J. of the Korean Society for Heat Treatment
Vol.5, No.4, December, pp.233~239

論 文

Al-Li 2원 합금의 저온 시효석출 특성

송기호·정동석*·우기도**
삼선공업 주식회사
*창원기능대학 금속공학과
**전북대학교 금속공학과

Precipitation Behavior at Low Ageing Temperature in Al-Li Binary Alloy

K.H.Song., T.S.Cheong* and K.D.Woo**
Sam Sun Industrial Co., LTD
*Changwon Industrial Masters College
**Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

ABSTRACT

A study of the precipitation process of Al-Li binary alloy at low ageing temperature has been carried by electrical resistivity measurement.

Two types of G.P.zones were formed during ageing at low temperature. G.P.(1) zone and G.P.(2) zone have been formed primarily at ageing temperature below 60℃ and at ageing temperature range of 80℃ to 100℃, respectively. Therefore the precipitation process of Al-Li binary alloy was as follows;

G.P.(1) zone → G.P.(2) zone → δ' → δ

G.P.(1) zone might be affected by excess vacancies, but G.P.(2) zone might be affected by secondary defects, clusters and Li-vacancy pairs.

The activation energy for formation of G.P.(2) zone is 0.87eV. It is lower than that of Al-Cu alloy.

I. 서 론

Al-Li 2원 합금의 석출과정은 많은 연구자들[1-7]에 의하여 발표되었으나 연구자들에 따라서 석출과정이 상이하다. Cahn[7]에 의하면 SAXS(Small Angle X-ray Scattering)를 이용하여 연구한 결과 spinodal 분해에 의하여 δ' (Al_3Li)상이 형성된다고 하였으나, Sandres 등[8]에 의하면 투과전자 현미경을 이용한 연구결과 퀜칭 도중에 핵생성에 의하여 δ' 상이 형성된다고 하였다. 또한 Nozato 등[3]은 비열측정에 의해서 δ' 상이 형성되기 전에 G.P.(1) zone과 G.P.(2) zone이 존재한다고 하였으나 Noble[9]과 鈴木[10]에 의하면 δ' 상의 형성이전에 precursor phase는 형성되지 않는다고 하였다. 이와 같이 Al-Li 합금을 저온에서 시효처리시 연구자들에 따라 그 석출이론이 일치되고 있지 않다.

따라서 본 연구의 목적은 시효초기에 석출에 의한 전

기저항의 변화를연속적으로 측정하여 Al-Li 2원 합금을 저온에서 시효처리시 δ' precursor 상의 존재유무를 확인하고 그 상이 존재시 G.P.zones 과의 관계를 조사 분석하는데 있다.

2. 실험방법

시료합금은 고순도 Al 및 Li과 Al-5wt%Zr 모합금을 이용하여 고주파유도로로 아르곤가스 분위기하에서 용해 및 주조하였으며 화학 조성은 표1과 같다.

각종 시료는 540℃에서 균질화 처리후 열간 및 냉간 압연에 의하여 판상으로 만들어 사용하였다. 시료는 540℃의 아르곤 가스 분위기하에서 용체화처리후 액체질소, 얼음물 및 상온수에 퀜칭하였다. 시효처리는 50-110℃ 온도구간에서 10℃ 간격으로 시효시켰으며, 시효동안 상변태의 연속적인 과정을 조사하기 위하여 전기저항 변화를 측정하였다. 전기저항을 측정하기 위하여 D.C.Power Supply, X-Y 기록계 및 Multimeter를 이용하였으며, Double Bridge를 이용하여 절대저항치를 측정하였다. 전기저항 측정을 위한 시편의 크기는 100 × 1 × 0.6 mm로 하였고, 스팟용접으로 Cu 리드선과 연결하였다. 전기저항 측정은 직류 4단자법을 이용하였다.

