

논문

급냉응고 및 열간가공된 Al-Zr계 합금의 석출거동

박원욱

Precipitation Behaviors of Rapidly Solidified and Hot Worked Al-Zr Base Alloys

Won-Wook Park

Abstract

Rapidly Solidified (RS) Al-Zr base splats with various alloy contents were prepared by atomization-splat quenching method to understand the continuous and discontinuous precipitation in the aged alloys. And the RS alloys were consolidated by hot extrusion and swaging to analyze the effect of plastic deformation on the precipitation behavior. Discontinuous precipitation dominated at relatively low temperature in the Al-Zr alloy, whereas both V additions to Al-Zr alloys and hot metal working appeared to suppress the discontinuous precipitation. As continuous precipitation is favored in the grain interiors, the driving force for discontinuous precipitation become to disappear with a further process. (Received April 3, 1995)

1. 서론

급냉응고에 의해 과포화고용된 Al-Zr계 합금은 고용체 상태에서 미세한 입도를 가지며, 준안정상인 L12-Al3Zr의 석출에 의하여 높은 시효경화현상을 나타낸다[1-5]. 시효경화현상은 Al에 첨가된 Zr의 양에 따라 그 시효온도 및 시간이 달라지지만 대개의 경우 400~500℃ 범위의 열처리에서 나타나며, 석출물과 Al기지와의 작은 불일치도(misfit)에 의한 정합강화현상이 주원인으로 알려져 있다[2]. 그런데, 준안정상인 L12-Al3Zr의 경우 주된 석출양상은 연속석출보다는 불연속석출에 의해 지배를 받으며, 이로 인하여 필요로 하는 고온 특성 및 기계적 성질이 현저히 저하되는 것으로 보고되어 있다[6]. 불연속석출은 석출현상이 입계의 이동과 함께 수반되는 현상으로서, 입계를 경계로 하여 조성과 구조 및 방향성이 불연속적으로 변하여 lamellar 형태의

셀(cell)이 형성된다. Al-Zr합금에 있어서의 불연속석출은 연속석출물에 의해 영향을 받으며, 제 3원소의 종류 및 양과 열처리온도 및 시간에 따라 달라지므로 이러한 공정조건에 따른 석출현상에 대한 이해가 필요하다. 또한, 합금의 실용화를 위해 성형된 재료의 석출현상의 고찰도 소재의 특성향상에 필요한 것으로 해석된다. 그러나 지금까지 수행된 Al-Zr계 합금의 석출현상고찰은 2원계 합금의 불연속석출의 주요기구(mechanism)규명에 관한 연구를 제외하면[7,8], 실제 활용에 필요한 3원계 합금 및 열간가공된 성형체에 대한 석출현상 규명 연구는 미흡한 상태이다. 따라서, 본 논문에서는 급냉응고된 Al-Zr계 및 Al-Zr-V계 박편(splat or strip)과 열간 압출된 성형체의 석출거동 및 미세조직을 관찰하고, 첨가원소의 영향과 시효조건에 따른 특성변화를 규명함으로써 석출양상을 제어할 수 있는 이론적 기초 확립을 연구의 목표로 하였다.

한국기계연구원 재료공정연구부(Department of Materials Processing, Korea Institute of Machinery and Metals), 급속응고신소재연구소(RASOM) 연구원겸임

2. 실험방법

모합금은 조성에 맞게 Ar gas 분위기 중에서 유도가열에 의해 용해하였으며, 제조된 모합금을 Atomization-Splat Quenching법을 이용하여 급냉응고시켜 두께 약 30 μ m의 얇은 박편시편을 만들었다. 박편시편은 각 조성별로 시효처리하여 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰하였는데, 시편은 트윈제트(twin jet) 방법을 써서 CH₃OH와 HClO₄를 9:1로 혼합한 전해액 중에서 연마하였다. 또한 급냉응고 박대들은 canning 및 탈가스된 후 400 $^{\circ}$ C에서 압출비 20:1로 열간 압출되어 풀림열처리 후 스웨이징(swaging)되었으며, 450 $^{\circ}$ C에서 1시간씩 시효처리하여 투과전자현미경으로 석출거동 및 석출상 등을 분석하였다. Table 1은 박편시편과 성형합금의 화학조성을 나타낸 것이다.

3. 실험결과 및 고찰

Al-Zr계 이원합금은 시효처리에 의해 L1₂구조의 Al₃Zr 준안정상이 석출함으로써 정합강화를 일으키며, 이 경우 L1₂상의 격자상수는 약 4.073 \AA 이므로 격자상수가 약 4.0495 \AA 인 fcc구조의 순 알루미늄기지과 낮은 불일치도(misfit)를 유지하고 있다.

또한 안정석출상인 DO₂₂구조의 Al₂Zr에 있어서도 격자상수가 a=4.013 \AA , c=17.32 \AA 으로 알루미늄 기지와 격자구조상 부분정합을 유지할 수 있는 가능성이 매우 큰 상태이며, 실제로 낮은 계면에너지에 의해 석출물의 성장이 매우 낮은 것으로 나타나 있다[3]. 그런데 이론적으로는 준안정 및 안정석출물과 Al기지와 정합성 유지에 의해 우수한 시효경화 및 기계적 물리적 특성 향상을 기대할 수 있으나 준안정 석출물이 연

