

열분석법에 의한 Al-2.1Li-2.9Cu합금의 석출현상에 미치는 In 첨가의 영향

朴太遠, 宋寧範, 李龍淵

국방과학연구소

Effects of In on the Precipitation Phenomena of Al-2.1Li-2.9Cu
Alloy by Differential Scanning Calorimetry

Tae-Won Park, Young-Beum Song, Yong-Yun Lee

Agency for Defense Development, P.O.Box 35-4, yuseong, Taejeon 350-600

ABSTRACT

A study was conducted to examine the effects of In addition on the precipitation behaviors of Al-2.1Li-2.9Cu alloy by differential scanning calorimetry, transmission electron microscopy and micro-hardness tester. DSC analysis was measured over the temperature range of 25~550°C at a heating rate of 2~20°C/min. The heat evolution peaks due to the formation of GP zone and δ' phase shift to higher temperature and the peaks to T_1 and θ' phases shift to lower temperature by In addition. From this result, it was proved that the formation of GP zone and δ' phase is suppressed whereas that of T_1 and θ' phases are accelerated by the In addition of 0.15wt%. The age hardening curve aged at 190°C showed that the In bearing alloy (alloy B) has more faster age hardening response and a higher peak hardness than In-free alloy (alloy A), attributed to the fine and homogeneous distribution of T_1 and θ' phases. The activation energies for the formation of δ' phase in In-free and In-bearing alloys are 22.3kcal/mol and 18.6kcal/mol, respectively. Those for T_1 ($+\theta'$) phase of In-free and In-bearing alloys are 24.3 and 37.5kcal/mol, respectively. Quenched-in excess vacancies play an important role to the formation of precipitates.

1. 서 론

Al-Li계 합금은 저밀도이며 비강도가 높은 합금으로 차세대 항공기 구조용 재료로 각광을 받고 있으며, 산업화를 위해 많은 연구가 수행되고 있다. 특히, Al-Li-Cu계 합금은 고강도 합금으로 기존의 7075Al 합금의 대체 재료로 개발되고 있다.

Al-Li-Cu계 합금은 용체화처리 후에 가공을 도입하여 시효함으로써 석출물의 석출양상이 변화되어 최고 강도를 나타낸다. 그러나 단조품이나 압출품과 같

은 특수 형상의 부품에는 시효전 가공을 도입하는 것이 불가능한 경우가 많기 때문에, 가공을 도입하지 않고 열처리만으로 강도를 향상시키는 것이 바람직하며 경제적이다.

Hardy¹⁻⁴⁾와 Silcock 등⁵⁾은 Al-Cu합금에 Cd, In, Sn 등의 원소를 첨가하여 강도가 증가함을 관찰하였으며,鈴木 등⁶⁾도 Al-4%Cu합금에 0.06%In을 첨가하면 θ' 상의 핵생성 속도가 증가하여 경화가 가속되며, 최대 경도가 증가함을 관찰하였다. 또 Starke 등⁷⁾은 Al-2.4%Cu-2.4%Li 합금에 0.18

%In을 첨가하여 160℃와 190℃에서 시효하여 최대 경도가 약 15%정도 증가함을 보였으며, 경도 증가는 T_1 상과 θ' 상의 밀도가 증가하고 분포가 균일하기 때문이라고 보고하였다. 또 Gilmore 등⁸⁾은 Al-4.06%Cu-1.21%Li 합금에 0.09%In을 첨가하여 120℃와 190℃에서 시효하여 항복강도가 약 20% 이상 증가하며 시효시간도 상당히 단축됨을 보였으며, 이는 θ' 상의 석출이 촉진되기 때문인 것으로 보고하였다.

그러나 Al-2.1Li-2.9Cu 합금에서 석출되는 G.P. zone, θ' 상 등의 생성에 미치는 In의 효과에 관한 자세한 연구보고는 없으며, 용체화처리 상태에서 가열시 생성되는 T_1 상과 θ' 상의 생성온도 및 거동에 미치는 In의 효과에 대해서도 거의 보고된 바가 없다.

저자^{8,9)}는 Al-2.1Li-2.9Cu 합금을 용체화처리하여, 25~550℃까지 승온가열하면서 생성되는 반응을 조사하고, 이 반응에 대응하는 석출상의 존재를 투과전자현미경으로 관찰하여 상온으로부터 550℃까지 생성되는 석출물의 존재 및 각 상이 생성되는 온도범위와 130~220℃ 온도범위에서 시효시의 경화거동 및 최대경도 때에 생성되는 석출상의 양상을 상세히 조사하여 발표한 바 있다.

