

# RRA 처리가 AA 7039 Al 합금의 기계적 성질과 내응력 부식성에 미치는 영향

전 상 조\* 김 준 수\*\* 김 송 희\*\*\*

## The Effect of the Retrogression and Reaging Treatments on the Mechanical Properties and Susceptibility to Stress Cracking of AA 7039 Al Alloy

Sang - Jo Jun\* Jun - Soo Kim\*\* Song - Hee Kim\*\*\*

### ABSTRACT

To investigate the effect of the Retrogression and Reaging (RRA) treatment on the strength and the stress corrosion cracking in AA 7039 the measurement of hardness, tensile properties and the time to failure in a constant rate method were measured.

Transmission electron microscope was used to examine the microstructural changes within grain and grain boundary. The results show that the RRA treatment of the T6 condition results in a significant increase in the time to failure without sacrificing the original T6 strength.

It is believed that high density and even distribution of precipitates in RRA condition were observed within grain so that the RRA condition could have similar strength to the T6 condition.

The presence of fine dispersion of semicoherent  $\eta'$  transition phase is also believed to contribute to that effect.

Examination of the grain boundary microstructure shows that the RRA treatments increases significantly the average size of the grain boundary precipitates.

It is suggested that the beneficial effect of the RRA treatment on the susceptibility to SCC be due to the increase in the size of grain boundary precipitates obtained during the retrogression treatment.

---

\* 전상조(강원대학교 공과대학 재료공학과 대학원생)

\*\* 김준수(강원대학교 공과대학 재료공학과 박사과정)

\*\*\* 김송희(강원대학교 공과대학 재료공학과 조교수)

## I. 서 론

Al - Zn - Mg (Al 7000계열)계 합금은 시효 경화형 합금으로 무게에 대한 강도의 비가 높은 고강도 특성을 가지며, 경량이기 때문에 각종 방위산업, 조선, 항공산업 등의 재료로서 광범위하게 사용되고 있다.

그러나 이 재료의 문제점은 최강도를 나타내는 열처리조건 (T6)에서, 응력부식균열(Stress Corrosion Crackig)에 대한 저항이 비교적 약하다는 것이다. 이런 SCC에 의한 파괴를 줄이기 위하여 종래에는 약간 과시효처리를 하여 사용하였는데, 이 경우 10~15%의 강도 저하를 수반하게 되었다.

최근에 개발된 RRA (Retrogression and Reaging)라는 새로운 열처리에 의하면 상업용 AA 7075의 최대강도의 손실없이 SCC에 대한 저항을 월등히 증가시킬 수 있다고 보고하였다 (1-3).

RRA 처리는 최대강도 조건 (T6)으로 열처리한 재료를, 2상 영역의 비교적 높은 온도에서 짧은 시간 (수초-수십초) 유지시킨 후 (Retrogression 처리라 함) 원래의 T6에 해당하는 온도에서 reaging 처리하는 것으로 이루어진다.

RRA 처리의 효과 및 근본적인 원인은 이전의 연구들 (1-5)에 의하여 어느정도 밝혀지고 있으나, 아직도 해결해야 할 많은 문제들이 남아 있다. 특히 SCC 저항성에 대한 RRA 처리 효과가 확실히 규명되어 있지 않기 때문에 더 많은 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 AA 7075에서 제기된 RRA 열처리 방법을 석출 및 강화기구가 유사한 AA 7039에 적용할 수 있는지를 검토하고, 이때 가장 적절한 AA 7039의 RRA 처리조건을 제시하며, RRA 처리가 AA 7039의 기계적 성질 및 SCC에 미치는 영향을 미세구조적인 관점에서 규명하는 것을 목적으로 한다.

## II. 실험 방법

본 실험에 사용된 AA 7039의 화학성분은 JY 48 Vacuum spectrophotometer와 I.C.P (佛, Jobin-Yvon社 제작)으로 분석하였으며, 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of AA7039 in weight percent

COMPOSITION	Zn	Mg	Mn	Cr	Fe
Wt %	4.5	2.53	0.21	0.18	0.12
COMPOSITION	Si	Cu	Ti	Al	
Wt %	0.10	0.08	0.04	balance	