저항의 변화는 시효온도에서 직접 얻었으며 시편의 제작에서 기인되는 모양과 크기의 불균일성을 제거하기 위하여 $\Delta R/R_0$값을 이용하였다. 여기서 ΔR은 $R-R_0$이며 R은 시효과정중 직접 측정한 저항값이고 R_0는 시효초기의 저항값이다. 저온시효에 따른 기계적 성질의 변화를 조사하기 위하여 경도 및 강도를 측정하였다. 경도는 판상의 시편을 미소경도계를 이용하여 측정하였으며 강도는 ASTM subsize의 판상시편을(표점거리 25 mm) 인장시험기(Zwick materials testing machine)를 이용하여 측정하였다. 인장시험시 cross head speed는 1mm/min로 하였다.

3. 실험결과

Fig.1은 90℃에서 시효처리시 경도, 강도, 신율 및 전기저항 변화를 나타낸 것이다. 초기의 경도 피크가 3시간 시효처리할 때 나타난다. 강도는 90℃에서 시효처리시 8시간부터 증가하지만 연신율은 8시간 시효처리에 의하여 급격히 감소하였다. 전기저항변화 $\Delta R/R_0$는 시

Table 1. Chemical Composition of Specimen. (wt%)

specimen	Li	Zr	Na	K	Si	Fe	Al
	2.06	0.12	0.05	0.1	0.02	0.07	bal.

효초기에 1차 피크가 나타나고 시효시간의 경과에 따라 점차 감소하다가 약 3시간 부터 증가하여 48시간에서 2차 피크에 도달후 그 크기는 포화된다. Fig.1로 부터 90℃에서 시효처리시에 2차 경화현상은 δ' precursor phase 존재에 의한 것으로 예측된다. 따라서 여기서는 110℃ 이하의 비교적 낮은 온도구간에서 형성되는 석출상과 석출상의 형성에 미치는 과포화 공공, 공공 cluster 또는 공공 loop의 영향등을 고려하기 위하여 아래와 같은 조건하에서 시편의 전기저항을 측정 하였다.

Fig.2는 540℃에서 용체화처리한 후 액체질소(-196℃), 얼음물(0℃) 및 실온의 물(18℃)에서 퀜칭한 후 50℃에서 시효처리 할때 변화되는 $\Delta R/R_0$값을 나타내는 것으로서 모두 2개의 피크가 나타났다. 1차 피크 시간은 얼음물에 퀜칭한 경우가 가장 먼저 나타났으며

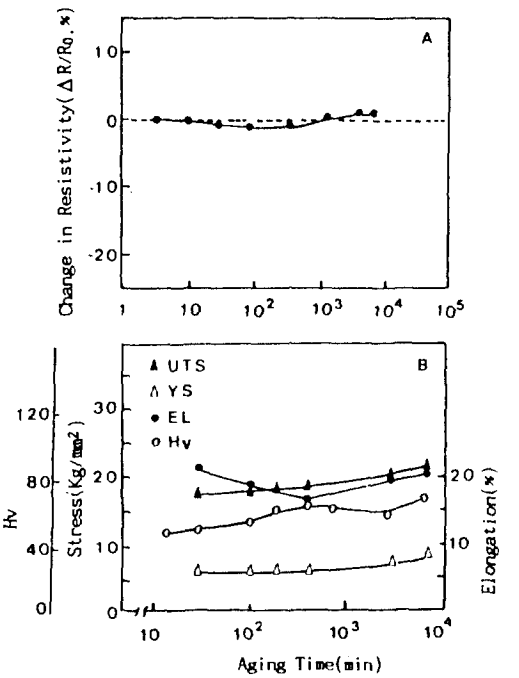

Fig.1. Changes in mechanical properties and electrical resistivity with aging time in Al-2.06% Li alloy aged at 90℃.

