

급속응고 분말법으로 제조한 Al-Zn-Mg-Zr-Mn-Cu합금의 시효특성

이갑호 · 조성석

충남대학교 공과대학 금속공학과, 급속응고 신소재연구소

The Aging Characteristics of an RS-P/M Al-Zn-Mg-Zr-Mn-Cu Alloy

Kap Ho Lee and Soung Suck Cho

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, KOREA

(Received April 28, 1997)

ABSTRACT In this study the changes of the hardness and microstructures during aging at 120°C of an RS-P/M Al-5.6wt%Zn-2.0wt%Mg-1.3wt%Zr-1.0wt%Mn-0.25wt%Cu alloy were studied using a transmission electron microscopy. The hardness increased rapidly at early stage of aging and reached the maximum when the specimen was aged for 24 hr. The many irregular-shaped Al₃Mn and rod-shaped Al₆Mn dispersoids with 0.1-0.4 μm in length were observed in the as-extruded alloy. The dark particles with 2-3 nm in size were observed in aged specimen for 5hr and those are thought to be G.P.zones or precursor of η' precipitates. In aged specimen for 24 hr, the η' phases were distributed homogeneously within the matrix and the PFZ with 30-40 nm in width was observed along the grain boundary. With further aging, the width of PFZ increased and η phases were also detected within the matrix.

1. 서 론

대표적인 시효경화형 합금중의 하나인 Al-Zn-Mg계 합금은 용질원자의 고용도가 크고 비강도가 높으며 석출경화능이 우수하나, 연성이 낮고 응력부식균열에 민감하기 때문에 사용에 제한을 받아왔다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 Cu, Cr, Mn, Zr 등의 합금원소를 첨가¹⁻³⁾하거나 조성비를 조절하는 방법^{4,5)}이 사용되고 있으나, 첨가되는 원소의 양은 기존의 주조법(I/M법)으로는 고용도상에 제한을 받는다. 한편, 급속응고를 이용한 분말법(RS-P/M법)은 I/M법에 비하여 용질원자의 고용도를 증가시킬 수 있기 때문에 고용경화 효과^{6,7)}는 물론, 미세한 석출상의 균일한 분포에 의한 분산강화 효과⁸⁾가 크다.

석출경화와 관련하여 Al-Zn-Mg계 합금의 주 강화상은 η상으로 알려져 있으며, 상분해과정은 α용체 → Guinier-Preston(G.P.) zone → η' → η상의 순으로 보

고된다.⁹⁻¹¹⁾ X-선회절을 이용하여 상분해과정을 연구한 Schmalzried와 Gerold¹¹⁾는 상분해초기의 회절도형상에 매우 약한 100등의 규칙격자 반사를 관측하였으며, 이와 같은 반사는 Zn원자와 Mg원자가 {002}면을 번갈아 차지하는 CuAu구조를 갖는 G.P.zone의 형성에 의한 것으로 해석하였다. 한편, Lyman과 Vandersande¹²⁾는 전자현미경을 이용하여 저온시효 초기과정에서 G.P.zone과는 다른 수 nm의 크기를 갖는 구형의 particle들을 관찰하였으며, η'상의 precursor임을 주장하였다.

천이상(transition phase)으로 알려진 η'상은 육방정계에 속하며, 모상과 (00·1)_η (111)_{Al3} [10·0]_η [110]_{Al3}의 방위관계를 갖는다.¹³⁻¹⁵⁾ Mondolfo 등⁹⁾에 의하면, η'상의 형성은 적층결합상에 합금원소들의 편석으로부터 시작되며 연속적으로 평형상인 η상으로 변태한다. 한편, Embury와 Nicholson¹⁶⁾은 공공-용질원자의 cluster로부터 균일하게 η'상이 형성됨을 주장하였다.