속석출(continuous precipitation)에 의해 지배되기보다는 불연속석출(discontinuous precipitation)에 지배되는 경향이 있어 특성의 저하를 가져오게 된다[6]. Fig. 1은 Atomization-Splat Quenching에 의해 제조된 Al-2.12Zr 박편을 400 $^{\circ}$ C에서 장시간 등온 시효처리한 경우의 투과전자현미경 사진과 회절 도형(electron diffraction pattern)으로서, 준안정석출상의 불연속석출거동을 잘 보여주고 있다. 400 $^{\circ}$ C에서 50시간 열처리한 경우 Al기지내에는 연속석출된 구형석출물이 분포한 일부외에는 대부분 불연속석출된 lamellar석출물이 관찰되는데, Fig. 1(a)의 불연속석출 양상을 보면 매우 가느다란 줄기의 fan-shaped 석출물이 입계의 조대한 석출물을 옆으로 통과하며 성장한 것을 볼 수 있다. 한편, 400 $^{\circ}$ C에서 100시간 열처리한 경우도 연속석출한 일부 영역과 불연속석출한 영역이 공존하는 것을 Fig. 1(b)에서 볼 수 있으며, 시효시간이 증가함에 따라 불연속 석출물들의 단락이 일어나 쇠퇴하면서 구형 및 막대형상의 석출물로 변화하게 되는데, 이러한 현상은 준안정 석출상의 정합 및 부분정합성이 깨어지면서 계면에너지를 줄이기 위해 나타나는 현상으로 풀이된다. 50시간 열처리한 시편에서 lamellar 석출물을 Al 기지와 함께 회절도형을 구한 Fig. 1(c)를 보면 결정방위가 서로 일치하는 것으로 보아 Al기지와 석출물이 정합성을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 불연속 석출의 성장기구는 그 구동력이 화학에너지를 감소하기 위한 것과 정합 변형에너지에 의한 것이라는 이론 등이 있는데 최근에 석출물이 가지는 낮은 불일치도 및 정합성에 의해 이와같은 현상이 일어나는 것으로 분석되고 있다 [9,10].

Fig. 2는 400 $^{\circ}$ C에서 1시간 열처리한 Al-2.

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

Manufacturing process	Alloy System	Alloying Element			
		Al	Cr	Zr	V
Atomization-Splat Quenching	Al-Zr(AS1)	REM	—	2.12	—
	Al-Zr-V(AS2)	REM	—	1.83	0.45
	Al-Cr-Zr-V(AS3)	REM	2.90	1.06	0.37
Hot Extrusion-Swaging	Al-Zr-V(HS1)	REM	—	1.14	1.82
	Al-Zr-V(HS2)	REM	—	4.11	3.95

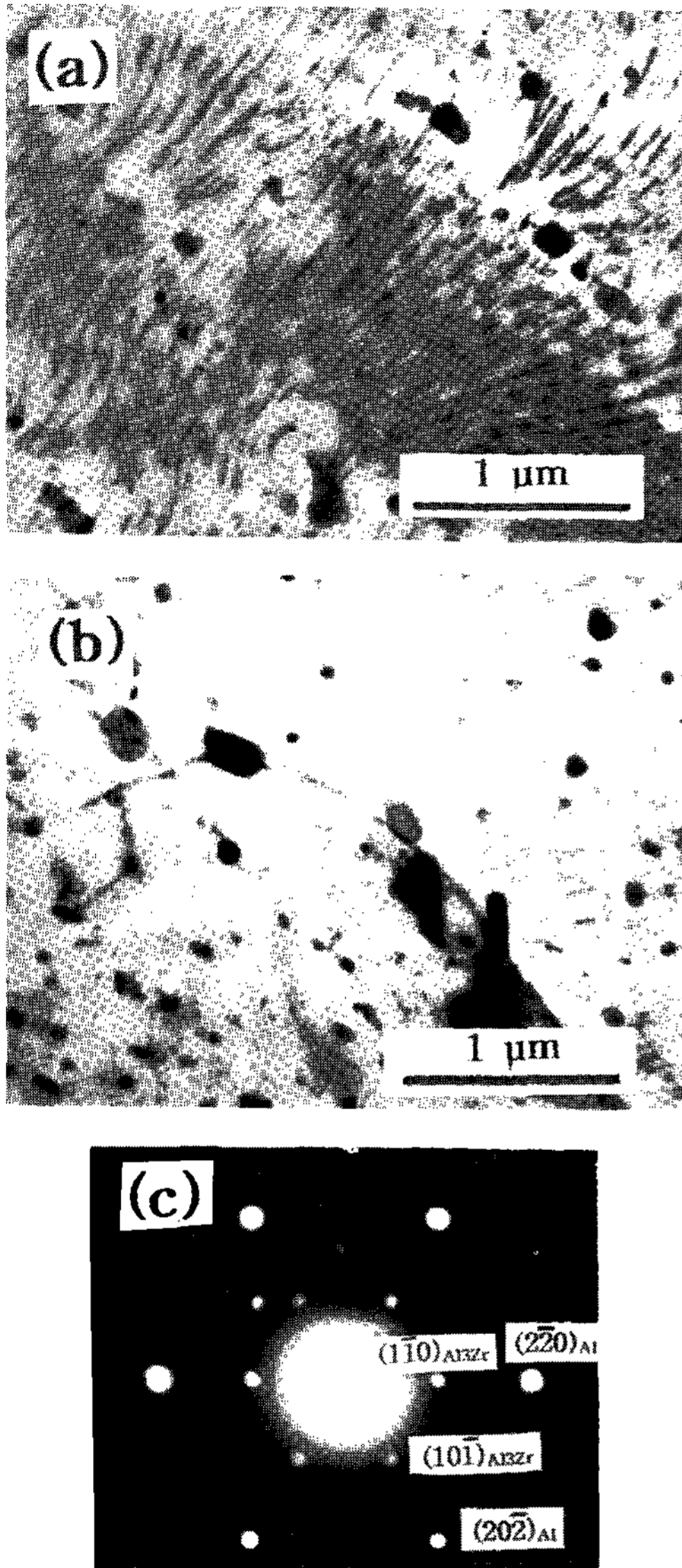


Fig. 1. TEM micrographs and ED pattern of the Al-2.12Zr aged at 400°C.
 (a) for 50 hours
 (b) for 100 hours
 (c) Selected area diffraction pattern of Al and $L1_2$ phase taken from the matrix of (a):Zone Axis=[111]

12Zr 합금박편에서 불연속석출이 진행되고 있는 것을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로서, 석출물이 계면에서부터 성장하여 다른 입자(grain)로 입계가 밀고 들어가는 형상을 보여주고 있다.

