

## 퇴화처리(RRA)한 Al-Li 8090 합금의 미세조직에 관한 연구

김 선 화 · 이 종 권

### The Microstructure of Retrogression Reaged Al-Li 8090 Alloys

Seonhwa Kim and Jongkwon Lee

Department of materials engineering, Soonchunhyang university, P.O. Box 97 Asan Chungnam 337-745

초 록 Al 8090 합금의 퇴화처리에 나타나는 금속간화합물 변화과정과 PFZ 생성 및 입계석출물의 거동을 TEM을 사용하여 조사하였다. 기지에서는  $\delta'$  상,  $T_1$  상과  $S'$  상이 모든 시편에서 관찰되었고, 입계에서는 PFZ이 형성되었다. 본 연구에 사용된 Al 합금의 초기 PFZ의 생성기구는 입계의 입계공공 농도에 의한 것으로 나타났다. 2단계 열처리시 시간이 2분 이상이면 입계에 석출물이 형성되었다. 입계에는 중간단계로 5회전대칭축을 가지는 준안전상의 icosahedral상이 생성되었다. 평형 입계석출물은 사방정의  $Al_{13}Fe_4$ 였다.

**Abstract** Intermetallic compounds, PFZ and grain boundary precipitate were formed by retrogression and reaging of Al 8090 alloys. These microstructural changes were investigated by transmission electron microscopy.  $\delta'$ ,  $T_1$  and  $S'$  phase were observed in the matrix after aging. PFZ was occurred near the grain boundaries. Precipitates were formed at the grain boundaries if second stage temperature was maintained over 2 minutes. At intermediate stage, metastable icosahedral phase with 5-fold symmetry were formed at the grain boundaries. Icosahedral phases were transformed to equilibrium phases,  $Al_{13}Fe_4$ .

## 1. 서 론

Li이 2-3% 첨가된 2090 합금이나 8090 합금은 강도가 크고 비중의 작아 현재 항공기용 구조재료로 사용되고 있는 7075T6, 2024T4 합금을 대체할 수 있는 합금으로 각광을 받고 있다. Li은 비중이  $0.53g/cm^3$ 로 Al 비중의 1/5밖에 되지 않으므로 Li이 첨가되면 비중이 저하되고, 비탄성율이 증가하여 Al-Li 합금이 항공재료에 사용될 경우 에너지 절감을 크게 가져올 수 있는 경제적 장점이 있다. 그러나 파괴인성이 나쁘고 응력부식성이 떨어져 실제 사용이 제한되고 있는 실정이다<sup>1-4)</sup>.

따라서 이들 문제점을 해결하기 위한 노력이 행하여지고 있는데, 특히 RRA(retrogression and reaging) 처리는 최대강도 손실없이 응력부식균열저항을 월등히 향상시키는 방법으로 보고되고 있다. RRA 처리가 행하여지면 천이상의 용해, 재석출, 평형상으로의 변태, 조대화가 일어나고, 응력부식성에 민감한 입계 석출물의 생성 및 조대화가 일어난다고 알

려져 있다<sup>5)</sup>. 시효경화열처리에 따라 미세조직이 변화하여 응력부식에 대한 저항성이 달라지므로 재료의 석출물 분포와 크기에 관한 정확한 파악이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 응력부식과 미세조직과의 연관성을 조사하기 위하여 RRA 처리로 미세조직을 제어하여 미세조직을 변화시킨 후 투과전자현미경을 사용하여 금속간화합물의 생성 및 변태과정을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 시료준비 및 RRA 처리

본 실험에 사용된 합금은 Alcan사에서 구입한 Al-Li 합금이다. 이 합금의 미세조직을 변화시키기 위하여 시효경화처리와 RRA 처리하였다. Peak aging 조건은 기존의 여러 연구에 의하여 밝혀진 8090 합금의 조건을 사용하였다. 표 1은 Al-Li 합금의 화학조성이고, 표 2는 시효처리조건이다.

