

《論 文》

Cu, Mg을 함유한 Al-Li 합금의 기계적 성질과 전기저항 변화에 미치는 기본 및 추가 강화상들의 역할

정 동 석 · 송 기 호* · 우 기 도**

창원기능대학 금속학과

*삼선공업 주식회사

**전북대학교 금속공학과

Roles of Fundamental and Additional Hardening Precipitates on the Changes of
Mechanical Properties and Electrical Resistivity in Al-Li Alloys Containing Cu and Mg.

D. S. Chung, K. H. Song* and K. D. Woo**

Dept of Metallurgy, Changwon Industrial Masters' College, Changwon, 641-772

*Sam Sun Industrial Co. LTD., Changwon, 641-120

**Dept of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756

ABSTRACT

Roles of fundamental and additional hardening precipitates on the changes of mechanical properties and electrical resistivity during precipitation decomposition in binary Al-Li, ternary Al-Li-Cu and multi-Li-Cu-Mg-Zr alloys have been investigated by the detailed measurement of electrical resistivity, hardness and tensile strength and the observation of transmission electron micrographs.

Peak hardness and tensile strength in multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloy had higher than that of the other alloys and the results of measurement of hardness, strength and electrical resistivity in each alloys aged at 90 and 190°C, precipitation behaviors and mechanical properties in binary, ternary and multi-component Al-Li alloys were contributed to the δ' , precursory phase of δ' , T₁, G.P.B. zone and S' phases, respectively.

1. 서 론

Al-Li계 합금은 가볍고, 내식성이 우수하고, 고비강도를 갖기때문에 많은 연구가 활발히 진행되고 있으

나¹⁻⁶⁾, 인성 및 주조성 등의 문제점이 실용화에 장벽이 되고 있는 실정이다. 그러나 이들 문제점들의 개선에 대한 연구가 집중적으로 진행되어 이들 합금중 일부는 항공기 구조용 재료로서 개발되어 실용되고 있

다.^{7, 8)}

현재 실용화되고 있는 합금은 주로 Al-Li-Cu-Zr 및 Al-Li-Cu-Mg-Zr 등의 다원계 합금이 주종을 이루고 있으며, 지금까지 이들 각 합금의 석출조직, 경화 및 강화현상에 대한 기초연구 및 응용에 관한 연구들이 활발히 진행되어 있는 실정이지만 실제 경화 및 강화에 미치는 석출상 및 이들의 밀도 및 분포상황 등에 대해서는 아직 연구자들간에 이견이 있는 실정이며, 그리고 시효시 형성되는 각 석출상들의 종류, 크기 및 밀도가 기계적 성질에 미치는 영향 등에 대해서는 다원계 합금의 기본이 되는 Al-Li 2원 및 3원 합금계에 대해서는 많이 이루어져 있다.

특히 2원합금계의 석출과정 및 미세조직에 대한 연구는 주로 열분석, 투과전자현미경, 전기저항법 및 X-선 소각산란 등에 의해 비교적 상세하게 연구되어졌으나, 3원합금 및 다원합금계 있어서 연구는 주로 투과전자현미경에 의한 미세조직변화에 대한 연구가 주종을 이루고 있는 실정이다. 그러나 미세조직변화에 민감한 전기저항 등에 의한 연구는 많지 않은 실정이며, Al-Li 2원, 3원 합금계 및 실용화되고 있는 다원계 합금에 대해 경도, 강도, 투과전자현미경 및 전기저항 등에 의한 결과를 상호비교하여 종합적으로 연구 발표된 것은 많지 않다. 특히 Al-Li 2원 3원 및 다원계 합금의 강화현상 및 석출조직변화에 대한 상호비교 검토는 첨가하는 원소에 의해 형성되는 석출상이 합금의 기계적 성질과 기초물성에 미치는 역할을 명백히 규명할 수 있으리라 판단된다.

따라서 본 연구에서는 다원계 합금의 기본이 되는 Al-Li 2원 및 Al-Li-Cu 3원합금과 현재 실용화되고 있는 Al-Li-Cu-Mg-Zr 다원계 합금의 시효석출에 따른 경도 및 강도의 변화를 측정하고 투과전자현미경 조직관찰 및 전기저항 변화를 측정하여, 합금계 및 시효조건에 따라서 형성되는 석출상의 종류와 이때 석출되는 각 상이 기계적성질과 전기저항 변화에 미치는 역할 및 상관관계 등을 조사분석코져 한다.

2. 실험방법

Al-Li 2원합금(이하 합금의 조성은 ·wt%)과 Al-Li-Cu 3원합금은 고순도의 Al(99.99%), Li(99.9%)를 아르곤 가스분위기하의 고주파유도에서 용해 및 주

조하여 30×60×200mm 크기의 잉고트를 얻었다. 주조한 잉고트는 540°C까지 시간당 40°C로 승온하여 균질화처리하였으며, Al-Li-Cu-Mg-Zr합금은 Alcan사에서 수입한 판재를 이용하였다.

균질화처리한 시편을 열간압연후, 경도시편은 2mm, 인장시편은 1mm, 전기저항시편은 0.6mm의 두께로 각각 냉간압연 하였다. 인장시편은 ASTM subsize의 규격으로 제작하였으며, 시편의 화학조성은 ICP-AES 분석장치를 이용하여 분석하였으며 이때 각 조성은 Table 1에 나타내었다.

Table. 1 Chemical analysis of the binary Al-Li, ternary Al-Li-Cu and multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloys.

Element Alloys	Li	Cu	Mg	Zr	Fe	Si	Al
Al-Li	2.06	-	-	0.027	0.097	0.015	bal.
Al-Li-Cu	2.38	0.71	-	0.015	0.091	0.028	bal.
Al-Li-Cu-Mg-Zr	2.09	0.93	0.5	0.08	0.063	0.022	bla.

경도와 인장축정용 시편 및 투과전자현미경 조직관찰용 시편은 540°C의 염욕(NaNO₃+KNO₃), 전기저항시편은 540°C의 아르곤가스 분위기하에서 각각 용체화처리한 후 액체질소에 쿨칭하여, 90°C 및 190°C로 유지된 실리콘 오일욕에서 시효하여 각 결과를 상호비교하였다.

