

열분석 방법에 의한 급냉응고 Al-Li-Zr 합금의 시효거동 연구

홍영준 · 강정윤 · 김인배 · 이상래

부산대학교 공과대학 금속공학과

Study on the Aging Behaviors of a Rapidly Solidified Al-Li-Zr Alloy by Differential Scanning Calorimetry

Y.J. Hong, C.Y. Kang, I.B. Kim and S.L. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University

초 록 급냉응고된 Al-3.51wt%Li-0.34wt%Zr 합금의 시효거동을 시차주사열량계(DSC)에 의한 열분석 방법으로 조사하였다. DSC에 의한 비열측정 결과 δ 의 석출에 의한 발열반응과 δ , β 및 복합석출상의 석출에 의한 발열반응을 확인하였으며 δ 및 δ 의 재고용에 의한 2개의 흡열반응을 확인하였다. 70°C 저온시효시 δ 의 석출에 의한 발열반응 이전에 흡열반응이 나타났으며 이것은 δ 석출 이전에 δ 전구생성물이 형성되었음을 의미한다. DSC 곡선상에 나타난 발열과 흡열곡선을 해석하여 얻은 δ 상 석출과 재고용의 활성화에너지값은 각각 83KJ/mol과 98KJ/mol로서 Al-Li 2원계 및 Al-Li-Mg에 비해 높은 값을 나타내었으며, 시효에 의한 강화가 일어나 DSC에 의한 비열변화 조사결과 나타난 δ 상 석출 완료 시효조건점(210°C, 1시간)에서 최고경도값(Hv 160)을 나타내었다.

Abstract Effects of aging treatment on the microstructural evolution of a rapidly solidified Al-3.51wt%Li-0.34wt%Zr alloy were investigated by differential scanning calorimetry(DSC). DSC analysis showed the two exothermic and two endothermic peaks. The two exothermic peaks corresponded to δ and $\delta + \beta$ + composites precipitates precipitation respectively. And the two endothermic peaks corresponded to δ and δ dissolution reaction respectively. DSC analysis on the specimen aged at low temperature(70°C) showed the prior endothermic peak which is corresponded to the dissolution of δ precursor. It means the existence of δ precursor before δ precipitation. The activation energy for precipitation of δ measured as 83KJ/mol and the energy for dissolution was 98KJ/mol. These values are higher than those of Al-Li, Al-Li-Cu and Al-Li-Mg alloys. Peak hardness value (Hv 160) was obtained at 210°C for 1hr aging treatment which coincided with finishing point of δ precipitation.

1. 서 론

항공기용 구조재료는 밀도가 낮으면서 탄성계수와 강도가 커야 하고 인성 및 피로 특성이 우수하여야 한다. 따라서 현재는 7075계 및 2024계 Al합금이 주로 사용되고 있으나 항공기의 성능을 더욱 향상시키고 연료비를 절감하기 위하여 상용 Al합금보다 비강도와 비탄성율이 크고 낮은 밀도를 갖는 Al-Li계 합금이 대체재료로 주목을 받고 있다. Al에 1wt%의 Li이 첨가되면 약 3%의 비중이 감소될 뿐만 아니라 탄성율이 약 6%증가됨으

로써 기존 항공기 구조재의 대체재료로 사용할 경우 10~15%의 질량감소효과를 얻을 수 있는 등의 장점을 가지고 있다.^{1,2)}

그러나 Al-Li 합금은 시효 석출상인 δ (Al₃Li)상의 평면 슬립, 결정립계 부근에 형성되는 무석출대, 불순물의 입계편석 그리고 비금속 개재물과 불용성 조대 정출물 등으로 인하여 파괴인성이 낮다는 문제점을 가지고 있다.^{3~7)} Al-Li합금의 이러한 저인성 특성을 보완하기 위하여 첨가하는 대표적인 제 3원소에는 Cu, Mg, Zr 등이 있으며, 급냉응고방법에 의하여 Al-Li계 합금을 제조한 경우 일반 주