### 2-2. 미세조직 관찰

열처리된 Al-Li 합금을 얇게 연마한 후 직

Table 1. Chemical composition of 8090 Al alloy  
(단위 : wt%)

| Elements<br>Al-Alloy | Si    | Fe    | Cu   | Mn    | Mg    | Cr    | Zn    |
|----------------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 0.028 | 0.057 | 1.06 | 0.005 | 0.65  | 0.005 | 0.016 |
|                      | Ti    | Zr    | Li   | Be    | Ni    | Sn    |       |
|                      | 0.026 | 0.10  | 2047 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |       |

Table 2. Heat treatment conditions of each specimen

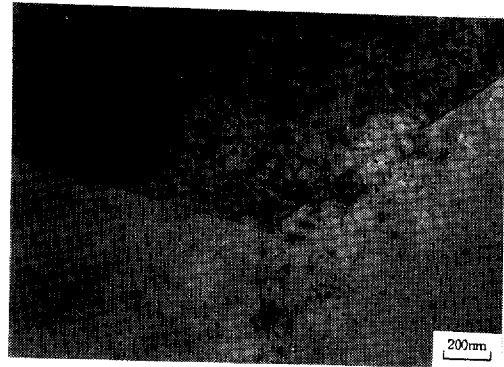
| Specimen | Heat treatment conditions |             |             |
|----------|---------------------------|-------------|-------------|
| No. 1    | 190°C 16hrs               |             |             |
| No. 2    | 190°C 72hrs               |             |             |
|          | 1 stage                   | 2 stage     | 3stage      |
| No. 3    | 190°C 16hrs               | 210°C 30sec | 190°C 16hrs |
| No. 4    | "                         | 220°C 30sec | "           |
| No. 5    | "                         | 230°C 30sec | "           |
| No. 6    | "                         | 210°C 1min  | "           |
| No. 7    | "                         | 220°C 1min  | "           |
| No. 8    | "                         | 230°C 1min  | "           |
| No. 9    | "                         | 210°C 2min  | "           |
| No. 10   | "                         | 220°C 2min  | "           |
| No. 11   | "                         | 230°C 2min  | "           |
| No. 12   | "                         | 210°C 4min  | "           |
| No. 13   | "                         | 220°C 4min  | "           |
| No. 14   | "                         | 230°C 4min  | "           |

경을 3mm로 자른 후 -40°C로 유지된 25% nital용액에서 jet polisher을 사용하여 전해연마하였다. 준비된 시편을 Phillips사 TEM을 사용하여 가속전압 200kV로 미세조직을 관찰하였다.

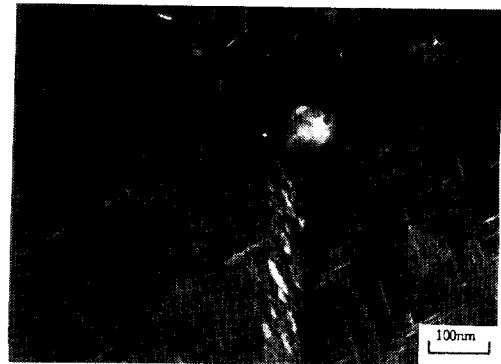
### 3. 결과 및 고찰

Li이 첨가된 Al 합금은 다른 항공기용 Al 합금과 마찬가지로 시효경화 열처리에 따라 응력부식 민감성이 달라지므로 시효열처리를 행하여 미세조직을 관찰하고자 하였다. 우선 8090합금을 peak aging 조건인 190°C에서 16시간 및 overaging 조건인 190°C에서 72시간 열처리하여 시효된 미세조직을 관찰하였다.

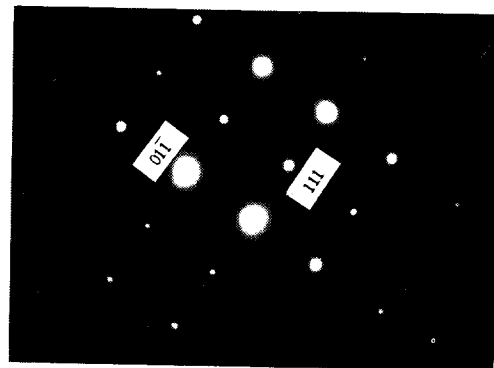
사진 1은 190°C에서 16시간 열처리한 시편(peak aging)의 투과전자현미경 사진으로 구형의  $\delta'$ , 판상으로 sharp edge-on 형태의  $T_1$ , rod 형태의  $S'$  상이 관찰되었다. SADP(selected area diffraction pattern) 사진을 보면



(a)



(b)



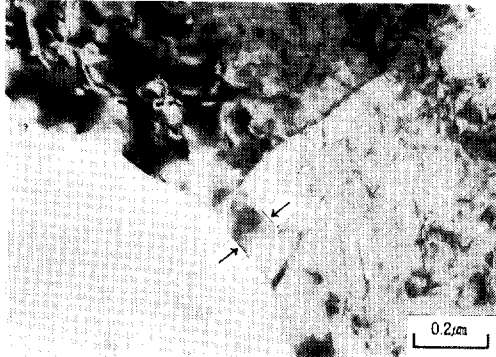
(c)