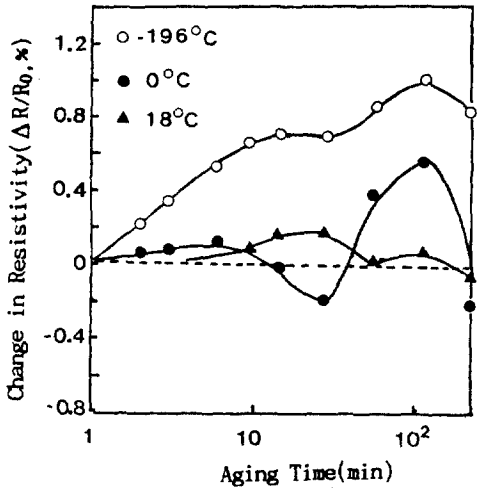

Fig.2. The effect of quenching temperature on registivity in Al−2.06%Li alloy.(aged at 50℃).

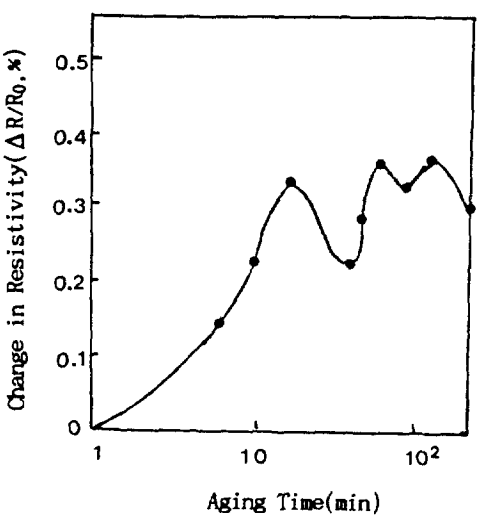

Fig.3. Resistivity change with aging time in Al−2.06%Li alloy aged at 60℃.

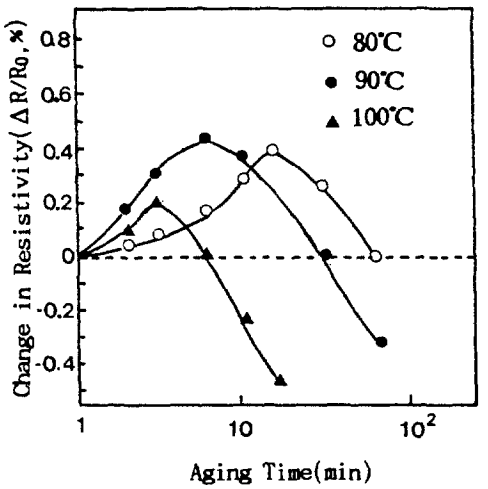

Fig.4. The effect of aging temperature on resistivity in Al−2.06%Li alloy.

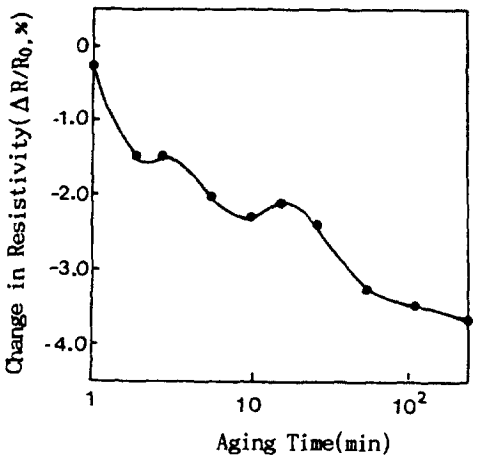

Fig.5. Unstable resistivity change in Al−2.06%Li alloy aged at 110℃.

피크의 크기는 액체질소, 상온 및 얼음물 순으로 나타났다. 또한 2차 피크에 도달하는 시효시간은 퀜칭조건과 관계없이 모두 2시간에서 나타났으며 피크의 크기는 액체질소, 얼음물 및 상온의 순으로 나타났다.