경도와 인장시험은 시효된 시편을 각각 하중 200g의 미소경도계와 인장시험기(Zwick Materials Testing)로 측정하였으며, 전기저항은 10×1×0.6mm 크기의 판재를 이용하여 경도 및 인장시험과 같은 시효조건에서 시효시킨 후 D.C. power supply 와 recorder를 이용하여 측정하였으며, Portable Double Bridge를 이용하여 절대저항치를 측정하였다.

투과전자현미경 조직관찰은 열처리된 시편을 기계적으로 30~50 μ m까지 연마한 후 -40°C로 유지된 40% HNO₃-60%CH₃OH의 전해액을 사용하여 18~20V의 전압하에서 Bollmann법으로 박막을 제작한 다음, 가속전압 160kV의 투과전자현미경(JEOL JEM 200CX)을 이용하여 실시하였다.

3. 실험결과

3. 1. 시효처리에 따른 기계적성질의 변화

Fig. 1은 90(a)와 190°C(b)에서 시효한 각 합금의 경도변화를 나타낸 것이다. 90°C에서 시효한 경우 초기상태의 경도치는 2원, 3원 및 다원합금 순으로 높게 나타났으나, 전체적인 2원합금 및 다원합금의 경화곡선의 형상은 거의 비슷한 형태를 나타냈다. 각 합금에서의 초기피크는 1.5~24시간 영역에서 나타났다.

190°C에서 시효한 경우의 각 합금은 1차 경화피크가 나타난 후 추가적 경화거동을 나타내는 2차 경화피크가 나타나 2중 경화거동이 나타나고 있었다. 2원합금의 경우 1차 경화피크는 1.5시간, 2차 경화피크는 16시간에서 각각 나타났으며, 3원합금은 24~48시간

에서 1차 경화피크가 나타났으며, Fig. 1(b)에 나타내지는 않았지만 120시간 이후에 2차 경화피크가 나타났다. 다원합금은 2시간에서 1차 경화피크, 그리고 8시간 이후에 2차 경화피크가 나타나고 있었다.

Fig. 2는 90°C와 190°C에서 시효한 2원합금의 항복, 인장강도 및 연신율을 나타낸 것으로서, 90°C에서 시효한 경우 8시간 이후 부터 항복 및 인장강도는 서서히 계속 증가하고 있지만, 연신율은 시효초기 급격히 감소하였다가 48시간 이후 다시 증가하고 있었다.

190°C에서는 항복 및 인장강도가 전체적으로 계속 증가하고 있었으며, 0.5~1.5시간에서는 강도치가 급격히 증가하였지만, 1.5~3시간에서는 강도 증가율이 둔화되었고, 3시간 이후 부터는 다시 증가하는 것을 알 수 있었다. 연신율은 강도 증가율이 둔화되기 시작하는 1.5시간에서 급격히 떨어졌다. 이러한 현상은 Fig. 1(b)에서 나타나는 경화곡선 형태와 일치한다.

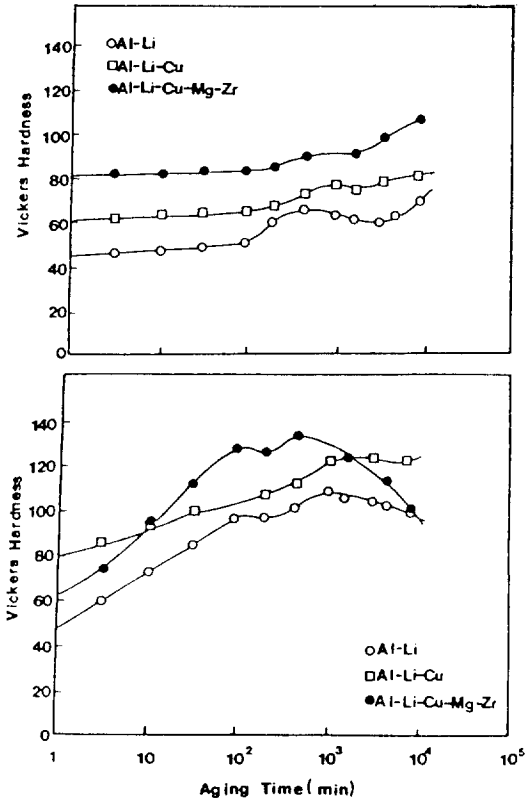


Fig. 1 Curves of ageing hardness with ageing time in the binary Al-Li, ternary Al-Li-Cu and multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys aged at 90 (a) and 190°C (b).

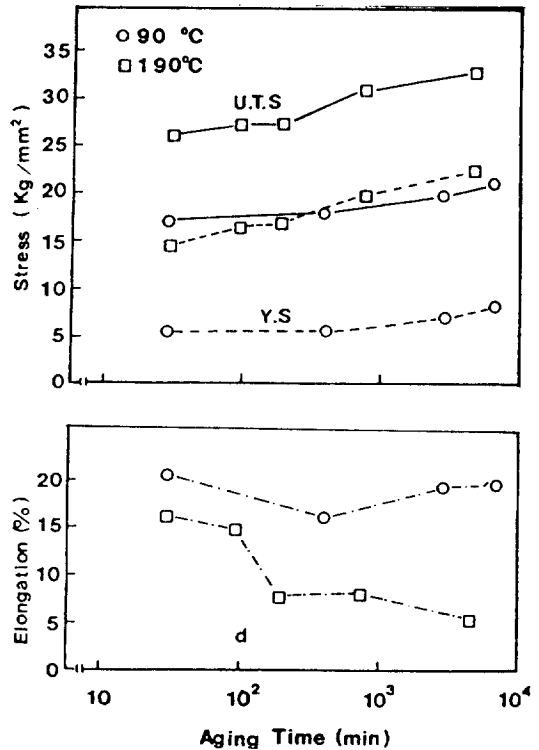


Fig. 2 Mechanical properties with ageing time in the binary Al-Li alloy aged at 90 and 190 °C.

Fig. 3은 190°C에서 시효한 각 합금의 인장강도와 연신율을 상호비교한 것이다. 2원 및 3원합금은 시효함에 따라 인장강도가 계속적으로 증가하나, 연신율은 2원합금의 경우 시효초기에 급격히 감소하였다가 이후 거의 변화가 없었고, 3원합금의 경우는 시효함에 따라 서서히 감소하였다. 다원합금의 최대 인장강도는 8시간에서 나타났으며, 연신율은 3시간에서 최소를 나타낸 후 시효함에 따라 서서히 증가하고 있었다.