열처리 과정은 최대강도를 나타내는 최대시효(T6)와 과시효(T73), Retrogression처리 그리고 RRA 열처리 과정이다. 각 열처리 조건에 따른 용체화 처리는 480°C의 Salt bath 내에서 2시간 동안 행하였으며, Salt는 KNO<sub>2</sub>:NaNO<sub>2</sub>=55:44였다. 또한 시효처리는 T6의 silicon oil bath 내에서 36시간 유지하였고 T73은 120°C에서 10시간과 165°C에서 30시간 유지시키는 2단시효를 행하였다. Retrogression 처리는 T6 열처리 후 Retrogression 온도에서 일정시간 유지시키는 것이고, RRA 처리는 retrogression 처리 후 초기 시효온도(120°C)에서 48시간 유지시키는 방법을 이용하였다. 용체화 처리와 Retrogression 처리 후의 냉각방법은 수냉을 행하였고 시효처리 후의 냉각은 공냉을 행하였다.

이와같이 단계적 열처리를 행한 시험편에 대하여 기계적 특성을 측정하기 위해 경도, 인장 시험을 행하였고, 부식 특성을 알아보기 위하여 SCC 시험을 행하였다. 인장시험편과 SSC 시험편의 크기와 형태는 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다. 모든 시험편 공히 표면을 emery paper #1200까지 연마하였고, 인장시험에서

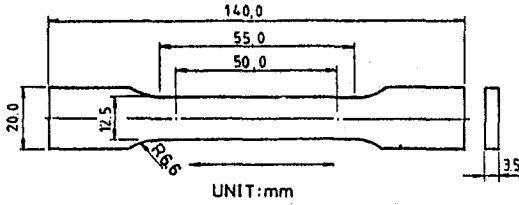


Fig. 1. Geometry of tensile specimen for tension tests

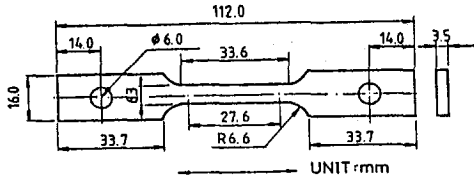


Fig. 2. Geometry of pin-load tensile specimen for stress corrosion cracking tests

cross head speed는 1mm/min이었으며, SCC 시험시 부식분위기는 3.5% NaCl 용액이었고 초기 strain rate는  $5.56 \times 10^{-5}$ /sec였다. 각각의 열처리 조건에 따른 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 광학현미경과 투과전자현미경(TEM)을 이용하였다. 광학현미경 관찰용 시편은 연마와 정마를 거친후 초음파 세척하여 Keller's reagent ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 5 \text{ ml} : 3 \text{ ml} : 2 \text{ ml} : 190 \text{ ml}$ )에서 수침초 동안 etching한 후 관찰하였고, TEM 관찰용 시편은 정마 후 최종연마를 10% Perchloric acid + 10% glycerol + 10% water + 70% ethanol의 용액에서 20V의 조건으로 전해연마하여 관찰하였다. 그리고 인장시험과 SCC 시험에 의한 파단면의 관찰은 주사현미경(SEM)을 이용하여 13KV의 전압하에서 행하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

본 연구에 이용된 합금의 적절한 RRA 처리 조건을 구하기 위하여, 각각의 Retrogression 온도에서 Retrogression 시간에 따른 경도값의 변

화를 관찰하였다. 이에 따른 결과는 Fig.3에 나타내었다.

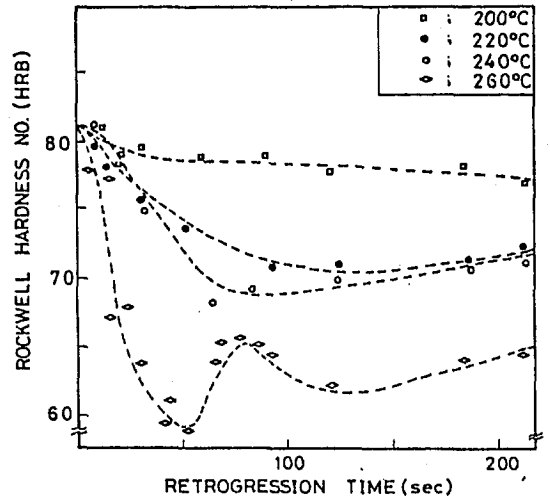


Fig. 3. Hardness VS. immersion time at the retrogression temperature, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C for AA 7039