Fig.3은 액체질소에 퀜칭한 다음 60℃에서 시효시킨 경우로서, $\Delta R/R_0$값은 시효에 따라서 증가하지만 불안정한 형태의 곡선으로 된다. 60℃는 60℃ 보다 낮은 온도에서 형성되는 상과 그 보다 고온에서 형성되는 상과의 경계 온도영역으로서, Al−Cu 합금의 저온시효처리에서도 이와 같은 현상이 나타난다[6].

Fig.4는 액체질소에 퀜칭한 후 80℃, 90℃ 및 100℃ 시효과정에서 변화되는 $\Delta R/R_0$값과 시효시간과의 관계를 나타내고 있다. 이 온도구간에서 제1차 δ' precursor phase의 형성후 비교적 일정한 피크를 나타낸다. 시효온도가 높을수록 피크에 도달하는 시간이 단축되었고 90℃에서 시효처리시 최대의 피크를 나타내었다.

Fig.5는 110℃에서 시효처리에 따라 변화되는 $\Delta R/R_0$ 값을 나타낸 것으로서 60℃와는 반대로 이 온도에서는 $\Delta R/R_0$값이 감소하면서 불안정한 곡선을 나타내었다.

4. 고 찰

2원 합금에서 석출상은 2단계의 석출과정을 거친다는 이론[1]과 5단계의 석출과정을 거친다는 이론[2-4]으로 대별할 수 있다.

Li을 첨가한 대부분 Al−Li 합금계에서 주된 강화상은 δ' 상이며, 강화의 주요한 요인은 역위상경계와 전위와의 상호반응에 의한 것이며 이외에도 정합 스트레인 영역에 의한 강화등이 영향을 미친다고 한다[11].

Fig.1에서는 90℃에서 3시간 시효처리한 경우에 1차 경도 피크가 나타나며 이는 2.7%Li을 함유한 Al 합금에 관하여 연구한 高橋등[4]의 연구 결과와 일치한다. 이들은 열분석에 의하여 δ' precursor phase의 존재를 보고하였으며 이와 같은 경도의 급격한 증가는 이 상과 관계가 있을 것으로 생각된다. 연신율은 시효 초기에 급격히 떨어지며, 항복강도 및 인장강도는 완만하게 증가되고 있다. 이와 같은 사실을 규명하기 위하여 본 실험에서는 전기저항 측정장치를 이용하여 전기저항의 변화를 살펴보았다.

Fig.1에서 전기저항의 변화는 90℃의 시효처리에서 2개의 피크가 형성되었으며, 이러한 현상은 초기에 형성된 δ' precursor phase에 기인되며 이들 상들에 의하여 경도, 인장강도 및 항복강도는 증가되나 연신율은 감소하는 것으로 예측된다.

Al−Li 2원 합금에서 Nozato등[3]과 高橋등[4]은 열분석을 이용하여 δ' precusor phase 가 존재한다고 주장하였으나, Baumann[12]은 δ' precursor phase의 존재를 투과전자현미경으로 부터 발견하지 못하였다. 왜냐하면 precursor phase 또는 G.P.zone 등이 투과전자 현미경이나 X-선회절로 잘 나타나지 않는 것은 δ' 상과 결정구조가 유사하고, 특히 고농도로 Li이 포함된 Al−Li 2원 합금에서는 퀜칭중에 δ' 상이 고밀도로 석출되어 있기때문이다[4,12]. 또한 Noble등[13]은 전기저항 변화를 이용하여 초기 시효에 의한 clustering 과정을 연구 발표하였다.

전기저항은 상변태, 활성화에너지 및 결합에너지등을 측정하는데 많이 이용되고 있으며, Ceresara등[14]은 Al−Li계 합금의 공공과 Li원자의 결합에너지 및 G.P.zones의 형성에너지를 전기저항의 결과로 부터 측정하였다. Al−Li계 합금에 있어서 용질원자 농도가 높게 되면 전기저항은 증가하며 이 현상은 아래식으로서 설명될 수 있다[15].

