

論 文

Al-Li-(Be) 합금 주괴의 미세조직과 기계적 성질

은 일 상*, 조 현 기**

Microstructure and Mechanical Properties in Al-Li-(Be) Alloys.

Il-Sang Eun* Hyun-Kee Cho**

Abstract

The purpose of this study is to investigate the effect of Be addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and homogenization treated Al-Li-(Be) alloys. The ductility of as-cast Al-Li alloy was increased by the addition of Be and the fracture morphology was changed from brittle to ductile mode. Also, hardness and strength have been decreased by homogenization treatment. The morphology of eutectic structure which consists of α (Al) and α (Be) was changed from lammellae to spherical type by homogenization treatment. The shape of α (Be) phase has been revealed as hollow type by TEM observation. It consists of outer surfaces with well defined crystal facets and the core filled with α (Al). The microstructure of as-cast Al-Li-Be alloys showed coarse δ' , fine δ' , and coarse δ phases. The coarse and fine δ' phases were formed at Be-rich phase/matrix interfaces and in matrix, respectively. By homogenization treatment, the δ phase in Al-Li and Al-Li-Be alloys dissolved and the size of δ phase in Al-Li-Be alloys was finer than that of Al-Li alloy.

1. 서 론

항공기 구조용 재료는 저비중, 고탄성을 갖도록 합금설계 하는것이 바람직하며 이러한 성질을 동시에 만족하는 합금 첨가원소로서는 Li과 Be 이 효과적인 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나 Be은 Al에 대한 최대고용도가 약 0.08wt%밖에 되지 않기 때문에²⁾ 고용강화, 분산강화 효과는 거의 기대할 수 없으며 다량 첨가시 입계편석을 일으켜 오히려 취약해지는 단점 또한 갖고 있다. 최근 많은 연구가 진행되고 있는 급냉웅고법은 Be의 강제고용에 의해 현조한 고탄성을 저비중의 재료를 얻을 수 있지만³⁾ 이 방법은 제조비용이 고가이고 대형 구조용 재료의 제조가 곤란하다.

Al합금 주물에서 Be은 액체 Al의 표면장력을

감소시켜 주조성을 개선하고⁶⁾ 불순물중 Fe와 쉽게 반응하여 화합물을 만들며^{7,9)} Al-Be 공정의 섬유상 조직을 형성하여 기계적성질을 개선하는 등의 장점을 갖고있다. 특히 Fe는 Al 합금에서 유해한 침상의 $FeAl_3$ 로 존재하여 파괴인성을 저하시키고 사용중 균열발생의 주요원인이 되므로⁸⁾ 이와같은 형상의 화합물이 생성되지 않도록 제어하는 것이 중요하다. Kroll⁸⁾ 및 Mondolfo¹¹⁾에 의하면 Al합금에 소량의 Be를 첨가하면 침상의 $FeAl_3$ 형성을 억제하고 구형의 Be_2Fe , $Be_4Fe_2Al_2$ 등의 화합물이 쉽게 생성된다고 하였다. 따라서 Al-Li계 합금에서도 Be을 소량 첨가하므로서 인성이 개선될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 IM법에 의해 제조된 Al-Li 2원합금과 Al-Li-Be 3원합금 주조재의 미세조직과 기계적 성질을 검토하므로서 Be의 첨가효과와 실용개발

* 국방과학 연구소(Agency for Defense Development)

** 경북대학교 금속공학과(Dept of Metal. Eng, Kyungpook Nat. Univ.)

가능성을 확인하고자 하였다. 특히 주조 및 균질 상태의 기계적 성질은 재료의 최종 성질에 큰 영향을 미치기 때문에 이를 상호관계를 비교 검토하는 것은 대단히 중요한 것으로서 이를 규명하기 위해서 경도, 인장시험, 광학현미경, 투과 및 주사현미경과 Auger분석기를 이용하여 비교 검토하였다.

2. 실험방법

시료합금은 고순도의 Al(99.99%) 과 Li(99.9%) 및 Al-2.5%Be의 모합금을 소정의 합금조성으로 배합하여 Ar가스 분위기의 고주파 유도로에서 용해 및 주조하였으며 화학조성은 Table 1과 같다. 주괴는 표면 연삭 후 550°C 까지 1°C/min로 가열한 다음 16시간 유지한 후 공냉하여 균질화처리 하였다. 주조 및 균질화처리한 시편의 기계적 성질을 비교하기 위하여 경도와 인장시험을 하였고 또한 인장파단면은 주사전자현미경(HITACHI,X-600)으로 관찰하였다. 광학현미경조직은 시편을 기계연마 후 Keller시약으로 부식하여 관찰하였다. 미세조직관찰은 -40°C로 유지된 HNO₃ :CH₃OH=30:70의 혼합액을 사용하여 Bollmann법으로¹²⁾ 박막을 제조하여 투과전자현미

경(JEM200CX, JEOL 400FX)을 이용하였다.

3. 실험결과

Table 2는 주조 및 균질화처리한 Al-Li합금의 경도변화에 미치는 Be첨가의 영향을 나타낸 것이다. 0.63%Be을 첨가한 합금의 경도는 주조상태에서 Al-Li 2원합금 보다 높으나 소량 첨가한 경우는 오히려 낮으며 균질화처리 후에는 Be을 첨가한 3원합금의 경도가 현저하게 감소되었다. 특히 Al-Li 2원합금은 균질화처리 후 경도가 증가하나 Al-Li-Be합금은 주조상태보다 약 20%의 감소를 나타내었다. Table 3은 주조 및 균질화 처리재의 인장시험 결과로서 주조상태에서 0.63%Be을 첨가한 합금의 강도는 2원합금 보다 크지만 0.04%을 첨가한 합금은 특히 항복강도의 감소가 현저하며 연신률은 19.3%로 가장 우수하였다. 균질화처리한 경우는 Be에 의해 강도는 감소하나 연신률은 현저히 증가되었다.

Fig.1은 주조 및 균질화처리한 인장시편의 파단면 사진으로서 Al-Li 2원합금에서 주조 및 균질 상태의 파면은 상당량의 입계파괴를 포함하는 취성파괴형태가 지배적이나 Be을 첨가한 3원합금의

Table 1. Alloy design and chemical composition of Al-Li-(Be)

Ally No.	Alloy design	Chemical Composition (Wt.%)						
		Li	Be	Zr	Fe	Si	Na	Al
1-1	Al-2.36 Li	2.37	-	-	0.006	0.010	≤0.005	bal.
1-2	Al-2.36Li-0.05Be	2.31	0.04	-	0.041	0.007	≤0.005	bal.
1-3	Al-2.36Li-0.30Be	2.31	0.28	-	0.027	0.008	≤0.005	bal.
1-4	Al-2.36Li-0.60Be	2.48	0.63	-	0.045	0.007	≤0.005	bal.
1-5	Al-0.63Be*							

*Reference alloy

Table 2. Hardness changes with homogenization treatment of Al-Li-(Be) alloys.