조한 Al-Li계 합금의 저인성 특성을 개선할 수 있다는 기대와 일반 주조시 첨가할 수 있는 Li의 최대량이 2.5%보다 많은 양의 Li를 첨가시킬 수 있어 항공기의 경량화 요구에 크게 기여할 수 있다는 점 등으로 인하여 연구의 대상이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 실용가능성이 매우 큰 Al-Li-Cu-Mg-Zr합금의 기초 합금계인 Al-Li-Zr합금을 melt spinning방법으로 제조하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter : DSC)에 의한 열분석을 중심으로 투과전자현미경을 이용한 미세조직관찰과 미소경도 측정 등을 통하여 Al-Li-Zr합금의 시효거동을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 급냉응고시편의 열처리

급냉응고 시편제조용 모합금은 99.99%의 고순도 Al과 순수 Li(99.9%), Al-5wt%Zr을 소재로 하여 4×10^{-3} torr로 진공시킨 후 Ar분위기로 유지된 진공유도 용해로에서 고순도 알루미늄 도가니를 사용하여 용해 제조하였다.

급냉응고 시편은 single roll melt spinner를 사용하여 2.7×10^{-4} torr의 진공중에서 slit형 석영재 튜브에 5~10g의 모합금을 장입하여 채용해한 후 약 2kg/cm² 압력의 Ar가스로 1700rpm으로 회전하는 직경 300mm의 Cu-Be 재 휠에 분사함으로써 리본 형태의 시료를 제조하였으며, 이와 같이 제조된 리본 시료의 화학조성은 Al-3.51, wt%Li-0.34wt%Zr이었다.

리본 시료의 시효 열처리는 200°C이하에서는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절된 교반 실리콘유 욕 중에서 행하였으며, 200°C이상에서의 시효처리는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 로 조절된 염욕(KNO₃+NaNO₃)에서 실시하였고, 시편은 Al 호일로 싸서 염 또는 실리콘과의 접촉을 방지하였다.

2.2 열분석

열분석은 단일성의 열보상형 열분석기(Rigaku TAS-100)를 사용하여 고순도의 Ar가스를 미량(60cc/min) 흘리면서, 실온에서 550°C까지 5°K/min의 승온속도로 가열하면서 행하였으며, DSC 곡선의 기준선과 각 구역의 열량(ΔH)은 자동분석장치를 이용하였으

며, DSC 측정에서 일어나는 발열 및 흡열량은 다음 식으로 결정하였다.

$$\Delta C_p(\text{J/Kmol}) = -\frac{K \cdot M \cdot D(t)}{W \cdot \phi}$$

여기서 K는 계기정수, M은 시료의 분자량(g/mol), W는 시료중량(mg), ϕ 는 승온속도(K/min), D(t)는 반응곡선으로부터 base line까지의 반응량을 온도에 따른 함수로 나타내었으며 장치에 대한 보정은 In, Sn, Pb 및 Zn의 용해열 및 용점을 측정하여 행하였다.

2.3 전자현미경 조직관찰 및 미소경도 측정

시효열처리에 따른 각 시편의 조직변화는 리본 시료를 punch를 사용하여 직경 3mm의 디스크로 만든 후 원형시편을 전해연마기에서 온도 0°C, 전압 12V의 전해조건으로 20% HClO₄:80%CH₃COOH의 전해액 중에서 dimple을 형성시킨 후 최소 두께면을 찾아 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 120kV의 가속전압하에서 관찰하였으며 각 시편의 경도 측정은 리본을 수직으로 냉간 mounting하여 연마한 후 시료의 단면부를 미소경도계를 이용하여 하중 20g, 부하시간 10초로하여 경도값을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 급냉응고된 시료의 DSC곡선

