

7075 Al합금의 RRA처리에서 저온 퇴화처리의 효과

김 창 주 · 이 정 무

한국기계연구원 재료기술연구부 내식재료실

Effects of Low Temperature Retrogression on RRA Treatment of 7075 Al Alloy

Chang-Joo Kim and Jung-Moo Lee

Corrosion-Resistant Materials Lab., Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon, 641-010

초 록 가공열처리한 7075 Al합금을 170°C에서 퇴화처리하여 저온 RRA처리효과에 대하여 조사하였다. T6재를 170°C에서 퇴화처리하여도 GP대는 완전히 분해되지 않았으며 초기의경도저하는 부분적인 GP대의 분해에 기인하고 η' 의 생성으로 강도는 증가하다가 η' 의 성장 및 η 의 생성으로 강도는 다시 저하한다. 퇴화처리시 경도 곡선의 극소점이나 2차 피크점(극대점)에서 RRA처리한 시편의 응력부식 특성은 T6재에 비하여 상당히 개선되며 강도의 저하를 수반하지 않는다. 또한 저온인 170°C에서 퇴화처리시 기지조직의 변화가 크지 않아 퇴화처리시 경도곡선의 극소점과 2차 피크점에서의 특성차이는 거의 없었다.

ABSTRACT Effect of low temperature retrogression on RRA treatment were investigated in the thermomechanically treated 7075 Al alloy. The complete dissolution of GP zones did not occur during retrogression at 170°C in T6 material. Drop in strength during initial stage of retrogression was due to the partial dissolution of GP zones. And the strength increased with the formation of η' and decreased again with the growth of η' and/or formation of η'

When RRA treatment was applied at the minimum or the secondary peak (maximum) in the hardness curve of retrogression treatment, SCC property was improved markedly without reduction of the strength in comparison with that of T6 materials. And the changes in the matrix were not sensitive with time during retrogression at low temperature of 170°C that the strength and SCC properties were similar at both points in the hardness curve of retrogression treatment.

1. 서 론

항공기용 고강력 Al합금은 다른 금속재료에 비하여 가볍고 강도가 우수하여 항공기구조용 재료로 널리 사용되고 있으나 응력부식(SCC) 저항성이 작은 단점이 있다. 일반적으로 응력부식에 대한 저항성은 강도와 상반되는 관계를 가져 강도가 높을수록 응력부식 저항성은 낮아지는 경향을 보인다. 7000계열 Al합금에서 T6처리를 하면 가장 강한 강도를 얻을 수 있지만 낮은 응력부식 저항성으로 많은 경우에 사용상제한이 따른다. 반면 T73처리라는 과시효처리를 하면 응력부식 저항성은 현저히 개선되지만 10~15% 정도의 강도 저하가 수반된다.

1974년 T6수준의 강도와 T73수준의 응력부식 저항성을 얻을 수 있는 RRA(Retrogression and Reaging : 퇴화 및 재시효)라는 열처리법이 Cina에 의해 개발되었는데¹⁾, 일반적으로 행해지는 RRA처리를 보면 T6 처리된 최고 강도 상태의 재료를 200°C~280°C에서 짧은시간(5초~600초 정도)동안 유지하여 퇴화처리한 후 이를 다시 T6처리로 재시효시킨다. 이 열처리법이 개발된 이후 7075 Al 합금이나 7475 Al 합금등에²⁾ 적용되었으며 현재에는 일부 상품에까지 적용되고 있으나 적정 퇴화처리 온도와 퇴화처리 시간에 대해서는 서로 다른 결과가 보고되고 있다^{1,3)}.

RRA처리시에 대한 중요성이 인식되어 이에 의한 효과를 규명하기 위한 여러 연구가

수행되었는데^{4~10)} 이는 주로 TEM을 이용한 미세조직 변화를 규명하는 것에 관심이 집중되었으며 아직까지 명확한 결론은 내려지지 않고 있다.