Alloys	Hardness		H _R F		H _B (500 Kg)		Rate of hardness change(%)**	
	As cast	Homo.*	As cast	Homo.*	H _R F	H _B		
Al-2.37 Li	71	80	57	54	12.6	-5		
Al-2.31 Li-0.04 Be	47	38	43	34	-19	-21		
Al-2.31 Li-0.28 Be	68	57	52	44	-16	-15		
Al-2.48 Li-0.63 Be	78	59	67	51	-24	-24		

*Homogenized at 550°C for 16hrs.

**[(Homo.-As Cast / As Cast)] × 100

Table 3. The effect of homogenization treatment on the tensile properties of Al-Li-(Be) alloys.

Division Tensile prop. Alloys	As cast				Homogenized at 550°C			
	Y.S* (MPa)	T.S (MPa)	E.L (%)	R.A (%)	Y.S* (MPa)	T.S (MPa)	E.L (%)	R.A (%)
Al-2.37Li	173	178	5.3	1.5	161	185	2.2	0.5
Al-2.31Li-0.04Be	93	171	19.3	28.3	78	156	28.7	31.9
Al-2.48Li-0.63Be	191	245	9.3	8.3	112	180	22.3	31.9

*Y.S : 0.2% offset strength

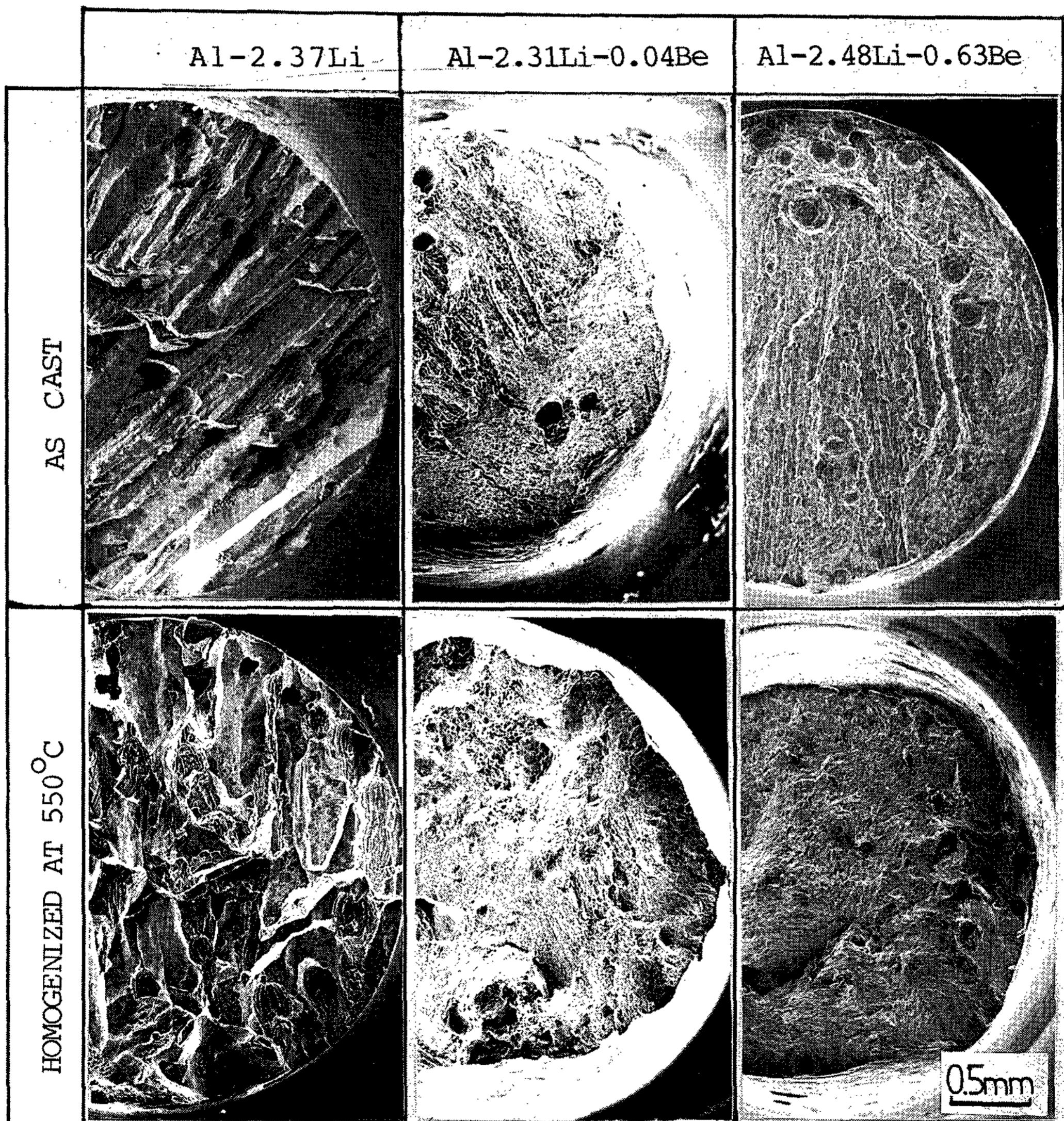


Fig. 1. Scanning electron micrographs of tensile fracture surfaces of Al-Li-(Be) alloys.

주조 및 균질재의 표면은 시편 가장자리에 소성변 형영역이 크고 내부에 많은 dimple이 존재하는

연성파괴형태가 지배적인 것을 알 수 있다. 이러한 파괴양상은 인장시험 결과와 잘 일치하고 있어

Be이 연성 향상에 효과적임을 나타내 주고 있다.

Fig.2는 0.63%Be을 첨가한 3원합금의 응고조직을 3차원적으로 나타낸 것으로서 α (Al)의 Cell

조직이 응고방향으로 성장되어 있으며 또한 Cell 경계에는 공정조직으로 보이는 층상조직이 나타났다.