Fig. 2(a)에서 fan-shaped 성장이 시작된 부분의 입자를 A, 불연속석출 입자 영역을 B, 불연속석출에 잠식된 원래의 입자를 C로 하여 회절도형을 촬영한 것이 Fig. 2(b)~(d)인데, 영역 A와 B는 서로 같은 결정방위를 유지하고 있으며 영역 C는 다른 결정방위를 나타내고 있다. 따라서, 불연속 석출이 진행함에 따라 A 영역의 입자계면이 B 영역으로 확장하면서 동일한 입자로 성장한 것을 알 수 있는데, 이는 지금까지 타합금계에서 발표된 전형적인 불연속 석출현상과 일치하는 것이다[7,8]. 본 연구의 급냉된 Al-Zr 합금의 경우에는 불연속 석출물이 입내의 구형 석출물을 피하여 옆으로 지나가면서 입계가 계속 이동하는 것으로 나타났는데, 입계의 이동은 인접입자내에 미세한 연속석출물이 분포하여 과포화고용체가 분해되면 입계이동이 정지되는 것으로 해석된다.

이와 같은 Al-Zr 이원합금에서의 불연속석출은 앞에서 언급한 바와 같이 시효경화 효과를 감소시키고 석출물 성장속도가 증대될 뿐아니라, 기계적 물리적 특성이 저하되므로 제 3원소를 첨가하여 석출거동을 조절해 줄 필요가 있다. 지금까지 제3원소로서 검토된 것은 V, Ti, Hf 등 여러가지 원소가 있는데, 이 원소들이 첨가되면 모두 Al, Zr과 고용체화합물인 $Al_3(Zr,X)$ 형태의 석출상을 형성하며 첨가량에 따라 격자상수가 조절되어 Al기지와의 불일치도(misfit)가 감소되는 공통점을 갖고 있다. 본 연구에서는 이러한 원소 중에서 격자상수조절에 의한 불일치도 감소 효과가 가장 우수한 V를 선정하여 3원 합금인 Al-1.83Zr-0.45V을 급냉응고하였다. Fig.3은 1시간 시효처리한 Al-1.83Zr-0.45V 합금의 미세조직을 나타낸 것으로서, Al-2.12Zr 합금에서 나타난 불연속 석출현상 (Fig. 3(a))이 현저히 억제되어 많은 영역에서 100~200Å 크기의 미세한 석출물이 분포한 연속석출현상 (Fig. 3(b))이 관찰되었다.

그러므로 일반적으로 불연속 석출은 연속석출이 일어남에 따라 억제되는 것으로 해석되는데 Al-Zr-V 합금의 경우 연속석출이 증가한데는 V첨가의 영향이 매우 큰 것으로 보인다. 일반적으로 제 3원소의 첨가는 석출물의 특성을 주거나 입계의 성질을 변화시켜 불연속석출의

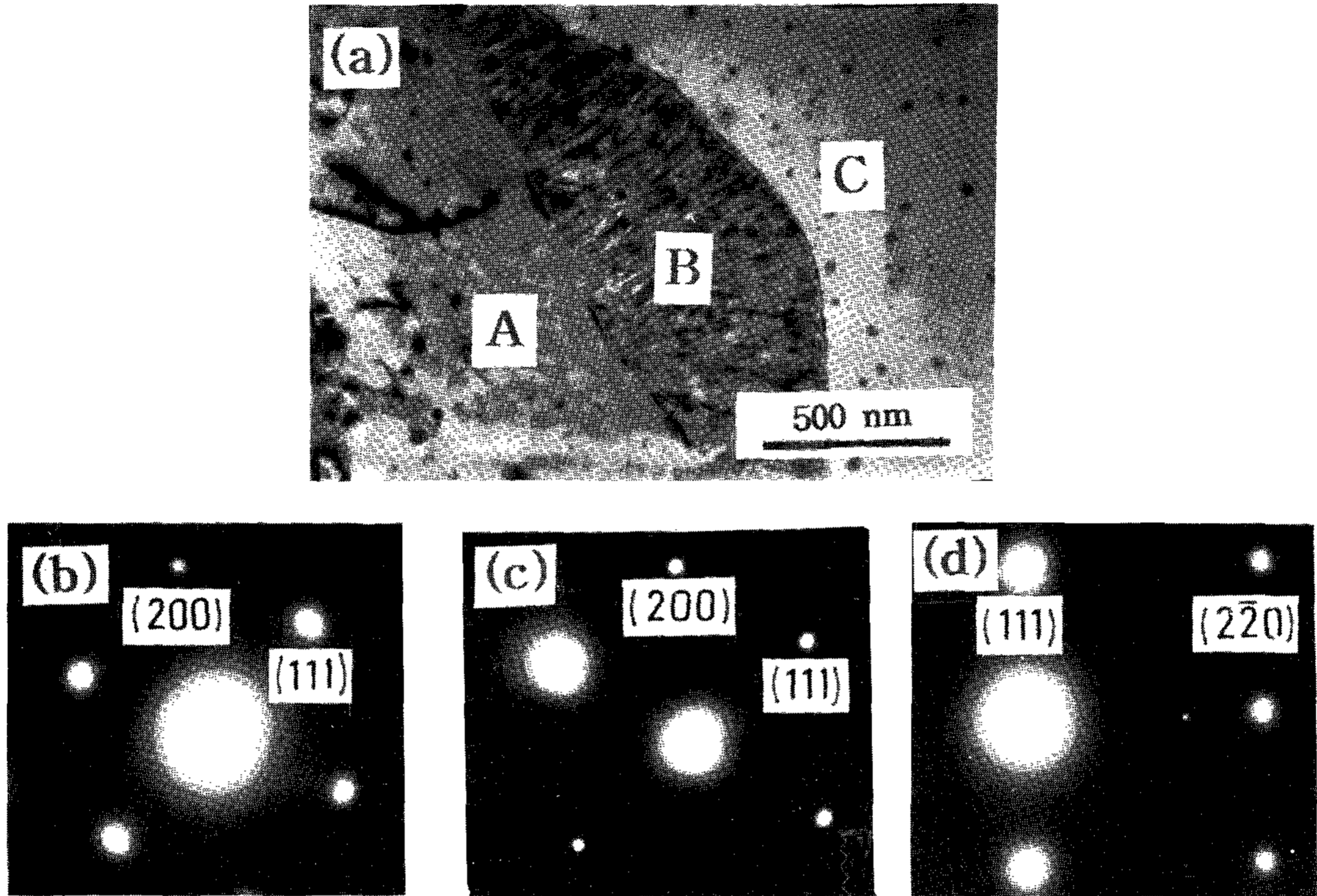


Fig. 2. TEM micrograph and ED patterns taken from each Al grains of the Al-2.12Zr aged at 350°C for 1 hour.