Table 2는 각 합금의 시효처리에 따른 각종 기계적 성질 비교하여 나타낸 것이다. 항복 및 인장강도의 최대값은 다원합금에서 나타났으며, 190°C에서 시효한 경우 최적 시효상태에서의 연신율은 3원합금이 가장 우수하게 나타났다. 또한 다원합금에서는 190°C의 8시간에서 연신율 및 인장강도가 가장 우수하게 나타났다.

Table. 2 Mechanical properties in the binary Al-Li, ternary Al-Li-Cu and multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys.

Alloys	Temp.	T i m e	σ_{ys}	σ_{TS}	ϵ_f
	(°C)	(hr)	kg/mm ²	kg/mm ²	(%)
Binary Al-Li Alloy	90	0.5	5.75	17.29	20.56
		8	5.95	17.85	16.30
		48	7.02	19.76	16.31
		72	7.32	20.68	19.31
		120	8.16	21.53	19.40
	190	0.5	14.67	26.04	16.03
		1.5	16.20	27.03	12.46
		3	16.77	27.21	7.64
		12	19.85	30.94	7.84
Ternary Al-Li-Cu Alloy	190	0.5	17.10	33.31	14.29
		3	20.03	35.28	11.43
		16	23.19	39.46	7.27
		72	27.73	42.49	5.67
Multi-Compo. Al-Li-Cu-Mg-Zr	190	0.5	27.89	39.36	5.09
		3	31.99	41.65	3.80
		8	32.63	43.90	4.18
		72	30.06	42.63	5.20

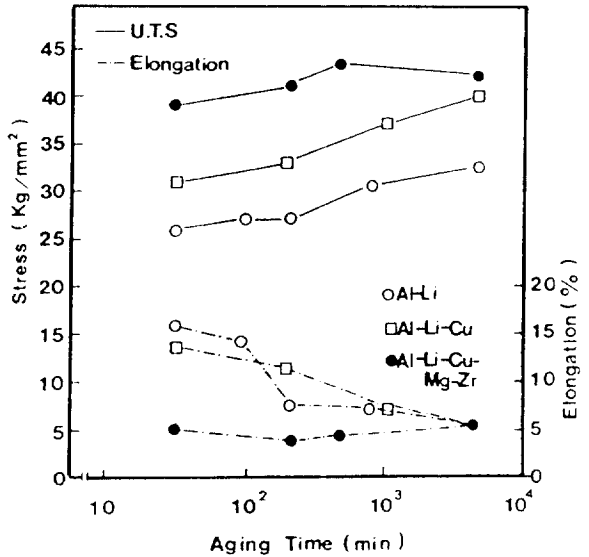


Fig. 3 Mechanical properties with ageing time in the binary Al-Li, ternary Al-Li-Cu and multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys aged at 190°C (b).

3. 2. 투과전자현미경 조직관찰

Photo. 1은 각각 190°C에서 24시간 시효한 2원합금 (a) 3원합금 (b) 및 다원합금 (c)에서 형성되는 석출상중 δ' (Al₃Li)상과 관련하여 나타나는 석출상만을 관찰한 투과전자현미경 조직사진이다.

2원합금인 (a)에서는 δ' 상만이 관찰되었으며, 3원합금인 (b)에서는 δ' 상 및 Cu첨가로 인하여 석출한 T₁(Al₂LiCu)상과 T₁상과 interaction을 일으켜 모양이 변화된 δ' 상이 공존하여 석출되어 있음을 관찰할 수 있었다. T₁상과의 interaction에 따른 δ' 상의 모양 변화에 대한 연구는 鄭과 趙^{9,10)}에 의하여 보고된 바 있다. Zr이 첨가된 다원합금 (c)에서는 δ' 상외에 β' (Al₃Zr)과 δ' 상으로 구성된 복합석출상이 나타나고 있었으며, 복합석출상의 형성기구에 대해서도 鄭¹¹⁾에 의하여 보고된 바 있다.

Photo. 2에서는 190°C에서 24시간 시효한 다원합금의 투과전자현미경 조직사진으로서, a)는 S'(Al₂CuMg)상과 T₁상이 공존하고 있는 것을, b)는 T₁상 및 S'상의 투과전자회절패턴을 각각 나타낸 것이다.

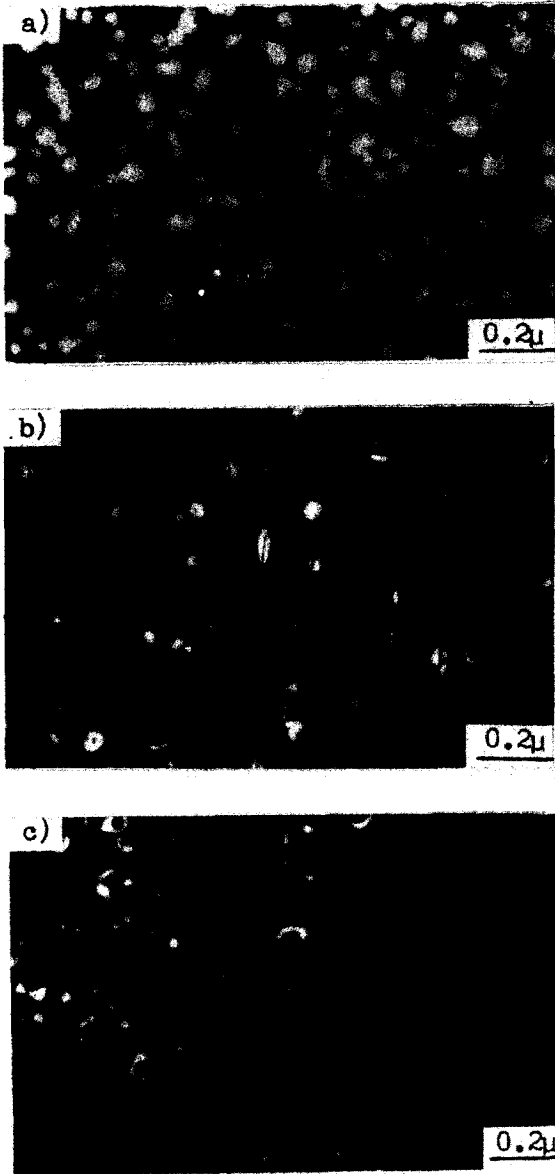


Photo. 1 Transmission electron micrographs of the binary Al-Li, ternary Al-Li-Cu and multicomponent Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys aged at 190°C for 24hr.
 (a) Dark field image of δ' phases in binary Al-Li alloy.
 (b) Dark field image of δ' and T_1 phases in ternary Al-Li-Cu alloy
 (c) Dark field image of δ' and composite phases in multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy