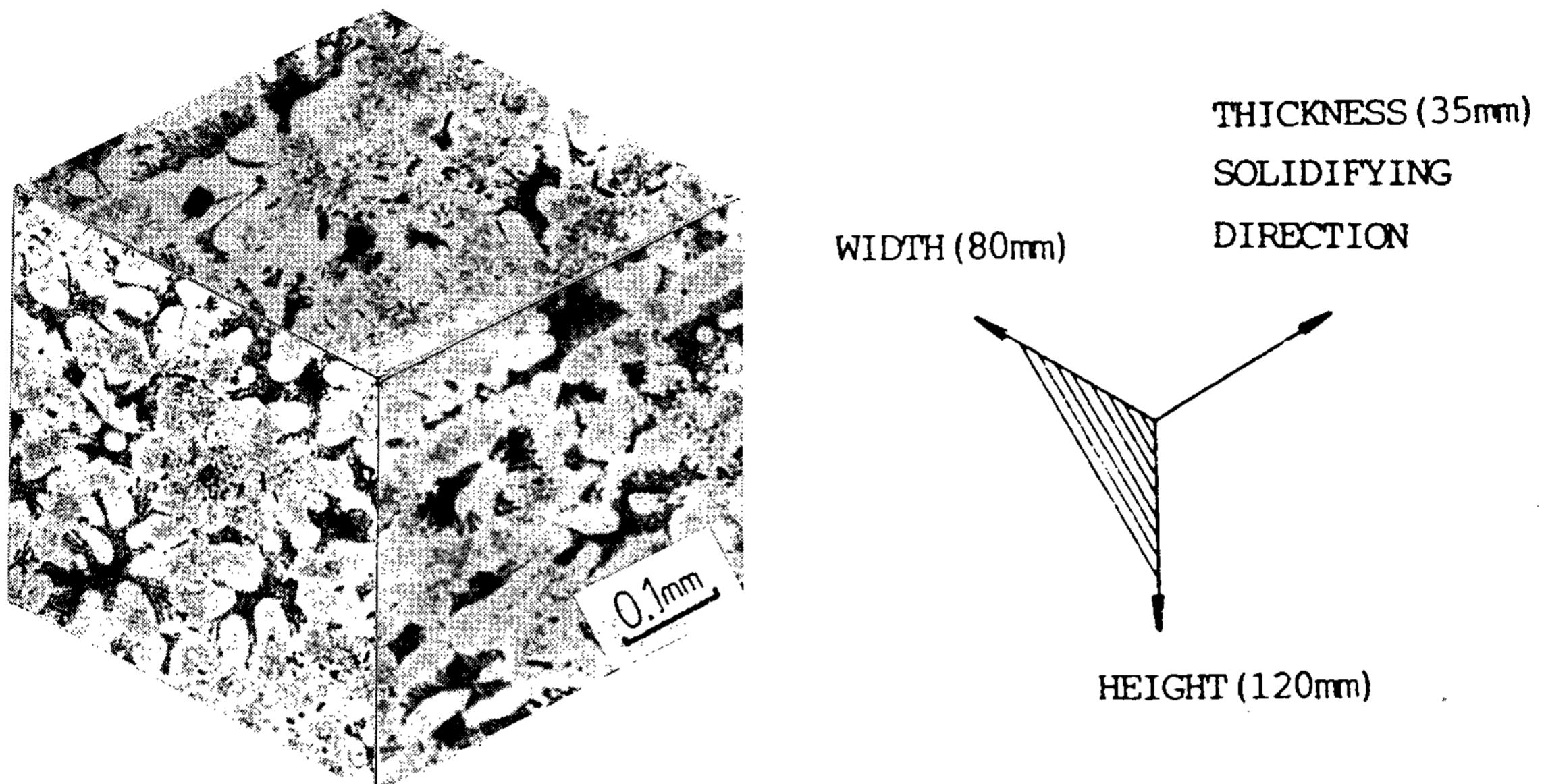


Fig. 2. Three dimensional composite photo micrographs of Al-2.48Li-0.63Be cast.

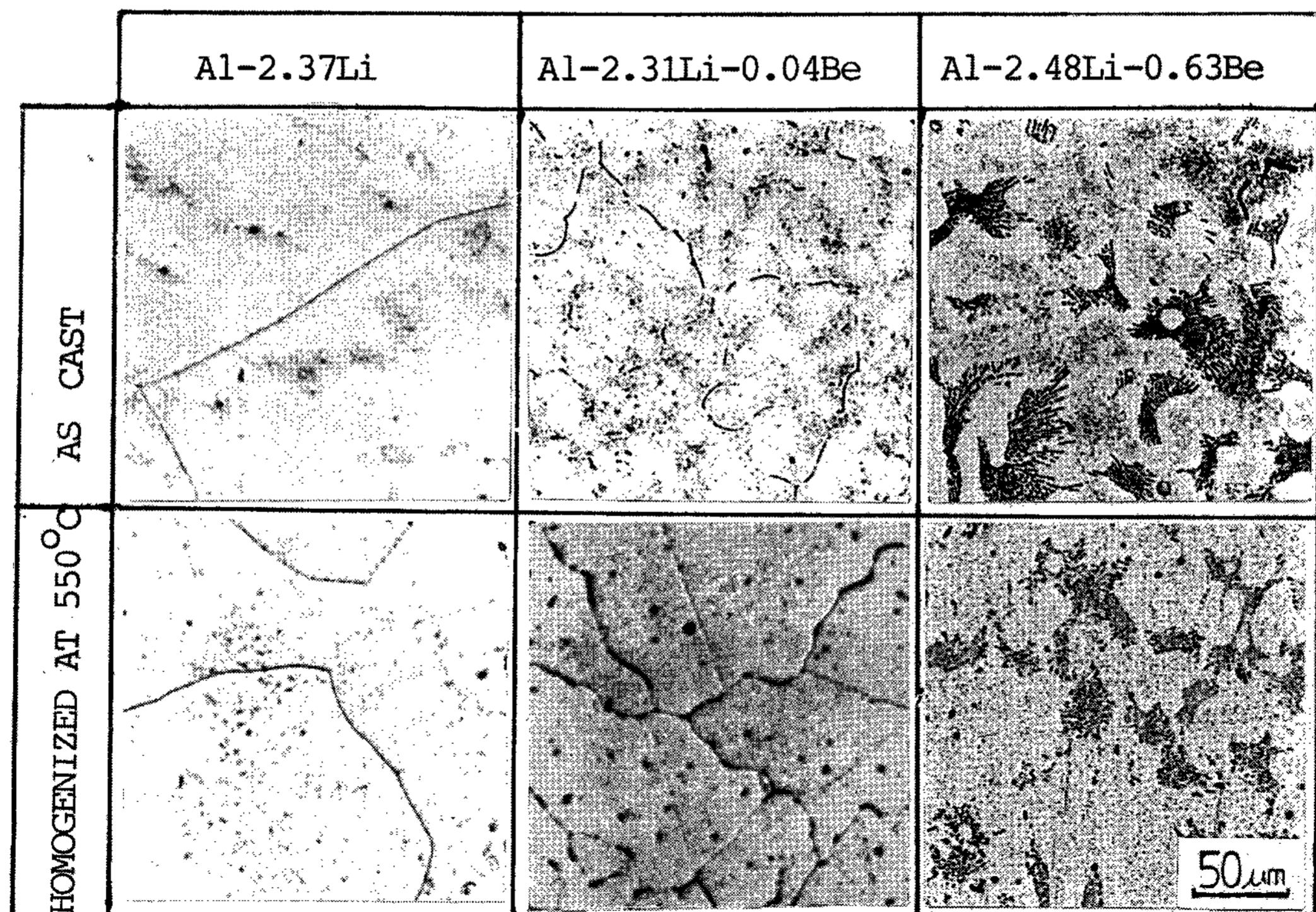


Fig. 3. Optical micrographs of Al-Li-(Be) alloys.