$$\rho_s = \rho_s^{\circ}\, C(1 - C) \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서 ρ_s는 합금의 잔류저항, ρ_s°는 알루미늄중의 천이금속에 의하여 기여되는 저항, 그리고 C는 용질원자 농도를 각각 나타낸다. 이 법칙은 두 종류의 원자가 균일하게 분포되어 있고 전자구조가 같은 원소들에 의해서 고용체를 형성할 경우에 (1) 식을 사용하여 전기저항치를 얻을 수 있다. 일반적으로 합금의 전기저항은 아래와 같은 식으로 표시 된다.

$$\rho = \rho_T + \rho_c + \rho_d + \rho_p + \rho_v \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서 T, C, d, p 및 V는 시효온도, 용질원자 농도, 전위, 석출상 및 공공의 농도를 각각 나타낸다. 즉 전기저항은 결정내부에 존재하는 결함과 온도에 의해서 결정된다. 또한 이에 관하여 격자진동에 의한 잔류저항의 항으로써 아래 식과 같이 사용할 수 있다.

$$\rho(T) = \rho_p(T) + \sum CiP_{st}^{\circ} \quad \cdots\cdots (3)$$

여기에서 Ci, P_{st}°는 용질원자 또는 불순물이 많을 때 각각의 농도 및 격자의 왜곡에 의한 전기저항에 기여하는 항이다.

즉, 용질농도와 온도에 따라서 형성되는 격자진동에 의한 방해인자의 합으로 표시된다. 이를 Matthiessen 법칙이라 한다. 그러나 새로운 상이 석출된 경우에도 전기저항이 증가하는 현상이 나타나게 되는데 이를 anomalous 현상이라 한다[16]. Mott[17]에 의하면 anomalous 현상은 cluster가 형성됨에 따라서 전자파의 파장에 영향을 주기 때문이라고 하였다. 또한 Fine[18]은 cluster와 모상 경계에서 전위의 형성에 따라서 전자의 산란이 일어난다고 주장하였다. 그러나 anomalous 현상에 관한 이론은 아직 정립되지 않은 실정이다. 위와 같은 이론을 근거로 하여 전기저항의 변화를 고려하였다.

Fig.2에서 540℃에서 용체화 처리한 다음 액체질소, 얼음물 및 상온수에 퀜칭한 후 50℃의 시효온도에서 변화되는 $\Delta R/R_0$값으로서 모두 2개의 피크가 나타났으나, 1차 피크는 얼음물의 퀜칭에서 제일 먼저 나타났으며, 피크의 크기는 액체질소, 상온수 및 얼음물 순으로 나타났다. 만약 초기에 나타난 1차 피크가 δ' precusor phase에만 기인된 것이라면 물리적인 개념상 문제가 있

을 것이다. 즉, 퀜칭상태에서 형성되어 석출상의 구동력으로 작용되는 인자는 과포화 용질원자 과포화공공, 공공 cluster 혹은 공공 loop으로 볼 수 있다. 그러므로 과포화 공공농도는 액체질소, 얼음물 그리고 실온 순으로 나타나게 되며, 공공 cluster 혹은 공공 loop 역시 위와 같은 순으로 나타나게 된다.

그러나 Al-Li계 합금이 다른 Al합금에 비하여 상이한 현상은 퀜칭상태에서 상이 존재하며[8,14] 또한 공공은 Li원자와 결합력이 크기 때문에 쌍으로 존재한다[12]. 그러므로 퀜칭상태에서 석출된 δ' 상의 크기는 상온수에서 제일 크게 나타나며, 얼음물 및 액체질소 순으로 될 것이다.

1차 피크는 50℃에서 시효할때 퀜칭시 형성된 과포화 공공, 과포화 용질원자등의 밀도가 감소되는 동시에 δ' precursor phase가 형성(G.P.1 zone)되며, 과포화 공공 농도가 클수록 이 precursor phase의 형성은 용이하며 보다 빠른 시효시간에 형성될 것이다.