본 연구에서는 7075 Al 합금을 대상으로 가공열처리를 통하여 결정립을 미세화시켜 기계적 성질의 이방성을 제거시킨 시료에 대해 RRA처리를 하였으며 종래의 퇴화처리보다 저온에서 실시하여 그 특성을 규명하고 저온-장시간 처리방안을 유도하여 실용성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 7075 Al 합금의 조성은 표 1과 같으며 그림 1에 나타낸 가공열처리 공정으로 두께 10mm의 판재를 얻었다. 가공열처리 후 재결정립은 사진 1에 나타낸 바와 같이 Pancake형태를 가지며 입자크기는 10~12 μ m 정도로 미세하였다. 이 상태의 시편을 120 $^{\circ}$ C에서 24시간 동안 시효처리(T6처리)한 후 170 $^{\circ}$ C와 200 $^{\circ}$ C에서 각각 퇴화처리하고 이를 다시 T6처리하였다.

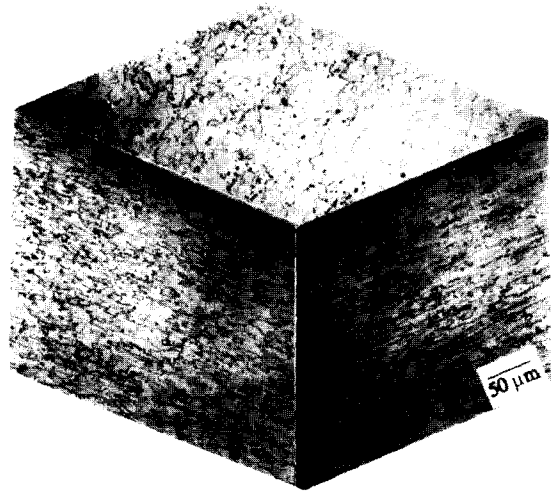


Photo. 1 Optical microscopy of the recrystallized microstructure.

RRA처리후 강도와 응력부식성을 비교하기 위하여 인장과 응력부식시험을 하였는데, 압연 방향에 평행한 방향에서 시편을 채취하였으며 인장시험은 하중 10ton, Crosshead speed 1mm/min.로 시험하였다. 응력부식시험은 SSRT법(Slow Strain Rate)을 사용하여 3.5%염수에서 수행하였으며 이 장치의 모식도를 그림 2에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of the specimen(wt.%)

| Zn | Mg | Cu | Fe | Si | Cr | Al |
|------|------|------|------|------|------|------|
| 5.63 | 2.43 | 1.62 | 0.29 | 0.13 | 0.24 | bal. |

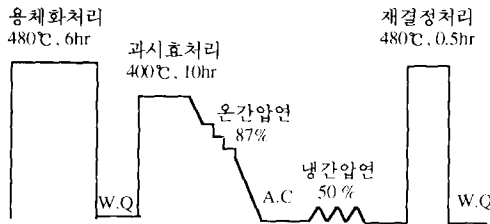


Fig. 1. Schematic diagram of thermomechanical treatment.

퇴화처리에 따른 경도 변화를 조사하기 위하여 미소경도계로 하중 50g, 부하시간 20초로 경도를 측정하였는데 7회 측정된 다음 산술평균하였다. 시효처리에 따른 내응력부식성 변화는 전기전도도와 밀접한 관련을 가지므로 Magna flux FM-140을 사용하여 전기전도도를 측정하여 IACS% (Percentage of International Annealed Copper Standards) 값으로 나타내었다.

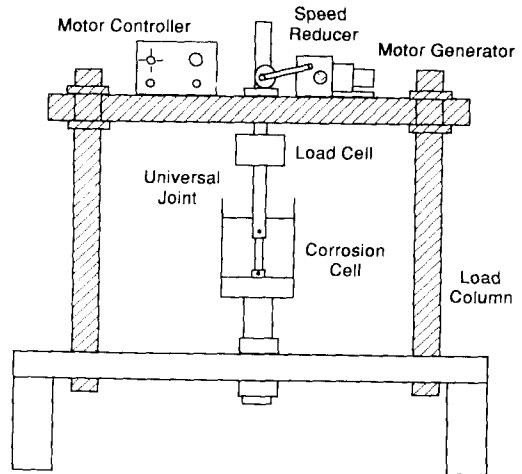


Fig. 2. Experimental apparatus for slow strain rate test.