Fig.3은 주조 및 균질상태에서 0.04%Be을 첨가한 경우 초정 α (Al)의 Cell경계 부근에 용질원자의 미세편석이 보인다. 또한 0.63%Be을 첨가한 합금은 Cell주위에 다량의 층상조직이, Cell내부에는 미세한 구상조직이 존재하며 균질화처리에 의해 층상조직은 대부분 구형으로 분해되고 있음을 알 수 있다.

Fig.4는 주조 및 균질화처리한 조직의 투과전자현미경 사진으로서 주조상태에서 2원 및 3원 합금은 δ' (Al_3Li) 및 δ ($AlLi$)상이 공존한다. 주조상태인 2원 합금에서 δ' 상의 반경은 약 100이지만 0.63% Be을 첨가한 합금은 크기가 다른 3종류의 δ' 상이 존재하는데 가장 큰 δ' 상은 반경이 약 550Å, 중간크기는 300Å, 그리고 가장 작은 δ' 상은 약 10~20Å이었다. 또한 조대한 δ' 상의 내부에 검은 ring상이 존재하는데 이와 같은 현상이 나타나는 이유가 Be의 첨가에 의하여 공정상 내부에 존재하는 α -Be의 영향에 의한 구조인자의 변화 때

문인지 아니면 다른 영향에 기인된 것인지는 명확하지 않다. δ 상 내부에도 δ' 상이 존재하는 것처럼 하얗게 보이는 상이 나타났다.

2원 및 Be을 첨가한 3원 합금 모드 균질화처리에 의하여 δ 상 및 조대한 δ 상이 소멸되고 미세한 δ' 상만 존재하였다. 이때 δ' 상의 크기는 2원계의 경우 약 40~50Å이며 Be을 첨가한 3원계 합금은 이보다 더 미세하나 형상이 불규칙하여 정확한 측정은 곤란하였다. 균질화처리에 의해 δ' 상이 미세화된다는 사실로부터 Be은 δ' 상의 성장을 억제시키는 효과가 있다고 생각된다. 또한 주조상태에서는 2원 및 3원 합금 모두 δ 상이 존재하는데 이들이 용고과정에서 형성된 것인지 아니면 고상변태시 생성된 것인지는 향후 연구 할 필요가 있다.

Fig.5는 0.63%Be을 첨가한 합금의 주조상태의 미세조직으로서 (a)는 명시야상, (b)는 암시야상이다. 명시야상에서는 봉상형태의 공정상이 선명하게 보이며, 암시야상에서는 두 종류의 크기를

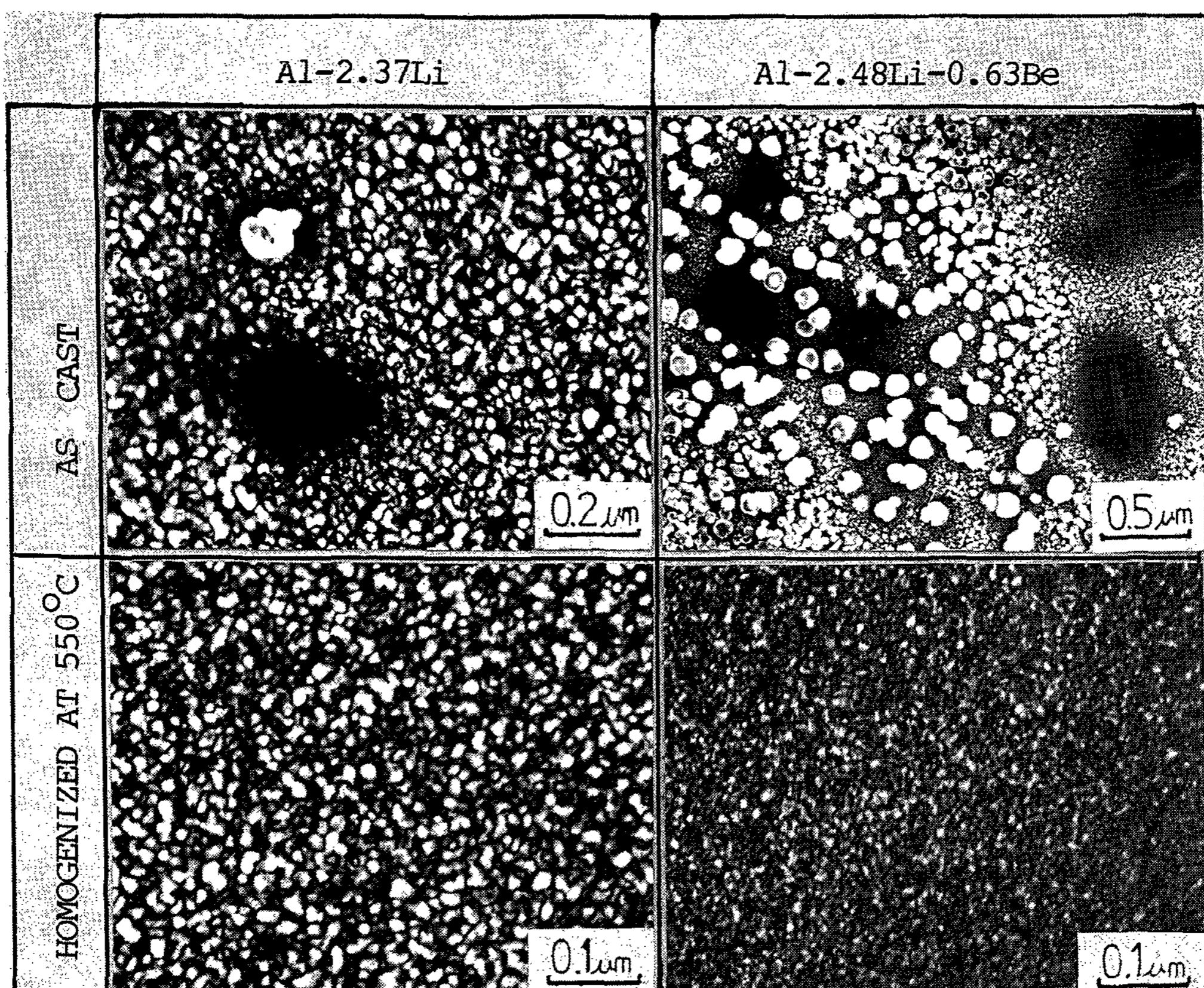


Fig. 4. Dark field images of transmission electron micrographs of Al-Li-(Be) alloys.

