한 모습을 보이다가 피로후 세가지 변형율에서 모두 전위가 심하게 얹켜져 있는 것과 전위 이동시 전단 가능한 η' 이 기지 전반에 분포하고 있는 것을 고려하면 이러한 거동은 초기 가공 경화되거나 반복 경화되었다가 포화된 후에 파괴에 이르는 거동은 peak aging 조건과 유사하지만 저항응력은 peak aging에 비해 훨씬 낮아 피로시 재료가 파괴될 때까지 흡수하는 에너지는 peak aging 때가 훨씬 큼을 알 수 있었다. 이



(a)



(b)

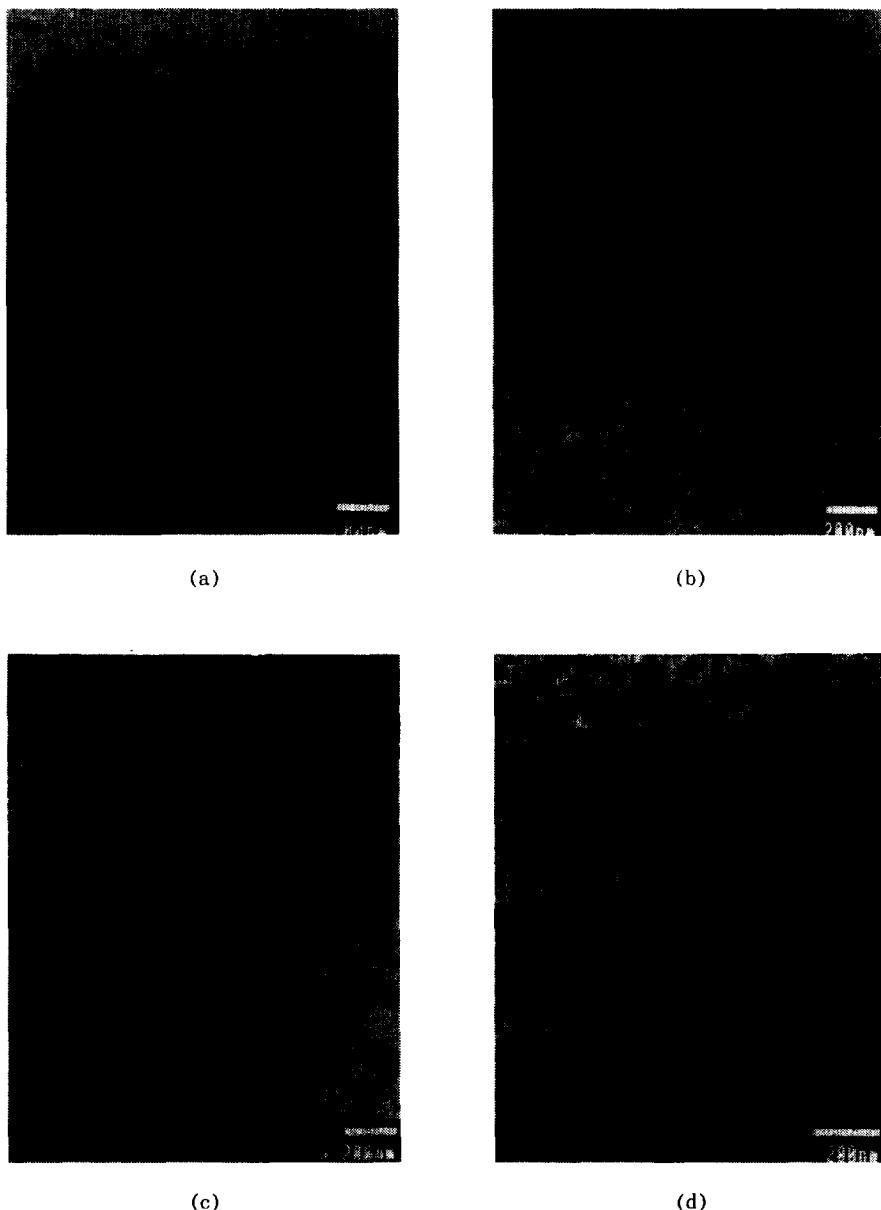


Photo. 5 TEM micrographs showing dislocation structure.

- | | |
|--|--|
| (a) Before fatigue | (b) After fatigue ($\Delta\epsilon/2=0.7\%$) |
| (c) After fatigue ($\Delta\epsilon/2=0.9\%$) | (d) After fatigue ($\Delta\epsilon/2=1.1\%$) |

러한 거동은 역시 초기 가공 경화되었다가 슬립에 의해 일부 석출물들이 전단되어 연화되는 거동을 보이며 이러한 거동들이 가공 경화되는 거동보다 좀더 지배적으로 일어나고, 보다 조대화된 무석출물대가 연화에

많은 기여를 하는 것으로 생각되어진다. 이는 Photo. 6과 Photo. 7에서 보여지는 모습으로 알 수 있는데 Photo. 6에서는 피로 실험 후의 단면을 관찰한 것으로 보다 균일한 슬립의 거동을 볼 수 있었으며 Photo. 7

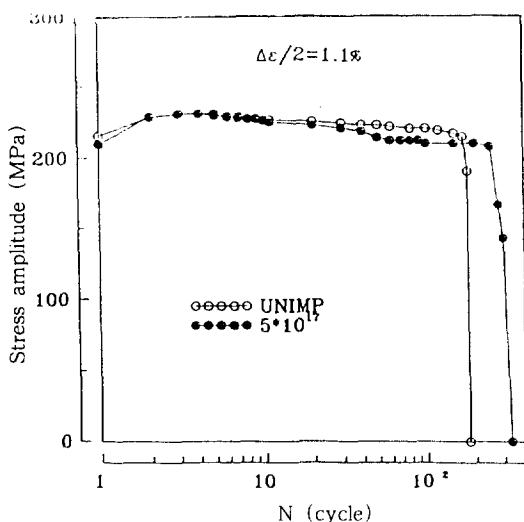


Fig. 12 Stress response curve for each condition at $\Delta\varepsilon/2 = 1.1\%$ (over aging)