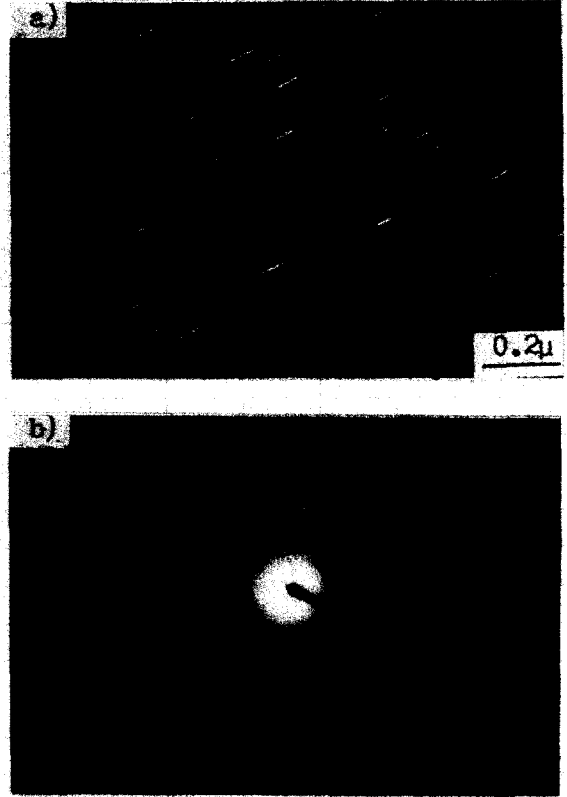


Photo. 2 Transmission electron micrographs of the multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy aged at 190°C for 24hr.
 (a) Dark field image of S' and T_1 phases
 (b) Electron diffraction pattern of (a)

Photo. 3은 190°C에서 48시간 시효한 경우 3원합금의 투과전자현미경 조직사진으로서 a)는 이 합금의 추가강화석출상인 T_1 상을 보여주고 있으며, b)는 T_1 상의 투과전자회절패턴을 나타낸 것이다.

3. 3. 시효에 따른 전기저항변화

전기저항은 경도 및 인장강도시험과 동일한 시효조건에서 측정된 $\Delta R/R_0$ 값으로서 나타났다.

Fig. 4는 2원 (a) 3원 (b) 및 다원합금 (c)을 90°C와 190°C에서 시효함에 따른 $\Delta R/R_0$ 값의 변화를 나타낸 것이다. 2원합금에 있어서 90°C에서의 전기저항변화는 시효초기에 anomalous 현상인 1차피크가 나

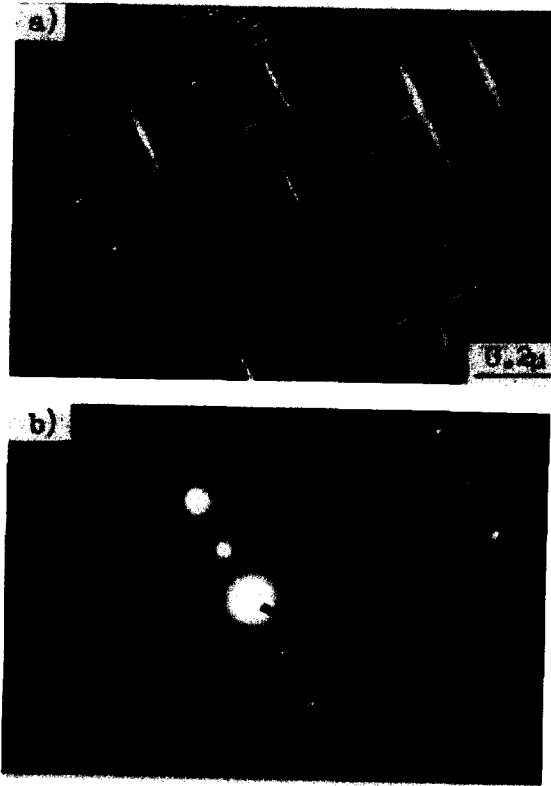


Photo. 3. Transmission electron micrographs of the ternary Al-Li-Cu alloy aged at 190°C for 48hr.
 (a) Dark field image of T_1 phases
 (b) Electron diffraction pattern of (a)

타나며, 20시간 이후에 2차 피크가 나타났다. 190°C의 경우는 시효초기부터 전기저항이 급격히 감소하였으며, 이러한 결과는 δ' 상의 성장에 의한 것으로 판단되며, 48시간 이후에는 $\delta(\text{AlLi})$ 상의 석출에 의한 것으로 판단되는 피크가 나타나고 있었다.

Fig. 4 (b)는 3원합금을 90°C와 190°C에서 시효함에 따른 $\Delta R/R_0$ 값의 변화를 나타낸 것이다. 90°C에서의 전기저항변화는 시효초기에 anomalous 현상이 나타나고, 이후 잠복기를 거쳐 서서히 감소하고 있었으며, 190°C에서는 1.5~8시간 사이에서 1차 피크가 나타났으며 16시간 이후에 2차 피크가 나타났다.