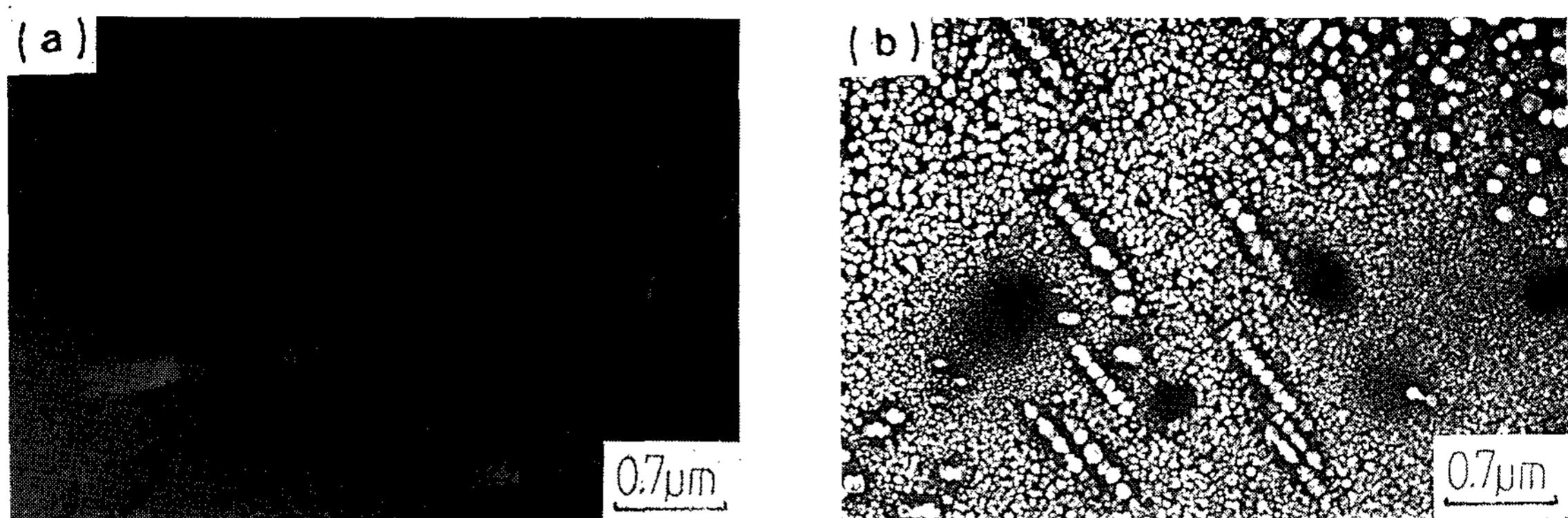


Fig. 5. Transmission electron micrographs of Al-2.48Li-0.63Be alloy as cast.

- (A) BF image showing the binary eutectic phase, $\alpha(\text{Al}) + \alpha(\text{Be})$.
- (B) DF image showing the heterogeneous nucleation and growth of δ' phase.

갖는 δ' 상이 존재한다. 조대한 δ' 상은 일정한 방향으로 배열된 것과 불균일하게 분포하고 있는 것으로 대별할 수 있다. 명시야상과 암시야상은 같은 시편의 동일한 부위는 아니지만 크기나 형태등을 비교하면 나란히 배열된 δ' 상은 층상조직과 모상의 계면에서 우선 핵생성 및 성장한 것이 아닌가 생각되며, 불균일하고 조대한 δ' 상은 Cell내에 존재하는 미세한 구상조직과 모상의 계면에서 우선 핵생성 및 성장에 의한것으로 생각된다.

Fig.6은 Li이 첨가되지 않은 Al-0.63%Be 합금 주조재의, 미세조직과 회절상으로서 (a)에서 각형 형상의 입자는 공정반응에 의하여 형성된 $\alpha(\text{Al}) + \alpha(\text{Be})$ 으로 추정된다. (b)는 (a)의 확대사진으로서 외각에 고리모양의 두께가 얇은 shell형상이며 (c)의 제한시야 회절상으로부터 shell의 내부 구조는 F.C.C 구조임을 알 수 있다. 따라서 고리

