

Al-Zn-Mg-Cu-(Sc) 합금의 석출특성

최갑송 · 문호정* · 우기도**†

동명대학교 기계공학과
*포스코 제강부 기술개발그룹
**전북대학교 신소재공학부

Precipitation Behavior of Al-Zn-Mg-Cu-(Sc) Alloy

G.S. Choi, H.J. Mun*, K.D. Woo**†

Dept. of Mechanical Engineering, Dongmyong University, Busan 608-711, Korea

*Technology Develop Group, Steel Making Dept., POSCO, Gwangyang-si, 545-711, Korea

**Division of Advanced Materials Engineering & The Research Center of Advanced Materials Development, Engineering College, Chonbuk National University, 664-14, Dugjin-dong, Chonju 561-756, Korea

Abstract Scandium(Sc) in Al-Zn-Mg-Cu based Al alloy on precipitation phenomenon was compared to a 7001(Al-7.2%Zn-3.2%Mg-1.8%Cu) Al alloy. GP zone and η' phases were the main strengthening phases at low aging temperature under 100°C, but η' and Al_3Sc phases were the main strengthening phases at high aging temperature above 160°C in Sc added 7000(Al-7.7%Zn-2.0%Mg-1.9%Cu-0.1%Zr) Al alloy. With the addition of 0.1%Sc in 7000 Al alloy, the activation energy for the GP zone, η' and η phase decreased compared to the 7001 Al alloy. This result indicates that the Sc accelerated the precipitation for the GP zone, η' and η phases in 7000 Al alloy. Al-7.7%Zn-2.0%Mg-1.9%Cu-0.1%Zr-0.1Sc alloy has higher strength than 7001 Al alloy, which has high strength.

(Received August 30, 2006; accepted September 26, 2006)

Key words: 7000 Al alloy, Sc added Al alloy, Aging treatment, Precipitation behavior

1. 서 론

7000(Al-Zn-Mg-Cu)계 알루미늄 합금은 우수한 기계적 성질을 지닌 경량재료로서 우주항공, 자동차 및 우주항공, 차량구조 및 방호산업용 재료와 부품에 대한 방호기술과 같은 산업분야에 폭 넓게 사용되어 왔다[1-2]. 스칸듐(Sc)은 다른 공업재료에 비해 고용점(1814K)이면서도 가장 가벼운 천이원소이다. 예를 들면 알루미늄, 마그네슘, 아연보다도 고 용점이다. Sc은 알루미늄 합금의 결정립을 미세화 시키고, 또한 Al_3Sc 의 석출에 기인해서 알루미늄 합금의 기계적 성질과 응력부식균열 저항성을 향상시킨다[3-5]. 더욱이 알루미늄 합금에 Sc을 첨가하면 초소성과 크리프 성질을 동시에 개선시킨다[6-7]. 그러나 고강도7000 Al 합금의 시효반응에 미치는 Sc의 영향에 관한 논문은 그다지 보고되어 있지 않은 실정이다[4-5]. 따

라서 본 연구의 목적은 7000계 합금의 기계적 성질과 석출반응에 미치는 Sc의 효과에 대해서, 경도 및 인장시험, DSC(시차열분석) 및 TEM(투과전자현미경)관찰을 통해서 연구하고자 하였다. Sc이 첨가된 Al-Zn-Mg-Cu 합금의 비교재료 고강도인 7001 알루미늄 합금을 사용하였다.

2. 실험방법

합금의 조성은 Al-7.2Zn-3.2Mg-1.8Cu(합금 A)와 Al-7.7Zn-2.0Mg-1.9Cu-0.1Zr-0.1Sc(합금 B)이다. 주조한 후 430°C에서 12시간 및 460°C에서 6시간 동안 염욕로에서 잉곳을 균질화 처리 하였다. 그 다음 460°C에서 열간 압연한 뒤 계속해서 3 mm 두께 판재로 냉간압연 하였다. 합금을 470°C 30분 동안 용체화처리 한 후 얼음물에 급냉시켰다. Table 1

†E-mail : kdwoo@chonbuk.ac.kr

Table 1. Aging treatment methods.