Fig. 3에서 나타나는 것과 같이 260°C에서 경도값의 최소점이 나타나는 전형적인 Retrogression 곡선을 보인다. 그리하여 본 연구에서는 260°C를 Retrogression 온도로 선택하였고 Retrogression 시간은 RRA 처리 후에 나타나는 경도값의 변화에서 T6 강도를 유지하는 20초와 비교 설명을 위하여 최저점이 나타나는 50초를 선택하였다. 260°C의 Retrogression 곡선을 보면, Retrogression 처리시 처음에 경도가 급격히 감소하여 약 50초 후에 최저값에 도달한 후 다시 증가하는 경향을 보이며, retrogression 시간이 길어지면, 즉 명도가 증가하여 최고점을 지난 후에는 과시효에 의해 다시 경도가 완만하게 감소하고 있다. Retrogression 곡선의 거동을 살펴보면, 우선 T6 경우에는 여러가지 크기의  $\eta'$  입자들이 분포할 것이다. 시효처리시 핵 생성이 일어나고 이러한 입자들이 성장해 나갈때 Ostwald ripening에 의해 작은 입자들은 용해 되고 큰 입자들은 계속 성장하는 경향을 보인다.

**Retrogression** 처리시 초기 강도 감소 양상은 T6 조건의 기지내 석출물 분포와 밀접한 관계를 가진다. 어떤 온도에서 용해되어 버리는 입자는 임계 크기를 가지는데 이 임계 크기는 온도가 높아질수록 증가한다. 따라서 T6 처리된 재료를 고온의 Retrogression 온도에서 retrogression 처리할 경우, Park와 Ardell(6)의 연구 결과에서도 보고된 것 처럼, 작은  $\eta'$  입자는 dissolution되며 큰  $\eta'$  은  $\eta$ 로 변태하게 된다. 즉 임계 크기 이하의  $\eta'$  상들이 용해되므로써 급격한 강도 저하가 생기며, 이와 동시에 큰 입자들이 성장, 큰  $\eta'$  상의  $\eta$ 로의 변태,

$\eta$ 상의 석출 등의 과정이 함께 진행될 수 있을 것으로 사료된다.

Retrogression 처리후 다시 reaging시키면 아직 과포한 상태로 남아 있는 기지로부터  $\eta'$  상이 석출하여 미세한 분산을 나타내고, Retrogression 처리시 용해되지 않고 남아 있던  $\eta'$  과 함께 성장, 일부는  $\eta$ 상으로 변할 것이고,  $\eta$ 상의 성장도 함께 진행될 것이다.

각각의 열처리 조건, 즉 T6, T73, RRA 20, 그리고 RRA 50에 대한 경도시험 및 인장시험에 의한 결과는 Table 2에 나타내었다.

	U. T. S. Kaf / mm <sup>2</sup> (MPa)	0.2 % offset Kgf / mm <sup>2</sup> (MPa)	Elongation (%)	Hardness (HRB)	Heat Treatment Conditions
a	44 (433)	38 (374)	11.8	81	Peakaging Conditions (T6)
b	46 (453)	40 (394)	10.3	82	RRA 20
c	43 (423)	35 (345)	11.3	77	RRA 50
d	40 (394)	32 (315)	13.2	72	Overaging Condition (T 73)

Table 2. Comparison of mechanical properties in various heat treatment of AA 7039 Al alloy

Table 2에 나타난 결과에 의하면 RRA 처리를 하였을 경우, 경도 및 인장강도, 항복강도, 연신률이 T6의 경우와 유사한 값을 보이고 있으나, T73 처리를 하였을 때는 인장강도와 항복강도 값이 가장 적게 나타난다. RRA 처리를 하였을 경우 T6와 유사한 강도 값을 가지는 것은 retrogression 처리시 기지내에 부분적으로 재용해되었던 석출물들

이 reaging에 의하여 재석출되므로써 높은 강도가 유지되는 것으로 사료된다. 이때 기지내에 재석출되는 석출물들은 반정합의 천이상  $\eta'$ 으로 추론되며 이러한  $\eta'$ 의 미세한 분포가 최대강도에 중요한 연관을 가지며, 이는 다른 연구들(6-8)에서 이미 결론지은 바 있다. 인장시험후 얻어진 파단면의 SEM 사진은 Fig. 4에 나타내었다.