액체질소에서는 1차 피크가 거의 나타나지 않고 또한 퀜칭시 형성된 시효초기 전기저항이 계속 증가되고 있는 것은 과포화 공공, 과포화 용질원자의 농도등이 0℃나 18℃에서 퀜칭한 것보다 크므로 이들이 시효에 의하여 전부 소멸되지는 않고 잔류하여 δ' precursor phase 형성에 의한 전기저항의 증가와 복합적으로 전기저항에 기여하기 때문이라 생각된다.

2차 피크는 δ' precursor phase(G.P.2 zone)의 형성에 기인되며, 3가지의 시효조건에서 2시간 시효처리시 모두 나타났다. 얼음물과 상온의 물에서 퀜칭한 후 50℃에서 시효처리시 나타나는 2차 전기저항 피크를 비교해 보면 약 18℃의 온도 차이에도 불구하고 현격한 전기저항의 변화가 나타났다. 이는 퀜칭상태에서 형성된 과포화 용질원자와 공공농도의 차이에 기인한다고 생각된다. 액체질소와 얼음물, 얼음물과 상온의 물에서 퀜칭후 50℃에서 시효처리시 나타나는 전기저항변화를 비교해 보면 퀜칭상태에서 형성되는 과포화공공, 공공 loop 또는 공공 cluster의 존재에 의해서 새로운 상이 석출되었음을 알 수 있다. 액체질소와 얼음물의 온도차이는 196℃이지만 얼음물과 실온의 온도차이는 18℃밖에 되지 않는다. 그런데 전기저항의 변화 차이는 거의 비슷하게 나타난 것은 과포화 공공농도는 큰 차이가 있지만 과포화 용질원자의 농도가 0℃ 이하에서는 크게 변화되지 않기 때문이라 할 수 있다.

또한 60℃에서 시효함에 따라서 Fig.3에서와 같이 $\Delta R/R_0$값이 증가하면서 불안정한 형태의 곡선이 나타난다. 이때 30분 미만에서 나타나는 1차 피크는 δ' precursor phase(G.P.1 zone)의 형성에 의한 것이라 생각되며, 30분 이후에 나타나는 불안정한 2차 피크곡선은 80℃ 이상의 온도에서 주로 형성되는 precursor phase(G.P.2 zone)의 석출에 의한 것이라 생각된다.

Fig.4는 80~100℃ 온도구간에서 시효처리시 전기저항 변화를 나타낸 것이다. 80~100℃ 시효온도 구간은 60℃ 미만의 G.P.(1) zone의 석출이후에 형성되는 G.P.(2) zone이 비교적 안정한 피크를 나타내는 온도구간이다. 각 온도에서 나타난 전기저항의 피크는 90℃, 80℃ 및 100℃ 순으로 높게 나타나며, 이는 80~100℃ 온도구간에서 G.P.(2) zone이 잘 형성되고 특히 90℃에서 가장 잘 형성되는 것을 나타내주고 있다.

그리고 110℃에서 시효처리할 때에도 1차와 2차의 $\Delta R/R_0$피크가 존재하는데 이러한 현상은 과포화 공공농도 및 용질원자농도가 시효에 의해 급속히 소멸되므로서 전기저항이 급격히 감소되지만 G.P.(2) zone과 δ' 상의 형성에 의해 전기저항이 증가하기 때문에 나타난다. 그러나 이들 상도 그 크기가 증가하므로써 전기저항에 기여하지 못하여 재차 전기저항의 감소가 나타난다.