	Symbol	Heat treatment methods
	T-A	RT/1-144 hrs
T-A ₁ A ₂	I	RT/72 hrs → 120°C
	II	RT/72 hrs → 160°C
	III	RT/72 hrs → 180°C
	IV	RT/72 hrs → 80°C, 100°C, 120°C/20 hrs

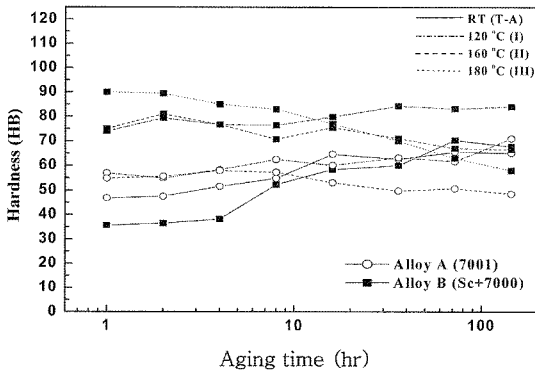


Fig. 1. Hardness curves versus aging time for alloy A and B.

은 시효처리 조건들을 나타낸다. 열분석은 DSC를 사용하여 실시하였고, 시료는 5°C/min 의 일정한 가열 속도로 -50°C에서 400°C까지 가열하였다. 로크웰경도 시험기로 경도시험을 하였다. 인장시험은 Instron 형 시험기를 사용하여 수행하였으며, 인장시료 용 판 체크기는 100' × 10^m × 1.7'(mm)이었고, 표점거리는 100 mm로 하였으며, 인장시험의 크로스헤드 속도는 2.3 × 10⁻⁴/sec로 하였다. 현미경 조직관찰은 Maker PHILIPS CM 30 TEM으로 하였다. TEM관찰용 박막제조는 이중분사 전해연마법으로 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 성질

Fig. 1은 상온에서 72시간 시효하고 계속해서 120°C, 160°C 및 180°C(T-A₁A₂) 시효 한 합금 A와 B의 경도곡선을 나타낸다. 상온시효 온도에서 얻은 경도 값(T-A)도 참조로 표시하였다.

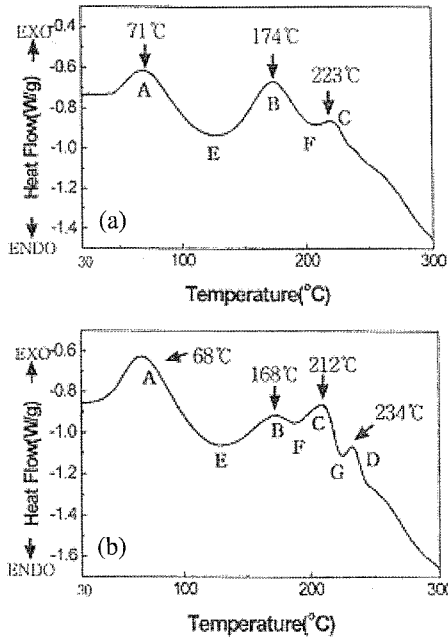
상온시효 후 합금 A의 초기경도는 합금 B의 값보다 10(H_RB) 가량 더 높았다. 하지만 합금B의 경도는 60시간 시효동안은 합금 A의 값과 거의 동일

하였다. 상온시효 후 이들 두 합금의 경도피크는 거의 65~75 H_RB이었다. 상온시효에서 경도를 증가시키는 주된 석출물은 GP zone이었다[8]. 2단 시효처리(T-A₁A₂)를 사용하면 Fig. 1과 같이 합금 B의 경도는 합금 A의 값보다 더 높다. 2단 시효처리에서 두 경도 값의 피크는 120°C와 160°C에서 각각 나타났다. 합금 B의 경도가 합금 A보다 더 증가하였고 또한 가속되었다. 합금 A에서 두 경도 값의 피크에 도달하는 시효시간은 시효온도의 증가 및 Sc첨가에 따라 더 짧은 시효시간 쪽으로 이동되었다. 그러므로 B 합금에서 Sc은 경도를 증가시키고 시효를 가속시키는데 효과적인 원소이다. 첫번째 경도피크는 η'상의 석출에 기인하며 두 번째 경도피크는 η상에 기인한다고 사료된다. DSC 분석 결과에 의하면 Al-7.7% Zn-2.0%Mg-1.9%Cu-0.1%Zr 합금에 Sc을 첨가함에 따라 η' 및 η상의 생성에너지는 감소되었다. 180°C에서 1시간 동안 시효[T-A₁A₂(III)] 처리한 합금 B의 피크 경도 값은 Fig. 1에서와 같이 90 H_RB 이었다. TEM관찰 결과로부터 η', η 및 Al₃Sc 상이 주된 경화 석출물 이었다[8]. 그러나 합금 B의 경도 값은 시효시간이 증가할수록 감소되었다. 180°C에서 76시간 시효 한 합금 B의 경도 값은 120°C에서 76 시간 동안 시효한 합금 A의 경도 값보다 더 높았다. 이 결과는 합금 B가 합금 A보다 내열성이 더 우수하다는 것을 보여준다. DSC 분석 결과에 의하면 GP zone과 η'상은 상온과 100°C 정도의 낮은 시효온도에서 석출되었다[8]. 180°C 이상의 고온시효에서는 η와 η상의 조대화 결과로 인해 경도 값은 급격히 감소하였다. 과 시효 후 Al₃Sc와 α-Al기지간에는 여전히 정합관계가 존재하였고, Al₃Sc 입자들은 아직 기지 내에서 매우 미세하였는데, 그 이유는 Al₃Sc입자의 조대화 속도가 낮기 때문이다[8]. 이것은 Al₃Sc상의 격자상수(0.410 nm)가 기지상의 격자상수(α_{Al} = 0.404 nm)와 유사하고, 두 상은 모든 부분에서 계면에너지가 낮은 정합계면을 생성하기 때문이다.