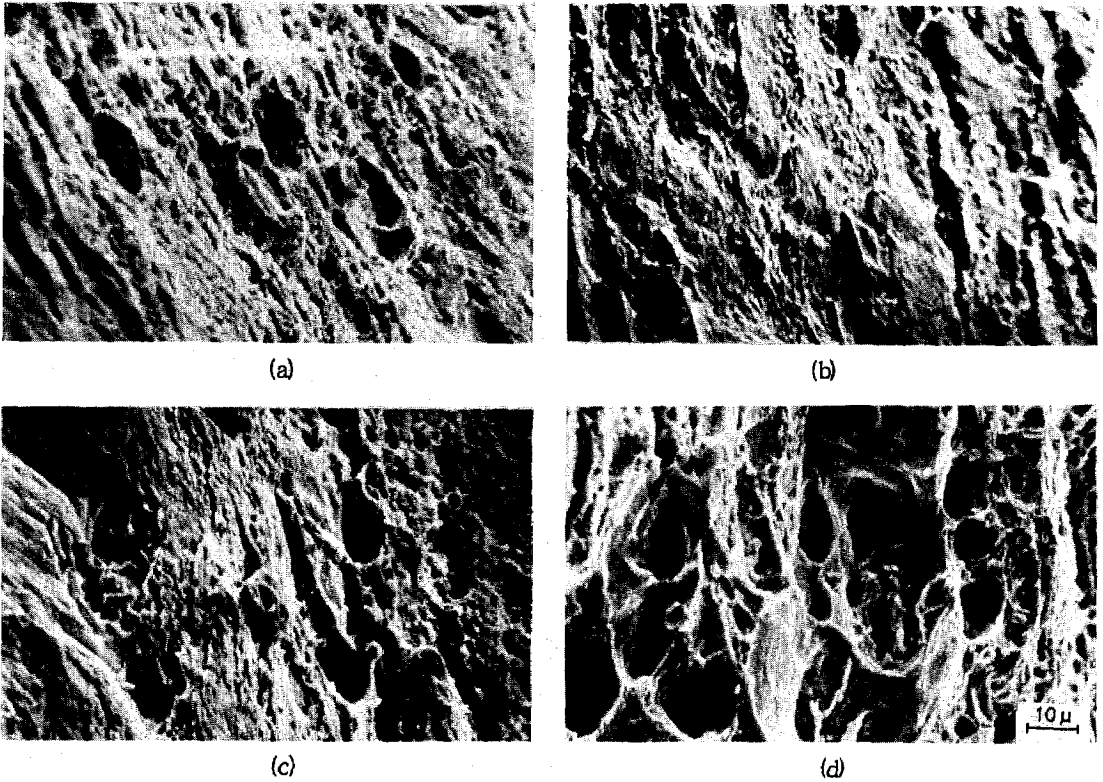


Fig. 4. Fractographs of tensile test specimens (a) T6, (b) RRA20, (c) RRA 50, (d) T73

모든 조건의 파단면이 연성파괴를 나타내고 있으나, 특히 (d)는 (a), (b), (c)에 비해 연성 파괴의 특징인 dimple이 잘 발달됨을 보여 주고 있다. 부식 특성을 알아보기 위하여 일정변형률속도법으로 행한 SCC 시험의 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

SCC 시험결과에 의하면 RRA 처리를 하였을 경우 파단시간은 T73 조건의 경우와 비슷한 파단시간을 나타내었으나, T6 조건의 경우는 가장 짧은 파단시간을 나타내었다. 대기 중에서의 인장시험시 유사한 인장성질을 나타내는 RRA 처리의 경우와 T6의 경우가 부식분위기하에서 SCC 시험을 하였을 때는, 서로 다른 결과를 보이고 있는 것은 재료의 시효특성과 입계의 석출물 분포변화와 연관지어

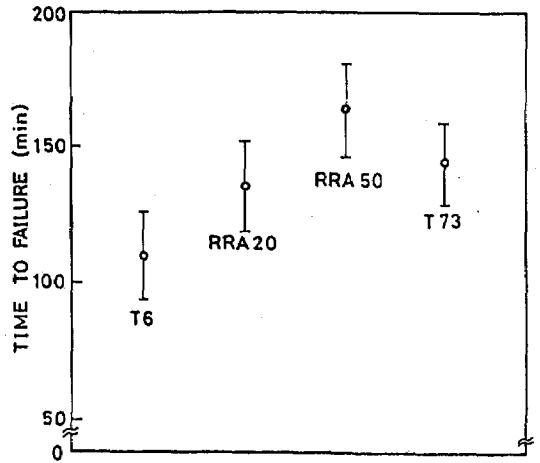


Fig. 5. Effects of heat treatments on time to failures

설명되어질 수 있다. RRA 처리를 하였을 경우 T73 조건과 유사한 파단시간을 보이는 것은 retrogression 처리시 조대화된 부정

합의 입계 석출물,  $\eta$ 가 SCC 전파를 방해 하였기 때문이라 사료된다. SCC 시험후 얻어진 파단면의 SEM 사진은 Fig. 6에 나타