(a) TEM image (b) ED patten of A area:Zone Axis= $[110]$
 (c) ED patten of B area:Zone Axis= $[110]$ (d) ED patten of C area:Zone Axis= $[211]$

핵 생성을 방해하며 lamellar 층 사이의 편석에 의해 성장에도 영향을 끼친다. 그런데 V이 첨가된 Al-Zr-V 합금의 경우에는 V이 주로 입계나 lamellar 층 사이에 존재하지 않고 $Al_3(Zr, V)$ 계 $L1_2$ 준안정상과 DO_{23} 안정상을 형성하므로[3,4], 이러한 불연속 석출의 억제기능은 $Al_3(Zr, V)$ 계 석출물의 격자상수변화 및 불일치도 감소에 기인하는 것으로 판단된다. Hagel과 Beattie[11]는 기지와 석출물간의 불일치도가 큰 경우에만 불연속석출이 가능하다고 하였는데, Al-Zr-V 경우는 V첨가에 의해 기지와 석출물간의 불일치도가 실제로 줄어들기 때문이다. 이러한 해석은 정합 변형에너지가 존재할 경우에 불연속석출이 일어날 수 있다고 해석한 최근의 연구결과와도 일치하며[10], 기지와 석출물사이의 불일치도를 없애 주어 정합변형에너지가 존재하지 않은 경우에 불연속석출이 억제된 현상이 이를 증명해 주고 있

다. 한편, V첨가에 의한 영향 외에도 열처리 온도에 따라서도 석출거동이 달라지는데 전반적으로 불연속석출은 500°C 이하에서 주로 일어나며, 시효온도가 증가하여 600°C가 되면 모두 연속 석출기구에 지배를 받는 것으로 나타났다 [12]. 그러므로 시효처리의 온도를 초기에 높혀 체적 확산이 활발히 일어나도록 조절함으로써, Al 기지내에 일단 연속석출현상이 일어나면 불연속 석출을 위한 핵생성이 방지될 수 있으므로 가공 및 열처리시 이를 활용할 수 있을 것으로 보인다.

일반적으로 연속석출은 고온이나 정합성이 깨어진 조대한 석출물에서 많이 나타나는 것으로 보아 계면에너지의 감소가 주된 구동력인 것으로 풀이된다.

연속석출이 지배적인 경우에 불연속석출현상이 억제되는 것은 급냉응고된 Al-2.90Cr-

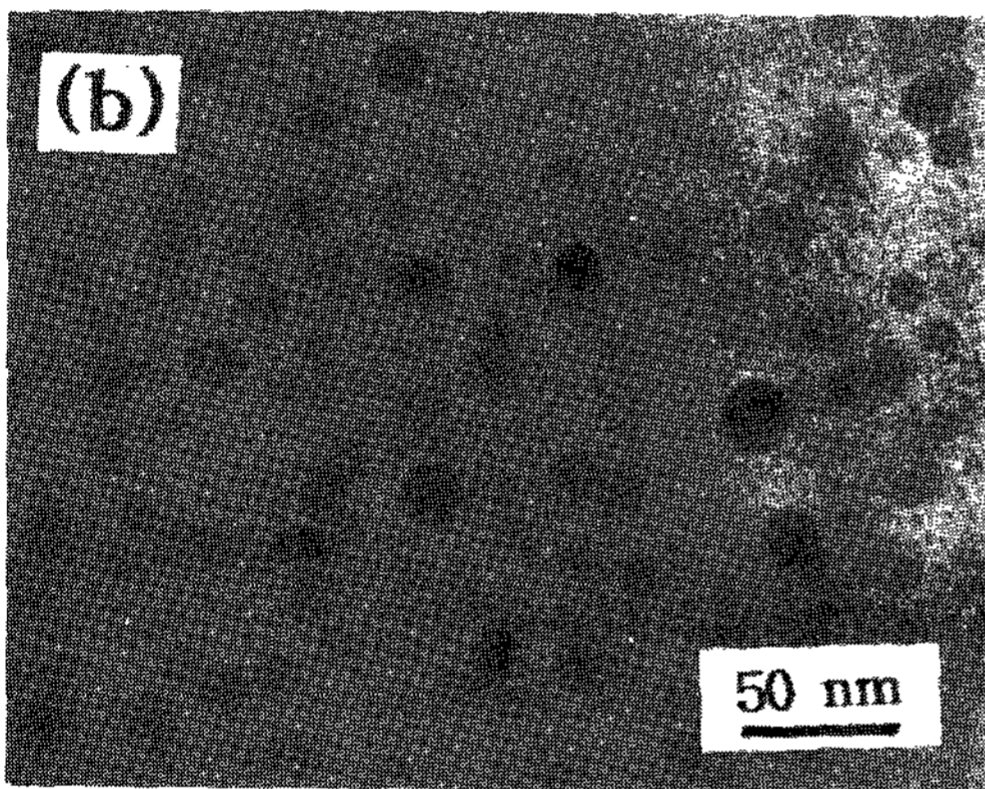
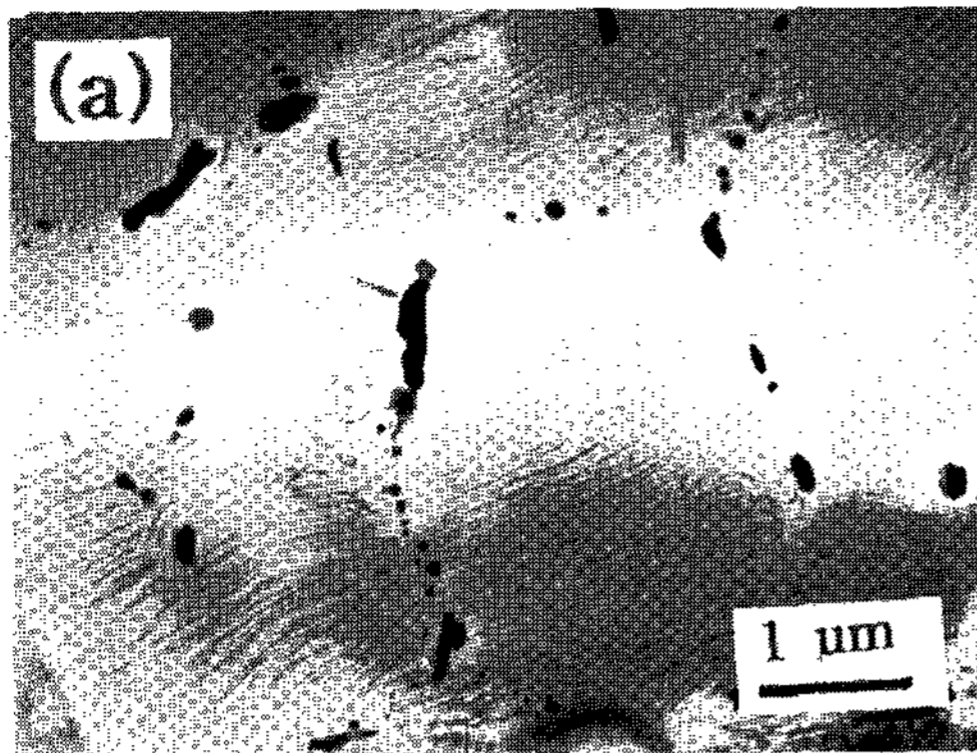