Table 2는 T-A₁A₂(I) 열처리된 합금A와 B의 인장강도와 연신율 값을 보여준다. 합금 A와 B는 상온에서 72시간 예비시효 한 다음, 120°C에서 1시간, 36시간 및 72시간 동안 최종시효를 하였다. T-A₁A₂(I) 열처리된 합금 B의 인장강도와 연신율이 합

Table 2. Tensile properties of alloys A and B heat treated with T-A₁A₂(I) treatment

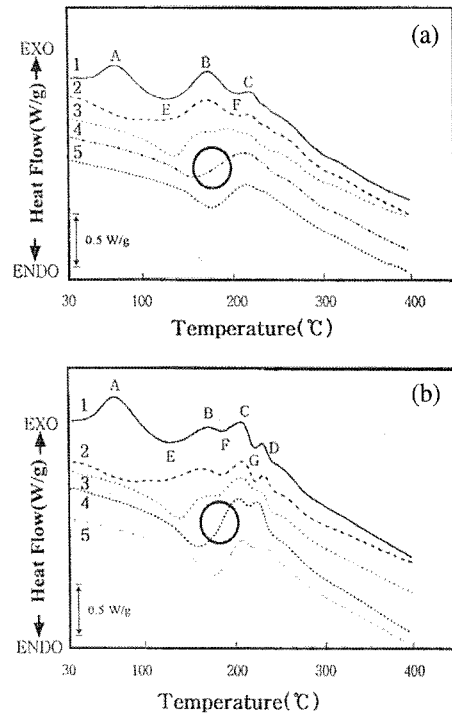
	UTS(kgf/mm ²)			Elongation(%)		
	1 h	36 h	72 h	1 h	36 h	72 h
Alloy A	56	64	63	13	9	12.5
Alloy B	61	73	71	20	17	17.5

**Fig. 2.** DSC thermograms of as-quenched A (a) and B (b) alloys.

금 A의 값들 보다 높다. 피크시호에서 합금 B와 A 간의 강도의 차와 연신율의 차는 각각 약 10 kgf/mm²와 8%이었다. 합금 B의 경우 피크시호 처리에서의 인장강도와 연신율은 각각 73 kgf/mm²와 17%을 나타내었다. 합금 B의 강도와 연신율이 합금 A보다 우수하였으며, 이것은 고밀도의 Al₃Sc 석출상과 미세한 결정립 크기 때문이다[5].

3.2 열분석

급냉시킨 합금 A와 B로부터 얻은 DSC 열분석곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 합금 A에는 3개의 발열반응 피크 A, B 및 C와 2개의 흡열반응 피크 E와 F가 있다. 하지만 합금 B에서는 새로운 발열반응 피크 D가 나타났다. 발열반응 피크 A, B 및 C는 각각 GP zone, η' 및 η상의 석출에 각각 기인한다

**Fig. 3.** DSC thermograms of low temperature aged alloy A (a) and B (b).

1; AQ, 2; RT/20 h, 3; RT/72 h → 80°C/20 h, 4; RT/72 h → 100°C/20 h, 5; RT/72 h → 120°C/20 h.