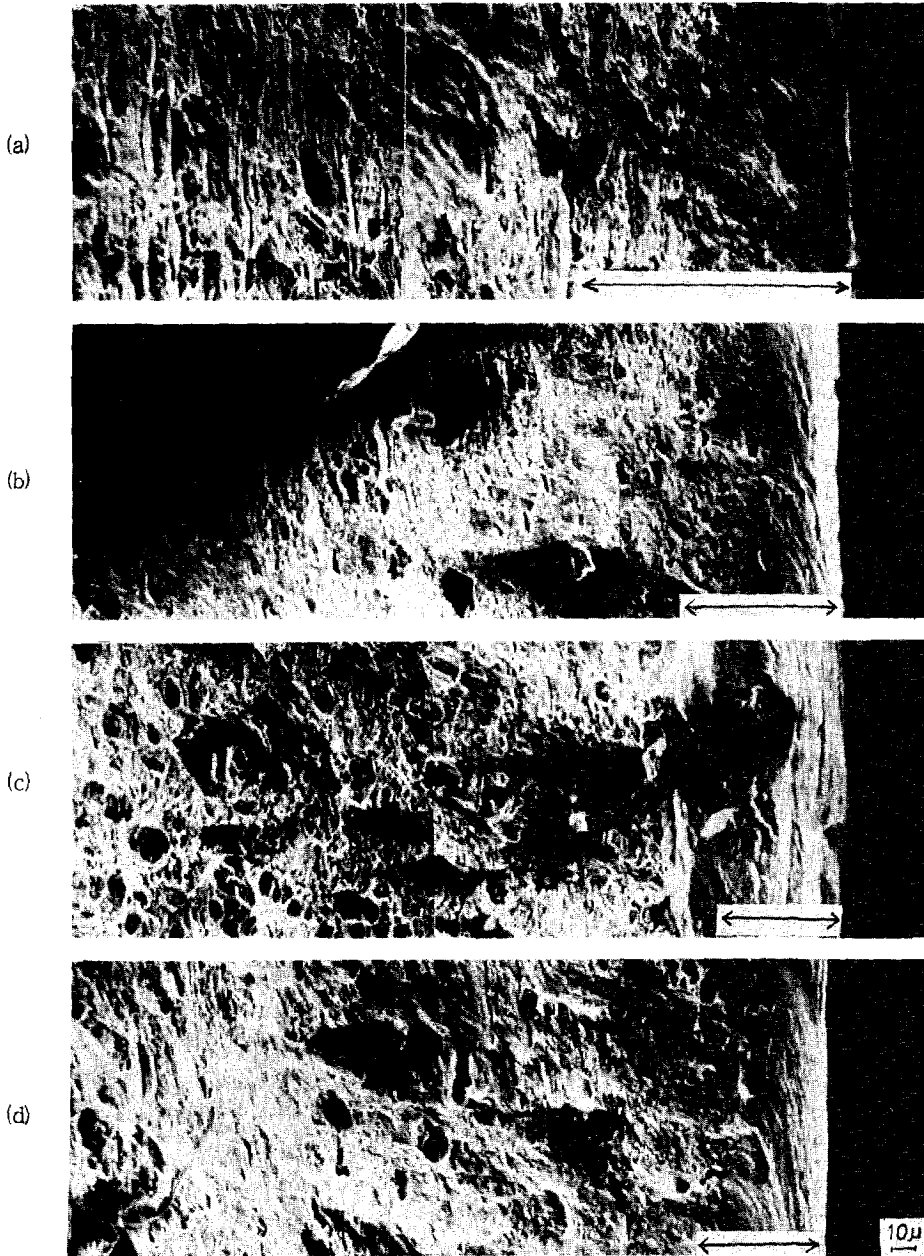
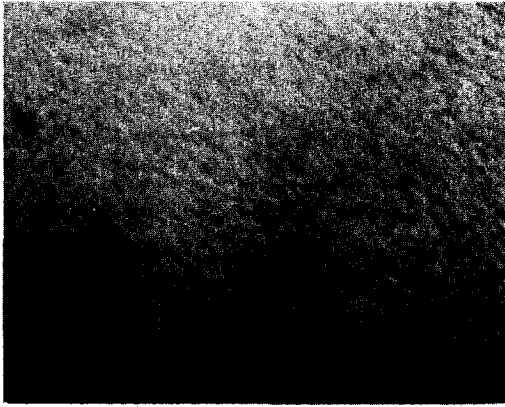