Fig. 3. Precipitation behavior of the Al-1.83Zr-0.45V alloy aged for 1hour at 450-500°C.
 (a) discontinuous precipitation
 (b) continuous precipitation

1.06Zr-0.37V의 다원계 합금에서도 나타난다. Fig. 4는 Al-Cr-Zr-V합금을 500°C에서 1시간 시효처리한 후 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로서 입계에서 성장해 나가던 불연속 석출이 연속석출된 구형 및 막대모양의 석출물들에 의해 억제되어 입계이동이 고착된 상태를 나타내고 있다. 따라서 급냉응고에 의해 과포화 고용체가 형성된 상태에서는 입계에 불균일 석출된 준안정상이 정합성에 의해 성장 및 입계이동 구동력을 갖게 되지만 이미 Al 기지내에 석출물들이 존재하여 과포화 고용상태에 소멸되면 불연속 석출의 구동력도 자연히 상쇄되는 것을 알 수 있다. 이러한 해석은 석출상의 정합강화현상이 현저한 Al-3.87Ti-0.34Si계 급냉 응고 합금에서도

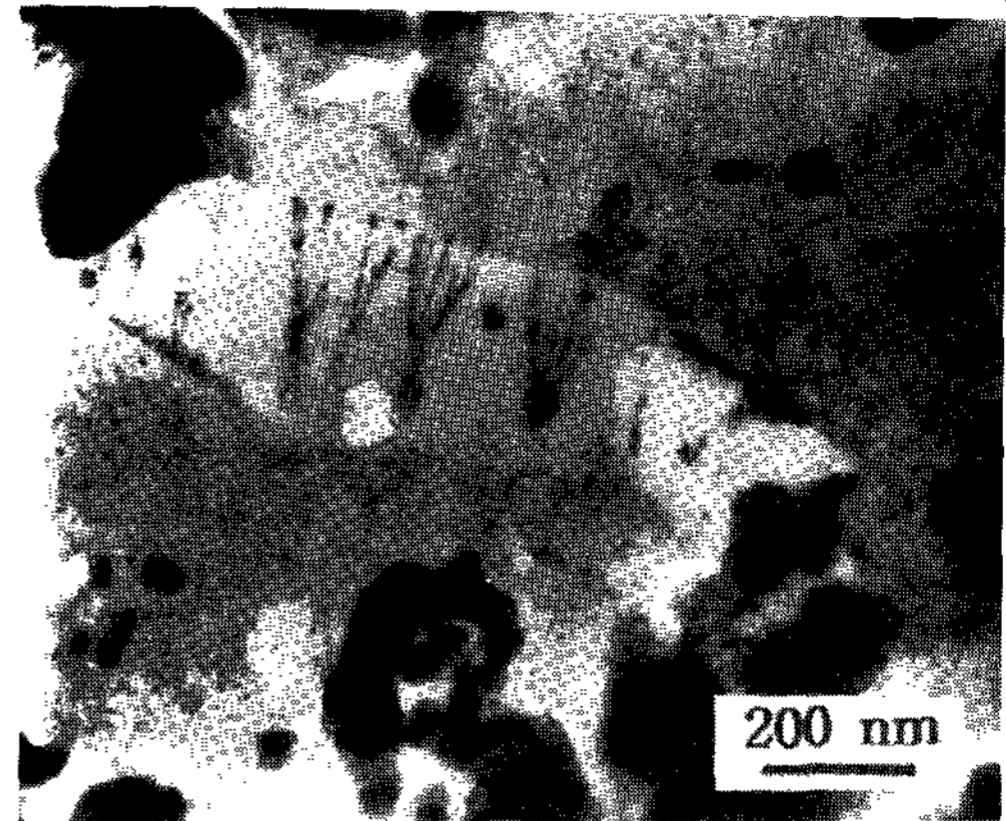


Fig. 4. Suppressed discontinuous precipitation observed in the Al-2.90Cr-1.06Zr-0.37V aged at 500°C for 1hour.

증명된다. 이 Al-Ti-Si합금은 입내석출이 지배적으로 일어나 연속석출물이 Al기지내에 균일하게 미세분포하기 때문에 불완전 석출은 관찰되지 않는다. 석출상은 기지와 불일치도가 Al-Zr 경우와 비슷한 것으로 생각되는 준안정 L_{12} -(Al, Si)₃Ti과 안정 DO_{22} -(Al, Si)₃Ti로서, Al-Ti-Si과 Al-Zr 합금의 석출거동이 거의 동일한 것으로 예상되나 결과는 서로 다른 석출초기의 핵생성기구 및 석출위치에 따라 결정되므로 이에 대한 상세한 추가 연구가 필요한 것으로 생각된다. Fig. 5(a)는 입내에 미세하고 균일하게 분포한 (Al, Si)₃Ti 준안정상을 보여주고 있으며, Fig. 5(b)는 석출물인 L_{12} 상이 Al 기지와 정합상태임을 나타내는 회절도형이다.