미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 Perkin-Elmer사의 시차열분석기인 DSC-7을 사용하여 상온에서 450°C까지 10°C/min.으로 승온시켜 열분석을 하고 JEOL 2000FX투과전자현미경을 사용하여 200kV의 가속전압으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 경도 및 도전율의 변화

170°C와 200°C에서 퇴화 및 재시효에 따른 경도의 변화를 평가하기 위하여 경도를 측정하였는데 이를 그림 3에 나타내었다. 여기서 R은 퇴화처리를 한 시편의 시간에 따른 경도값이고 RRA는 그에 상응하는 시간에서 퇴화처리를 한 후 재시효 처리한 시편의 경도값이다. 또한 각 곡선에서 퇴화시간이 0인 점은 T6처리 상태임을 의미한다.

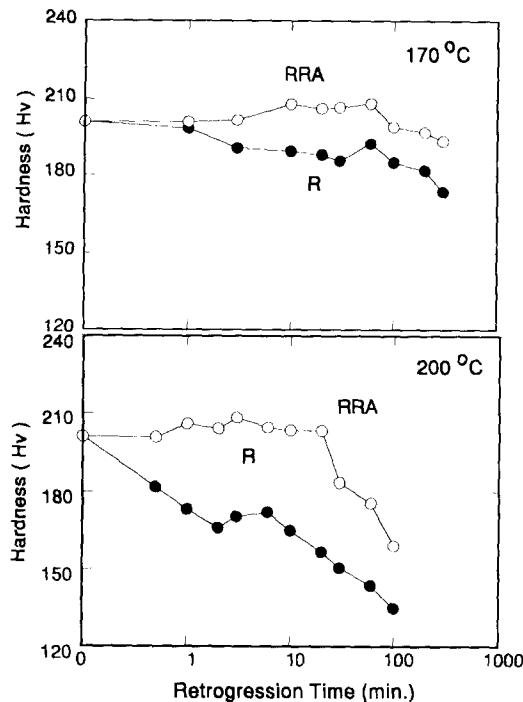


Fig. 3. Variation of hardness with retrogression time at 170 and 200°C

T6처리한 재료를 퇴화처리하면 퇴화시간의 증가에 따라 완만한 경도 감소를 나타내며 극소점에 도달한 후 약간의 경도 증가를 보이며 2차 피크점(극대점)에 도달한 뒤 경도는 다시 급격하게 감소하는데 이러한 양상은 퇴화처리

온도에 무관하게 비슷한 양상을 보이지만, 200°C에서 퇴화처리시 170°C에서 퇴화처리하는 것보다 경도감소가 크다. 또한 퇴화처리온도가 증가하면 극소점이나 2차 피크점이 나타나는 시간이 현저히 빨라지고 초기의 T6처리한 재료에 비해 경도가 상당히 저하한다. 퇴화처리한 시편을 다시 120°C에서 24시간 동안 재시효 처리하면 T6처리한 재료와 비슷하거나 약간 증가한 경도값을 보이다가 2차피크점을 지나면서 경도가 서서히 감소하는 경향을 보인다.(그림 3의 RRA곡선)

전기전도도의 변화는 응력부식저항의 개략적인 지표로 사용될 수 있는데, 그림 4에 170°C와 200°C에서 각각 퇴화 및 재시효 처리한 시편의 전기전도도를 퇴화처리시간에 따라 나타내었다.

