

Al-Li-Cu-Zr합금의 시효에 따른 인장파괴모드변화에 미치는 미세조직의 영향

鄭棟碩 · 李壽珍* · 趙顯麒**

창원기능대학 금속학과 · *대구기능대학 금속학과 · **경북대학교 금속공학과

The Influence of Microstructures on the Change
 of Monotonic Tensile Fracture Mode in
 Al-Li-Cu-Zr Alloy with Ageing

D. S. Chung, S. J. Lee* and H. K. Cho**

Dept. of Metallurgy, Changwon Ploytechnic College, Changwon 641-772.

*Dept. of Metallurgy, Taegu Ploytechnic College, Taegu 703-015

**Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701,
 jointly appointed at the center for advanced aerospace materials.

ABSTRACT

To clarify the influence of precipitation microstructure and inclusion on the monotonic tensile fracture behaviors in 2090 alloy aged at 180℃, the detailed measurement of hardness, tensile strength, elongation and the observation of scanning electron micrography, transmission electron micrography have been carried out.

The transgranular shear ductile fracture has been observed in specimen quenched after solution treatment at 500℃ for 45min. While the under-aged specimen was fractured in both transgranular shear ductile and intergranular fracture mode, the fracture mode of peak-aged and over-aged alloy was predominantly intergranular fracture.

The fracture behavior of each ageing condition was influenced by the change of precipitation microstructural features. In the case of peak-aged and over-aged alloys, the coarse and heterogeneous slip band caused by both shearable nature of the δ' (Al₃Li) precipitates and PFZ along the high angle grain boundary aid the localization of deformation, resulting in low energy intergranular fracture. It was also estimated that the fractured T-type intermetallic phases (inclusion) and the equilibrium δ (AlLi) phases which were formed at grain boundaries played an important role in promoting intergranular fracture mode.

1. 서론

Li이 주합금원소로 첨가된 Al합금은 최경량 및 고비강도합금으로서 시효시 δ' (Al_3Li)상이 석출하여 주강화상으로서 강도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Al-Li계 합금의 실용화하기 위해서는 저연성 및 저인성이 장벽이라는 것도 이미 알려진 사실이다.

Noble 등⁽¹⁾, Sanders 등⁽²⁾ 및 Gregson 등⁽³⁾은 Al-Li계 합금의 저연성 및 저인성의 원인은 강한 평면슬립으로 인하여 결정립계에 응력집중이 되어 결정립계 파괴가 일어나기 때문이며, 이러한 파괴는 Al-Li계 합금의 주강화상인 δ' 상이 모상과의 계면에너지가 낮고, 규칙 Li_2 의 결정격자를 갖기 때문에 전위이동에 대한 강력한 장애물로서의 역할을 하지 못하며, 우선 결정학적 슬립면을 통한 불균일한 슬립을 조장시켜 저에너지 파괴경로인 결정립계에 응력을 집중시키기 때문에 일어난다고 하였다.

따라서 연성, 인성 및 강도를 증가시키기 위하여 Li 외에 Cu, Mg, Zr 등의 제3합금원소를 첨가하여 θ' (Al_2Cu), T_1 (Al_3CuLi), S' (Al_2CuMg) 및 β' (Al_3Zr) 등의 중간 및 평형상을 석출시켜 전위이동에 대한 강력한 장애물 역할을 하도록 하여 δ' 상의 석출로 인한 우선 결정학적 슬립면을 통한 전위의 이동을 방해하여 불균일 슬립을 분산시키는 방법⁽⁴⁾과 특히 Zr의 첨가는 결정립을 미세화시킴으로써 강화와 더불어 불균일 슬립밴드의 길이를 감소시킴으로써 결정립계의 damage를 최소화시키는 방법⁽⁴⁻⁵⁾과 δ' 상의 misfit strain을 변화시키는 방법⁽⁶⁻⁷⁾들이 보고된 바 있다.