Photo 1. Transmission electron micrographs of No. 1 specimen

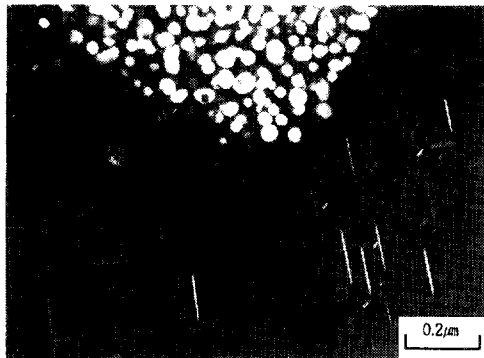
기지상과  $\delta'$ 에 의한 spot은 강하게 나타나나  $T_1$ ,  $S'$  상에 의한 spot은 약하게 나타나  $T_1$ 과  $S'$  상의 부피분율이 크지 않은 것을 알 수 있다. 그리고 입계 삼중점과 입계에서 재결정이 관찰되는 것으로 보아 PFZ(precipitate free zone) 생성의 초기단계로 생각되나 뚜렷한

PFZ 폭은 관찰되지 않았다.

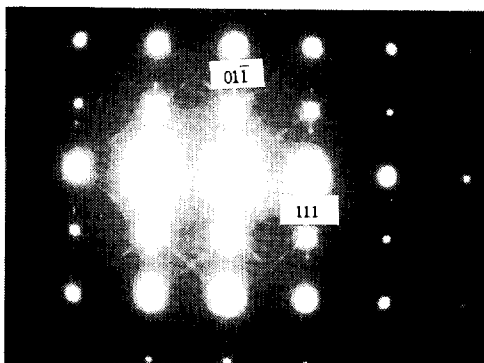
사진 2는 190°C에서 72시간 열처리한 시편(overaging)의 미세조직으로 기지내에  $\delta$ , T<sub>1</sub>, S' 상이 균일하게 석출하였으며,  $\beta$ ,  $\delta$  상도 기지내에서 관찰되었다.  $\beta$ ,  $\delta$  상에 의한 PFZ은 관찰되지 않았다. 입계 근처에서 불균일한 폭



(a)



(b)



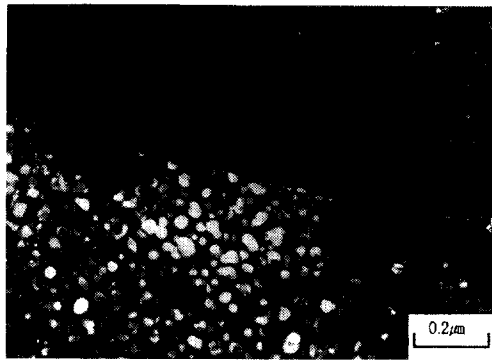
(c)

Photo 2. Transmission electron micrographs of No. 2 specimen

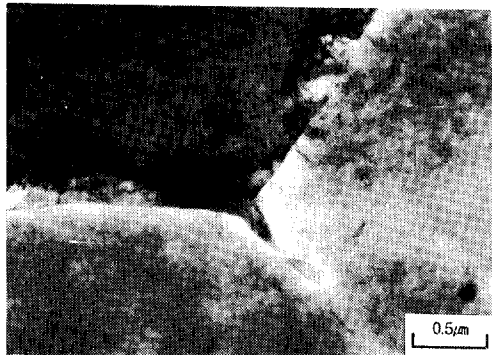
의 PFZ이 관찰되었는데, 폭은 1-2 $\mu$ m 였다. PFZ 내에 T<sub>1</sub>상 및 S' 상이 관찰되었고 아직 용해되지 않은  $\beta$ ,  $\delta$  상도 관찰되었다. SADP 사진에서는 T<sub>1</sub>상과 S' 상에 의한 석출물 spot과 streak가 강하게 나타나는 것으로 보아 석출물이 활발히 생성된 것을 알 수 있었으며, T<sub>1</sub>상의 부피분율이 S' 상의 부피분율 보다 크게 나타났다. PFZ내에서 T<sub>1</sub>과 S' 상이 주로 관찰되는 것은 T<sub>1</sub>상과 S' 상의 부피분율 보다 크게 나타났다. PFZ내에서 T<sub>1</sub>과 S' 상이 주로 관찰되는 것은 T<sub>1</sub>상과 S' 상이 형성되기 위해  $\delta$  상이 용해되기 때문이다.