Fig. 1(a)는 급냉응고된 Al-3.51%Li-0.34%Zr합금을 시효처리하지 않은 급냉응고 상태에서 DSC를 이용하여 비열변화를 조사한 것으로서, 130°C~185°C(A)와 305°C~350°C(C)의 온도 범위에서 2개의 발열반응과 185°C~305°C(B)와 350°C~520°C(D)의 온도 범위에서 2개의 흡열반응이 나타난다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 DSC곡선상의 발열반응은 석출물의 석출에 대응되고 흡열반응은 석출물의 재고용이나 분해에 대응되는데, 발열반응 A는 급냉응고된 Al-Li-Cu 및 Al-Li-Mg합금의 경우^{6,7)}와 같이 모상과 정합인 Li₂ 규칙 구조의 δ (Al₃Li)상의 석출에 의한 것이고 흡열반응 B는 δ 상의 정합성 상실과 재고용에 의한 것이며, 고온측의 발열 반응 C는 준안정상인 β (Al₃Zr)상과 안정상인 δ (AlLi)상 및 복

합 석출상(β 상을 중심으로 그 주위를 δ 상이 둘러싼 원형 형태의 복합석출상)의 석출에 의한 것이고 고온에서의 흡열반응은 β 상이 고온에서도 비교적 안정하다는 Nes의 연구결과¹⁰⁾와 정¹¹⁾ 등이 급냉응고된 Al-Li-Zr합금을 210°C에서 48시간 시효시킨 후에 복합석출상을 확인한 점을 감안할 때 흡열반응 D는 안정상 δ 의 재고용에 의한 것으로 판단된다. 그리고 DSC곡선상의 발열반응 A와 흡열반응 B의 열량차이가 상당히 크게 나타났는데 이것은 급냉응고 상태에서 이미 상당량의 δ 이 형성되어 있음을 의미한다. 그러나 일반 주조된 Al-Li-Zr합금에 대한 우¹²⁾ 등의 연구결과 나타난 δ 상 석출 이전 즉 발열반응 A영역 이전에서의 생성물에 대응되는 반응 피크는 급냉응고상태 즉 시효시키지 않은 시료에서는 확인되지 않았다.

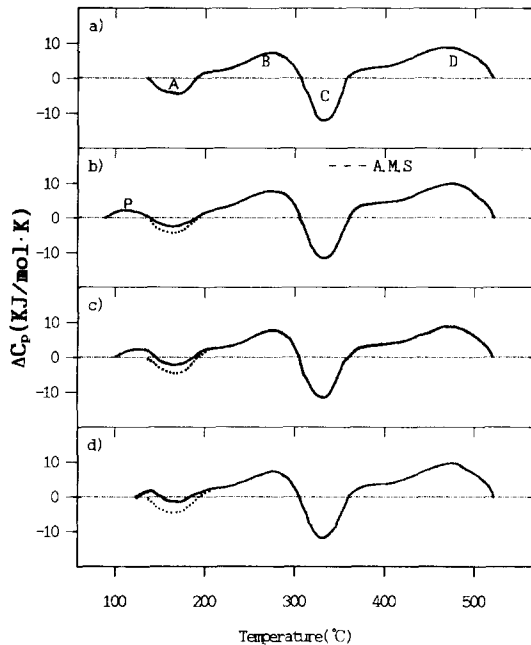


Fig. 1 DSC curves of Al-Li-Zr alloy (heating rate: 5° K/min) a) as melt spun (A.M.S) b), c), and d) aged at 70°C for 1, 4, 8 hrs respectively

3.2 시효시료의 DSC곡선

Fig. 1(b)(c)(d)는 급냉응고된 Al-Li-Zr합금을 70°C에서 1, 4, 8시간 시효처리한 시료의 DSC곡선으로서 저온부의 변화가 시효처리하지 않은 상태인 Fig. 1(a)와 다르다는 것을 알 수 있다. 즉 발열 반응 A에 앞서 흡열반응 P

(90~130°C)가 나타났는데 흡열반응 P는 여러 연구자들^{12, 13, 14)}이 보고한 바 있는 GP zone과 관련된 것으로서 GP zone에 대응되는 전구 생성물의 재고용에 의한 것이라고 생각된다. 그러나 이 흡열반응은 연구자에 따라 나타난다고 하기도 하고 그 존재를 부정¹⁵⁾하기도 하는데 그 구조나 GP zone과의 일치여부에 대한 확실한 규명은 이루어지지 않은 실정이다.