Fig. 4 (c)는 다원합금을 90°C와 190°C에서 시효함에 따른 $\Delta R/R_0$ 값의 변화를 나타낸 것이다. 90°C에서 시효초기에 전기저항값이 급격히 감소하였으며, 3시간 부터 24시간 시효처리할 때 까지는 전기저항값이 거

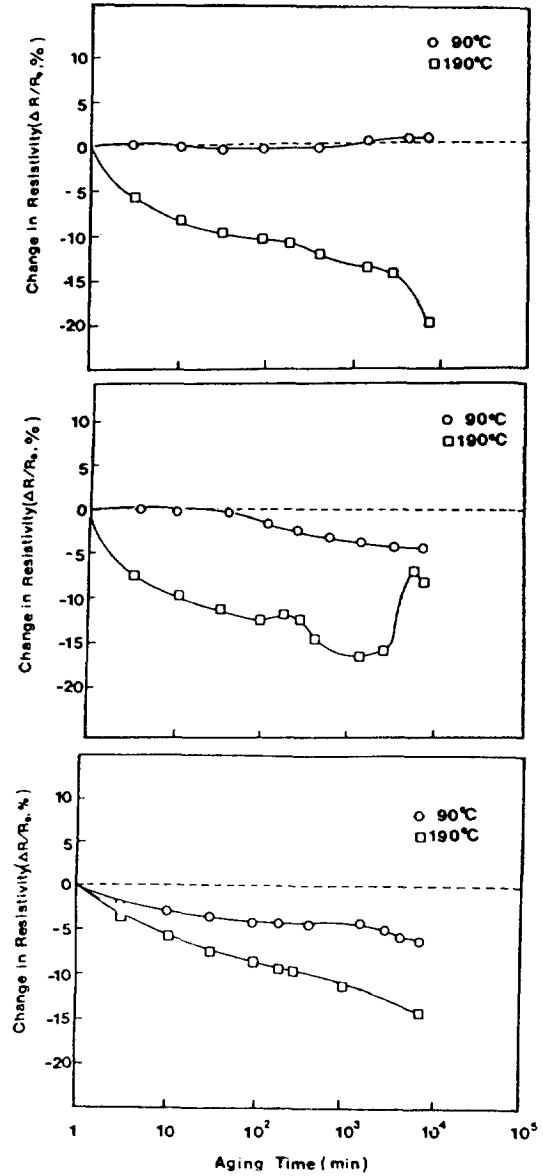


Fig. 4 Changes of electrical resistivity with ageing time in the binary Al-Li (a), ternary Al-Li-Cu (b) and multi-component Al-Li-Cu-Mg-Zr(c) alloys aged at 90 and 190°C.

의 변화되지 않은 현상이 나타났다. 이것은 90°C에서 새로운 상이 형성되기 때문이며 경도와 비교해 볼때 Al-Cu-Mg합금계에서 형성되는 G.P.B zone인 것으로 판단된다. 190°C의 시효초기는 δ' 상과 복합석출상의 성장에 의하여 전기저항이 감소하나, 3시간 이후부터

는 전기저항이 급격히 감소하였으며, 이는 S'상의 석출과 관련된 것으로 판단된다.

4. 고찰

4.1. Al-Li 2원합금

Li을 첨가한 거의 모든 Al합금에서 기본강화상은 δ'상이며, 강화의 주요인은 역위상경계와 전위와의 상호반응에 의한 것이며 이외에도 정합 스트레인 영역에 의한 강화와 탄성계수강화 등이 작용하는 것으로 알려져 있다.

저온시효인 90°C에서 시효에 따른 경도, 강도 및 전기저항변화에 결과를 상호 비교해 보면, Fig. 1의 경도곡선에서는 3시간 시효한 이후에 1차 경도피크가 나타나고 있으며, 또한 Fig. 2의 항복 및 인장강도는 시효초기부터 증가하지만 연신율은 급격하게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 4 (a)에 나타난 전기저항변화는 시효함에 따라 2개의 피크가 형성되었다. 이중 경도결과는 高橋 등¹²⁾의 연구결과와 일치하며, 이들은 열분석에 의해 저온시효 조건에서 δ'상의 precursor phase의 존재를 보고한 바 있다.

따라서 저온시효에 따른 경도, 강도 및 전기저항변화곡선에서 1차 피크는 시효초기에 형성된 δ'상의 precursor phase, 2차 피크는 48시간 이후에 석출되는 δ'상이 기여한 것으로 판단된다. 따라서 시효초기에 형성되는 δ'상의 precursor phase는 경도, 인장강도 및 항복강도를 증가시키는 역할을 하지만 연신율은 감소시킨다고 판단된다.

2원합금을 190°C에서 시효함에 따른 경도, 인장강도, 연신율 및 전기저항의 변화를 동시에 비교하여 검토하면 시효초기에서의 경도, 강도 증가 및 연신율의 감소는 퀘칭시에 형성된 δ'상의 precursor phase와 시효초기에 형성되는 δ'상의 조대화로 인한 것으로 판단되며, 1.5시간 이후에 경도와 인장강도의 급격한 증가와 연신율의 급격한 저하현상 및 전기저항변화는 퀘칭시에 형성된 δ'상의 조대화와 퀘칭시의 과포화에 의해 시효시 형성되는 δ'상 등의 석출로 인한 것이라 생각된다.

4.2. Al-Li-Cu 3원 합금

Cu가 첨가된 3원합금은 Cu의 고용강화효과와 δ'

상 이외에 θ'(Al₂Cu) 및 T₁(Al₂CuLi)상의 석출로 인하여 2원합금보다 경도 및 강도가 높게 나타났다.

Fig. 1 (a)에 나타낸 3원합금의 90°C 경도곡선에서는 8시간 이후에 1차 피크가 나타났으며, 이것은 Fig. 4 (a)의 Al-Li 2원합금 및 Fig. 4 (b)의 3원합금의 전기저항변화 곡선에서 시효초기에 나타나는 anomalous현상을 고려할 때 Al-Li 2원합금에서 형성되는 δ'상의 precursor phase와 3원합금에서 Cu첨가로 인하여 형성되는 G.P. zone으로 인한 것이라고 생각되지만 Al-Li-Cu합금계에서 Al-Cu합금의 G. P. zone이 형성될 수 있는 Cu/Li은 1 이상이 되어야 하므로 δ'상의 precursor phase의 존재로 인한 것이라고 판단된다.