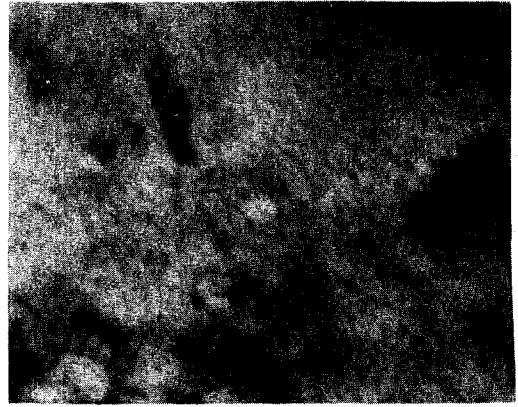
Fig. 6. Fractographs of SCC test specimens (a) T6, (b) RRA20, (c) RRA 50, (d) T73

내었다. 파단면 사진에서 보이는 것과 같이 SCC에 의한 전파량이 T6 조건에서 가장 많고 RRA 처리의 경우나 T73 조건에서는 보

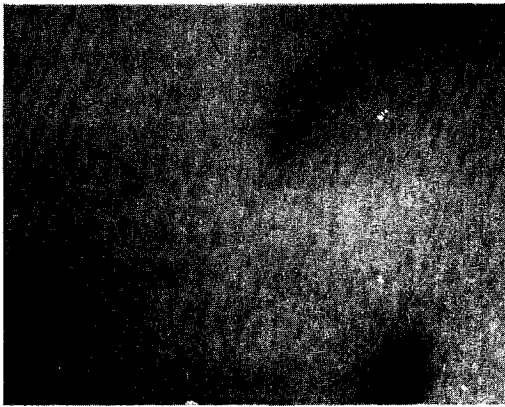
다 적은량을 나타낸다. 각각의 열처리 조건에서 기지내에 변화하는 석출물의 분포상황을 TEM으로 관찰한 것은 Fig. 7에 나타내었다.



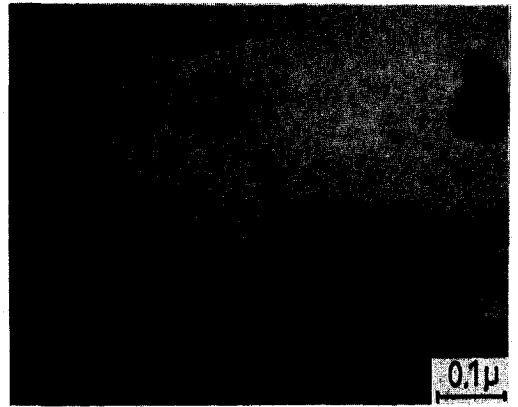
(a)



(b)



(c)



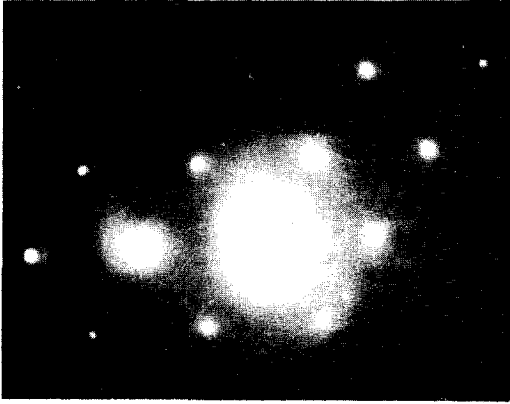
(d)

**Fig. 7. Bright field micrographs of samples in various tempering conditions**

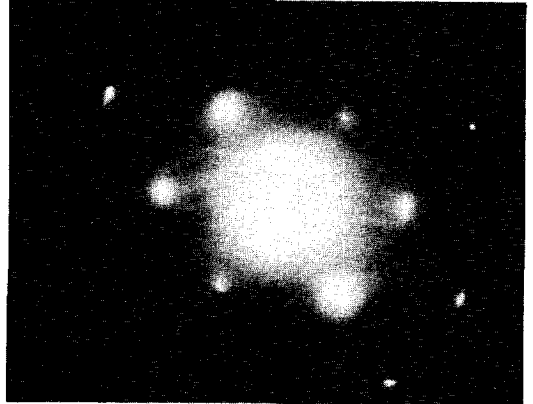
(a) T6, (b) T73, (c) R50, (d) RRA20

T6조건의 경우에서는 석출물들이 미세하게 분포한 반면 T73조건의 경우에서는 전반적으로 조대화된 석출물의 분포를 나타내며, R50의 경우는 석출물의 재용해에 의하여 낮은 석출물 밀도를 보인다. 그리고 RRA20의 경우