16시간 열처리된 시편의 미세조직에서  $\delta$ 은 20nm, 길이방향의 T<sub>1</sub>은 70nm 정도의 크기로 관찰되었고, S' 상의 크기는 측정이 곤란하였다. 72시간 열처리된 시편의 미세조직은  $\delta$ 이 50nm, 길이방향의 T<sub>1</sub>이 140nm 정도로 대략 2배 정도로 석출물이 성장한 것으로 나타났다. S' 상은 70nm크기로 성장하였다.  $\delta$ 상 입자의 경우는 구상의 정합석출상으로 ostwald ripening을 하는데, t<sup>1/3</sup>에 직선비례하는 것으로 알려져있다. 본 실험에 사용된 시편의 경우도 t<sup>1/3</sup>에 직선비례하는 것으로 나타나  $\delta$  상의 확산 지배 성장을 확인하였다. T<sub>1</sub>상의 경우 T<sub>1</sub>상의 조대화는 다른 연구에서 보고된 t<sup>1/3</sup>에 직선비례하였다. 이 시편에 형성된 PFZ에 입계석출물이 관찰되지 않은 것으로 보아 시효처리시 일어나는 입계로의 공공확산에 의하여 입계의 공공 농도 증가 정도가 입계 공공농도를 넘지 못하기 때문이라고 생각된다.

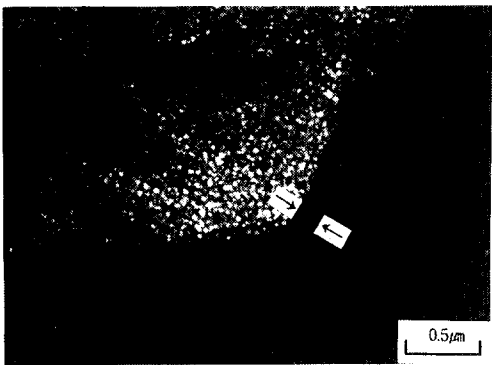
이들 미세조직을 보면  $\delta$ , T<sub>1</sub>, S' 상이 미세하고 균일하게 기지내에 분포하였다. 준안정상인  $\delta$  상은 구형의 정합상으로 전위에 의하여 쉽게 전단이 일어나고 이것이 이 합금의 저인성의 주요원인이므로, 저인성을 개선하기 위하여 8090 합금에는 Cu, Zr, Mg 원소가 첨가되었다. 8090 합금에 생성된 새로운 석출물은 주로 T<sub>1</sub>상과 rod 형태의 S' 상으로, 이들 석출상은 전위에 의한 응력을 분산시킬 수 있는 형태를 가지므로 인성의 증가를 가져올 수 있다. 그러므로 미세조직에 판상의 T<sub>1</sub>상과 rod 형태의 S' 상이 관찰되는 것으로 미루어 기계적 성질이 우수할 것으로 생각된다. 특히 190°C에서 72시간 열처리된 시료의 경우는 T



(a)



(b)



(c)

(210°C 30sec)

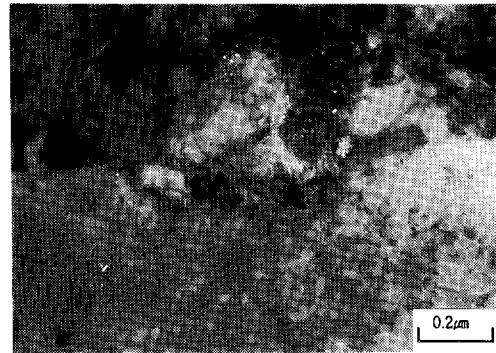
Photo 3. Transmission electron micrographs of No. 3 specimen

상과 S' 상의 부피분율이 크게 나타나므로 16 시간 시효처리된 시편 보다 인성이 더욱 향상 될 것이다.