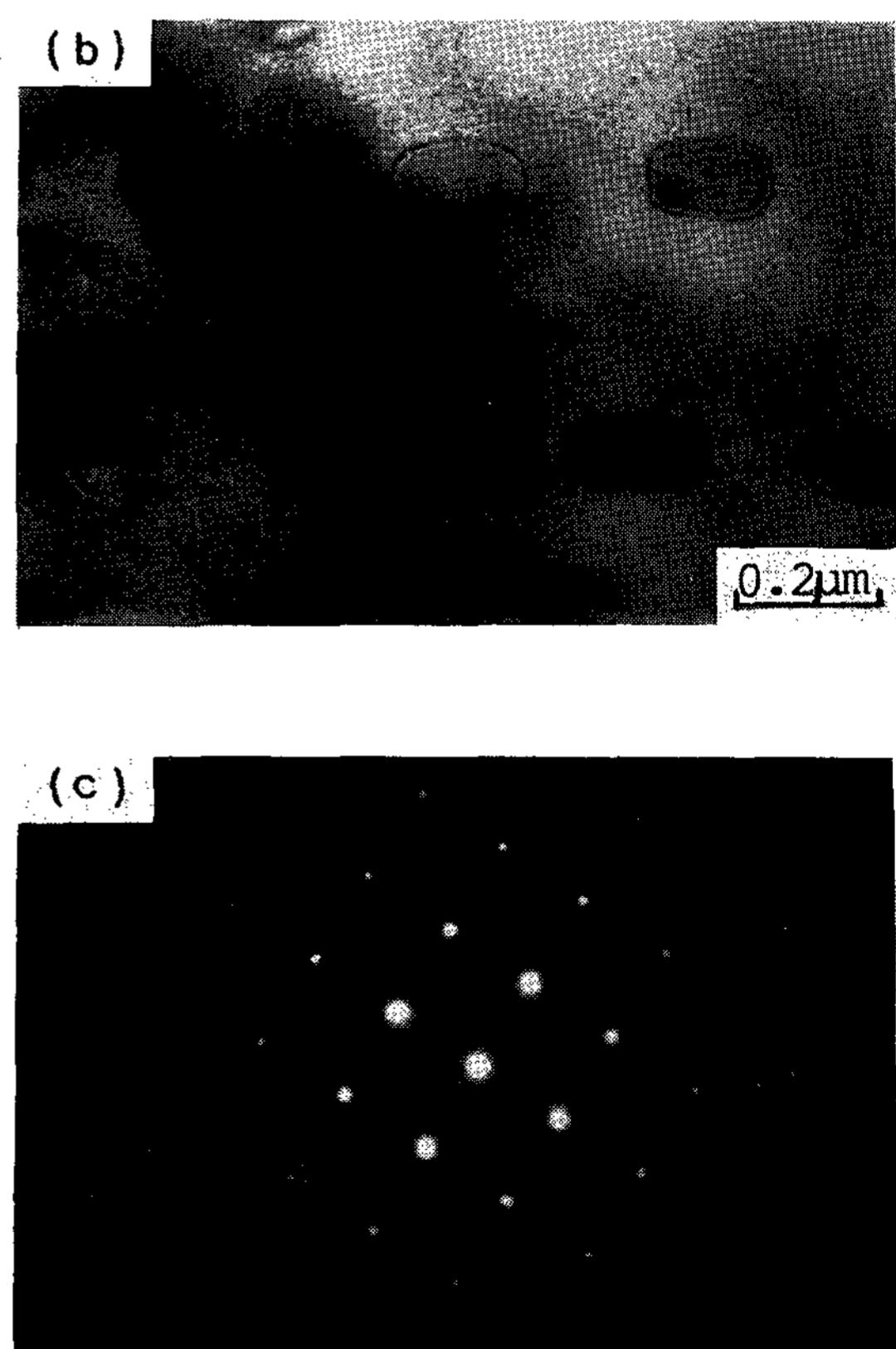
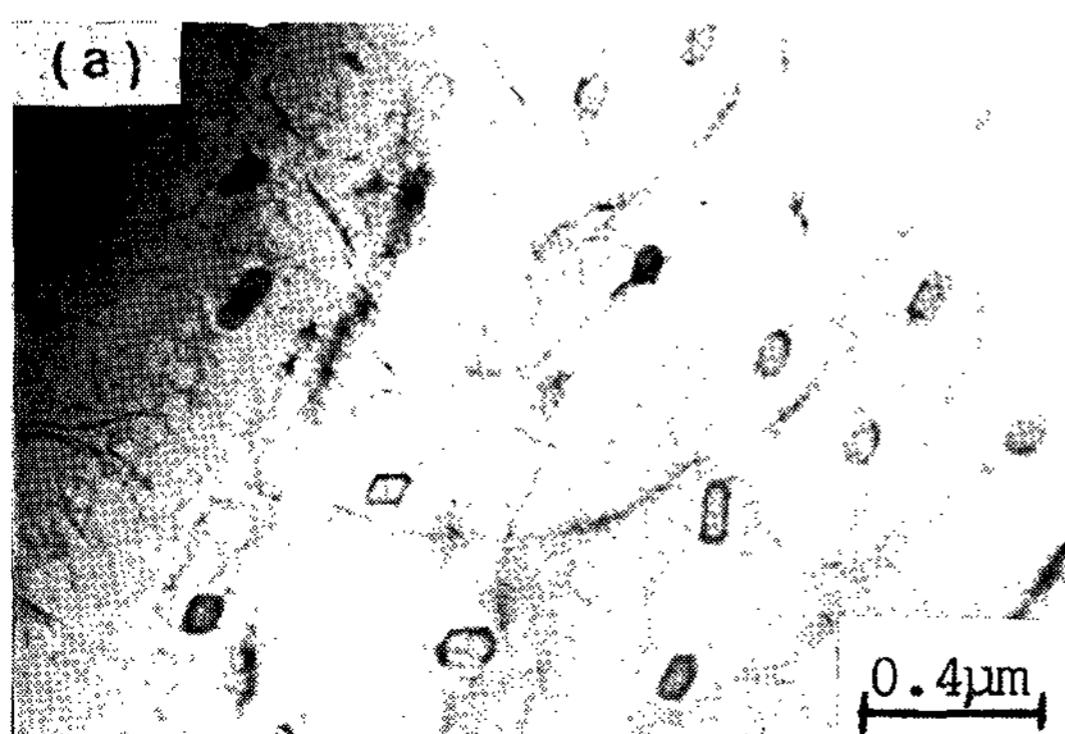


Fig. 6. Transmission electron micrographs and the corresponding selected area diffraction pattern of (b) showing the α -Be particles in Al-0.63Be alloy.



모양의 맵은 shell내부는 α (Al)이며, shell부분은 α (Be)으로서 α (Be)입자는 ring상의 shell형태를 갖는것으로 생각된다. 이와 같은 δ' 상의 생성과정은 0.04%Be을 첨가한 합금에서도 비슷한 양상을 보였다.

4. 고 찰

4. 1. 기계적성질과 미세조직의 변화

Al-Li에 0.04%Be을 첨가한 합금은 주조 및 균질상태에서 Al-Li 2원합금보다 경도 및 강도가 저하하나 0.63%Be을 첨가한 합금의 강도는 2원합금 보다 주조상태에서 높고 균질상태에서는 오히려 낮게 나타난다. 미세조직 관찰에 의하면 0.63% Be을 첨가한 합금은 주조상태에서 Al-Li 2원합금 보다 δ 상이 다량 존재하고 그 크기도 불균일하여 기계적성질이 저하될 것으로 생각되나 오히려 증가되는 것은 Li함량이 많기 때문에 상대적으로 δ 상이 많고 기지조직보다 경도가 높은 α (Al)+ α (Be)의 공정상이 다량 존재하기 때문인것으로 판단된다. 이것은 층상조직과 기지조직을 미소경도계로 측정한 결과 Table 2에서 층상조직의 경도가 현저히 높게 나타난 사실로 부터 유추할 수 있다.

그러나 0.04%Be을 첨가한 3원합금의 주조재는 2원합금보다 강도가 낮고 특히 항복강도가 현저히 감소하나 연신률은 크게 증가하였다. 이것은 Be의 첨가량이 적으므로 응고과정에서 층상조직이 형성되지 않고 δ 상도 불균일하며 Al-Li 2원합금 보다 미세한 δ 상이 석출 되기 때문이다.