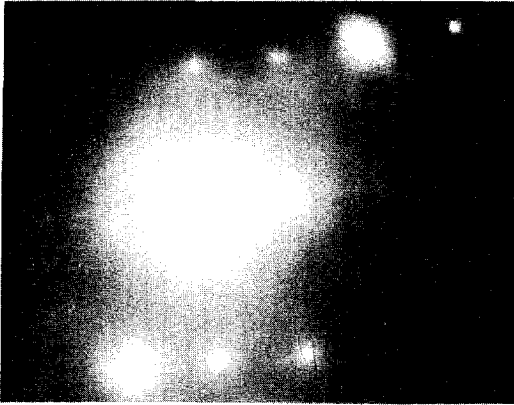
는 reaging 처리에 의하여 미세한 석출물들이 기지내에 균일하게 분포되어 있는 것을 나타낸다. Fig. 7의 bright field image에 해당하는 지역으로부터 얻은 diffraction pattern은 Fig. 8에 나타내었다.



(a)



(b)



(c)



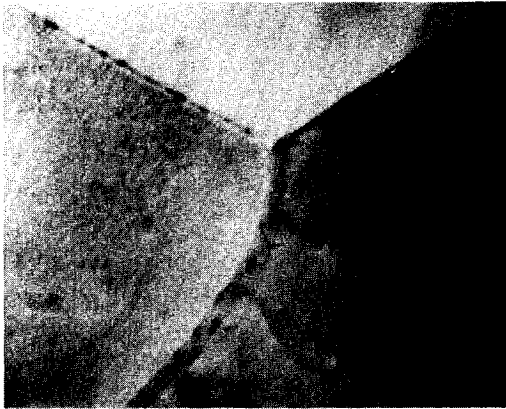
(d)

**Fig. 8. Diffraction patterns of samples in various temper conditions for  $B=[i12]$   
(a) T 6, (b) T73, (c) R 50, (d) RRA 20**

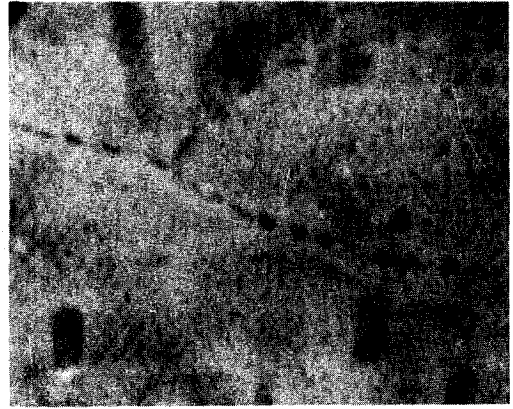


여러 열처리 조건에서의 전형적인 입계 석출물의 bright field image는 Fig.9에 나타내었다. Park 과 Ardell(6)의 제안에 따라 입계 석출물이 가장 큰 입계를 찾아 상을 얻

었는데, 이는 high angle grain boundary의 석출물 크기가 일반적으로 가장 크고 SCC도 이러한 입계에서 가장 민감하다고 여겨지기 때문이다.



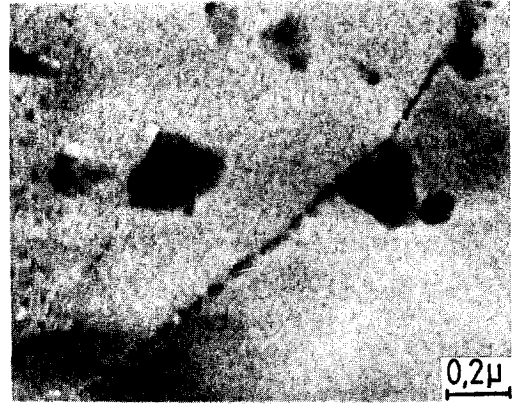
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig. 9. Bright field image of precipitates on grain boundaries of samples in various tempering conditions (a) T6, (b) T73, (c) R50, (d) RRA20**