η 상(MgZn₂)은 평형상으로 육방정계에 속하며, 모상과의 방위관계에 따라 9 종류로 분류된다. η_1 -type은 급냉후 시효에 따라 비교적 초기부터 입내에 균일하게 분포되며,¹⁷⁾ 과시효상태에서는 입계 및 전위선상에 η_2 -type 또는 η_4 -type이 불균일하게 석출한다.^{18,19)} 한편, 고온시효(약 200°C이상) 과정에서는 T' 및 T상((Al,Zn)₄₉Mg₃₂)의 석출도 보고된다.¹¹⁾

이상 설명한 바와 같이 Al-Zn-Mg계 합금의 상분해 과정은 복잡하며, 첨가되는 원소의 종류 및 첨가량에 따라서 분산상 또는 석출상들의 거동에 변화가 예상된다. 또한 RS-P/M법으로 제조된 재료는 I/M법으로 제조된 재료와 비교하여 분산상 또는 석출상의 분포, 크기, 형태등 미세조직에서 차이가 예상되나, 수행된 대부분의 연구는 기계적특성에 관한 것으로 미세조직과 관련된 연구는 많지 않다. 본 연구는 RS-P/M법을 이용하여 제조한 Al-Zn-Mg-Cu-Mn-Zr합금의 120°C에서의 시효에 따른 경도변화 및 미세조직의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

Al-Zn-Mg-Cu-Mn-Zr합금은 고주파 유도용해로를 이용하여 순 알루미늄을 용해한 후 Al-Zr, Al-Cu, Al-Mn 모합금을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 이때 용력부식 저항성을 고려하여 Zn/Mg의 비가 2.8이 되도록 하였으며, 고온균열 감수성과 SCC 저항성을 고려하여 Cu를 0.25wt%로 조절하였다. 또한 재료의 강도 및 용접성을 고려하여 Zr을 1.3wt%첨가하고, 주 강화원소인 Zn과 Mg의 강화효과를 보충하기 위하여 Mn을 1.0wt%첨가하였다. 용해된 합금을 원심분무장치를 이용하여 분말로 제조한 다음, 이론밀도의 70% 정도로 냉간압분 후 탈개스로를 이용하여 탈개스처리를 하였다. 탈개스 처리된 압분체를 420°C에서 1시간 동안 예열한 후 25:1의 압출비로 16 mm의 봉재를 제조하였다. 본 실험에 사용된 합금의 화학조성은 표 1과 같다. 압출된 시료는 Ar 분위기에서 490°C의 온도로 1시간 동안 용체화처리 후, silicon oil bath에서 120°C의 온도로 소정의 시간동안 시효처리

Table 1. Chemical Composition of Alloy (wt%)

Zn	Mg	Zr	Cu	Mn	Al
5.60	2.00	1.30	0.25	1.0	Bal

를 하였다.

시효시간에 따른 경도값의 변화는 마이크로 비커 스경도기(Mitutoyo MVK-H1)를 이용하였으며, 10회를 측정하여 최대치와 최소치를 제외한 평균값을 구하였다. 전자현미경관찰용 시편은 67%메탄올과 33%질산의 혼합액을 이용하여 -20°C에서 twin jet 연마법에 의해 제작하였으며, 관찰은 JEM-200CX와 EDX가 장착된 H-8100을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 RS-P/M법을 이용하여 제조한 Al-5.6wt% Zn-2.0wt%Mg-1.3wt%Zr-1.0wt%Mn-0.25 wt%Cu합금 압출재의 용체화처리 상태 및 120°C의 시효에 따른 경도값의 변화를 상용 7075 I/M 합금²⁰⁾과 비교하여 나타낸 것이다. 경도값의 변화는 I/M합금과 같이 시효초기에 급격히 증가하여 24시간 시효처리한 시편에서 최대경도값(약 180 Hv)을 나타내고 있으며, 전 시효구간에서 I/M합금보다 증가됨을 알 수 있다. 특히 용체화처리 상태에서 큰 차이를 보이는 것은 급속응고에 의한 전이원소들의 고용강화효과 및 Zr, Mn계 분산상들의 석출에 의한 분산강화효과에 의한 것으로 해석된다.

Fig. 2는 열간압출한 상태의 미세조직을 나타낸 것으로, 수 μ m의 크기를 갖는 결정립들 내부에는 압출시에 도입된 것으로 예상되는 많은 전위들이 관찰되며 부분적으로 전위망(dislocation network)을 이루고

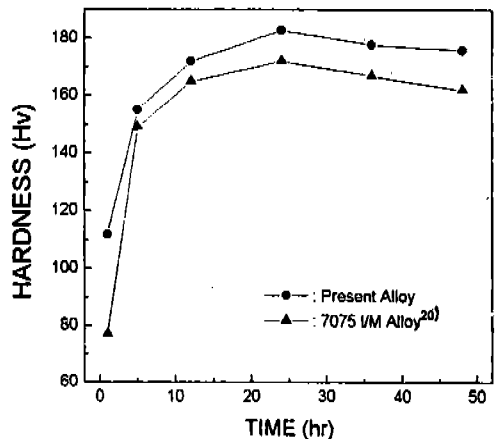


Fig. 1. Microhardness variation of the RS-P/M alloy with aging at 120°C after solution treatment at 490°C for 1 hr.