Fig. 5는 3원합금을 190°C에서 시효함에 따른 전기

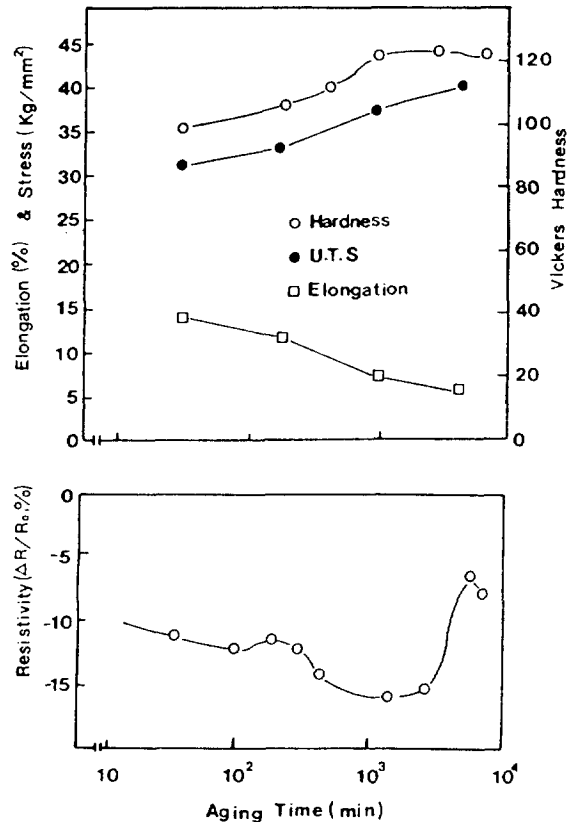


Fig. 5 Comparison of mechanical properties with electrical resistivity in the ternary Al-Li-Cu alloy aged at 190°C.

저항 및 기계적성질을 동시에 나타낸 것으로서, 전기 저항변화 곡선에서는 1.5시간에서 1차 피크가 나타났으며, 24시간 시효한 이후에 2차 피크가 나타났다. 이러한 피크는 시효에 따른 석출상의 석출과 관련이 있으며 본 연구에 사용된 시편의 조성에서 석출되는 평형석출상은 평형상태도상에서는 T₂상 및 δ상이지만, 실제 시효과정에서 초기석출속도가 빠른 2원합금계의 준안정상인 δ'상이 우선적으로 형성되기 때문에 시효 초기에 실제 모상중의 Li의 농도는 감소하게 되며 이것을 고려하는 경우 3원 평형상태도상에서의 평형석출상은 T₂상, T₁상 및 δ상 등이 존재하게 된다. 이들 평형상중 T₂상은 과시효시 주로 대경각입계에서 불균일 핵생성되는 것으로 알려져 있다.

또한 준안정 석출상은 Al-Li 2원합금에서의 δ'상의 precursor phase와 δ'상 및 Al-Cu 합금에서의 G.P zone과 θ'상 등을 고려할 수 있고 Broga 등¹³⁾과 Rioja 등¹⁴⁾은 T₁'상의 precursory phase인 T₁상이 존재한다고 보고한 바 있으며, 이 석출상은 Orthorhombic 결정구조(Pt₂Mo type)를 가지며 a=0.28nm, b=0.86nm, c=0.406nm이고, (010)_β || (110)_α, [011]_β || [011]_α의 방위관계를 갖는다고 하였다.¹⁴⁾

따라서 Fig. 5의 전기저항변화곡선에서 1차 피크는 Al-Li 2원합금에서 형성되는 δ'상의 precursor phase와 δ'상 및 Al-Cu합금에서의 C.P. zone과 θ'상 등과 Al-Li-Cu합금에서 석출되는 T₁상의 precursory phase인 T₁'상 등에 의해 기인된 것이라고 판단되지만, δ'상의 precursor phase와 δ'상은 이미 시효초기 및 저온에서 형성되고, Al-Cu합금에서의 G.P. zone과 θ'상 등은 Cu/Li의 농도비가 현 합금보다 높은 경우에 형성¹⁵⁾되기 때문에 1차 피크에 기여할 수 있는 가능성은 희박하다.

따라서 1차 피크는 T₁'상에 의한 것이라고 판단되지만 최근 Haug 등¹⁶⁾과 다른 연구자들^{17, 18)}의 전자회절패턴 해석에 의하면 T₁'상의 회절점이라고 해석된것은 T₁상의 회절점의 잘못 해석된 것이라고 보고되고 있기 때문에 T₁'상의 존재여부는 아직 해결되지 않은 문제점이다. 따라서 1차 피크가 T₁'상에 의해 기인된 것인지 혹은 다른 상으로 인한 것인지 좀 더 연구되어야 할 과제이다.

또한 24시간 이후에 나타나는 2차 피크는 Photo. 1과 Photo. 2에서 관찰할 수 있는 것과 같이 T₁상에 의

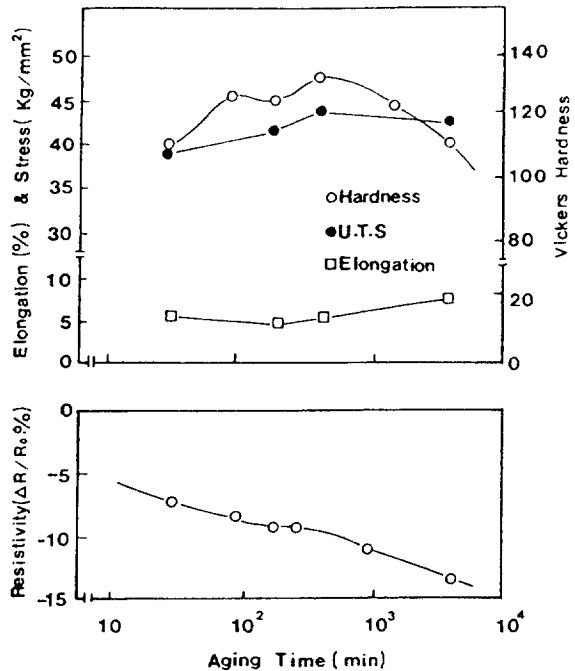


Fig. 6 Comparison of mechanical properties with electrical resistivity in the multicomponent Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy aged at 190°C.

한 것으로 판단되며, δ'상에 의한 것으로는 문제가 있다. 즉, δ'상의 격자불일치도(misfit strain) ε_b는 Li의 함량에 따라서 0.08~0.18%^{19, 20)}로 알려져 있다. 여기서 ε_b는 (a_b-a)/a이며, a_b와 a는 석출상과 모상의 격자상수이다. 그러므로 격자불일치도가 낮고 모상과 석출상과의 계면에너지가 0.014J/m² 정도²¹⁾로 매우 낮기 때문에 δ'상의 정합성상실은 (1)식에 의해 계산할 수 있다.²²⁾

$$r = \frac{\gamma}{\mu\delta^2} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 γ는 석출상의 계면에너지, μ는 모상의 전단탄성계수 및 δ는 모상과 석출상의 격자불일치도 등이 다.