Fig. 1 (b)(c)(d)에서 보는 바와 같이 비교적 저온인 70°C에서 시효처리한 경우에는 시효시간이 증가됨에 따라 δ 상의 석출과 관련된 A구역의 크기가 감소된다. 이러한 결과는 δ 상의 석출이 시효시간의 지배를 받는다는 것을 의미하며 δ 상의 석출이 완료되는 시효처리 조건에서는 완전히 소멸될 것으로 예상된다. 그리고 δ 상의 재고용에 대응되는 B구역은 70°C 4시간 시효시킨 경우에서부터 δ 상의 석출이 완료되는 시효조건인 210°C 1시간 시효시킨 경우까지 면적이 증가한다. 이와 같이 B구역의 면적이 시효시키지 않은 상태보다 증가한 것은 시효시간의 증가에 따른 δ 석출량의 증가에 의하여 재고용되는 δ 상의 양이 많아졌기 때문이다. 한편 70°C시효에 있어서 시효시간의 증가에 따른 C, D구역의 변화는 없었는데 이러한 결과는 70°C시효조건에서는 새로운 석출상인 β 상과 δ 상의 석출은 일어나지 않는다는 것을 의미한다.

Fig. 2 (a)(b)(c)는 시효온도를 210°C로 상승시켜 각각 1, 4, 8시간 시효처리한 후 DSC로 조사한 비열·온도 변화곡선으로서, 210°C 1시간의 DSC곡선상에 A구역이 거의 소멸된 것으로 보아서 210°C 1시간의 시효에 의해 δ 상의 석출이 거의 종료된다는 것을 알 수 있다. 그리고 B구역은 210°C 1시간에서 최대 면적을 나타내다가 시효 시간의 증가에 따라 감소되고 있는데 이러한 B구역의 감소는 시효시간의 증가에 따라서 δ 상의 재고용이 완료되어 가고 있음을 의미한다. 그리고 고온부에서의 발열반응인 C구역은 시효시간의 증가에 따라 면적이 급격히 감소되는데 이것은 δ 와 β 상 및 복합석출상의 석출이 활발하게 진행되고 있음을 나타낸다. 고온 영역에서의 흡열 반응 D는 앞절에서 기술한 바와같이 δ 의 재고용에 의한 것으로 생각되며, 시효시간의

증가에 따른 D구역의 증가는 평형상인 δ 의 재고용에 의한 것으로 생각되며 시효시간의 증가에 따른 D구역의 증가는 평형상인 δ 의 석출량 증가에 의한 것으로 판단된다. 따라서 만약 충분한 시간동안 시효처리를 할 경우에는 석출상 형성에 따른 흡열반응은 소멸되고 발열구역만 나타날 것으로 예상된다.

Fig 2.(d)는 시효온도를 240°C로 상승시켜 1시간 시효처리한 후 조사한 DSC곡선으로서 210°C 8시간 처리한 경우보다 더욱 시효반응이 진행되어 있음을 확인할 수 있다.