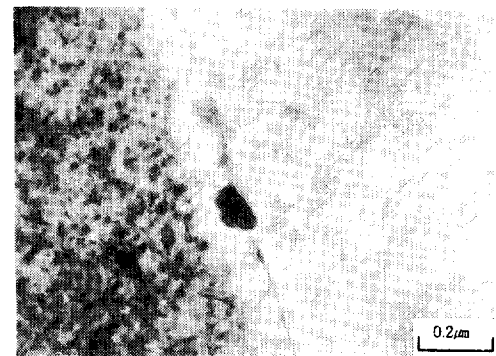
퇴화처리된 시편의 응력부식특성이 향상되므로 RRA 처리를 하여 미세조직을 관찰하였다. 사진 3은 No. 3 시편을 투과전자현미경으

로 미세조직 관찰한 결과이다. 이들 사진을 보면, 앞의 경우와 마찬가지로 30nm의  $\delta$ , 100nm의 T<sub>1</sub>, 50nm의  $\beta/\delta$  상이 기지조직에 관찰되고, 입계에 PFZ이 생성되고 있다. PFZ의 모양이 여러가지로 관찰되었는데, (a)의 경우처럼 불연속인 구형으로 생성되는 곳도 있었고, (b)와같이 PFZ이 재결정되고 입계이동이 일어나는 것도 관찰되었다. PFZ의 폭은 대체로 0.12 $\mu$ m 정도였다. 사진 4는 No. 4와 No. 5 시편의 미세조직으로 위에서 본 미세조직과 큰 차이가 없었다. 이들 세 시편 모두 입계 석출물이 관찰되지 않았고, PFZ 폭도 유사하게 나타나는 것으로 미루어 이 온도 범위에서는 30초 동안에 큰 미세조직의 변화가 없는 것으로 나타났다.

사진 5는 각 온도에서 1분간 열처리한 시편들의 미세조직으로 30초간 열처리한 시편 보다는 다소 성장한  $\delta$ , T<sub>1</sub>, S' 상이 나타났는

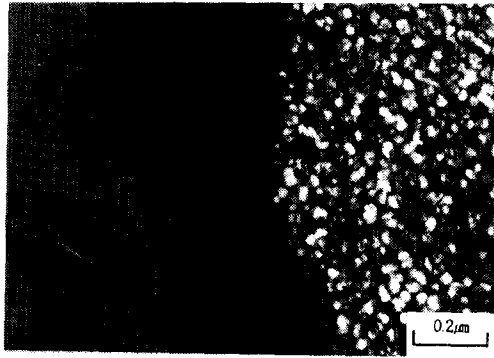


(220°C 30sec)

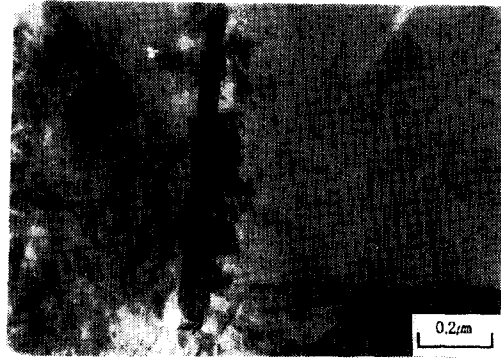


(230°C 30sec)

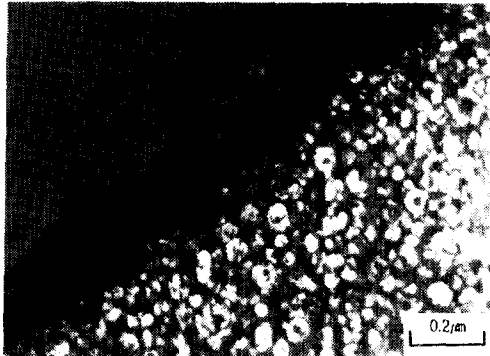
Photo 4. Transmission electron micrographs of No. 4 & No. 5 specimen



(210°C 1min)



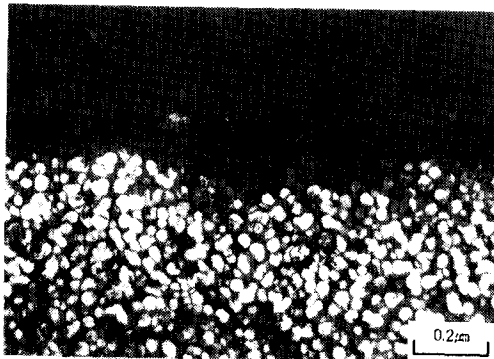
(210°C 2min)



(220°C 1min)



(220°C 2min)



(230°C 1min)



(230°C 2min)

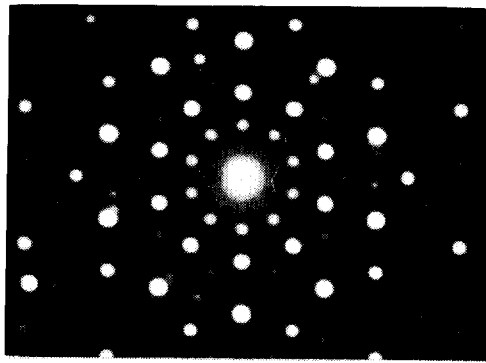
Photo 5. Transmission electron micrographs of No. 6, No. 7 & No. 8 specimen.