한편 Be을 첨가한 3원합금의 경도 및 강도는 균질화처리에 의해 감소되나 2원합금은 오히려 증가된다. 이러한 현상은 AL-Li 2원합금에서 균질화처리후 공냉시 형성된 δ 상의 크기가 약 100Å 정도로서 Be을 첨가한 합금 보다 크며, 주조상태 보다 약간 미세하나 δ 상이 석출되지 않고 δ 상이 균일하기 때문이다. 시효상태의 2원합금에서 최고 경도를 나타낼 때 δ 상의 크기가 150Å(δ 상의 부피분율이 0.09인 경우) 인 것과 비교하여 볼때 균질화처리 상태에서 2원합금의 경도가 높게 나타나는 것은 타당하다고 판단된다. 그러나 0.63%Be을 첨가한 합금을 균질화 처리후 공냉시 석출된 δ 상의 크기가 2원합금 보다 미세할 뿐만아니라 조대한 δ 상의 부피분율도 감소하므로 주조재에 비하여 경도 및 강도가 낮다고 사료된다. 鈴木등

¹⁴⁾에 의하면 Al-3.8%Cu 합금에서 Be을 소량 첨가하면 150°C 이하의 저온시효에서는 G.Pzone의 생성이 억제되나 고온시효(200°C)에서는 θ' 상의 석출이 촉진된다고 하였다. Al-Li 2원합금에서는 G.Pzone과 θ' 상은 형성되지 않지만 Be을 첨가하므로 공냉시 일어나는 스피노달 분해가 억제되므로 δ 상의 생성온도를 저하시켜 그 크기가 2원합금에 비하여 미세화된 것으로 생각된다.

따라서 Be을 첨가한 합금은 Be을 첨가하지 않은 합금에 비하여 소성가공성이 양호할 것으로 예측되며, Al-Li-Be합금의 경우 인장파단면의 파괴양상도 현저하게 달라짐을 알 수 있다. 주조 및 균질화처리한 2원합금의 인장파단면은 모두 벽계파괴 형태를 나타내나 Be을 첨가한 합금은 주조재에서도 대부분 dimple이 존재하는 연성파괴를 나타내고 있다. 또한 Fig.1에서 파단면의 가장자리에 하얗게 보이는 부분은 소성변형 영역으로서 Be첨가에 의해 그 크기가 커지며 연신률이 크게 증가된 것과 잘 일치하고 있다. 이와같은 결과로 부터 Al-Li합금에 Be을 첨가하므로 소성가공성이 현저하게 향상될 수 있음을 알 수 있다. 이것은 균질화상태에서 δ 상의 크기가 2원합금에 비하여 작으며 Be이 Fe와 같은 원자를 포획하여 유해한 침상 Al_3Fe 의 생성을 억제하기 때문¹¹⁾이라 사료된다.

Fig.5의 명시야상에서 나타난 봉상의 길이와 암시야상에서 나타난 조대한 δ 상의 길이가 거의 같은 것으로 보아 주조상태의 0.63%Be 첨가합금에서 δ 상은 Be-rich상과 모상의 계면으로부터 우선 석출 및 성장한 것이 아닌가 생각된다.

한편, AL-0.63%Be합금의 미세조직사진 (Fig.6) 으로부터 α (Be)은 두께가 맵은 ring상의 shell부분이며 그 내부는 Fig.6(c)의 회절상으로부터 α (Al)이라는 것이 확인되었으므로 α (Be)의 image는 α (Be)+ α (Al)의 공존에 기인된 것으로 생각된다. Fig.7은 α (Be)으로 추정되는 ring상의 shell부분을 Auger 스펙트럼으로 분석한 것으로 α (Be)을 확인할 수 없었는데 이것은 α (Be)의 두께가 너무 작기 때문에 검출되지 않은 것으로 생각된다.

방향성응고시킨 Al-20wt.%Be합금에서 α (Be)은 응고방향과 평행하게 봉상으로 성장하며¹⁵⁾ 두께가 맵은 관처럼 외각부는 α (Be), 그 내부는 α (Al)으로 구성되어 있다. 그러나 본 연구에서 제조된 주괴는 방향성응고 보다 응고속도가 한층 빠