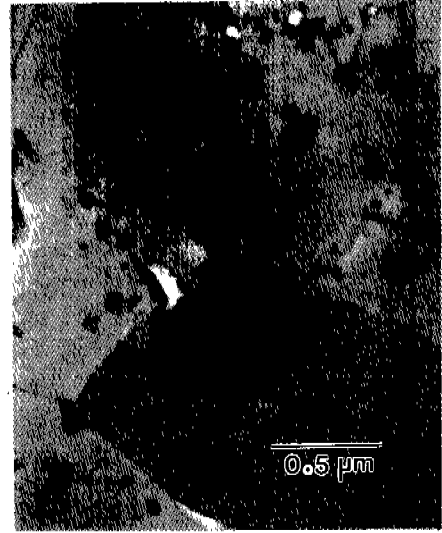
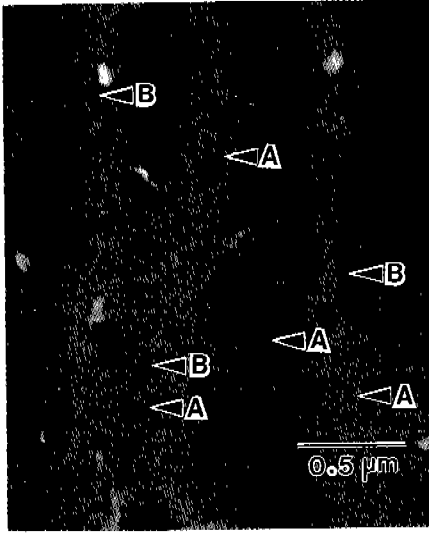


Fig. 2. TEM micrograph of as-extruded specimen showing Mn dispersoids with irregular-shape (A) and rod-shape (B).

Fig. 4. EDX spectra taken from the irregular-shaped (a) and rod-shaped (b) Mn dispersoid observed in Fig. 2.

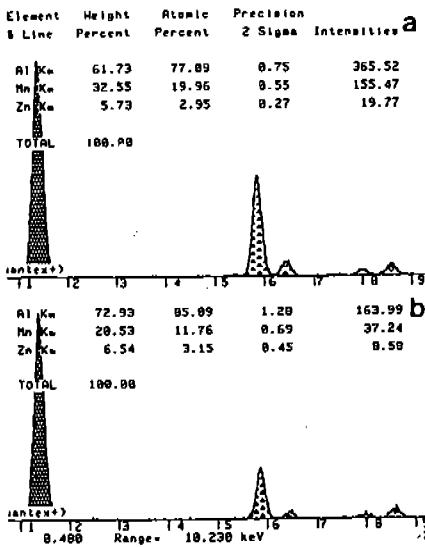


Fig. 3. TEM micrograph of specimen after solution heat treated at 490°C for 1 hr.

있음을 알 수 있다. 또한 입내 및 입계에는 많은 분산상들이 분포되어 있음을 볼 수 있다. 분산상들의 대부분은 수십 nm의 크기로 구형에 가까운 불규칙적인 형태(화살표 A)를 이루고 있으나, 균데균데에는 B로 표시한 바와 같이 수백 nm 길이를 갖는 rod-type들도 관찰된다. Fig. 3은 Fig. 2에 관찰된 분산상들의 성분