퇴화처리온도에 무관하게 퇴화 및 재시효처리한 시편의 도전율이 퇴화처리한 시편보다 약간 높은 도전율을 나타낸다. 200°C에서 퇴화처리를 한 경우 퇴화처리시 경도곡선(그림 3의 R곡선으로 이하 경도 R곡선)의 극소점에 이르는 시간까지 도전율은 완만하게 증가하지만 그 점을 지나 그림 3의 RRA곡선이 T6수준의 수평을 이루는 부위까지 도전율이 급격히 증가하는 양상을 나타낸다. 이 점을 지나면 도전율은 다시 완만하게 증가하는 양상을 보인다. 170°C에서 퇴화처리를 하는 경우 경도 R곡선의 극소점에 이르는 시간까지는 도전율의 변화는 거의 일어나지 않는다. 그러나 그 지점을 지나 경도 R곡선의 2차피크점이나 그림 3의 RRA곡선의 수평부위까지는 도전율이 급격히 증가한다. 이 지점 이후에서 도전율은 다시 완만한 증가를 보인다.

퇴화처리에 따라 석출상의 생성과 분해로 경도와 도전율이 변화하는데 퇴화처리온도가 200°C인 경우 경도 R곡선의 극소점과 2차피크점이 나타나는 시간은 각각 3분과 6분이나 퇴화처리온도를 170°C로 낮추는 경우 경도 R곡선의 극소점과 2차 피크점이 나타나는 시간은 각각 30분과 60분으로 연장된다. 퇴화처리는 RRA처리에서 중요한 변수인데 최적 퇴화처리시간은 경도 R곡선의 극소점 또는 2차 피크점으로 알려져 있다. 그림 3에서 보듯이 퇴화처리온도를 낮추어 주므로써 경도의 극소점이나 2차피크점을 연장시킬 수 있어 RRA처리가 실제 공정에 응

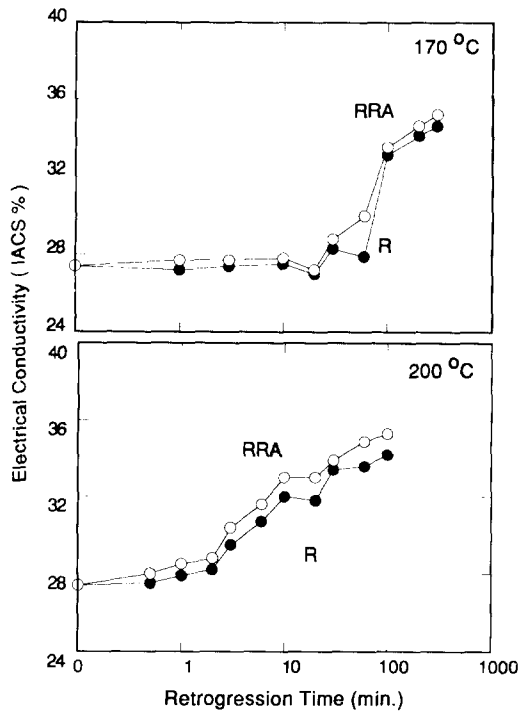


Fig. 4. Variation of electrical conductivity with retrogression time at 170 and 200°C

용되기 위해서는 퇴화처리온도를 낮추어 주는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

3.2 인장 및 응력부식시험

그림 5는 가공열처리 후 T6처리한 시편을 각각의 변형률에서 SSRT시험한 결과이다. 이 시험에 의해 얻어진 파괴시간(Time to Failure)은 연신율에 비례관계를 가지므로 이를 연신

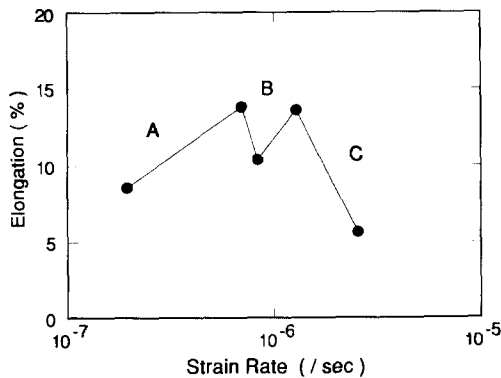


Fig. 5. Variation of elongation with strain rate in slow strain rate test (SSRT)