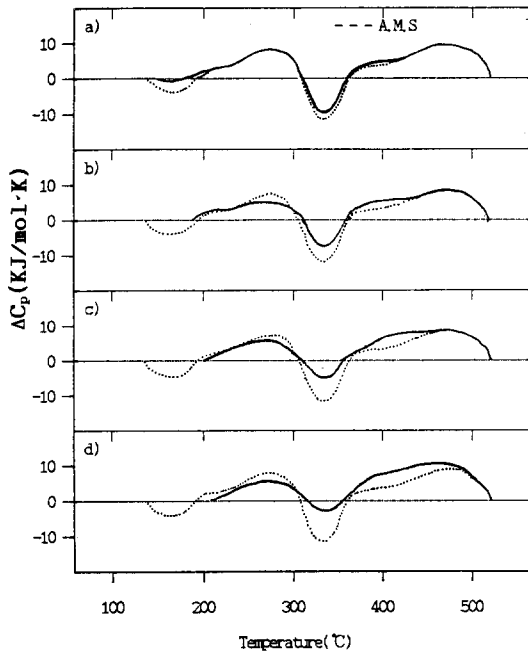


Fig. 2. DSC curves of Al-Li-Zr alloy (heating rate : 5° K/min) a), b), c) aged at 70°C for 1, 4, 8hrs respectively d) aged at 240°C for 1hr

Fig. 3은 급냉응고 상태와 70°C, 210°C, 240°C에서 각각 1시간씩 시효처리한 후 조사한 DSC 곡선으로서 그림에서 피크의 내부면적이 급냉응고 상태보다 증가하거나 감소하는 것은 그 변화량만큼 석출이나 재고용이 진행되었다는 것을 의미한다. 70°C 저온시효에서는 δ 상 석출이전의 전구 생성물의 재고용에 대응되는 흡열반응 P가 확인되었으나 210°C이상의 시효에서는 확인되지 않았다. 따라서 전구 생성물은 저온 시효의 경우에만 석출되는 것으로 판단된다. 그리고 δ 상의 석출에 대응하는 발열반응 A는 210°C에서 거의 소멸되었으며 δ

와 β 및 복합석출상의 석출에 대응되는 C구역도 시효온도의 증가에 따라 축소 소멸되어 가는 것을 알 수 있으며, δ 의 재고용량도 증가되고 있음을 흡열구역 D의 증가로부터 확인할 수 있다.

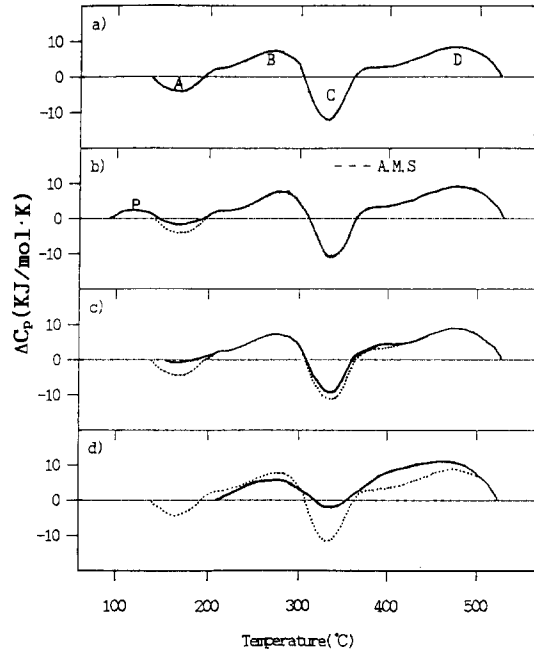


Fig. 3 DSC curves of Al-Li-Zr alloy (heating rate : 5° K/min) a) as melt spun(A.M.S) b) aged at 70°C for 1hr c) aged at 210°C for 1hr d) aged at 240°C for 1hr