을 EDX를 이용하여 분석한 결과이다. Spectrum상에는 Al과 Mn에 의한 peak가 검출되나, 분산상들의 조성은 형태에 따라서 차이를 갖는다. (a)는 구형에 가까운 불규칙적인 분산상 (A)들에 대한 결과로 Al-20at%Mn을 나타내며 Al₄Mn임을 알 수 있다. 한편 rod-type을 갖는 분산상 (B)에 대한 결과 (b)는 Al-11at%Mn으로, 분산상으로 보고된 Al₆Mn과는 약간의 차이를 갖는다. 이와 같은 오차는 분산상들의 크기가 매우 작기 때문에 일부 기지의 여기에서 오는 것으로 해석되며, 실제로 spectrum상에는 기지 내에 고용된 Zn에 의한 peak도 관측된다. Mn 분산상들의 형태가 조성에 따라서 차이를 갖는 것은 결정구조에 의한 것으로 해석된다. Park에 의하면,²¹⁾ Mn 분산상들의 크기와 형태는 Mn의 첨가량에는 무관하며 밀도는 첨가량이 증가함에 따라 커진다. 또한 Mn 분산상들은 Al-Zn-Mg합금의 시효석출 과정에는 거의 영향을 주지 않으나, 크기와 밀도는 균열의 생성 및 전파에 큰 영향을 미친다. 본 연구에 사용된 RS-P/M합금의 Mn 첨가량은 상용 7XXX계합금 보다 높은 1.0 wt%로, 분산상들이 매우 조밀하고 균일하게 분포되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 4는 압출체를 490°C에서 1시간 동안 용체화처리한 시편의 미세조직을 나타낸 것으로, 결정립의 크기는 압출상태보다 약간 성장해 있으나, 입내 및 입

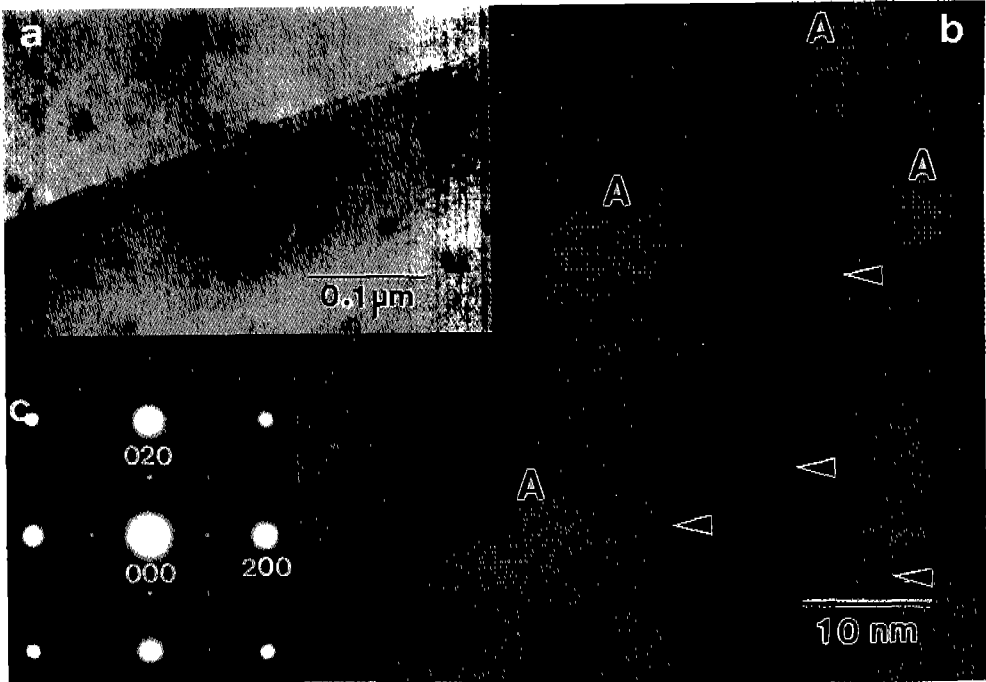


Fig. 5. TEM micrographs and diffraction pattern taken with a [001] zone axis for specimen aged at 120°C for 5 hr. The dark particles with 2-3 nm in size were observed in high resolution image (b) as indicated by arrows.

계에 존재하는 전위들의 밀도는 감소되어 있음을 알 수 있다. 그러나 Mn 분산상들은 크기나 형태에서 거의 변화가 없으며, 이것은 Al기지내의 천이원소들의 확산속도가 매우 느리기 때문으로 해석된다.