(1)식에 γ로서 0.014J/m², μ는 29.7Gpa 및 δ로 0.0008의 값을 대입하면 재고용 온도 이하에서는 0.37 μm까지 정합상태를 유지한다는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 계면성질을 갖는 δ'상은 전기저항변화에는 큰 영향을 미치지 못하기 때문에 2차 피크는 T₁상에 의한 것이라 생각된다.

그리고 인장강도 및 경도는 T_1 상의 석출과 성장에 의하여 증가되었지만 연신율은 감소하고 있었다.

Huang¹⁶⁾에 의하면 Al-3wt%Li-1wt%Cu 3원합금에서 전위가 석출물을 전단하는 시효조건 보다 석출물에 의해서 전위 loop를 형성하기 시작하는 시효조건에서 연신율이 낮게 나타난다고 하였다. 이는 본 연구의 결과와 거의 유사하였다.

따라서 Al-Li-Cu 3원합금에 있어서 경도 및 강도에 미치는 주요 강화상은 T_1 상 및 δ' 상이라 할 수 있지만 190°C의 전기저항변화에서 1차 피크에 해당하는 영역에 대한 연구가 좀더 깊이 있게 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 3. Al-Li-Cu-Mg-Zr 다원합금

다원합금을 시효처리하면 δ' 상 이외에 복합석출상 α' [$Al_3(Li_x, Zr_{1-x}), Li_2$ 형 규칙격자], T_1 및 S' (Al₂CuMg)상 등이 석출된다고 알려져 있다. 또한 Gefen 등²³⁾은 2024-Li합금에서 전기저항과 경도측정으로 부터 G.P.(I) zone과 G.P.B(I) zone, G.P.(II) zone과 G.P.B(II) zone의 2단계 석출과정을 주장하였으며, Mukhopadhyay 등²⁴⁾은 열분석에 의해서 8090 (Al-Li-Cu-Mg-Zr)과 8091(Al-Li-Cu-Mg-Zr)다원계합금의 G.P. zone 형성을 규명하였다. 이들에 의하면 Al-Li과 Al-Cu-Mg 3원합금의 열분석에서 Zr을 첨가했을 경우 G.P. zone의 형성은 억제된다고 하였다.

Fig. 1 (a)에서 다원계 합금의 경도변화는 3시간 이후에 피크가 나타나고 있으며 이 온도에서의 경화피크는 Mukhopadhyay 등²⁴⁾의 열분석 결과에서 G.P. zone이 형성되는 온도영역과 일치하고 있으며, 이는 다원계 합금에서도 G.P. zone이 형성된다는 것을 의미하지만 이 G.P. zone이 Al-Li 합금에서 형성되는 δ' 상의 precursor phase인지 혹은 Al-Cu-Mg 3원합금에서 형성되는 G.P.B. zone인지는 명확하지 않다.

Fig. 6은 다원계합금의 190°C에서 기계적성질과 전기저항의 변화를 동시에 나타낸 것으로서 경도곡선에서는 2개의 경화피크가 나타났으며, 이것은 Welpmann 등²⁵⁾과 Ohnishi 등²⁶⁾의 실험결과와 잘 일치한다. Welpmann 등²⁵⁾에 의하면 1차 피크는 주요 강화상인 δ' 상과 G.P.B. zone의 형성에 의한 것이라고 하

였다. 그러나 Ohnishi 등²⁶⁾은 1차 피크에서는 δ' 상의 성장과 복합석출물의 형성에 의한 것이며, 2차 피크에서는 S' 상이라고 하였지만 S' 상이 불균일하게 석출되므로 강화에 영향을 미치는지는 더 연구되어야 할 필요가 있다고 하였다.

또한 Welpmann 등²⁵⁾, Furukawa 등²⁷⁾ 및 Ohnishi 등²⁶⁾은 최적시효상태에서 δ' 상 이외에 S' 상만이 석출된다고 하였지만, Furukawa 등²⁷⁾은 급냉후 stretch를 주지 않고 시효하는 경우의 S' 상은 입내에 소량 석출하기 때문에 최적시효단계에서 강도에 큰 영향을 주지 못할 것이라 하였다. Ohnishi 등²⁶⁾도 최적시효조건에서 S' 상이 불균일하게 석출되기 때문에 S' 상이 강화에 어떻게 기여하는지는 좀 더 연구 할 필요가 있다고 하였다. 또한 이들은 T_1 상에 대한 존재 및 T_1 상이 강도와 연신율에 미치는 영향에 대해서는 언급하지 않은 상태이다.

그러나 Ahmad 등²⁸⁾과 White 등²⁹⁾은 stretch를 가했을 경우 시효처리에 따라 S' 상과 T_1 상의 밀도가 높아져 강도에 영향을 미칠 것이라 하였으나, 이에 반하여 Gregson 등³⁰⁾은 시효전에 stretch를 주지 않은 경우에도 S' 상이 모상중에 균일하게 분포하고 있다고 하였으며 따라서 S' 상이 강도에 큰 영향을 미칠 것이라 하였다. 또한 최근 鄭과 趙³¹⁾는 stretch를 주지 않은 경우에도 최적시효상태에서 T_1 과 S_1 상이 모상중에 균일하게 공존하고 있어 추가적 경화거동 및 강화에 이들 석출상들이 중요한 역할을 한다고 보고한 바 있다. 이와같은 보고들을 종합해 보면 합금의 조성 및 열처리 조건에 따라 석출상의 종류, 분포 및 밀도가 달라진다는 것을 알 수 있다.

Photo. 2에서 확인되는 바와같이 stretch를 가하지 않은 본 연구에서도 균일하게 S' 상이 균일하게 형성되었으며 T_1 상도 공존하고 있었다. 또한 연신율 값은 Welpmann 등²⁵⁾의 실험치와 잘 일치했으며, 최적시효단계에서 연신율은 1차 피크에서 보다 더 증가되었다.