δ 상의 석출과 재고용에 대한 반응 활성화 에너지를 구하기 위해¹⁶⁾ 급냉응고된 Al-Li-Zr 합금을 70°C에서 1시간 시효처리한 후 승온속도를 3, 5, 10, 20° K/min로 변화시키면서 측정된 DSC 곡선상에서 δ 상의 석출과 재고용에 해당하는 발열구역 A와 흡열구역 B의 피크온도변화와 승온속도와의 관계를 조사한 결과 승온속도의 대수와 발열 및 흡열 피크온도의 역수사이에는 Fig. 4와 같이 직선관계가 성립하였고 여기서 구한 활성화에너지값은 δ 석출은 83KJ/mol이고 δ 재고용의 경우는 98KJ/mol이었다. 이들 값은 Al내 Li의 확산에 필요한 활성화에너지 139KJ/mol¹⁷⁾보다는 작은 값으로서 그 원인은 급냉응고시 동결된 과잉공공의 영향으로 생각되며 Al-Li 2원계의 65KJ/mol과 82KJ/mol¹⁸⁾보다는 큰 값을 나타내었다.

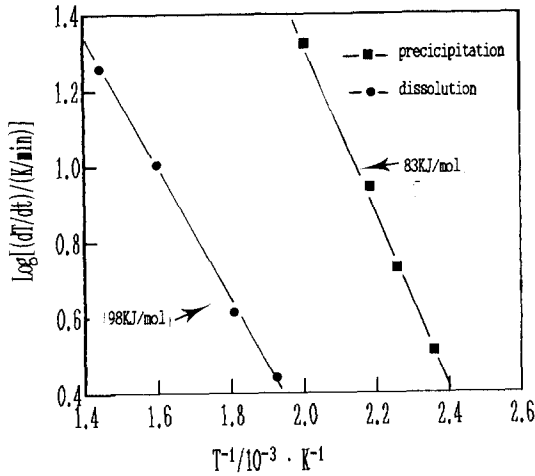


Fig. 4 Determination of activation energy for precipitation and dissolution of δ in melt spun Al-Li-Zr alloy aged at 70°C for 1hr

3.3 미세조직 관찰

Fig. 5는 70°C 및 210°C에서 1시간 시효처리한 후 TEM에 의해 관찰한 미세조직으로서 70°C 1시간 시효에 의해 미세한 δ 상이 분산 석출되었음을 볼 수 있으며 소량의 복합석출상이 확인되는데 이때의 복합 석출상은 급냉응고 중에 형성된 β 상¹¹⁾과 모상간의 계면에서 δ 상의 핵생성으로 형성된 것으로 생각된다. Fig. 5 (b)는 210°C, 1시간 시효처리한 후의 TEM조직으로서 δ 상 및 시효에 의해 형성된 보다 많은 양의 복합석출상을 확인할 수 있다.

3.4 미소 경도 변화

Fig. 6은 급냉응고한 Al-Li-Zr합금을 1시간씩 등온시효 처리를 여러 온도에서 실시한 후 미소경도 변화를 조사한 것으로서 시효 온도가 100°C 이상으로 증가됨에 따라 경도가 급격히 증가하고 210°C부근에서 최고 경도값(Hv 160)을 나타내고 있다.

Fig. 7은 급냉응고된 시료를 각 온도에서 등온시효한 후 경도값을 조사한 것으로 70°C, 160°C에서 시효처리한 경우 시효시간의 증가와 함께 경도치가 증가하여 최고경도값까지 증가하고 있고 210°C로 시효온도가 증가되면 1시간 시효처리시 최고경도치에 달하며 240°C에서는 0.5시간 이내의 단시간에 최고경도를 나타낸 후 감소한다는 것을 알 수 있다. 미