Fig. 5는 용체화처리 후, 120°C에서 5시간 열처리한 시료의 [001]입사에 의한 전자현미경상과 회절도형으로, 수 nm의 크기를 갖는 많은 구형의 석출상들이 입내에 관찰된다(a). 고분해능상 (b)에 A로 표시한 약 10 nm 크기의 석출상들은 저배율상 (a)에 나타난 구형의 석출물에 대응하는 것으로, L₁₂형의 구조를 갖는 Al₃Zr상들인 것을 알 수 있다. 미세한 Al₃Zr상들의 균일한 분포는 Al합금의 기계적성질을 향상시키며, 모상과는 정합성을 갖기 때문에 Mn, Cr계 분산상과는 달리 급냉감수성에는 영향을 주지 않는 것으로 보고된다.²²⁾ 또한 화살표시한 곳에는 Al-Zn-Mg합금의 저온시효초기에 관찰되는 G.P.zone¹⁴⁾ 또는 η상의 precursor¹²⁾와 유사한 검은 particle들이 2~3 nm의 크기로 관찰되나, Fig. 5로부터 구조를 해석하기는 어렵다. 대응되는 전자회절도형 (C)에는 미세한 Al₃Zr상들의 존재에 의한 L₁₂형의 규칙격자반사

들만이 약하게 관측된다. 그러나 G.P.zone들이 Schmalzried와 Gerold¹¹⁾에 의해 제안된 바와 같이 Cu AuI형의 구조를 갖는다면 (001)역격자 단면상에 G.P.zone들에 의한 반사위치는 L₁₂형의 규칙격자반사위치와 일치하게 된다.

Fig. 6은 최고 경도치를 보이는 120°C에서 24시간 시효처리한 시편의 [001]입사에 의한 전자현미경상과 회절도형이다. 입계에는 수 nm의 크기를 갖는 석출물들이 관찰되며, 입계를 따라서 30-40 nm의 폭을 갖는 무석출대(precipitation free zone; PFZ)가 형성되어 있음을 볼 수 있다(a). Park과 Ardell¹⁹⁾에 의하면, 입계에는 평형상인 η상이 직접 석출되며 입계의 방위가 핵생성의 결정적 역할을 한다. 한편, 입내에는 아주 미세한 석출상들이 기지 내에 균일하게 관찰된다. 대응되는 고분해능상 (b)에는 화살표시한 바와 같이 4-8 nm의 크기를 갖는 plate상의 많은 η상들이 기지 내에 석출해 있음을 알 수 있다. 전자회절도형 (c)에는 L₁₂형의 규칙격자반사 이외에 화살표시한 바와 같이 <220>의 약 1/3, 2/3위차와 이들의 등기위차에 η상의 존재에 의한 약한 반사들이 관측된다. 또