반면 Sainfort 등⁽⁸⁾은 Al-Li-Cu합금의 최적시효조건에서 석출상 주위에 전위 loop이 형성된 것을 보고하고 평면슬립만이 파괴의 주된 원인이 아니라고 하였고, Vasudevan 등⁽⁹⁻¹⁰⁾은 Al-Li-Mn과 Al-Li-Cu-Zr합금에서 평면슬립이 아니라도 결정립계에 형성된 평형상인 δ ($AlLi$)상과 제 2상 입장인 T-type ($Al_xCu_yLi_z$) 개재물 주위에 생성된 균열이 입계 파괴를 일으키는데 주된 역할을 할 수 있다고 보고하

였으며, Butler 등⁽¹¹⁻¹²⁾과 Srivatsan 등⁽¹³⁾도 Al-Li-Cu-Mg-Zr 합금에서 입계파괴는 주로 입계개재물의 파괴에 의해 일어난다고 보고하고 있다. 이러한 연구 결과로 보아 Al-Li계 합금의 파괴거동과 그 원인에 대하여 많은 연구가 진행되어 있지만 아직 Al-Li계 합금의 저연성 및 저인성의 원인에 대해서 연구자들마다 상당한 이견이 있는 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 Al-Li계 합금의 저연성 및 저인성의 원인이 되는 미세조직학적 인자를 현재 실용화되고 있는 Al-Li-Cu-Zr합금을 이용하여 시효에 따른 파괴거동과 석출조직변화를 비교, 조사·분석하여 파악코자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금의 조성과 시효처리 과정은 이미 보고한 실험방법과 동일하며⁽¹⁴⁻¹⁵⁾, 시효에 따른 경도변화는 하중 100kg과 1/16인치 강구의 로크웰 경도 B스케일(United, TRU-BLUE)로 측정하였고, 인장시험은 각 시효조건에서 만능시험기(Zwick, Z-1494)를 이용하여 측정하였다. 인장시험후 각 시효 조건에서 파단면의 관찰은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-2700 : 이하 SEM)으로 하였다.

시효시 석출미세조직 및 인장시험후 파단부의 미세조직은 각 시험편을 기계적으로 두께 60~70 μ 로 연마한 후 20% HNO_3 와 80%(C_2H_5OH 의 전해액에서 twin 제트법으로 전해연마하여 주사투과전자현미경(Scanning Transmission Electron Microscopy, JEOL 2000FX-II : 이하 STEM)으로 160kV의 가속전압하에서 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 2090합금의 180 $^{\circ}C$ 에서 시효에 따른 경도변화를 제한시야회절패턴(selected area diffraction pattern : 이하 SADP)의 변화와 함께 나

타낸 것이다. 시효에 따른 경도의 변화는 3단계로 증가하고 있었으며 50hr에서 최고경도치를 나타낸 후 과시효되었다. 용체화 처리상태와 아시효의 초기상태에서의 SADP는 모상의 회절점과 초격자상의 존재로 인한 초격자 회절점이 나타났으며, 최적시효상태 부근의 아시효, 최적시효 및 과시효상태에서는 모상과 초격자 회절점 외에 θ' 과 T_1 상의 석출로 인한 회절점이 나타났다.

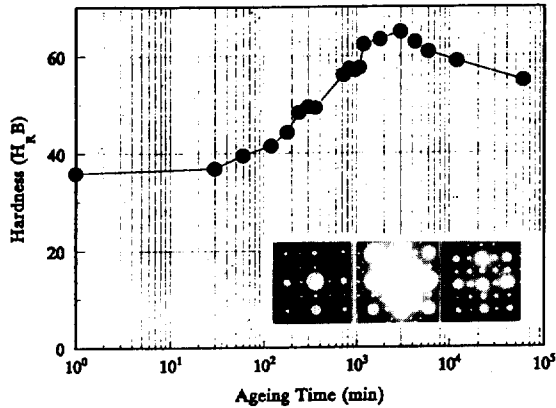


Fig. 1 Relation between hardness curve and selected area diffraction pattern in Al-Li-Cu-Zr alloy aged at 180°C.