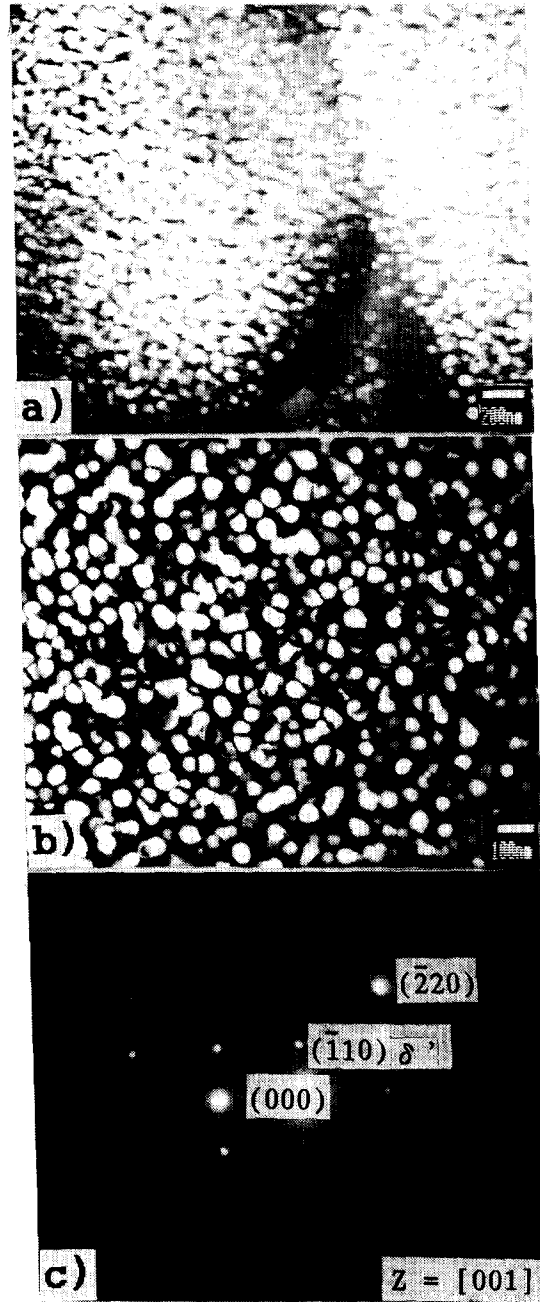


Fig. 5 TEM dark field micrographs of δ and composite precipitate of Al-Li-Zr alloy aged at a) 70°C for 1hr b) 210°C for 1hr c) SADP result of δ precipitate

소경도변화는 주로 δ 상의 석출과 조대화에 의해 지배를 받고 δ 상 석출이 완료되는 조건에서 최대경도값을 보이는데 이는 210°C, 1시간에 δ 상의 석출이 거의 완료된다는 DSC분석결과와 잘 일치한다, 한편 경도에 미치는

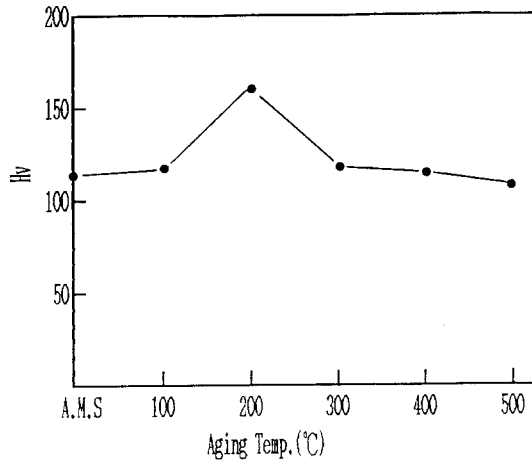


Fig. 6 Microhardness vs. aging temperature of melt spun Al-Li-Zr alloy aged for 1hr.

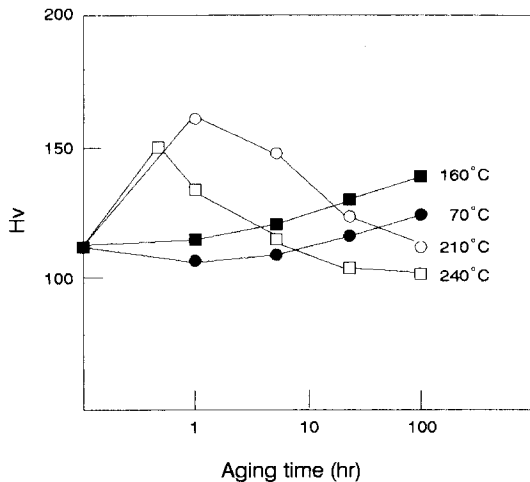


Fig. 7 Microhardness as a function of aging time at various aging temperature of melt spun Al-Li-Zr alloy.