율로 환산하여 나타내었다. 변형률이 낮은 A 구역은 응력 부식이 일어나기에는 너무 느린 변형률을 가진 구역으로 이 구역에서는 변형이 일어나는 동안 재부동태 속도가 빨라 환경과 노출 급속과의 상호 작용이 일어나지 않는다. 그리고 변형률이 너무 높은 C구역은 환경과 노출급속간의 상호작용이 중요하지 않다. 즉 연성파괴가 일어나는 속도가 환경의 영향으로 응력부식기구에 의해 파괴가 일어나는 속도보다 빠르기 때문이다. 따라서 응력부식 시험은 응력과 부식의 상호작용이 일어나는 B구역에서 하여야 한다.

그림 6은 각 시편의 인장시험과 응력부식 시험의 결과를 나타낸 것이다. 가공열처리 후 170°C에서 경도 R곡선의 극소점과 2차 피크점에서 각각 RRA처리한 시편은 T6처리한 시편과 비교하여 강도저하가 거의 일어나지 않은 반면 응력부식 저항성은 상당히 개선된 것을 알 수 있다. 따라서 170°C의 저온퇴화처리도 RRA처리효과를 갖는 것으로 판단된다.

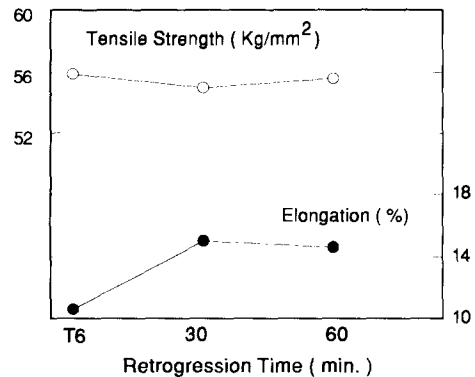


Fig. 6. Variation of tensile strength and SCC property (elongation) with retrogression time at 170°C.

RRA처리시 적정 퇴화처리 시간에는 일치된 의견이 없는데, Cina등은¹⁾ R처리의 극소점이 최적 조건이라고 밝힌 반면 Aran등은³⁾ 오히려 2차 피크점이 최적조건임을 보였다. 그러나 그림 6에 보인 바와 같이 극소점과 2차 피크점에서의 강도나 응력부식성이 거의 비슷한데 이는 200°C 이상의 높은 온도에서 퇴화처리시 지지조직내의 석출상의 생성 및 성장에 따른 상변화가 퇴화시간에 따라 급격히 일어나지만 170°C와 같이 퇴화처리 온도가 낮은 경우 이

에 민감하지 않기 때문으로 생각된다.

3.3 미세조직 변화

그림 7은 재결정처리 후와 T6처리 후 온도 상승에 따른 DSC분석곡선을 나타낸 것으로 저온에서의 흡열반응, 중간온도에서의 발열반응 그리고 고온에서의 흡열반응으로 나누어진다. De Iasi등은⁷⁾ DSC와 In situ TEM을 통하여 저온의 흡열반응 구역에서는 GP대의 분해반응이 주로 일어나고 부분적으로 η' 의 생성과 성장이 일어나며 발열반응구역에서는 η' 및 η 의 생성과 성장이 일어나며 고온의 흡열반응은 η 의 분해에 기인함을 보였다. 재결정처리상태에서는 온도상승과 더불어 GP대가 분해되기 시작하여 140°C 부근에서 η' 이나 η 상이 생성되며 250°C부근에서 η' 과 η 상이 분해되기 시작한다. 반면 T6처리한 경우 GP대의 분해는 120°C와 210°C 사이에서 일어나며 270°C 부근에서 η' 과 η 상이 분해되기 시작한다.