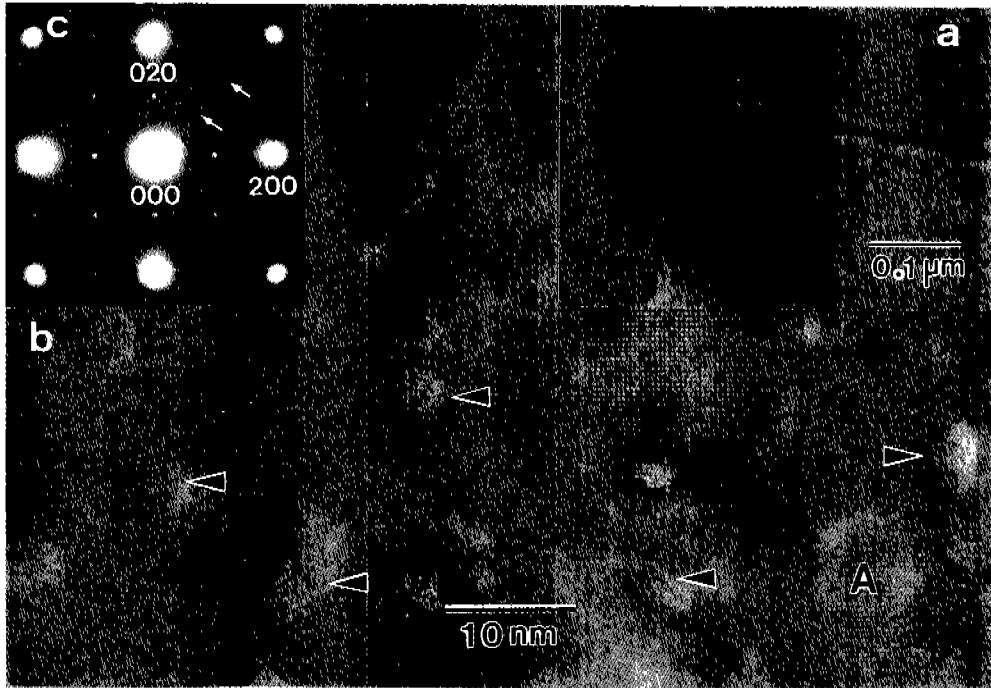


Fig. 6. TEM micrographs and diffraction pattern of specimen aged at 120°C for 24 hr. The η' phases with 4-8 nm in size are indicated by arrows in high resolution image (b).

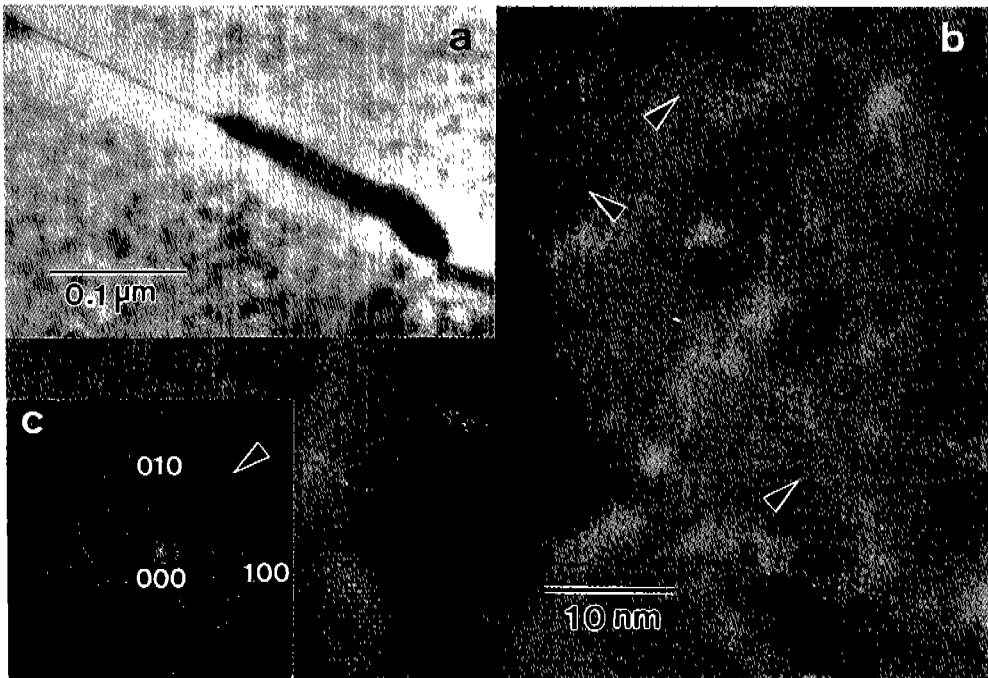


Fig. 7. TEM micrographs of specimen aged at 120°C for 48 hr, showing the precipitate of η phases. The spot from η -type phase is indicated by arrow in Fourier transform pattern (c).

한, 강도의 분포가 1/3[220] 및 2/3[220]로부터 110만 사 쪽으로 streak을 형성한 것으로 보아 η 상 뿐만 아니라 일부 η 상들의 석출이 예측되나, 현재의 고분해능상으로부터 η 상과 η 을 구분하기는 어렵다. 이것은 석출상들의 크기가 매우 작기 때문에 전자회절도형에 나타난 반사들의 강도가 매우 약하며, 특히 시효초기부터 석출되는 것으로 알려진 η_1 -type상들에 의한 반사위치는 <220>방향을 따라서 η 상의 반사위치와 일치한다. 입내에 미세한 η 상들의 균일한 석출이 Fig. 1에서 보여진 바와 같이 최고 경도값을 나타낸 것으로 해석된다.