따라서 시효에 따른 경도곡선과 SADP의 변화를 비교해 보면 비교적 시효초기단계인 1단계의 경도증가는 Al-Li계 합금의 기본 강화상인 δ' 상의 석출과 조대화로 인한 것이고, 최적시효상태 부근의 아시효 상태인 2단계의 경도증가는 주강화상인 δ' 상 외에 추가 강화상인 θ' 과 T_1 상이 석출하기 시작하기 때문이나 최고경도치를 나타내지 못한 것은 이들 석출상의 분포나 크기 등이 전위의 이동을 효과적으로 방해할 정도가 되지 못하기 때문이라 판단된다. 그러나 최고 경도를 나타내는 3단계의 추가적 경도증가는 주강화상인 δ' 상뿐만 아니라 θ' 과 T_1 상이 전위의 이동을 가장 효과적으로 방해하는 크기와 분포를 나타내기 때문으로 판단된다.

Table 1은 180°C에서 시효에 따른 인장강도와 연신율의 변화를 나타낸 것으로서 인장강도는 시효가 진행

됨에 따라 증가하고 있었으며 50hr에서 약 45kg/mm²로 최고인장강도치를 나타낸 후 과시효되었다. 그러나 연신율은 시효가 진행됨에 따라 감소하여 50hr에서 약 6.5%로 최소치를 나타내었지만 과시효단계에서는 약 7%로 약간 회복되는 경향을 나타내었다.

Table 1. Changes of Mechanical Properties in 2090 alloy aged at 180°C.

Mechanical Properties Ageing) Time(hr)	UTS (kg/mm ²)	Elongation (%)
Solution Treatment	22	17
0.5	27	12
10	30	9
30	39	7.5
50	45	6.5
100	37	7

Photo 1은 인장시험후 시효에 따른 파단면의 파괴모드 변화를 비교 분석하기 위하여 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 용체화상태(a)의 인장파단면

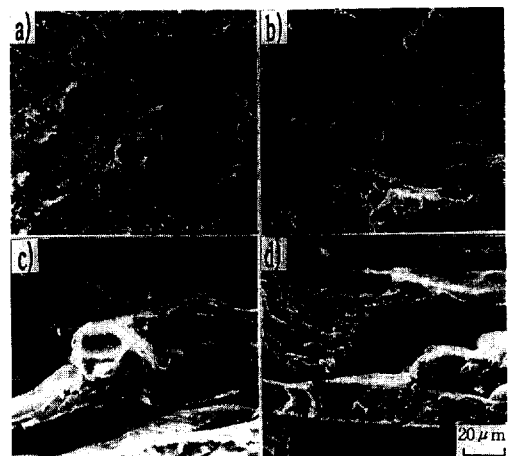


Photo 1. SEM fractographs of tensile fracture surface of 2090 alloy aged at 180°C.

- (a) Solution treatment
- (b) 4hr
- (c) 20hr
- (d) 200hr

은 입내전단연성파괴로 인한 덩플들이 발달하였고, 아시효상태(b)는 입내전단연성파괴와 입계파괴(화살표)가 혼합되어 나타났으며, 최적시효(c)와 과시효상태(d)에서는 전형적인 입계파괴 형태를 나타내었으나, 과시효상태에서는 일부분에서 입내파괴가 일어난 영역에서 덩플을 관찰할 수 있었다. 시효에 따른 이러한 파괴모드의 변화는 연신율의 변화와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Photo 2는 STEM을 이용하여 2090합금의 최적시효와 과시효상태에서 결정립계부근에 형성된 δ' 상의 무석출대와 입계석출물인 평형 δ 상을 관찰한 것이다. 최적시효상태(a)에서 기지층의 δ' 상보다 조대한 δ' 상이 결정립계를 따라 분포하였고, 결정립계부근에 약 800Å 정도의 δ' 상의 무석출대가 형성되어 있었다. 기지층에서 δ' 상중 무석출대에 인접한 δ' 상은 결정립계에서 멀리 떨어져 기지내에 존재하는 δ' 상보다 크기가 작은 것을 알 수 있다. 과시효상태(b)에서는

상당히 조대한 δ 상이 결정립계에 존재하였으며 결정립계 부근에 약 2500Å 정도의 δ' 상 무석출대가 형성되어 있었다.