Fig. 9를 보면 입계를 따라 기지내에 비해 훨씬 조대한 석출물들이 나타나 있고, PFZ (precipitates free zone)가 입계 주위에 잘 발달되어 있음을 보여준다. T6의 경우 입계 석출물의 크기가 작고 갯수가 많은 반면

T73의 경우는 입계 석출물의 크기가 매우 크고 갯수가 작음을 보이고 있다. RRA20의 경우는 입자 크기가 T6와 T73의 중간 정도의 크기를 가지며 갯수도 T6의 경우 보다는 적고 T73의 경우 보다는 많은 것으로 관찰

되었다. R50의 경우도 RRA20과 유사한 크기와 분포를 가지고 있는데, 이는 석출물의 크기 및 분포는 reaging에 관계 없이 retrogression 처리에 의해 결정 되는 것으로 생각 되어진다. 따라서 SCC에 대한 저항성은 입계 석출물의 크기와 밀접한 관계, 즉 입계 석출물의 크기가 커질수록 SCC에 대한 저항성은 증가 하는 것으로 볼 수 있다. 적절한 retrogression 시간 내에서 초기의 급격한 석출물 용해로 인한 응질 과포화 상태가 상당히 유지되고 있을 것이므로, reaging 처리 시 높은 입자 밀도를 나타내게 되어 원래의 T6 강도를 회복할 것이다. RRA 처리 효과는 전체적으로 높은 밀도의 입자 분포에 의한 강도 증가와 retrogression 및 reaging 처리 단계에서의 계속적인 입계 석출물 크기 증가로 인한 응력부식균열 전파에 대한 저항성의 증가로 설명될 수 있다.

#### IV. 결 론

시효 경화형 합금인 AA 7039를 사용하여 RRA 열처리를 한 후 기계적 시험과 SCC 시험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) T6 시편을 RRA 열처리 한 결과 T6의 높은 강도를 유지하였다. RRA 열처리한 경우의 강도 증가는 reaging 처리시 기지내에 미세하게 분포하는 반정합의 석출물  $\eta'$  으로 인해 유지된다고 사료된다.
- (2) T6 시편을 RRA 열처리 한 결과 강도의 저하 없이 내응력 부식성이 T6 시편에 비해 현저히 향상되었다. RRA 열처리를 한 경우의 내응력 부식성 증가는 retrogression 처리시 조대화된 입계 석출물인 부정합의 평형상,  $\eta$  ( $MgZn_2$ )에 의해 기여된다고 판단된다.
- (3) RRA 열처리를 한 경우는 T6 시편과 달리 조대화된 판상의 입계 석출물  $\eta_1$ ,

$\eta_2$  등이 상당히 존재하나,  $\eta'$ 의 미세한 분포로 인해 전체적으로 높은 입자 밀도를 유지하고 있었다. 강도증가는 이러한 높은 밀도의 입자 분포에 기인하며, 여기에 반정합인  $\eta'$ 의 '미세한 분산이 중요한 역할을 하는 것과 조대한 입계 석출물  $\eta$ 에 의한 SCC 전파 방해는 내응력 부식성을 증가시키는 것으로 사료된다.

- (4) 본 합금을 강도 저항없이 SCC 저항성을 향상시키기 위한 가장 적절한 RRA 열처리 과정은 다음과 같다.  
T6  $\rightarrow$  Retrogression (260°C, 20sec)  
 $\rightarrow$  Reaging (120°C, 48 hr)

#### REFERENCES

1. B.Cina and B.Ranish, New Technique for Reducing Susceptibility to Stress Corrosion of High Strength Aluminium Alloy, Israel Aircraft Industries, Ltd., Israel.
2. B.Cina, U.S. Patent 3856584, December 24, 1974.
3. R.S.Kaneko, Metal Progr., 1980, vol. 117, No.5, p.41.
4. W.Wallace, J.C.Beddoes, and M.C. de Malherbe, Canad. Aero. and Space Jour., 1981, Vol. 27, p.222.
5. G.Thomas and J.Nutting, J. Inst. Metals, 1959-60, Vol. 88, p. 81.
6. J.K.Park and A.J.Ardell, Met. Trans., 1984, Vol.14 A, p. 1531.
7. J.Gjonnes and C.J. Simensen, Acta Met., 1970, Vol.18, p. 881.
8. J.K.Park and A. J.Ardell, Met. Trans., 1983, Vol. 14 A, p.1957.