데, T<sub>1</sub>상 보다 S'상의 분율이 크게 관찰되었다. PFZ 폭도 0.14/μm로 약간 증가하였으나 크게 증가하지 않았다. 또한 2단계 열처리 온도차에 의하여 크게 PFZ폭이 달라지지 않게 나타났는데, 이것은 1단계 열처리조건이 같으므로 입계에 형성된 공공의 농도가 같고, 2단

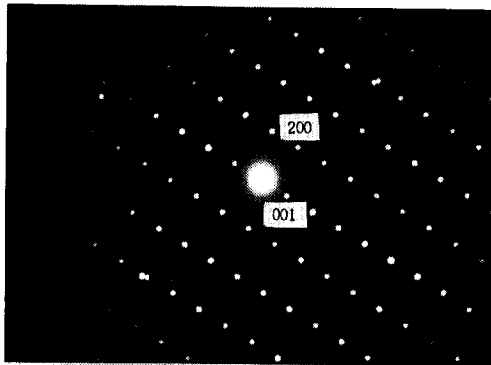
Photo 6. Transmission electron micrographs of No. 9, No. 10 & No. 11 specimen.

계 열처리 온도가 낮기 때문에 폭의 변화가 없는 것으로 생각된다. 입계 석출물은 여전히 관찰되지 않았다.

사진 6은 2단계 열처리시 각 온도에서 2분간 시효처리한 시편의 미세조직으로 불규칙하고 조대한 입계석출물이 관찰되었다. 이들 상



(a)



(b)

Photo 7. (A) SADP of icosahedral phase  
(B) SADP of  $Al_{13}Fe_4$

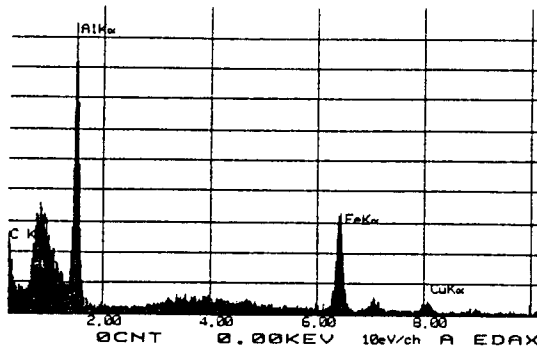


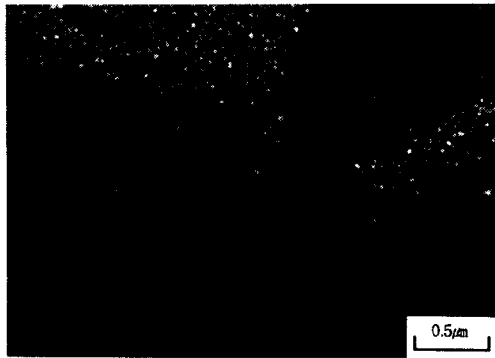
Fig. 1. EDAX data of grain boundary precipitate

을 사진 7의 SADP 결과로 분석한 결과 5회전 대칭축을 갖는 준안정상의 icosahedral상과  $Al_{13}Fe_4$ 였다. 또한 EDAX로 확인 분석 결과를 그림 1에 나타내었는데 Al과 Fe 피크가 나타나 위의 결과를 확인할 수 있었다.  $Al_{13}Fe_4$ 는 5회전 대칭축을 갖는 상이 안정상으로 변태