급냉응고된 Al-Zr-V합금은 첨가원소와 열처리 공정에 따라서 석출현상이 달라지는데 열간에서 성형 가공되어 축적에너지가 내부에 많이 쌓인 상태에서는 as-quenched 상태와 다른 현상을 나타낸다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 열간 성형된 Al-1.14Zr-1.82V합금은 $Al_3(Zr_{0.25}V_{0.75})$ 석출상이 5vol% 만큼 입내에 분포하도록 설계된 것으로, 열간 압출과 스웨이징 처리후 450°C에서 1시간 열처리된 상태이다. 많은 가공량에 의해서 축적에너지는 회복 현상을 촉진시켜 Fig. 6(a)와 같이 미세조직이 sub-grain으로 형성된 것을 알 수 있다. 그림에서는 두 입도의 결정방향이 같은 것을 확인하기 위하여 dark field image를

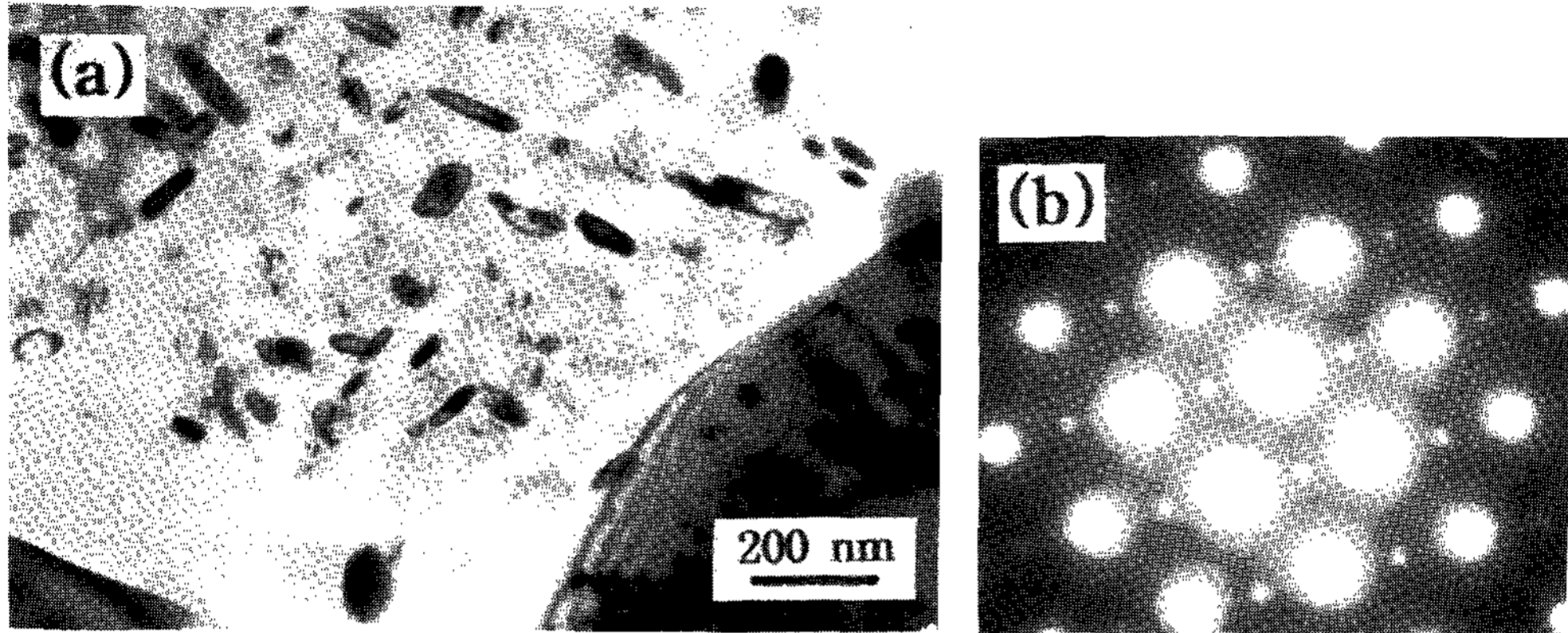


Fig. 5. Continuous precipitation of the Al-3.87Ti-0.34Si aged at 450°C for 1 hour.
 (a) TEM micrograph (b) Selected area diffraction pattern of Al and L1₂ phase: Zone Axis={110}

투과전자현미경으로 촬영한 것이다. 따라서 이와 같이 많은 sub-grain과 결정결함등에 의해 불균일핵생성이 많을 것으로 추정되었으나, 실험결과는 입내에서의 석출이 상대적으로 입계보다 더 우수한 것으로 Fig. 6(b)에 나타나 있다. 따라서 이러한 결과는 가공공정 중에 핵생성이 이미 결정결함에 의해 입내에 형성된 상태에서 회복현상이 일어난 것이거나, 회복현상 후 연속석출이 축적에너지에 의해 가속화된 것으로 해석할 수 있으며, 이에 따라 입내 석출이 이미 발생한 이상 불완전석출은 억제되는 것으로 보인다. Fig. 7은 열간성형된 Al-4.11Zr-3.95V 합금의 미세조직을 관찰한 것으로서, 15vol%의 Al₃(Zr_{0.375} V_{0.675}) 석출상이 입내에 분포하도록 합금설계한 것이다. 이 경우에는 Fig. 6의 Al-1.14Zr-1.82V 합금과는 달리 입계에 조대한 석출물들이 많이 분포한 것으로 나타나 있는데 (Fig. 7(a)), 회절도형(Fig. 7(b))의 분석결과 입계의 석출물은 정합성이 없는 분산강화형 Al₁₀V상[13]으로 분석되었으며, 내부의 석출물은 L1₂의 Al₃(Zr,V)상인 것으로 해석되었다. 따라서, 첨가되는 용질이 많은 경우 V은 Al₃Zr에 고용되지 않고 입계에 먼저 불균일 핵생성되어 석출하여[14] 일부만 Al₃(Zr,V)을 형성하게 됨으로써 입계에서는 불연속석출상의 핵생성 및 입계이동의 구동력이 감소되며, 이로 인하여 불연속석출 현상이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