시효경화되는 Al합금에서 결정립계의 무석출대 형성기구는 결정립계 부근에 존재하던 vacancy가 입계로 이동·소멸되어 석출물의 핵생성 Site가 제거됨으로써 형성되는 vacancy 고갈설, 결정립계 부근에 존재하던 용질원자가 입계로 이동하여 입계에 평형석출상을 석출시켜 결정립계 부근에 용질원자를 고갈시킴으로써 형성되는 용질원자 고갈설 및 Gibbs-Thompson 효과에 의한 형성 등 3가지로 대별할 수 있으며, Photo. 2(a, b)에 나타낸 무석출대중(a)는 용질원자 고갈설과 Gibbs-Thompson 효과 등이 복합적으로 작용하여 형성되었고, (b)는 용질원자 고갈설에 의해 형성된 것으로 판단된다. (a)의 과정을 모식도로서 나타낸 것이 (c), (d), (e)이다.

δ' 상은 시효초기에 결정립계, 전위 등과 같은 결합과 관계없이 기지층에 균일하게 존재(c)하지만 시효가 진행됨에 따라 결정립계, 전위 등과 같은 결합들은 용질원자의 빠른 확산경로로서 작용하기 때문에 이 부근에 존재하는 δ' 상이 우선적으로 조대화(d)되고, 결정립계 등에서 조대화된 δ' 상은 결정립계 부근의 기지층에 존재하는 상대적으로 작은 크기의 δ' 상과 size effect로 인한 Gibbs-Thompson 효과가 나타난다. 따라서 결정립계에 조대하게 형성된 δ' 상에 비하여 기지층에 존재하던 상대적으로 작은 크기의 δ' 상은 에너지적으로 불안정하게 되어 기지층으로 용해되고 용해되어 기지층에 존재하던 Li원자는 결정립계에 조대하게 형성된 δ' 상으로 확산(d에서 Li와 화살표로 표시한 부분)되어 더욱 조대하게 된다. 이러한 과정에 의하여 (e)에 나타낸 것과 같이 무석출대가 형성된다. (b)의 경우는 결정립계에 평형 δ 상이 형성되어 위에서 언급한 것과 같은 일반적인 용질고갈설로서 설명할 수 있다.

Photo 3(a, b)는 2090합금의 최적시효된 시험편을 인장시험 후 변형에 의해 광범위한 영역에 형성된 조대한 평면슬립밴드(a)와 인장변형에 의해 도입된

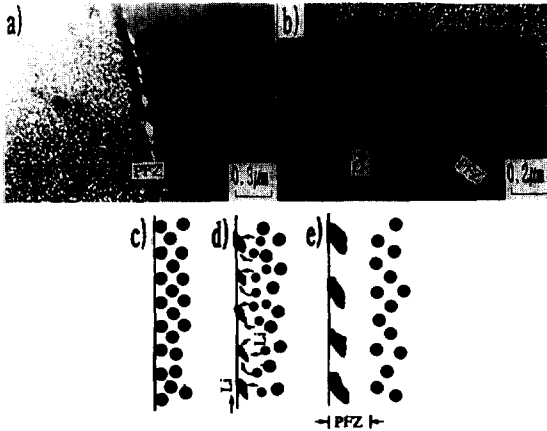


Photo 2. Transmission electron micrographs of PFZ of δ' phase and grain boundary precipitates in 2090 alloy aged at 180°C for 20hr(a), 200hr(b), and schematic representation of formation mechanism of PFZ of δ' phase and coarsening process of grain boundary δ' phase.

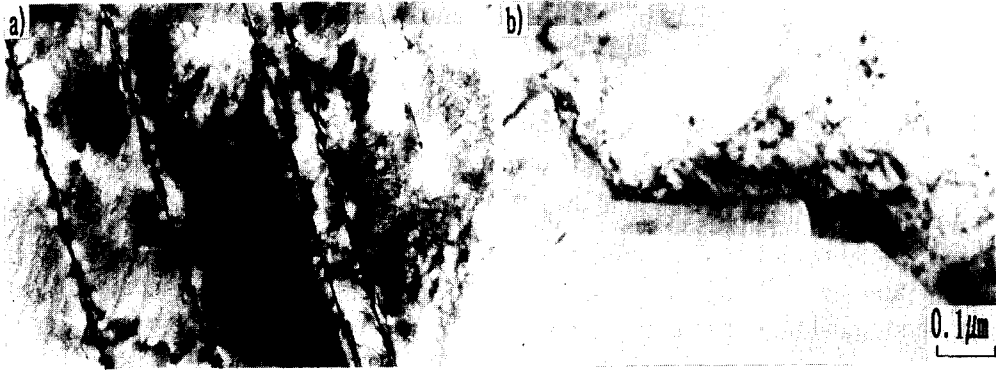


Photo 3. Transmission electron micrographs of (a) planar slip band and (b) fractured inclusion after tensile test in 2090 alloy aged at 180°C for 20hr.