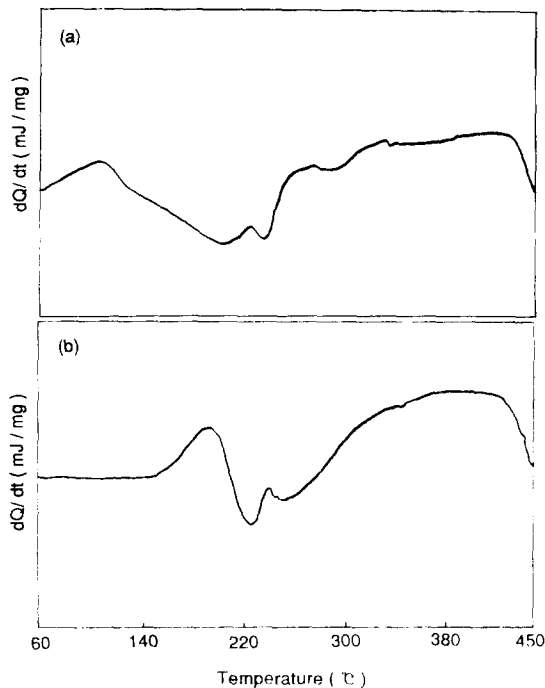


Fig. 7. DSC scan for (a) as-recrystallized and (b) T6 material (heating rate : 10°C/min.)

사진 2 a)는 T6처리한 시편의 전형적인 조직을 나타내는데 구상의 GP대가 지배적이고 약간의 η' 상이 존재한다. 170°C에서 퇴화처리가 진행됨에 따라 GP는 분해되기 시작하고

η' 및 η 등의 기지석출물의 양이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 170°C에서 장시간 유지한 경우에도 GP대는 완전히 분해되지 않는다. 반면 기지석출물의 크기가 증가하는데 경도 R곡선의 극소점까지 기지석출물의 크기는 거의 변화하지 않지만 최고점 이후에는 성장이 일어남을 알 수 있다(사진 2). 사진 3은 재결정처리후 T6처리하지 않고 170°C에서 시효처리한 시편의 미세조직으로 GP대는 완전히 분해되고 η' 이나 η 등이 T6처리 후 퇴화처리한 시편에 비해 상당히 조대하게 성장한 것을 관찰할 수 있다.

Al-Zn-Mg합금계의 석출거동에 대한 연구는 많이 이루어져 있는데⁸⁻¹⁴⁾, S.S→GP대→ η' → η 순으로 석출이 일어나며 η' 이 강도에 지배적이고 GP대가 부분적으로 강도에 기여하며 η 의 기여는 거의 없는 것으로 알려져있다. 또한 퇴화 및 재시효처리에 따른 강도나 응력부식저항성은 기지미세조직이나 입계미세조직과 많은 관련이 있으며 이에 대한 많은 연구가 있었다.^{4,6-10)} Danh등은¹¹⁾ 200°C에서 퇴화처리시 GP대가 부분적으로 분해되며 GP대는 석출상 η' 의 핵생성 자리로 작용하게 되고 재시효처리시 GP대와 η' 이 핵생성하고 성장한다고 주장하였다. 반면 Park¹²⁾등은 퇴화처리시 기지미세구조의 주된 변화는 작은 η' 입자의 용해, 큰 η' 입자의 η 상으로의 변태, η 상의 조대화, 새로운 η' 상의 석출이며 재시효 처리시 주된 변화는 부분적으로 용해된 η' 입자의 성장 또는 η' 상의 재석출이라고 밝혔다. 한편 Inoue등은¹³⁾ GP대의 분해온도가 약 130°C라고 했는데 이에 따르면 초기의 퇴화처리시 GP대가 완전히 분해될 것으로 예상할 수 있다. 하지만 재결정처리후 시효처리하는 경우 GP대는 완전히 분해되지만(그림 7a), 그림 3), T6상태에서는 170°C에서 퇴화처리를 하여도 GP대의 분해는 완전히 일어나지 않는다(그림 7b), 사진 2). 따라서 170°C에서 퇴화처리시 GP대는 2차 피크점까지 완전히 분해되지 않으며 η' 의 생성 및 성장이 일어나는데, 경도 R곡선에서 초기의 경도저하는 부분적인 GP대의 분해에 기인하고 η' 의 생성으로 강도는 증가하다가 η' 의 성장 및 η 의 생성으로 강도는 저하하는 것으로 생각된다.

