

7N01 Al 합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 시효처리의 영향

황윤구 · 강민철* · 강정윤 · 김인배

부산대학교 금속공학과

* 부산대학교 생산기술연구소

Effect of Aging Treatment on the Microstructures and Mechanical Properties of 7N01 Aluminium Alloy

Youn-gu Hwang, Min-Chul Kang*, Jung-Youn Kang and In-Bae Kim

Department of Metallurgical Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

*Research institute of industrial technology, Pusan National University, Pusan 609-735

Abstract Effect of aging treatment on the microstructures and mechanical properties of 7N01 Al alloy was investigated by differential scanning calorimetry, transmission electron microscopy, microhardness measurement and tensile test. Maximum hardness(125.7Hv) and tensile strength(447.3MPa) were obtained from the specimen aged at 120°C for 32hrs. The major precipitation hardening phase was confirmed as coherent $MgZn_2(\eta')$ phase. Microhardness changes after peakaged condition showed very large decrease upon increased aging time. This result was attributed to the high transformation rate from coherent η' to incoherent η . It was found that the precipitation sequence of 7N01 Al alloy was GP zone \rightarrow metastable spherical hcp $MgZn_2(\eta')$ \rightarrow equilibrium rodlike hcp $MgZn_2(\eta)$.

(Received January 5, 2000)

Key words: 7N01 Al alloy, precipitation hardening, metastable $MgZn_2$, equilibrium $MgZn_2$

1. 서 론

Al합금은 비강도가 좋고 가공성이 우수하기 때문에 항공기, 차량구조물, 기계장비, 스포츠 용품등에 널리 사용되고 있으며 공업재료로서 중요한 위치를 차지하고 있다. 특히 항공산업은 첨단기술산업으로서 1970년대 초반까지는 선진국의 전유물이었으나 최근에는 선진국의 독점형태에서 중진국과 협조 또는 공동개발형태로 변하고 있으며, 현재 우리의 항공산업수준은 아직 초보 단계로서 향후 항공산업의 발전을 위해서는 국산 항공소재의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 항공산업의 주요 소재중의 하나인 7xxx계 Al-Zn-Mg합금은 Al 합금중에서 가장 시효경화성이 우수하고 비강도가 높은 특성을 갖는다.[1] 이러한 7xxx계열 Al 합금중에서는 Zn, Mg, Cu, Cr등을 함유한 7075와 7050 Al 합금이 주로 사용되고 있으나[2] 최근 타 조성은 거의 같으며 Cu, Zn, Mg함량을 낮추어서 용접성, 압출가공성, 내식성을 향상시킨 7N01합금이 용접구조용강으로 주목을 받고있다.

이와 같은 7N01 Al 합금의 시효석출과 관련하여, $MgZn_2$ 의 금속간 화합물이 시효석출함으로써 강화된다는 것은 잘 알려진 사실이지만[3~5] 특정 시효온도에서의 석출거동에 관한 체계적인 조사연구는 아직 미흡한 실정이며 기계적 성질을 고려한 최적 열처리 조건에 관한 자료도 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 7N01 Al 합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 시효처리의 영향을 체계적으로 조사함으로써 최대강도를 가지는 시효처리온도에서의 시효시간에 따른 석출거동과 최적 열처리 조건을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 판재형태로 압연한 7N01 Al 합금을 사용하였으며 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

시효경화특성을 조사하기 위하여 편석이나 화학적 불균일부 제거가 가능한 450°C에서 60분간 용체화

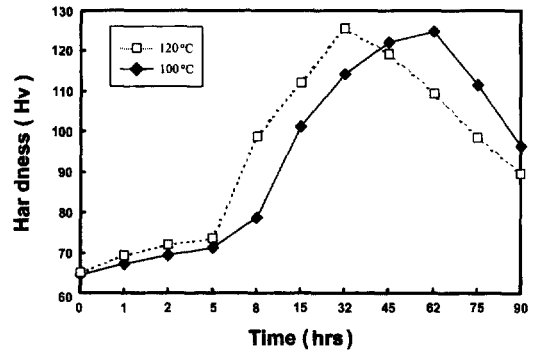
Table 1. Chemical compositions of 7N01 Al alloy (wt%)