Fig.6은 50~100℃의 온도구간에서 $\Delta R/R_0$의 피크값과 온도와의 관계를 나타낸 것으로서 50℃에서 매우 높은 $\Delta R/R_0$값을 가지며 60℃와 70℃의 구간에서는 불안정한 피크값을 나타내고 있다. 또한 80℃, 90℃ 및

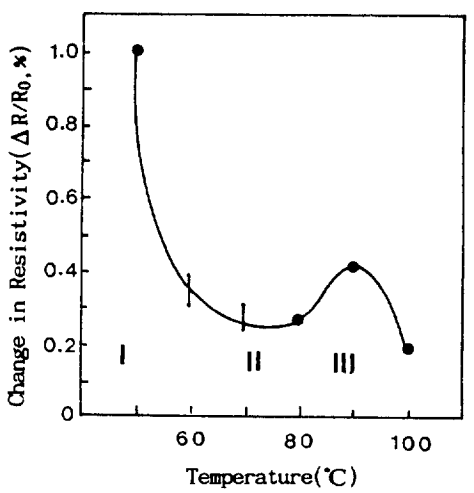

Fig.6. Variation of resistivity peaks with aging temperature change in Al-2.06%Li alloy.

100℃에서는 낮고, 비교적 안정한 피크값을 나타내고 있다. 그러므로 60℃ 미만에서 $\Delta R/R_0$의 피크값이 비교적 안정한 온도구간(I)과 60~70℃에서 $\Delta R/R_0$의 피크값이 불안정한 변태온도구간(II), 그리고 80℃, 90℃ 및 100℃에서 $\Delta R/R_0$의 피크값이 안정한 온도구간(III)으로 나타났다. 즉 50℃ 이하에서는 G.P.(1) zone이, 80~100℃에서는 G.P.(2) zone이 주로 형성된다. 그리고 60~70℃에서 전기저항의 피크가 불안정한 것은 G.P.(1)과 G.P.(2) zone의 불안정 변태과정에 기인된다.

따라서 본 연구의 결과로 부터 Al−Li 2원합금의 석출과정은 G.P.(1) zone → G.P.(2) zone → δ' → δ로 된다.

δ' precursor phase의 활성화에너지를 구하므로써 이들 상과 G.P.zone과의 상호관계를 조사할 수 있다. 전기저항으로 부터 활성화에너지를 구하는 방법[15]으로는 Cross-Cut법, Slope Change법 및 등온시효곡선에서 구하는 방법이 있다.

Fig.4에서 δ' precursor phase의 형성에 의한 전기저항이 피크에 도달하는 시간과 시효온도와의 관계로 부터 Cross-Cut법과 같은 방법으로 활성화에너지를 구할 수 있었으며 그 결과는 Fig.7과 같다.

전기저항에서 피크에 도달하는 시간은 같은 물리적인 의미를 나타내므로 아래 (4)식에 의하여 활성화에너지를 구하였으며, 이때 구한 활성화에너지 Q는 0.87eV였다.

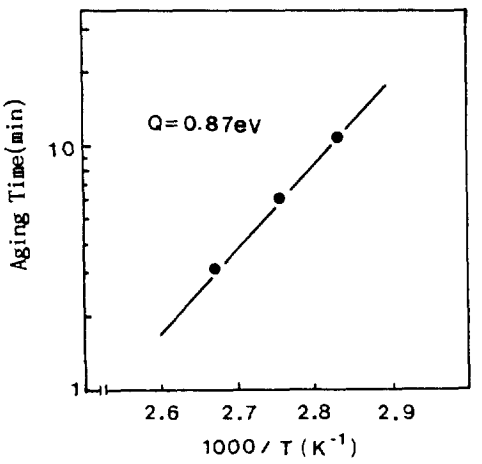

Fig.7. The activation energy for precursor phase formation obtained from aging time for the resistivity peaks of Fig.4 in Al−2.06%Li alloy.

$$t_m = t_o \exp[-Q/kT] \quad \cdots\cdots (4)$$

여기서 t_m, Q, t_o, T, k는 피크시간, 활성화에너지, 상수, 절대온도, 볼쯔만 상수를 각각 나타낸다. 여기에서 구한 활성화에너지 값 0.87eV는 Al−Li−Zr의 precursor 상의 활성화에너지값과 Al−Cu 2원 합금에서 G.P.zone의 활성화에너지값 0.91eV[19,20] 보다 작게 나타났지만 그 크기가 매우 비슷한 것으로 보아 Al−Li 2원합금의 δ' precursor phase는 G.P.zone에 기인된 것으로 사료된다. 이 G.P.zone은 Al−Cu 합금의 G.P.zone의 형성에 비하여 형성되기가 다소 쉬운 것으로 판단된다.