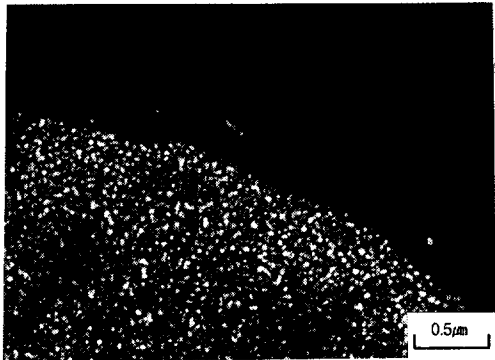
된 것으로 볼 수 있으며, 같은 재료로 연구한 김 등<sup>6)</sup>의 보고서에도 같은 석출물이 보고되었다. 5회전 대칭축을 갖는 준안정상의 icosahedral phase는 주로 급랭응고된 Al-Fe, Al-Mn계 합금에서 많이 관찰되나 최근에는 Al-Li 합금에서도 자주 발견된다. 생성기구에 관한 정확한 기구는 아직 미흡한 실정으로 Al-Li 합금의 경우는 과시효 후에 또는 용체화처리후 냉각 중에 형성된다는 보고가 있다<sup>7, 8)</sup>.  $Al_{13}Fe_4$ 는 각 온도에서 30초와 1분간 행한 시료에서는 관찰되지 않고 2분 이상 시효처리한 시편에서 관찰되는 것으로 보아, Fe 원자가 확산되는 속도는 온도보다 시간에 의해 지배되는 것으로 나타났다. 그러나 8090합금의 미세조직을 관찰한 다른 문헌들에는 이와같은 이 석출물의 언급이 없는 것으로 보아 이 석출상은 임계시효온도와 임계시효시간이 있는 것으로 여겨진다. Fe 원자는 Al에 고용이 거의 되지 않으므로, 시편에 존재하고 있는 Fe가 시효시에 입계로 확산되어  $Al_{13}Fe_4$ 로 석출된 것으로 추정된다. 그리고 이들 시편의 다른 석출상인 S'상은 매우 미세하게 기지내에 분포하였으나, T<sub>1</sub>상은 크게 성장한 것으로 나타났다. 이 시편의 PFZ 폭은 0.15 $\mu$ m 정도였고, 입계석출물 주위는 입계석출물 성장시에 필요한 용질이 석출물로 확산되어 주위의 용질 농도가 고갈되어 희게 나타났다. 다른 문헌<sup>1, 2, 9)</sup>에 언급된 입계석출상인  $\delta$ 상이 본 시료에서는 관찰되지 않았는데, 이것은 본 연구에 사용된 조성과 미세조직이 퇴화처리시 입계상이  $\delta$ 으로 형성되는 것 보다  $Al_{13}Fe_4$  상으로 형성되는 것이 열역학적으로 안정하기 때문이라고 생각된다.

이와 같이 이 합금의 입계석출물은 온도보다는 시효처리 시간에 민감함을 알 수 있었다. 7075합금에 대하여 연구한 박 등<sup>10, 11)</sup>의 논문에 의하면 응력부식성에 영향을 주는 것은 입계 석출물의 상의 종류와 크기이며 PFZ 폭은 큰 영향을 미치지 못한다고 보고하였으므로, 이  $Al_{13}Fe_4$  상도 응력부식 특성에 큰 영향을 주리라고 생각된다.

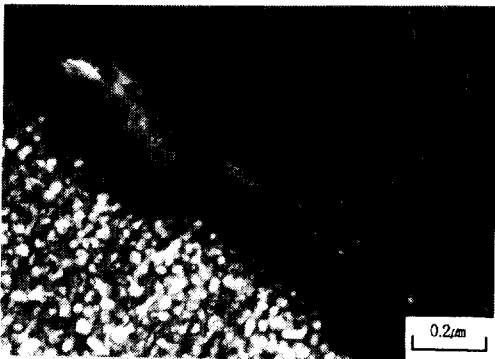
사진 8은 각 온도에서 4분간 시효처리한 시편의 미세조직으로  $\delta$ 은 35nm, T<sub>1</sub>은 120nm, S'은 70nm,  $\beta/\delta$  상은 60nm 정도의 크기였다. 이것은 190°C에서 72시간 시효처리



〈210°C 4min〉



〈220°C 4min〉



〈230°C 4min〉

Photo 8. Transmission electron micrographs of No. 12, No. 13 &amp; No. 14 specimen

한 크기 보다 다소 작게 나타나는 것으로 미루어 입계석출물뿐만 아니라 기지내 석출물 성장도 온도 보다 시효시간에 의한 확산이 지배적인 것을 알 수 있다. 그리고  $\delta$ 의 조대화는 2단계의 온도를 무시하고, 시간만 고려하여 계산했을 때,  $t^{1/2}$ 의 비례치 보다 다소 크게