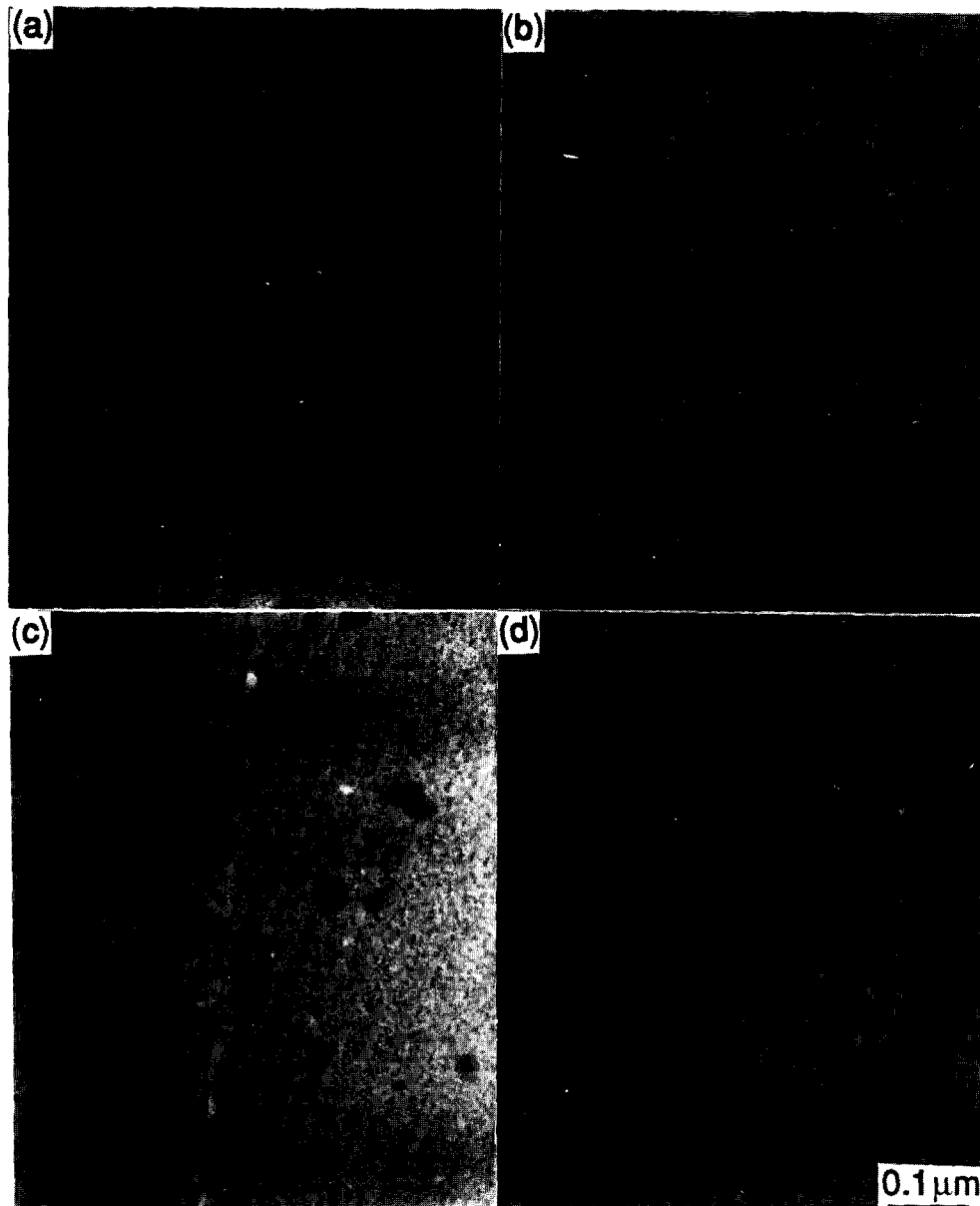


Photo. 2. TEM micrograph showing the microstructure of 7075 Al ally. Retrogressed at 170°C for given times after T6 treatment

(a) T6 (b) 30 min. (c) 60 min. (d) 200 min.