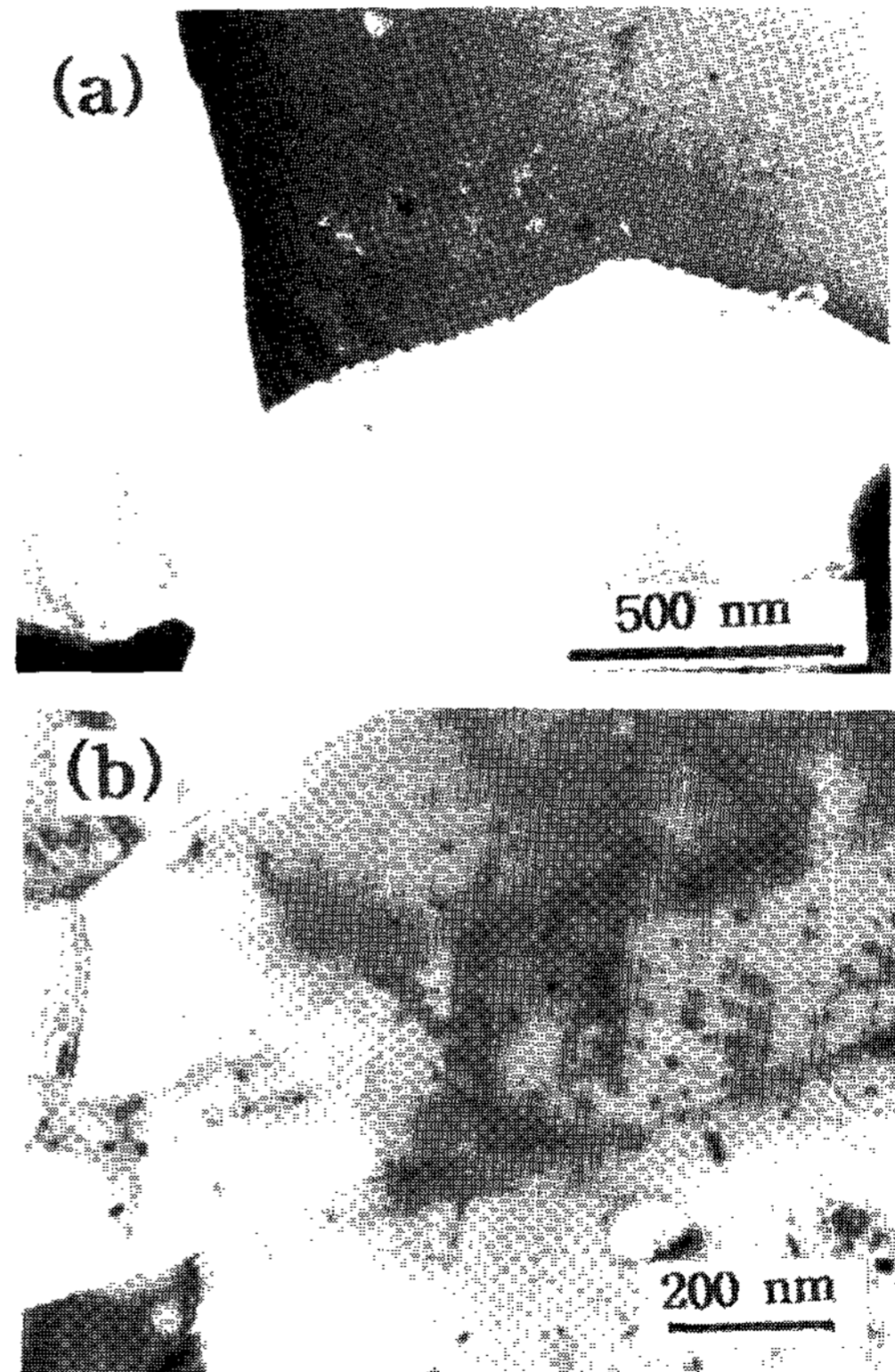


Fig. 6. TEM micrographs of the Al-1.14Zr-1.82V consolidated by hot working and heat treated at 450°C for 1 hour.
 (a) dark field image showing the sub-grains
 (b) bright field image of the continuous precipitation