Welpmann 등²⁵⁾과 Mayer 등³²⁾에 따르면 연성은 δ' 상의 무석출대(Precipitation Free Zone : PFZ)인 결정립계부근에서 rod형태의 S' 상이 석출됨으로서 연성이 유지된다고 하였다. 따라서 최적시효단계에서 강도 및 경도에 영향을 미치는 석출상은 복합석출상, δ' , S' 및 T_1 상 등이라고 판단된다.

5. 결 론

전기저항, 경도, 강도 및 투과전자현미경 조직관찰에 의해서 Al-2.06Li 2원합금, Al-2.38Li-0.71Cu 3원합금 및 Al-2.09Li-0.93Cu-0.5Mg-0.08Zr 다원합금에 관한 시효석출거동을 조사 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 피크경도치는 다원합금이 2원 및 3원합금보다 높고 경도치에 도달하는 시간도 짧았으며, 항복 및 인장강도도 가장 높았다. 그러나 연신율은 시효함에 따라서 3원합금이 2원합금 및 다원합금보다 우수하였다.

2) 2원합금의 경우 90°C의 저온시효에서 경도, 강도 및 전기저항 변화곡선에서 2중피크가 나타났으며, 1차피크는 δ' 상의 precursor phase, 2차 피크는 δ' 상이 기여한 것이다.

3) 3원합금의 경우 90°C의 저온시효에서 나타나는 전기저항 변화곡선의 anomalous 현상은 δ' 상의 precursor phase의 형성으로 인한 것이며, 190°C의 비교적 고온시효에서 나타나는 1차피크는 T_1' 상의 존재로 인한 것으로 판단되지만 좀 더 연구되어야 할 과제라 생각되며, 2차피크는 T_1 의 형성으로 인한 것이다.

4) 다원계 합금의 경우 90°C의 저온시효에서 나타나는 전기저항곡선의 plateau 영역은 Al-Cu-Mg합금에서 형성되는 G.P.B. zone인 것으로 판단되며, 190°C의 시효에서는 T_1 및 S'상이 균일하게 석출하였다.

5) 2원합금의 강화는 저온에서는 δ' 상의 precursor phase, 시효함에 따라 δ' 상이 기여하였으며, 3원합금은 저온에서는 δ' 상의 precursor phase, 시효함에 따라 기본적으로는 δ' 상에 의한 것이지만 추가적 강화는 T_1 상의 존재로 인한 것이다. 또한 다원합금의 경우는 저온에서는 G.P.B zone과 δ' 상, 시효함에 따라 T_1 및 S'상이 추가적 강화상으로 작용한다.

참 고 문 헌

- Aluminum-Lithium Alloys, T. H. Sander, Jr. and E. A. Starke, Jr. (Eds.) TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1981)
- Aluminum-Lithium Alloys II, E. A. Starke, Jr. and T. H. Sander, Jr. (Eds.) TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1984).
- Aluminum-Lithium Alloys III, C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, (Eds.) Inst. of Metals, London (1986).
- 4th International Aluminum-Lithium Conference, G. Champier, B. Dubost, D. Miannay and L. Sabetay, (Eds.) Journal de Physique 48, Colloguc C3 (1987).
- Aluminum-Lithium Alloys, Proc. 5th Int. Al-Li Conf., T. H. Sander, Jr. and E. A. Starke, Jr., (Eds.), Williamsburg, Virginia, (1989).
- Aluminum-Lithium Alloys, Proc. 6th Int. Al-Li Conf., M. Peter and P.-J. Winkler (Eds), Garmisch-Partenkirchen (1991).
- W. T. Tack and L. W. Loechel : in Ref.5), 1457.
- R. J. Rioja and R. H. Graham : Advanced Mater. and Process, (1992) 23.
- H. K. Cho, I. S. Eun and D. S. Chung : Second International Conference on Aluminum Alloys-Their Physical and Mechanical Properties-(Ed. by C. Q. Chen), The Chinese Society for Metals, Beijing (1990), p. 67.
- Hyun Kee Cho, Dong Seok Chung and Ken-ichi Hirano : International Conference on Recent Advanced in Science and Engineering of Light Metals, (Ed. by K. Hirano, H. Okida and K. Ikeda) The Japan Institute of Light Metals, Sendai (1991), p. 307.
- 鄭棟碩 : 碩士學位論文, 慶北大學校, (1987).
- T. Takahashi and T. Sato : J. Japna Inst. Light Metals, 36 (1986), 207.
- M. Avalos-Broza, P. O. Pizza and L. S. Lason : NASA Technical Memorandum 84, (1983) 384.
- R. J. Rioja and E. A. Ludwiczak : in Ref.3), p. 471.
- 曹亨鎬 : 博士學位論文, 日本東北大學, (1987)
- J. C. Haung : Ph. D. Dissertation. University of California, Los angeles, (1986).
- W. A. Cassada, G. J. Shiflet and E. A. Starke, Jr. : Scip. Met., 21 (1987) 387.

18. V. Radmilovic and G. Thomas : in Ref. 4), 385.
19. B. Noble and G. E. Thompson : Met. Sci. J., 5, (1975) 114.
20. S. F. Baumann and D. B. Williams : Scrip. Metall., 18 (1984) 611.
21. S. F. Baumann and D. B. Williams : Met. Trans., 16A (1985) 1203.
22. J. Burke : The Kinetics of Phase Transformations in Metals, Pergamon press, (1965) p. 141.
23. Y. Gefen, M. Rosen and A. Rosen : Mat. Sci. Eng., 8 (1971) 181.
24. A. K. Mukhopadhyay : in Ref. 4), 439.
25. K. Welpmann, M. Peter and T. H. Sander, Jr. : in Ref. 3), 524.
26. T. Ohnishi, H. Shiota and T. Ito : J. Jap. Inst. Light Met., (1987) 496.
27. B. M. Furukawa, Y. Miura and M. Nemoto : Trans. JIM. 28 (1987) 655.
28. M. Ahmad and T. Erickson : in Ref. 3), 509
29. J. White, W. S. Miller. L. G. Palmer, R. Davis and T. S. Saini : in Ref. 3), 530.
30. P. J. Gregson, O. J. Peel and B. Evans : in Ref. 3) 516.
31. 鄭棟碩, 趙顯麒 : 大韓金屬學會誌, 31 권 7호 (1993), 939.
32. P. Meyer and B. Dubost : in Ref. 3), 37.