Zn	Mg	Cu	Zr	Si	Fe	Cr	Mn	Ti	Al
4.65	1.21	0.09	0.13	0.06	0.14	0.22	0.45	0.04	bal

처리한 후 수냉하여 과포화 고용체를 형성시킨 다음 silicon oil bath를 사용하여 100, 120°C에서 각각 0~90시간 동안 시효처리하였다. 시효처리에 따른 석출물의 석출 및 상변태과정을 DSC와 TEM으로 조사하였으며, 기계적 성질은 T4(용체화 처리) 및 T6(용체화 처리+시효처리)열처리에 의한 최대경도 및 과시효 조건으로 열처리한 후 ASTM B557규격의 시편을 사용하여 크로스 헤드 스피드 10 mm/min, 표점거리를 50 mm로 하여 인장시험을 행하였다. 시효에 따른 미소경도변화는 마이크로비커스 경도기를 사용하여 하중 500g, 부하시간 10초로 하여 20~30회 측정 후 산술평균하였으며, TEM관찰용 시편은 mechanical thinning에 의하여 100 μm정도로 연마한 후 전류밀도 10A cm⁻², 전압 60V, 온도 -20~-15°C의 조건으로 jet polishing하였다. 시차주사열분석(DSC)은 단열형의 열보상형 열분석기를 사용하였으며, 각 열처리 조건에서의 시편을 5~450°C의 온도영역에서 승온속도 5°C/min로 하여 열분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 용체화 처리 후 100, 120°C의 시효온도에서 시효시간에 따른 미소경도변화를 나타낸 것으로서, 전형적인 시효경화곡선의 형태를 보이고 있으며, 이때 최대경도값을 나타내는 시간은 100°C에서는 62시간, 120°C에서는 32시간으로 시효온도가 20°C 증가함에 따라 시효시간이 30시간 정도로 크게 단축되었다. 일반적으로 시효온도가 증가하면 석출물의 석출에 필요한 활성화 에너지가 낮아지고 석출의 구동력이 증가하여 석출물의 핵생성 속도가 빨라진다. 이러한 사실로부터 7N01 Al 합금의 경우도 일반적인 경향을 보이고 있으나 7050 Al 합금의 경우에는 시효온도가 20°C증가함에 따라 시효시간이 5시간이 단축되고[6] 6N01 Al 합금의 경우는 9시간이 감소된다는 보고[7]와 비교해 볼 때 7N01 Al 합금의 경우 시효시간이 훨씬 크게 감소된다는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 7N01 합금의 경우 석출물의 핵생성 속도의 온도 의존성이 매우 크다는 것을

**Fig. 1.** Aging curves of 7N01 Al alloy aged at 100 and 120°C for various times.

의미한다. 그리고 최대경도이후의 경도값 감소는 7050 Al 합금이나 6N01 Al 합금에 비해서[6,7] 급격한 감소 경향을 나타내었는데 그 이유는 정합상태의 준안정상에서 부정합상태의 평형상으로의 변태속도가 빠르거나 평형상의 성장 속도가 크기 때문이라고 생각된다.

시효처리에 따른 경도값의 변화는 GP zone 및 금속간 화합물 MgZn₂의 핵생성 속도 및 변태기동과 직접적인 관련을 갖는다.[8] 따라서 본 실험에서는 최대시효 경도를 나타내는 온도인 120°C에서 시효시간에 따른 석출물의 변태과정을 자세히 알아보기 위하여 시차주사 열분석기(DSC)를 사용하여 석출물의 흡 발열과정을 분석하고 투과식 전자현미경에 의해 시효에 따른 석출물의 형상과 성장, 분포상황 등을 조사하였다.

Fig. 2는 본 시료의 열처리에 따른 시차주사열분석기에 의한 열분석 곡선을 나타낸 것으로 (a)는 압연한 시편을 450°C에서 60분 동안 용체화 처리한 후의 DSC 곡선으로서, 3개의 발열피크인 A, C, E와 3개의 흡열피크인 B, D, F가 나타난다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 DSC곡선상의 발열반응은 석출물의 석출에 대응되고 흡열반응은 석출물의 재용이나 분해에 대응되는데 이들 흡열 및 발열반응을 Al-Zn-Mg상태도와 7xxx계 Al-Zn-Mg계 Al 합금의 석출과정[9,10] 그리고 투과식 전자현미경에 의한 조직관찰 등을 종합한 결과 A영역의 피크는 GP zone의 형성에 의한 발열반응이고 B영역의 피크는 GP zone의 분해에 의한 흡열반응이며 C영역은 준안정상인 η' (MgZn₂)상의 석출에 의한 발열반응이며 D영역은 η' 상의 분해에 의한 흡열반응이고, E영역은 평형상인 η(MgZn₂)상의 석출에 의한 발열반응이다. L. F. Mondolfo[9]와 L. Tarschisch[10] 등은