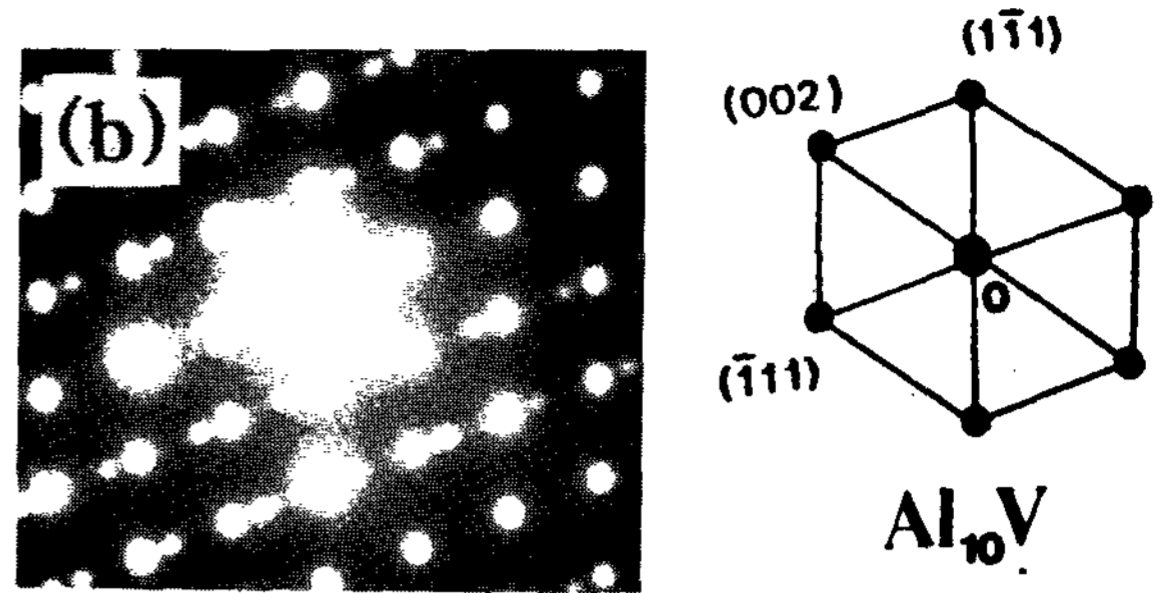
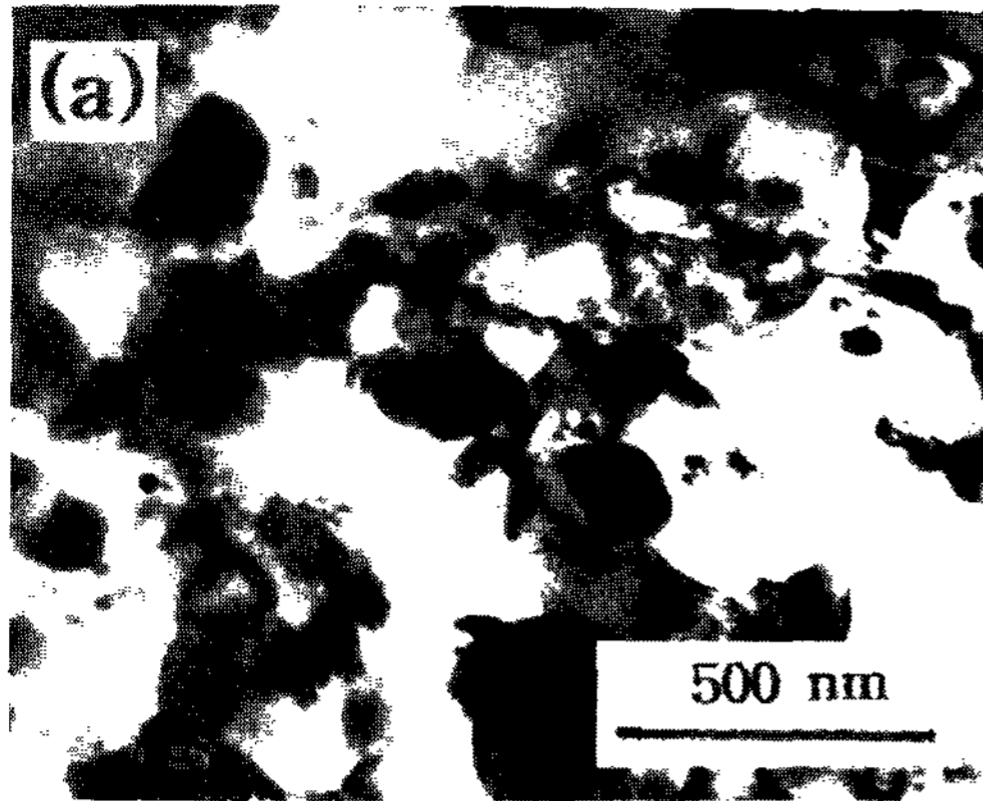


Fig. 7. TEM micrograph and ED pattern of the Al-4.11Zr-3.95V alloy aged at 450°C for 1hour. (a) TEM image (b) ED pattern taken from large ppt. at grain boundary: Al₁₀V, Zone Axis = [110]

4. 결 론

급냉응고법으로 제조된 Al-Zr계 합금박편과 성형재의 석출거동을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) as-guenched 상태의 Al-Zr계 2원합금은 시효처리에 따라 불연속 석출이 지배적으로 일어나며, 500°C 이상의 고온에서는 lamellar 석출물이 단락되어 구형 및 타원형의 안정상으로 바뀌게 되는데, 이는 석출상과 Al기지와 정합성유지와 연관되는 것으로 해석된다.

2) Al-Zr에 V을 첨가한 경우 석출양상은 불연속석출과 연속석출이 공존하는 형태로 바뀌는데, 이는 V이 Al₃Zr상에 고용되어 Al₃(Zr,V)상의 고용체화합물을 형성함으로써 Al기지와 불일치도가 감소하기 때문이다. 또한, 입내에 연속석출물이 분포한 상태에서는 Al-Cr-Zr-V 합금에서 확인된 바와 같이 불연속석출물의 성장이 억제된다.

3) 열간 가공된 Al-Zr-V 합금에서는 입내석출이 촉진되어 불연속 석출현상이 나타나지 않으며, 용질원소가 많이 첨가되어 과포화고용체가 형성되지 않는 경우 Al₁₀V상이 입계에 주로 분포되어 불연속 석출 및 입계이동의 구동력이 감소하게 된다.

5. 참고문헌

[1] H. Jones : Rep. Prog. Phys., 36 (1973) 1425

[2] N. Ryum : Acta Metall., 17 (1969) 269
 [3] S. Taunekawa and M. E. Fine : Scr. Metall., 16 (1982) 391
 [4] M. Zedalis and M. E. Fine : Scr. Metall., 17 (1983) 1247
 [5] Zariff A. Chandhury and C. Suryanarayana : Mat. Sci. Eng., 67(1984) 47 (1984) 47
 [6] D. B. Williams and E. P. Butler : Int. Metals Rev., 26 (1981) 153
 [7] E. Nes and M. Billdal : Acta Metall., 25 (1979) 1031
 [8] E. Nes and M. Billdal : Acta Metall., 25 (1979) 1039
 [9] B. E. Sundquist : Metall. Trans., 4 (1973) 1919
 [10] K. R. Lee, Y. J. Baik and D. N. Yoon : Acta Metall., 35 (1987) 2145
 [11] W. C. Hagel and H. J. Beattie : Trans. AIME (1956) 215
 [12] D. Duly, J. P. Simon and Y. Brechet : Acta Metall., 43 (1995) 101
 [13] L. F. Mondolfo : Aluminum Alloys : Structure and Properties, Butterworth & Co(Publishers), London (1976) 392
 [14] R. E. Lewis, D. D. Crooks, Y. C. Chen, M. E. Fine and J. R. Weertman : Proc. 3rd Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, The Institute of Metals, London, (1987) 331