전위들이 결정립계에 형성된 입자주위에 집적되어 입자에 균열이 생성된 것(b)을 투과전자현미경의 명시야상으로 각각 관찰한 것이다.

Al-Li합금에서 입계파괴 과정과 연관되는 몇 가지 원인으로는 i) ingot 주조상태에서 조대한 개재물의 존재⁽¹⁶⁾, ii) 결정립계에 Na, K, S 등과 같은 유해원소의 편석⁽¹⁶⁻¹⁷⁾, iii) 기지의 강화상보다 더 안정한 고밀도의 조대한 결정립계 석출물의 존재⁽¹⁰⁾, iv) 불균일슬립으로 인한 조대한 평면슬립밴드에 변형집중⁽¹⁸⁾, v) 결정립계와 입계 3중점에 높은 응력집중을 일으키게 하는 입계부근의 무석출대 존재 및 기지와 δ 상과 같은 평형상 사이의 저에너지상간계면의 존재^(2,19-22) 등이 있다.

Photo 3(a)에 나타난 것과 같이 불균일하게 형성된 조대한 평면슬립밴드는 국부변형을 가속화시켜 결정립계와 입계 3중점에 고응력을 집중시키게 되고 이로 인하여 입계전단 혹은 결정립계의 $\{111\}$ 방향으로 균열을 형성시켜 저에너지 결정립계파괴를 일으키게 하는 등 파괴과정에 영향을 미치게 된다. 또한 2090 합금에서 이러한 파괴과정은 Photo 2에서 관찰한 바와 같이 결정립계에 형성된 δ' 상의 무석출대와 입계에 석출된 평형 δ 상의 존재로 인하여 더욱 촉진된다고 판단되며 이 과정을 모식도로써 나타낸 것이 Fig. 2(a, b)이다.

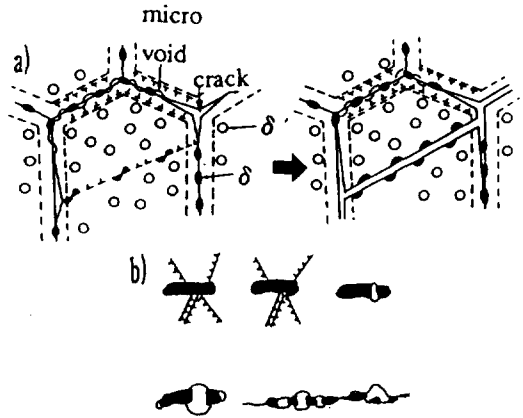


Fig. 2 Schematic representation of fracture process in 2090 alloy

이와 더불어 2090합금에 있어서 입계파괴 과정의 다른 주된 원인중의 하나는 Photo 3(b)에 나타난 것과 같은 입내 혹은 결정립계에 형성된 조대한 입자와 슬립밴드의 상호작용에 의해 입자에서 균열이 핵생성되어 입계파괴가 진행되는 것이다. 변형중에 입자에서 균열의 핵생성은 a) 조대한 입자에서의 균열⁽²³⁾, b) 입자/기지 계면의 분리⁽²⁴⁻²⁵⁾ 등에 의해서 일어나며, 입자에서 균열의 핵생성은 입자의 탄성에너지가 새로 형성되는 균열의 계면에너지를 초과하는 경우에 일어나기 때문에 입자/기지의 계면강도가 균열의 핵

생성에 있어서 지배적인 인자가 된다.

Photo 3(b)에서 입자/기지의 계면이 아니라 입자 상에서 균열이 발생하였다는 것은 입자/기지의 계면에 작용하는 응력이 입자의 파괴에 대한 임계응력을 초과하였다는 것을 나타내고 있으며, 균열의 핵생성이 입자/기지 계면의 분리가 아니라 조대한 입자의 균열에 의해 일어난다는 것을 의미한다.