Fig. 7은 120°C에서 48시간 시효처리한 시편의 [001]입사에 의한 전자현미경상으로, 24시간 열처리한 시편(Fig. 6)과 비교하여 입계석출물의 크기가 입계를 따라 성장해 있으며, PFZ의 폭도 50-60 nm로 증가해 있음을 알 수 있다. PFZ 폭의 증가는 일반적으로 연성의 향상을 가져오나, 파괴인성 및 내 SCC 특성을 저하시킨다.²³⁾ 한편, 입내에 관찰되는 석출상들은 크기에는 거의 변화를 보이지 않으나, 고분해능상 (b)으로부터 많은 η 상들이 η 상으로 변태되어 있음을 볼 수 있다. 기지 내에 <100>방향을 따라서 약 10 nm의 길이로 성장한 석출물(화살표)은 입내에 비교적 균일하게 석출한 η_4 -type으로, Fourier transform pattern(c)에는 화살표시한 바와 같이 $(00 \cdot 2)_M$ 반사가 관측된다. 경도값의 감소는 기지와 부정합을 갖는 η 상들의 석출에 의한 것으로 해석되나, 현재의 상으로부터 η 및 η 상들에 대한 정량적분석은 매우 어렵다.

4. 결 론

급속응고 분말법으로 제조한 Al-5.6wt%Zn-2.0wt%Mg-1.3wt%Zr-0.25wt%Cu-1.0wt%Mn합금 압출재의 용체화처리 상태 및 120°C의 시효에 따른 경도변화를 측정하고, 투과전자현미경을 이용하여 미세구조의 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 경도값은 시효초기에 급격한 증가를 보이며, 24시간 열처리한 시편에서 최고치(약 180 Hv)를 나타낸 후 서서히 감소한다.

2. 압출상태에는 20-50 nm의 크기를 갖는 불규칙한 형태의 Al_6Mn 과 0.1-0.4 μm 의 길이를 갖는 rod-

type의 Al_6Mn 분산상들이 균일하게 분포된다.

3. 120°C에서 24시간 시효처리한 시료의 입계에는 30-40 nm의 폭을 갖는 PFZ이 관찰되며, 입내에는 4-8 nm의 크기를 갖는 plate상의 η 상들이 시료전체에 균일하게 관찰된다.

4. 시효시간의 증가와 함께 입계석출상의 크기 및 PFZ의 폭은 증가하며, 입내의 η 상들은 평형상인 η 상으로 변태 된다.

참고문헌

1. L. Mondolfo: "Aluminium Alloys, Structures and Properties", Butterworths, (1976).
2. H. Warlimont: Aluminum, **53** (1977) 171.
3. D. S. Thompson: Met. Trans., **6A** (1975) 671.
4. P. C. Valey et al: J. Inst. Metal., **86** (1957) 371.
5. W. Grhul: Metal, **34** (1980) 575.
6. A. Tonejc and Bonefancic: Acta Metall. **19** (1971) 311.
7. H. Jones and C. Suryanar: J. Mat. Sci., **8** (1973) 705.
8. P. K. Domalavage, N. J. Grant and Y. Gefen: Met. Trans. **14A** (1983) 1599.
9. L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein and D. W. Levinson: Trans. AIME, **206** (1956) 1378.
10. R. Graf: Compt. Rend., **242** (1956) 1311, **244** (1957) 377.
11. H. Schmalzried and V. Gerold: Z. Metallk., **49** (1958) 292.
12. C. E. Lyman and J. B. Vandersande: Met. Trans. **7A** (1976) 1211.
13. L. F. Mondolfo, N. A. G. stein and D. W. Levinson: Trans. AIME., **206** (1956) 1378.
14. G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Met., **88** (1959-60) 81.
15. J. H. Auld and S. Mck Cousland: J. Aust. Inst. Met., **19** (1974) 194.
16. J. D. Embury and R. B. Nicholson: Acta Metall., **13** (1965) 403.
17. J. Gj nnes and C. J. Simensen: Acta Metall., **18** (1971) 881.
18. N. Ryum: Z. Metallk., **66** (1975) 344.
19. J. K. Park and A. J. Ardell: Acta Metall., **34** (1986) 2399.
20. T. H. Lee: Ph. D. Thesis, Chungnam National University, Korea (1990).
21. D. S. Park: Ph. D. Thesis, KAIST, Korea (1991).
22. 鈴木 壽, 官野 幹雄, 藤 洋: 輕金屬, **33** (1983) 399.
23. 川畑 武: 輕金屬, **33** (1983) 38.