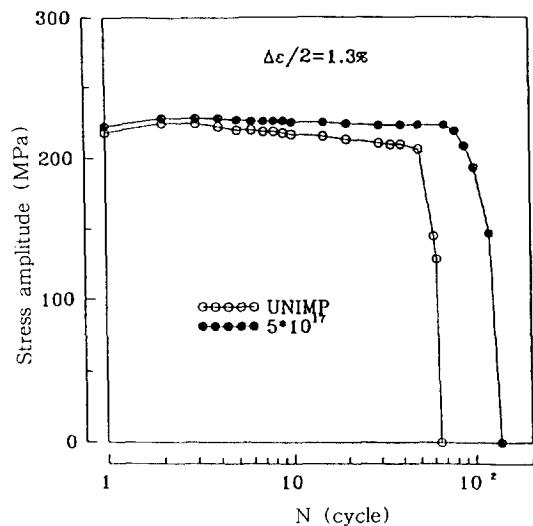
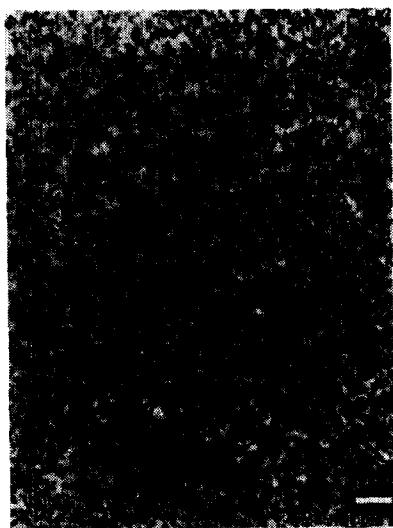


Fig. 13 Stress response curve for each condition at $\Delta\epsilon/2 = 1.3\%$ (over aging)



(a)



(b)

PHoto. 6 TEM micrographs showing dislocation structure after fatigue.(over aging condition)

(a) $\Delta\varepsilon/2 = 1.1\%$ (b) $\Delta\varepsilon/2 = 1.3\%$

에서는 무석출물대가 입계보다 많은 변형을 받은 모습을 보여주고 있다. 과시효의 전형적인 모습을 보이는 이러한 거동은 이온 주입한 시편과 주입하지 않은 시

편 모두에서 비슷하게 나타났으며 이 역시 표면 경화에 의한 표면 균열의 생성 억제로 피로 수명이 2배 이상 증진되어지는 것을 의미하는 것으로 사료된다.



PHoto. 7 TEM micrograph showing dislocation structure at PFZ

4. 결 론

7050Al합금의 표면에 질소 이온을 주입하여 표면 미세 구조와 저주기 피로 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질소 이온 주입을 행하면 표면에 AlN이 극 표면부에서부터 4500 Å 깊이 사이에 Gaussian분포로 형성되어진다.

2) 질소 이온의 침투 깊이는 이온의 양에 관계없이 가속 이온 에너지에 관한 함수였다.

3) 표면에서부터 일정 깊이에 damage영역이 존재함을 알 수 있었다.

4) 표면에 형성되는 AlN과 damage영역에 의해 극 표면의 미소 경도값이 상승하였다.

5) 질소 이온 주입한 시편의 저주기 피로 실험 결과 표면 경화에 의한 균열 생성의 억제로 피로의 수명을 2~3배 증가시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. R. Yoder, L. A. Cooley and T. W. Croker : Scripta Met. 16 (1982) 1021
2. S. Suresh, A. K. Vasudwan and P. E. Bretz : Met. Trans. 15A (1984) 369
3. E. Zaiken and R. O. Ritchie : Met. Trans. 16A (1985) 1467
4. 조준식, 권숙인, 정영훈, 신명철 : 대한금속학회지 Vol. 27, N1, (1989) 60
5. G. Dearnaley : Nucl. Inst. Met., 24/25 (1987) 506
6. H. Herman : Nucl. Inst. Met., 182/183 (1981) 887
7. G. Dearnaley and N. E. W. Hartley : Thin Solid Films, 54 (1987) 215
8. C. M. Preece and J. K. Hirvonen : Ion Implantation Metallurgy, AIME (1980)
9. G. Carter and J. S. Colligon : Application of Ion Beam to Materials, London (1976)
10. G. Catter and J. S. Colligon : Ion Bombardment of Solids, American Elserier Publishing Co., N. Y. (1968) 204
11. A. N. Dideuko and A. I. Rjabchikov : Mater. Sci. Eng. 115 (1989) 337
12. K. Saitio : J. Met. Finish. Soc. of Japan, 39 (1988) 17
13. N. Moncoffre : Mater. Sci. Eng. 90 (1987) 99
14. D. H. Avery and W. A. Bacofen : Acta Met. 11 (1963) 653
15. P. N. Adler and R. J. Delasi : Met. Trans., 8A (1977) 1177
16. P. N. Adler and R. J. Delasi : Met. Trans., 8A (1977) 1185
17. 한승희, 김해동 : 한국분석과학회지, Vo. 6, No. 2, (1993) 33
18. S. OHIRA and M. IWAKI : Nuclear Instruments and Method in Physics Research B19/20 (1987) 162