[1-2]. 흡열반응피크 E, F와 G는 각각 GP zone, η' 및 η상의 재고용에 각각 기인한다. Fig. 2(b)의 반응피크 G와 D는 각각 η상의 재고용과 Al₃Sc(Li₂)상의 석출에 기인한 것으로 사료된다[9]. Al-Zn-Mg-Cu합금에 Sc을 첨가하면 발열피크 A, B 및 C는 저온측으로 이동되었다. 이 현상은 Al-Zn-Mg-Cu 합금에 Sc을 첨가함으로써 GP zone, η' 및 η상의 석출이 촉진 됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 2단시호 처리한 합금 A와 B의 DSC 열분석 곡선이다. GP zone의 석출은 상온에서 20시간 시호처리에 의하여 종료되었다. 상온에서 예비시호처리 후 80°C에서 20시간 최종시호 후에는 η상(피크 B)이 거의 존재하지 않지만, 100°C에서 20시간 최종 시호 후에는 소멸되었다. 그러나 이 시호과정에서는 η상이 석출되지 않으므로 주 경화석출상이 되지 못한다. Fig. 4는 상온에서 예비시호처리 후 180°C에서 10~50분간 2단 시호처리 시킨 합금 B의 DSC 열분석곡선 (a)와 경도곡선 (b)을 함께 나타내었다. 안정한 η상(피크 C)이 고온시호에서 석출되었

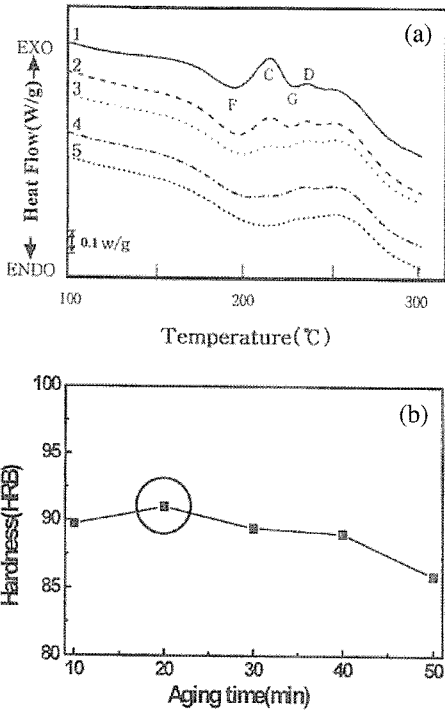


Fig. 4. DSC thermogram (a) and hardness (b) of high temperature aged alloy B.

1; RT/72 h → 180°C/10 min, 2; RT/72 h → 180°C/20 min, 3; RT/72 h → 180°C/30min, 4; RT/72 h → 180°C/40 min, 5; RT/72 h → 180°C/50min.

다가, 이 상은 180°C에서 10분간 시효 후에는 감소하였다. 180°C에서 10분간 최종 시효처리 후에 피크 D가 감소한 것은 Al_3Sc 석출상에 기인한다. Fig. 4(b)에서 합금 B는 180°C에서 20분간 최종 시효할 때 피크 경도 값을 나타내었다. 시효시간이 20분을 경과하면서 경도가 감소하는 것은 η 상의 조대화에 기인한다. 이 결과로부터 저온시효에서의 주된 석출상은 GP zone과 η' 상이지만, 고온시효의 주된 석출상은 η' , η 및 Al_3Sc 상임을 알 수 있다.

GP zone, η' 및 η 상 형성의 활성화에너지를 Table 3에 나타내었다. GP zone에 대한 A와 B합금의 활성화에너지는 Avrami-Johnson-Mehl's 식[9-10]에 의해 DSC 데이터를[8] 사용하여 계산되었다. Table 3으로부터 합금 B가 합금 A의 경우보다 GP zone의 석출이 빠르게 형성되었는데, 이는 Al-Zn-Mg-Cu합금에 Sc의 첨가에 기인하며 자연시효 동안 70시간 전후에서 Sc이 첨가된 합금 B의 경도가 합금 A의 경도 보다 더 높은 이유이다. Sc이 첨가된

Table 3. Activation energy for GP zone, η' and η phase formation in alloy A and B.

(Unit : KJ/mol)					
GP zone		η'		η	
A alloy	B alloy	A alloy	B alloy	A alloy	B alloy
74.13	67.30	82.42	74.77	140.69	129.46

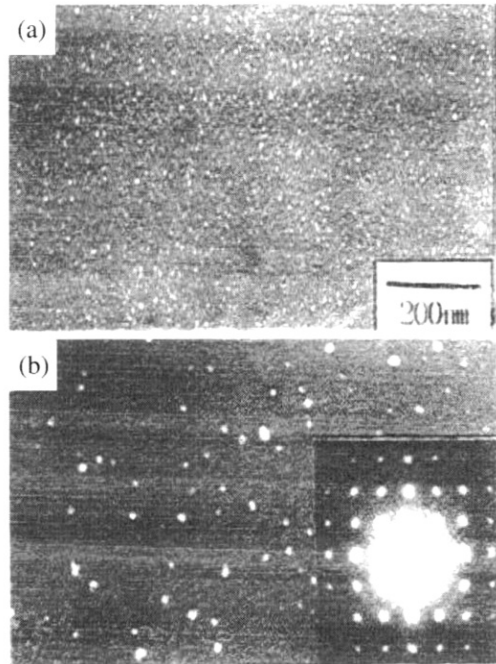


Fig. 5. The TEM micrographs of Al_3Sc , η' and η precipitates aged at 160°C for 2 hrs after aged at RT for 72 hrs in alloy B [T-A1A2(II)].