4. 결 론

가공열처리한 7075 Al합금을 170°C의 저온에서 RRA처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 퇴화처리 온도가 200°C인 경우에 정도의 극소점이나 2차 피크점이 나타나는 시간은 3분에서 6분 정도이나 퇴화처리온도가 170°C

로 낮아지는 경우 이들이 나타나는 시간은 30분에서 60분 정도로 연장되어 퇴화 및 재시효처리의 실용성이 증가한다.

2. 170°C에서 퇴화 및 재시효처리시 강도는 T6재와 비슷하나 응력부식성은 현저히 개선된다. 따라서 170°C의 저온 퇴화처리도 RRA처리효과를 갖는 것으로 판단된다. 또한 경도 R곡선의 극소점이나 2차 피크점에서의 강도

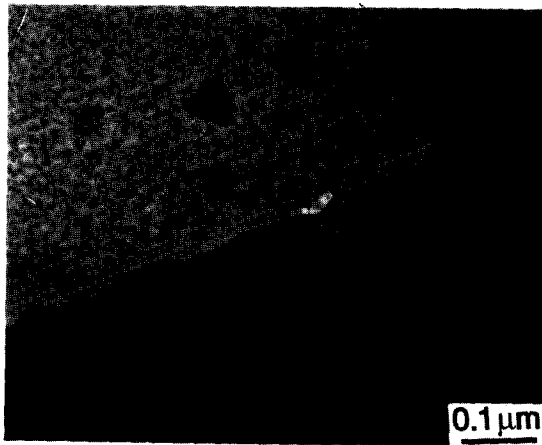


Photo. 3. TEM micrograph showing the microstructure of 7075 Al alloy. Aged at 170°C for 2 hours without T6 treatment.

와 응력부식특성은 거의 차이가 나지 않는데 이는 170°C에서 퇴화처리시 기지조직의 석출상의 큰 변화가 없기 때문이다.

3. 재결정처리후 170°C에서 시효처리를 하면 GP대는 완전히 분해되지만 T6상태에서는 170°C에서 퇴화처리를 하여도 GP대의 분해는 완전히 일어나지 않는다.

4. 170°C에서 퇴화처리시 초기의 강도저하는 부분적인 GP대의 분해에 기인하고 η' 의 생성으로 강도는 증가하다가 η' 의 성장 및 η 의 생성으로 강도는 저하한다.

참 고 문 헌

1. B. M. Cina, U. S. Patent 3856584 (1974)
2. 大西忠一, 輕金屬, 36, 647 (1988)
3. A. Aran, Z. Metallkde, 170 (1986)
4. N. G. Danh, K. Rajan and W. Wallace, Met. Trans., 14A1843 (1983)
5. J. K. Park and A. J. Ardell, Met. Trans., 14A, 1957 (1983)
6. J. K. Park and A. J. Ardell, Met. Trans., 15A, 1531 (1984)
7. R. Delasi and P. N. Adler, Met. Trans., 8A 1177 (1977)
8. W. F. Smith and N. J. Grant, Met. Trans., 1979 (1970)
9. A. J. DeArdo and R. D. Townsend, Met. Trans., 1,2573 (1970)
10. P. N. Adler, R. De Iasi and G. Geshwind, Met. Trans., 3, 3191 (1972)
11. L. F. Mondolfo, Metal and Materials, 5, 95 (1971)
12. G. Thomas and Nutting, J. Inst. Metals, 88, 81 (1959)
13. A. Kelly and R. B. Nicholson, Prog. Mater. Sci., 10, 151 (1963)
14. J. Gjonnes and C. J. Simenson, Acta Met., 18, 881 (1970)
15. H. Inoue, T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi, Met. Trans., 12, 1113 (1981)