복합석출상의 영향을 직접적으로 확인은 곤란하나 Zr첨가에 의해 Al-3.5wt%Li 2원계 합금의 최고경도값(Hv 145)보다 그리고 Al-3.56wt%Li-0.97wt%Mg의 최고경도값(HV 155)보다 높은 Hv160정도의 최고경도값^{8,9)}을 나타낸 것으로 보아 Zr의 영향을 간접적으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

급냉응고한 Al3.51wt%Li-0.34wt%Zr합금의 시효거동을 시차주사 열량계에 의한 열분석방법으로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 70°C저온시효시 δ 의 석출에 의한 발열 반응 이전에 흡열반응이 나타났으며 이것은 δ 석출이전에 δ 전구 생성물이 형성되었음을 의미한다.

2) DSC에 의한 비열 측정결과 δ 의 석출에 의한 발열반응과 δ , β 및 복합석출상의 석출에 의한 발열반응이 나타난다는 것을 확인하였으며, δ 및 δ 의 재고용에 의한 2개의 흡열반응을 확인하였다.

3) 시효온도의 상승과 시효시간의 증가에 따라 석출상(δ , δ , β 복합석출상)의 석출에 대응되는 발열반응의 열량이 감소하였다.

4) DSC곡선상에 나타난 발열과 흡열곡선을 해석하여 얻은 δ 상 석출과 재고용의 활성화 에너지는 각각 83KJ/mol과 98KJ/mol로서 Al-Li 2원계 및 Al-Li-Mg에 비해 높은 값을 나타내었다.

5) 시효경화에 의한 강화가 일어나 DSC에 의한 비열변화 조사결과 나타난 δ 상 석출 완료 시효조건점(210°C, 1시간)에서 최고경도값(Hv 160)을 나타내었다.

후 기

본 연구는 고려문화재단 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Furukawa, Y. Miura and M. Nemoro : 日本金屬學會會報, 23 (1984) 172
2. B. Noble, S.J. Harris and K.Dinsdahl : J. Met., Sci., 17 (1982) 461
3. B. Noble and G.E. Thomson : J. Met. Sci., 5 (1971) 114
4. W.S. Miller, A.J.Cornish, A.P. Titchener and D.A. Bennett : J. Met. Sci., 5 (1971) 335
5. T.H. Sanders, Jr and E.A. Ludwiczak and R.R. Sawtell : Mat. Sci. Eng., 43 (1980) 247
6. R.A. Fournelle and J.B. Clark : Met. Trans., 3 (1972) 2757
7. D.B. Williams and E.P. Butler : Int'l Materials Riviews, 3 (1981) 153
8. 홍영준, 김순호, 강민철, 김인배 : 열처리

- 공학회지, 6 (3) (1993) 137
9. 홍영준, 정해용, 김순호, 강민철, 김인배 :
주조, 14 (4) (1994) 339
10. E. Nes : Acta Metall., 20 (1972) 499
11. 정해용, 윤재성, 박세윤, 김인배 : 대한금
속학회지, 28 (9) (1990) 796
12. 우기도 : 博士學位論文, 慶北大 (1988)
13. R. Nazato, G. Nakai : Trans. Japan Inst.
Met., 18 (1977) 679
14. 高橋恒木, 里達雄 : 輕金屬, 36 (1986)
207
15. 鈴木壽, 管野幹宏, 林信男 : 輕金屬, 31
(1981) 122
16. J.P. Ozawa : Bull. Chem. Soc. Jpn., 38
(1970) 1881
17. L.P. Costas : U.S. Atomic Energy Commision
Rep. (1963) 813
18. 홍영준 : 博士學位論文, 釜山大 (1992)