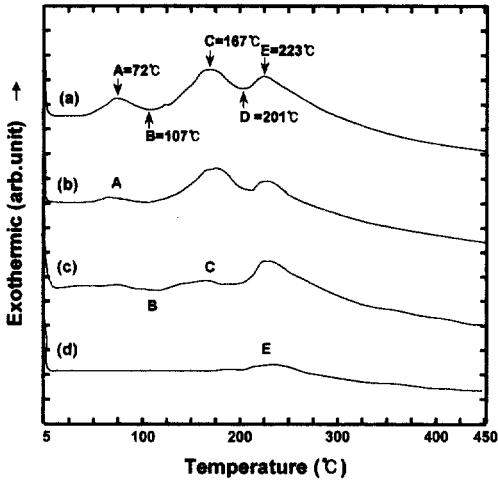


Fig. 2. DSC curves of 7N01 Al alloy ; a) solution treated b) pre-aged at 120°C for 6hrs c) peak aged at 120°C for 32hrs d) overaged at 120°C for 90hrs

7xxx계 Al-Zn-Mg계 Al 합금에서 준안정상 η' 상은 $a=4.96$, $c=8.68\text{\AA}$ 의 육방정 결정구조를 갖는 구형의 석출물이라 하였으며, 안정상 η 상은 $a=5.18$, $c=8.52\text{\AA}$ 인 η' 상과 같은 육방정 구조이지만 봉상이나 판상형태의 석출물이라 보고하였다.

(b)는 용체화 처리 후 120°C에서 6시간 동안 시효한 최대경도값 이전 시편의 열분석 곡선으로서 GP zone의 형성에 의한 A피크가 상당히 감소되었는데 이러한 결과는 120°C에서 6시간의 시효에 의해서 이미 상당량의 GP zone 이 형성되었다는 것을 의미한다.

(c)는 용체화 처리 후 120°C에서 32시간 동안 시효한 최대경도값을 보인 시편의 열분석 곡선으로서, GP zone의 형성에 대응되는 A피크가 거의 소멸되고 GP zone의 분해에 대응되는 B피크가 조금 남아있으며, η' 상의 석출에 대응되는 C피크가 크게 감소한다는 것을 알 수 있다. 따라서 피크경도에서의 석출강화에는 소량 남아 있는 GP zone이 영향을 미칠 것이지만, 주 강화상은 정합상태의 준안정 석출상인 η' 상이라고 판단된다. 이와 같은 판단은 B피크가 일부 남아 있는 것으로 보아 GP zone의 완전한 분해는 일어나지 않았으나, C피크가 크게 감소한 것으로 보아서 시효처리에 의해 다량의 η' 석출이 일어났다는 일반적인 열분석 해석에 근거한 것이다. (Fig. 3 참조)

(d)는 120°C에서 90시간 동안 과시효한 시편의 열분석 곡선으로서 A, B, C, D피크가 완전히 사라지고 η

Fig. 3. TEM image and SADP of 7N01 Al alloy ; a) peak aged at 120°C for 32hrs b) SADP of a)

상의 석출에 대응되는 E피크가 약간 남아 있다. 따라서 120°C에서 90시간 시효시킨 시편에는 Fig. 4의 TEM 조직에서 확인할 수 있듯이 일부 η' 상이 존재하지만 대부분의 η' 상은 η 상으로 변태가 완료되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 120°C에서 90시간 시효처리 하였을 때 경도값의 감소가 매우 크게 나타난다는 경도변화 결과를 잘 설명하고 있다. 즉 7N01 Al합금의 최대경도 이상에서의 경도값 하락폭이 큰 이유는 $\eta' \rightarrow \eta$ 의 변태속도가 빠르기 때문이라는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 120°C에서 32시간 시효처리한 시편의 TEM 조직으로서 a)는 최대경도를 나타낸 시편의 미세 조직이다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 a)에서는 수십nm크기의 구형의 석출물이 주로 관찰되지만 일부에서는 극히 미세한 석출물도 관찰된다. 그리고 b)는 사진 a)의 SADP로서 pattern분석결과 준안정 석출상인 hcp $\text{MgZn}_2(\eta')$ 로 확인되었다. 따라서 피크 경도를 나타내는 시효처리조건에서의 주 석출강화상은 정합상태의 준안정상인 $\text{MgZn}_2(\eta)$ 라고 판단된다.