(a) η' and η precipitates (b) Al_3Sc precipitate.

B합금에 대한 η' 와 η 상의 활성화에너지가 합금 A의 것보다 더 높았다. 화학조성의 차이가 있기 때문에 합금 A를 합금 B에 직접 비교하는 것은 어렵지만 Al-Zn-Mg-Cu 합금에 Sc이 첨가됨에 따라 각 상의 석출속도는 현저히 증가되었다. Nakayama 등[5]의 전기비저항 측정[4] 결과에 의하면 Al_3Sc 상의 활성화에너지가 80 KJ/mole이다. 반면에 Jo등[12]은 Al-0.25 mass%Sc 합금에서 124~169 KJ/mole의 활성화에너지를 얻었다. 본 연구에서 Al_3Sc 상의 생성에 필요한 활성화에너지는 Ozawa식[13]을 사용해서 122 KJ/mole을 얻었다. 이 결과는 Jo등[12]의 결과와 유사하다.

3.3 현미경조직 관찰

Fig. 5는 상온에서 72시간 시효처리 후에 160°C에서 2시간 시효 시킨 합금 B(T-A1A2(II))에서 η' 및 η 석출물[Fig. 5(a)]과 Al_3Sc [Fig. 5(b)]의 TEM조직 사진이다. Al_3Sc , η' 및 η 상들이 160°C에서 2시간 시효처리에서 이미 석출되었다. Fig. 5(a)에 보여진 것과 같이 η' 와 η 상의 크기가 매우 미세하였고 Fig. 5(b)에서와 같이 Al_3Sc 상도 매우 미세하였다.

4. 결 론

Al-Zn-Mg-Cu 합금에 Sc을 첨가하면 Al_3Sc 석출과 미세한 결정립으로 인해 경도와 강도가 증가하였다. 자연시효 후에 80 및 100°C의 최종 시효처리재에서와 같이 합금 A와 B의 2단 시효처리시에도 GP zone, η' 및 η 상은 주된 석출상이었다. Al-Zn-Mg-Cu 합금에 Sc를 첨가함으로써 GP zone, η' 및 η 상의 석출이 촉진되었고, 이것은 Sc첨가에 의하여 이들 상의 생성을 위한 활성화에너지가 감소되었기 때문이다. Sc첨가에 의해 Al-Zn-Mg-Cu 합금의 내열성도 개선되었다.

후 기

본 연구는 전북대학교 공학연구원 신소재개발연구

소(RCAMD)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. X.J. Jiang, B. Noble, H. Holme, G. Waterloo and J. Tafto : *Met. Mater. Trans.*, **A31A** (2000) 339.
2. Y.G. Hwang, M.C. Kang, J.Y. Kang and I.B. Kim : *J. Kor. Soc. Heat Treatment*, **13** (2000) 103.
3. C.W. Jea, S.J. Jin, D.S. Chung, S.T. Lim, Y.Y. Lee and N.J. Park : *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **42** (2004) 797.
4. M. Nakayama, A. Furuta and Y. Miura : *Mater. Trans. JIM*, **38** (1997) 852.
5. Y.L. Wu, F.H. Sam, C. Li and A. Alvarez : *Met. Mater. Trans.*, **A30A** (1999) 1017.
6. R.R. Saetell and C.L. Jensen : *Met. Trans.*, **21A** (1990) 421.
7. V.G. Davydov, V.I. Yelagin, V.V. Zakharov and Y.A. Filatov : *Mater. Sci. Forum*, **217-222** (1996) 1841.
8. H.J. Mun, Master thesis, Chonbuk National Univ., Korea (2001).
9. C. Tan, Z.Q. Zheng and S.Q. Liang, 4th Inter. Conf. on Aluminum Alloys, (eds., by T.H. Sander, Jr and E.A. Starke, Jr), GA, USA (1994) 329.
10. J.S. Lee, Doctor thesis, Chonbuk University, Korea (1999).
11. M. Avrami : *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103.
12. H.H. Jo and S. Fujikawa : *Mater. Sci. Eng.*, **A171**, (1993) 151.
13. J. Osaiwa : *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **24**, (1985) 797.