축비($r_{x,y}/L_z$)가 큰 입자인 경우 입자의 파괴에 대한 임계응력(S_c)은 Gurland-Plateau⁽²³⁾의 에너지 평형조건을 이용하면 식(1)과 같다.

$$S_c = \frac{1}{a} \left[\frac{E \cdot \gamma}{L} \right]^{1/2} \quad (1)$$

여기서 a 는 응력확대계수, E 는 Young's modulus, γ 는 입자의 계면에너지 및 L 은 입자의 길이이다.

식 (1)로부터 입자의 길이가 증가할수록 즉, 조대한 입자일수록 파괴에 대한 임계응력은 낮아지며, 축비가 큰 입자인 경우의 파괴에 대한 임계응력은 입자 단면의 반지름과는 무관하며 단지 입자의 길이에 의존한다는 것을 알 수 있다.

또한 입자계면에서의 응력(S_i)은 가해진 응력(S_a)과 전위의 집적으로 인한 응력(S_p)은 식(2)와 같다.

$$S_i = S_a + S_p = S_a + K \cdot S_f \cdot (B)^{1/2} \quad (2)$$

식 (2)에서 S_p 는 상수 K , 유동응력 S_f 및 슬립밴드의 길이 $B^{1/2}$ 의 함수로서 주어진다⁽²⁶⁾. 식 (1)과 (2)에서 변형중에 기지내의 응력이 $S_i > S_c$ 의 조건이 만족되는 경우 입자의 파괴에 의한 균열이 생성된다.

이 과정에 의한 파괴를 설명하면 먼저 변형에 의해 형성된 조대한 슬립밴드는 입자/기지의 계면에 전위를 집적시키게 되고, 전위의 집적으로 인한 입자계면에서의 응력이 외부에서 가해진 응력하에서 입자의 파괴에 필요한 임계응력을 초과하게 되면 입자가 파괴되면서 미세공동이 형성되고 가해진 응력하에서 집적된 상당수의 전위가 미세공동으로 흡수되면서 공동이 성장한다. 이후 소성변형이 더욱 진행되면 에너지

가 높은 입자의 양단에서 입자/기지의 계면분리에 의해 균열이 생성된다. 파괴된 입자에서 형성된 미세공동과 계면분리에 의해 형성된 균열들이 합체되어 저에너지 결정립계를 따라 전파됨으로써 최종적으로 저에너지결정립계 파괴가 일어나며, 이 과정을 모식도로써 나타낸 것이 Fig. 2(b)이다^(11~12).

따라서 본 연구결과에 의하면 최적 및 과시효처리된 2090합금의 파괴는 위에서 언급한 원인들 중 i), iii), iv), v) 등이 동시에 복합적으로 작용하여 결정립계 파괴모드가 유도되고 더욱 촉진된다고 판단되며, ii)의 경우도 배제할 수 없는 원인이지만 본 연구에서는 결정립계에 이러한 유해원소들이 분포하고 있는지 확인할 수 없었다.

4. 결론

2090합금의 시효에 따른 석출미세조직과 파괴모드 변화와의 관계를 분석하기 위하여 경도, 인장, 파면관찰 및 TEM 석출조직 등을 비교한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

2090합금의 시효초기의 아시효에서는 δ' 상, 최적시효 부근의 아시효와 최적시효상태에서는 주강화상인 δ' 상 외에 추가강화상인 θ' 과 T_1 상이 모상중에 공존하기 때문에 경도 및 강도가 증가하며, 과시효에서는 주강화상인 δ' 상과 추가강화상인 θ' 과 T_1 상이 조대화되기 때문에 경도 및 강도가 감소한다.

2090합금의 시효에 따른 파괴모드는 용체화상태에서 입내전단연성파괴, 아시효상태에서는 입내전단연성파괴와 입계파괴가 혼재되어 있었고, 최적시효 및 과시효에서는 주로 입계파괴가 일어났으나 과시효상태에서는 약간의 입내연성파괴도 관찰되었다. 이러한 파괴과정의 변화는 연신율의 변화와 잘 일치하였다.