나타났다. 이것은 ostwald ripening의 계산에 2단계 열처리 온도를 무시한 결과이다. T<sub>1</sub>상의 경우도  $\delta$ 상의 경우와 같은 결과를 보였다. 입계석출물은 150nm 크기와 600nm의 조대한 크기로 나타났다. 이것은 기지의 석출물보다 빠르게 성장하였는데, 왜냐하면 입계에서는 결함에 의하여 용질확산이 빠르므로 입계석출물의 성장이 기지 보다 빠르다. PFZ 폭은 0.17 $\mu$ m 정도로 변동이 거의 없다. 이것은 입계석출물이 성장할 때 주로 PFZ 내에 존재하는 용질로 충당되고 기지와 입계의 공공농도 정도가 거의 평행상태에 도달하여 추가적인 PFZ 폭의 증가가 크게 나타나지 않는 것으로 관찰되었다. PFZ 폭의 증가는  $t^{1/2}$ 에 직선비례하므로 T<sub>1</sub>상의 경우와 마찬가지로 다. 본 연구에 사용된 시편의 경우도 시간만 고려하여 PFZ폭을 계산할 경우  $t^{1/2}$  비례치 보다 다소 크게 나타나 2단계 열처리 온도의 영향을 시사하여준다.

퇴화처리한 시료의 미세조직을 보면 기지내에 미세하고 균일한  $\delta$ , T<sub>1</sub>, S'상이 존재하고 입계에 PFZ이 형성되었으며, 2단계 열처리에서 2분 이상 열처리한 시료에서는 입계석출물이 관찰되었다. 따라서 PFZ와 입계석출물은 인성을 해치는 작용을 하게되나 시효시에 나타나는 T<sub>1</sub>상과 S'상에 의하여 인성이 보완될 것으로 생각된다. 특히 시효기간이 증가함에 따라 성장하는 S'상에 의하여 인성이 향상될 것이다. SSRT방법에 의하여 연구된 응력부식 결과에<sup>12)</sup> 의하면 Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>의 석출량이 증가할수록 응력부식성을 증가시키는 것으로 나타났으나 Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>상의 석출이 직접적으로 응력부식균열저항성을 증가시킨 것인지, 아니면, Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>상의 석출 및 성장과 동시에 성장한 기지내의 다른 석출물에 의한 것인지는 밝혀지지 않았다.

#### 4. 결 론

Al 8090합금을 퇴화처리하여 석출물의 변화과정과 PFZ 형성에 관한 미세조직을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 퇴화과정에서 PFZ이 먼저 형성되고, 후에 입계석출물이 생성되는 것으로 미루어 PFZ형성은 입계의 공공 농도가 석출물 형성의 임계농도 보다 적어 나타나는 것으로 조

사되었다.

2. 시효처리시 PFZ 폭의 변화는 거의 나타나지 않았다. 이것은 1단계의 열처리 과정이 동일하여 기지의 공공농도와 입계의 공공농도가 시편 모두 유사한 결과이다.

3. 본 실험에 사용된 시료의 입계석출물은 초기에 준안정상인 icosahedral 상이 관찰되었고, 후에 이 준안정상은 평형상인  $Al_{13}Fe_4$  상으로 변태되었다.

4. 입계의 석출물은 2단계 열처리시의 온도보다는 시간에 의해 지배되는 것으로 나타났다.

### 참 고 문 헌

1. P. Niskanen and T. H. Sanders, Jr, Aluminum Lithium Alloys, ed, T. H. Sanders, Jr and E. A. Starke, Jr, The metallurgical society of AIME, 347, (1981).
2. 根本 實, 美浦 康宏, 古川 稔, 경금속, 36 (11), 685, (1986)
3. T. H. Sanders, Jr, Aluminum Lithium Alloys, ed, T. H. Sanders, Jr and E. A. Starke, Jr, The metallurgical society of AIME, 63, (1981).
4. Z. Q. Hu, Y. Zhang, Y. L. Liu, and Z. Y. Zhu, Corrosion, Vol. 49, No. 6, 491, (1993)
5. J. K. Park A. J. Ardell, Metall. Trans., 15A, 1531 (1984)
6. 이성학, 김낙준, 고강도 Al-Li 합금의 성형열처리조건과 미세조직간의 상관관계 연구, 과학기술처 보고서, (1990)
7. G. Lapasset and A. Loiseau, 4th Int. Aluminum Lithium Conference, C3-489, (1987)
8. J. White and W. S. Miller, 4th Int. Aluminum Lithium Conference, C3-425, (1987)
9. J. M. Sater and T. H. Sanders, Jr, 5th Int. Aluminum Lithium Conference, 1217, (1988)
10. 남효학, 이재영, 박중근, 대한금속학회지, 26(2), 134, (1988)
11. 구형균, 박중근, 대한금속학회지, 26(7), 644, (1988)
12. 이종권, 김선화, 한국부식학회지 발표예정

### 후 기

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제연구보조로 이루어진 것이며 한국학술진흥재단의 도움에 감사를 드립니다.