5. 결 론

전기저항, 경도 및 인장강도에 의해서 Al−2.06wt% Li 2원합금에 관한 저온시효 석출특성을 조사 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 저온에서 시효처리할 때에 초기 피크 경도값은 G.P.zone의 형성에 기인된다.

2) Al−2.06%Li 2원합금의 석출과정은 아래와 같다.

G.P.(1) zone → G.P.(2) zone → δ' → δ

3) G.P.(1) zone은 과포화공공에 영향을 받으나, G.P.(2) zone은 퀜칭시 형성된 공공의 loop 또는 Li과 공공의 쌍으로된 cluster에 직접적으로 영향을 받는 것으로 판단되며, G.P.(2) zone의 형성을 위한 활성화에너지는 0.87eV로서 Al−Cu의 G.P. zone의 형성을 위한 활성화에너지 0.91eV 보다는 낮다.

4) 50℃ 이하에서는 G.P.(1) zone이 우선 석출되는 구간이며, 60℃와 70℃의 온도구간에서는 G.P.(1) zone과 G.P.(2) zone이 중첩되어 형성되는 온도구간이며, 80℃ 이상 100℃ 미만에서는 G.P.(2) zone이 우선 석출되는 온도구간이다.

5) 110℃ 시효에서는 G.P.(2) zone과 δ' 상의 석출에 의한 전기저항이 증가가 있으나 그 양은 매우 적다.

참고문헌

1. J.M. Silcock : *J. Inst. Met.*, 88 (1959−60) 114.
2. C.Sigli and J.M.Sanchez : *Acta Metall.*, **34** (1986) 102.

3. R.Nozato and G.R.Nakai : Trans. JIM, 18 (1977) 678.
4. 高橋 恒夫, 里 達雄 : 經金屬, 36 (1986) 207.
5. J.M.Papazian, C.Sigli and J.M.Sanchez : *Scr. Metall.*, **20** (1986) 201.
6. H.K.Cho, K.D.Woo and I.S.Eun : Aiuminum Alloys '90, Proceding of Second International Conference on Aluminium Alloys, Edit. C.Q. Chen and E.A.Starke,Jr. International Academic Pub., Beijing, China (1990) 83-87.
7. J.W.Cahn : *Trans. Metall. Soc. AIME*, 242 (1968) 166.
8. T.H.Sanders, Jr., E.A.Ludwiczak and R.R. Sawtell : *Metall. Sci. Eng.*, **43** (1980) 247.
9. B.Noble and G.E.Thompson : *Met. Sci. J.*, **5** (1971) 114.
10. 鈴木 壽, 管野 幹雄, 林 信男 : 經金屬, 31 (1981) 122.
11. O.Jensrud : Aluminum-Lithium Alloys III, Ed. by C.Baker et al., The Institute of Metals, London (1986) 411-419.
12. S.F.Baumann : Ph.D. disertation, Leigh Uni., (1983).
13. B.Noble, I.R.Mclauchlin and G.Thompson : *Acta Metall.* **18** (1970) 339.
14. S.Ceresara, A.Gira and A.Sanchez : *Phills. Mag.*, **35** (1977) 97.
15. 長村 光造. 中村 藤伸 : 經金屬, 33 (1983) 55.
16. G.Pansery and T.Fedrighi : *Acta Metall.*, 8 (1960) 217.
17. N.F.Motte : *J. Inst. Met.*, **60** (1937) 267.
18. N.E.Fine : *Acta Metall.*, **7** (1959) 228.
19. 趙 亨鎬 : 博士學位 論文, 東北大學校 (1977).
20. 우기도 : 박사학위 논문, 경북대학교 (1989).