최적시효 및 과시효에서의 입계파괴의 원인은 기지중에서 형성된 조대한 슬립밴드 및 무석출대와 결정립계에 형성된 T-type의 금속간화합물 혹은 개재물

에서 균열의 생성과 이들의 합체에 따른 기지와 입자의 계면분리 및 결정립계를 따른 균열의 전파와 결정립계에 형성된 평형 δ 상과 전위와의 상호작용이 동시에 복합적으로 작용한 것으로 판단된다.

2090합금의 결정립계에 석출된 δ' 상은 기지층의 δ' 상보다도 조대하였다.

참고문헌

1. B. Noble, S. J. Harris and K. Kinsdale: *Metal Sci.*, 16 (1982) 425.
2. T. H. Sanders and E. A. Starke: *Acta metall.*, 30 (1982) 927.
3. P. J. Gregson and H. M. Flower: *Acta metall.*, 33 (1985) 527.
4. K. Dinsdale, S. J. Harris and B. Noble: *Proc. 1st Int. Al-Li conf.*, E. A. Starke Jr. and T. H. Sanders Jr., (Eds) *Metall. Soc., A. I. M. E.*, (1981) p.119.
5. T. H. Sanders, E. A., E. A. Ludwiczak and R. R. Sawtell: *Mater. Sci. Eng.*, 43 (1980) 247.
6. S. F. Baumann: Ph. D thesis, Lehigh Univ., (1983).
7. E. A. Starke and F. S. Lin: *Metall. Trans.*, 13A (1982) 2259.
8. P. Sainfort and P. Guyot: *Proc. 3rd Int. Al-Li Alloys.*, C. Baker (Ed.), Institute of Metals, (1985) p.420.
9. A. K. Vasudevan, E. A. Ludwiczak, S. F. Baumann, R. D. Doherty and M. M. Kersker: *Mater. Sci. Eng.*, 72 (1985) L25.
10. A. K. Vasudevan, E. A. Ludwiczak, S. F. Baumann, P. R. Howell, R. D. Doherty and M. M. Kersker: *Mater. Sci. Eng.*, 72 (1986) 1205.
11. E. P. Butler, N. J. Owen and D. J. Field: *Mater. Sci. Technol.*, 1 (1985) 531.
12. N. J. Owen, D. J. Field and E. P. Butler: *Mater. Sci. Technol.*, 2(1986) 1217.
13. T. S. Srivatsan and T. A. Place: *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 1543.
14. 李壽珍, 鄭棟碩, 姜石峰, 許甫寧, 趙顯麒: *大韓金屬學會誌*, 31 (1993) 460.
15. 李壽珍, 鄭棟碩, 許甫寧, 趙顯麒: *大韓金屬學會誌*, 31 (1993) 536.
16. A. K. Vasudevan, A. C. Miller and M. M. Kersker: *Aluminum-Lithium Alloys II*, T. H. Sander Jr. and E. A. Starke Jr. (Eds.), (1985) 181.
17. A. K. Vasudevan, E. A. Ludwiczak and S. F. Baumann: *Mater. Sci. Eng.*, 72 (1985) L-25.
18. P. T. Unwin and G. C. Smith: *J. Inst. Met.*, 97 (1969) 299.
19. T. S. Srivatsan, E. J. Coyne, Jr. and E. A. Starke Jr: *Pro. 14th Annual Meeting of the Int. Metallographic Society*, (1986) 315.
20. T. S. Srivatsan and E. J. Coyne, Jr.: *Mater. Sci. Technol.*, 3 (1987) 130.
21. T. S. Srivatsan: *J. Mater. Sci. Lett.*, 5 (1986) 589.
22. F. S. Lin: *Metllography*, 11 (1984) 360.
23. J. Gurland and P. Plateau: *Transactions ASM*, 56 (1963) 442.
24. R. H. Vanstone and J. A. Psioda: *Met. Trans.*, 6A (1975) 672.
25. R. H. Vanstone, J. R. Low and J. L. Shannon Jr.: *Met. Trans.*, 9A (1978) 539.
26. C. Zener: *Elasticity and Anelasticity*, Chicago, (1948) 130.