Fig. 4 a)는 120°C에서 90시간 과시효처리한 시편의 조직사진으로서 가장 큰 변화는 피크경도에서 관찰되는 구상 석출물이 봉상 혹은 봉상과 유사한 형태로 변화되었다는 것을 알 수 있으며 앞의 DSC 분석에서 예견한 바와 같이 일부 구상의 η' 상이 공존하고 있음을

Fig. 4. TEM image and SADP of 7N01 Al alloy; a) overaged at 120°C for 90hrs b) SADP of a)

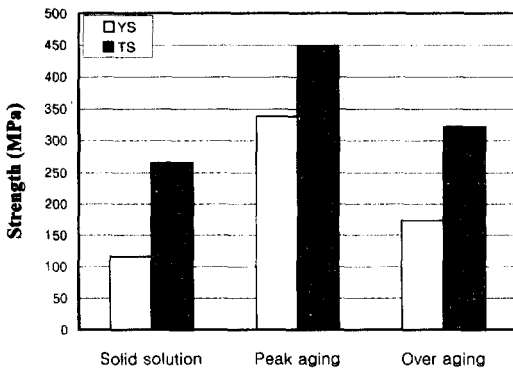


Fig. 5. Tensile properties of 7N01 Al alloy aged at 120 °C for various time

볼 수 있다. Fig. 4 b)는 사진 a)의 SADP로서 분석결과 안정상인 hcp $MgZn_2(\eta)$ 로 확인되었다. 따라서 과시효 상태에서 존재하는 주 석출상은 η 상이라는 것을 알 수 있다.

이상의 TEM 조직을 경도 변화와 연계하여 정리해보면, 120°C에서 32시간 시효시킨 최대경도조건에서는 η' 상이 주 석출강화상으로 존재하고, 과시효시킨 경우에는 봉상의 η 상이 존재한다는 것을 알 수 있으며, 7N01 Al합금에서의 시효 석출은

GP zone → 구상의 hcp $MgZn_2(\eta')$ → 봉상의 hcp $MgZn_2(\eta)$

의 과정으로 일어난다고 판단된다.

Fig. 5는 7N01 Al합금의 압연 후 용체화 처리한 시편, 용체화 처리 후 120°C에서 32시간 동안 시효하여 최대경도값을 보인 시편 및 120°C에서 90시간 동안 과시효한 시편에 대한 인장시험 결과이다. 용체화 처리한 시편에서는 인장강도 값이 264.9MPa인데 반하여 T6열처리한 경우에는 447.3MPa로서 약 180MPa의 매우 큰 인장강도 상승을 나타내었으며, 90시간 시효처리한 경우의 인장강도값은 321.6MPa로서 낮은 값을 나타내었는데 이러한 결과는 최대경도값 이후의 시효에 의해서 경도값의 감소폭이 크다는 경도 시험 결과와 잘 일치하고 있으며, 이와 같이 최대경도 이후의 경도 및 강도의 감소가 크게 나타나는 것은 $\eta' \rightarrow \eta$ 의 변태속도가 매우 빠르게 일어난 증거로 해석된다.

4. 결 론

7N01 Al합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 시효처리의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최대경도값을 나타내는 시효조건은 120°C 32시간이었으며, 최대경도값은 125.7Hv이었고 인장강도는 447.3MPa 그리고 연신율은 25.1%이었다.

2. 최대경도를 나타내는 시효처리조건에서의 주 석출강화상은 정합상태의 준안정상인 $MgZn_2(\eta')$ 이었다.

3. 시효온도의 증가에 따라 최대경도를 나타내는 시효시간이 크게 단축되었으며, 최대경도이후 과시효에 의한 경도 및 강도값의 하락폭이 컸다.

4. 7N01 Al합금의 시효석출과정은 구상의 GP zone → 준안정상인 구상의 $MgZn_2(\eta')$ → 평형상인 봉상의 $MgZn_2(\eta)$ 이었다.

후 기

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 대학부설 연구소 지원 연구비에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 田中 浩 : 輕金屬, 36, 247, (1986)
2. F. Laves, K. Lohberg and H. Witte : *Metallwirt.*, 14, 793, (1935)

3. L. F. Mondolfo : *Met. Rev.*, 16, 95, (1971)
4. J. Gjønnes and C. J. Simensen : *Acta Met.*, 18, 881, (1971)
5. P. Auger, J. M. Raynal, M. Bernole and R. Graf : *Mem. Sci. Rev. Met.*, 71, 557, (1974)
6. 김종기, 최중환, 김현규, 김인배, 이상래 : 한국재료학회지, 7, 789, (1997)
7. 구홍서, 윤일성, 김순호, 김인배 : 한국열처리공학회지, 11, 268, (1998)
8. K. Little, H. J. Axon and W. Hume-Rothery : *J. Inst. Metals*, 75, 39, (1948)
9. L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein and D. W. Levinson : *Trans. AIME*, 206, 1378, (1956)
10. L. Tarschisch, A. T. Titov and F. K. Garjanov : *Phys. Z. Sowjetunion*, 5, 503, (1934)