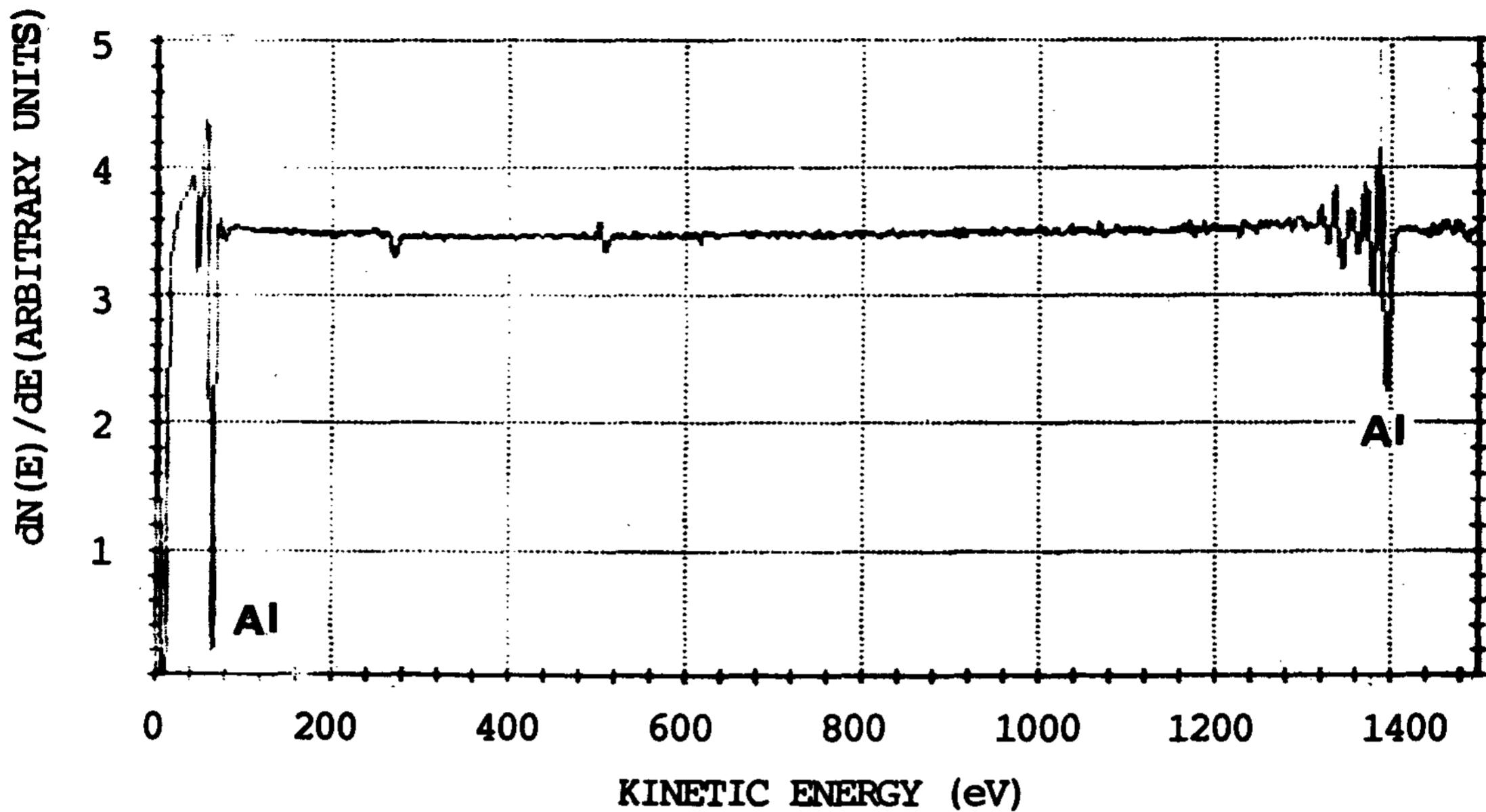


Fig. 7. Auger analysis of the fractured surface of Al-2.48Li-0.63Be alloy in homogenized condition.

르기 때문에 응고방향으로 길게 발달된 봉상의 형상은 아니지만 그 구조는 유사하다고 생각된다.

4.2 응고과정

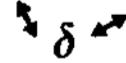
미세조직과 상태도의 고찰을 통하여 Be를 첨가한 합금의 응고과정을 추정하여 본 결과는 아래와 같다.

1) Al-2.31Li-0.04Be 합금

$L \rightarrow \alpha(Al)_p$: 고액반응, 액상 \rightarrow 고상(고액계면)

$\alpha(Al)_p \rightarrow \alpha(Be)$ or δ : 고상반응 (용해도면)

$\alpha(Al) \leftrightarrow \alpha(Be)$: 고상반응 (공석 파이프측면)



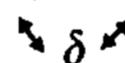
Be를 첨가한 3원합금에서도 2원합금과 같이 주조 및 균질화상태에서 δ' 상과 같이 다량 석출되어 있는 것은 응고가 진행되는 도중 δ' 상이 석출되는 온도구간을 지날 때 형성된다고 사료된다. 이것은 용체화처리 후 퀘칭 도중 δ' 상이 석출되는 온도구간을 지날 때 석출되므로 퀘칭 상태에서 미세한 δ' 상이 다량 석출되는 것과 같은 현상이라고 생각된다.

2) Al-2.48Li-0.63Be 합금

$L \rightarrow \alpha(Al)_p + L_1$: 고액반응, 액상 \rightarrow 고상 (고액계면)

$L_1 \rightarrow \{\alpha(Al) + \alpha(Be)\}$ 또는 $\{\alpha(Al) + \delta\}$: 공정반응 (공정파이프)

$\alpha \rightarrow (Al) \leftrightarrow \alpha(Be)$: 고상반응 (공석파이프측면)



이 합금에서도 주조 및 균질조직에서 다량의 상이 석출되어 있는데 그 이유는 0.04%Be를 첨가한 합금에서 설명한 바와 같다.

5. 결 론

Al-Li 2원합금과 0.04%Be 및 0.63%Be를 첨가한 3원합금의 미세조직과 기계적 성질에 미치는 Be 첨가의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al-Li 2원합금의 주괴는 Be 첨가에 의하여 연성이 증가되고 인당파단 형태가 취성파괴에서 연성파괴로 바뀐다. 또한 균질화처리에 의해 경도, 강도의 감소와 연성증가 효과가 현저하였다.

2) 0.63%Be를 첨가한 Al-Li 합금의 주조조직에서 초정 $\alpha(Al)$ 의 Cell주위에 생성된 층상조직은 $\alpha(Al) + \alpha(Be)$ 의 공정상이며, 이 공정상은 균질화처리에 의하여 구상으로 분해되었다.

3) 주조재의 미세조직은 Be-rich상의 계면에서

우선 핵생성 및 성장된 δ' 상과 입내에서 석출된 극히 미세한 δ' 상, 공석변태에 의한 δ 안정상, 공정상등이 혼재하지만 균질화처리에 의하여 δ 안정상은 분해되고 δ' 상은 Al-Li 2원합금 보다 미세하고 균일하였다.

후기

본 연구는 삼선공업(주)와 경북대학교 산업기술연구소와의 연구비지원 계약에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1 R.E. Lewis, D.Webster and I.G. Palmer: Lockheed Palo Alto Research Laboratory Final Report, Contract F 33615-77-C-5186 Technical Report No AFML-Tr-78-102, (1978)
- 2 L.F.Mondolfo: ibid. 231.
- 3 C.M. Adam, R.E.Lewis: Rapidly Solidified Crystalline Alloys, E.d. by AIME, Warrendale, Pa.,(1985)157
- 4 T.G.Nieh and J.Wadsworth : Scripta Met., 21(1987)355.
- 5 A.E.Vidoz, D.D.Crooks, R.E.Lewis, I.G.

- Palmer and J.Wadsworth:Rapidly solidified Powder Aluminum Alloys,ASTM Special Technical Pub., No.890 (ASTM,PA) 237.
- 6 B.R.F. Kjellgren: Rare Metals Handbook, Ed. by R.E Huntigton, Keieder, (1971) 32.
 - 7 Alais-Froges et Camargul: France Pat. No 832821(1938)
 - 8 W.J.Kroll:Light Metal Age, December (1945)23.
 - 9 R.Ichikawa and R.Saito: J.Jpn. Inst. Metals 27(1962) 32.
 - 10 J.P. Trottier: Metallurgical Abstracts, Publ. Institute of Metals and ASM, 3, 620025.
 - 11 L.F.Mondolfo : Aluminum Alloys—Structures and properties, Butterworth Co.LTd., 445.
 - 12 P.J.Goodhew: specimen preparation in Materials Science, North-Holland Pub. Co., London(1974).
 - 13 S.F.Baumann: Ph.D.dissertation, Lehigh Univ.,(1983).
 - 14 鈴木壽,管野幹宏,糸井一搏,簾井幹男:輕金屬, 26(1976)519.
 - 15 R.T.Pepper and W.R Wilcox: J. Composite Mater., 5(1971)466.