본 연구에서는 이러한 연구결과를 토대로 Al-2.1Li-2.9Cu 합금을 25℃부터 550℃까지 승온가열할 경우에 생성되는 석출현상 및 190℃시효시 경화거동에 미치는 In의 효과를 DSC분석과 투과전자현미경으로 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시 료

본 실험에서 사용한 시료의 화학조성은 Table 1과 같다. 시료는 진공유도용해로(vacuum induction melting furnace)에서 150L×60W×40T(mm)크기의 잉코트를 제작한 후 주괴 내의 미세편석과 옹고시의 잔류응력을 제거하기 위해 530℃에서 24시간

동안 균질화처리하였다. 그 후 표면을 3mm 정도 면삭하여 500℃에서 2시간 동안 가열하여 열간 및 냉간압연을 행하여 경도측정용 시편과 DSC분석용 시편을 각각 두께 13mm와 1.3mm로 제작하였다.

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

alloys	Cu	Li	Zr	In	Al
(A)	2.9	2.1	0.12	—	Bal.
(B)	2.8	2.1	0.12	0.15	Bal.

2.2 실험방법

경도측정용 시편은 10L×10W×13T(mm)로 절단하였고, DSC분석용 시편은 5.5mm ϕ 의 디스크 형태로 편칭하여 열처리하였다. 용체화처리는 HNO₃, NaNO₃, KNO₃가 혼합된 용욕로를 사용하였고 교반하면서 540℃에서 30분 동안 유지한 후 수냉하였다. 수냉 후의 시효처리는 $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절된 실리콘욕 중에서 교반하면서 실시하였다.

시효한 시편에 대해 경도측정을 행하였으며 시편을 조연마한 다음 MgO분말로 세연마하였다. 측정장치는 Wilson사 제품 model Mo-2043의 미소 비커스 경도계를 사용하여 하중 100 g, 부하시간 15초로 12회 측정한 후 최대, 최소값은 버리고 10회의 평균치를 경도값으로 선정하였다.

석출상의 열적거동을 조사하기 위한 DSC분석은 듀폰사 제품 model 2100을 사용하였다. 측정시 아르곤가스의 유속은 60ml/min., 승온속도는 5℃/min.로 25℃~550℃ 온도범위에서 행하였으며, 활성화에너지를 구하기 위해 승온속도를 2, 5, 7.5, 10, 15, 20℃/min으로 변화시켰다. 용체화처리 상태의 시편은 상온시효를 방지하기 위해 용체화처리후 즉시 DSC분석을 행하였으며 시효한 시편은 냉장고에 보관한 후 분석하였다.

미세조직 관찰은 Jeol 4000FX 투과전자현미경을 이용하여 DSC장치에서 승온가열 중 생성되는 각 피크(peak) 온도에서 급냉한 시편과 190℃에서 최고경도까지 시효한 시편에 대하여 행하였다. 시편은 연

마지에서 약 $100\mu\text{m}$ 두께까지 연마한 후 지름 3mm로 펀칭하여 double jet polishing 장치를 이용하여 30% HNO_3 + 70% CH_3COOH 용액에서 -40°C , 12~20V 전압으로 박막을 제작하였으며, 400kV의 가속 전압에서 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 용체화처리 상태의 석출현상

3.1.1 DSC곡선

Fig. 1은 In이 첨가되지 않은 합금(A)과 In을 첨가한 합금(B)를 540°C 에서 30분간 용체화처리하여 급랭한 시편에 대해 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 $25\sim 550^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 DSC분석한 곡선이다. 모두 저온으로부터 3개의 발열반응과 3개의 흡열반응이 관찰된다. 저자는 합금(A)에서 나타나는 63°C , 166°C 및 288°C 부근의 발열피크는 각각 G.P. zone, δ' 상 및 T_1 상의 생성에 의한 발열반응임을 보고하였다.⁹⁾ 합금(A)의 DSC곡선에서 G.P. zone의 생성에 의한 발열피크인 "a"는 $36\sim 78^\circ\text{C}$ 범위에서 약 1.0J/g 의 열량을 나타내며, 합금(B)의 경우도 이와 비슷한 $38\sim 84^\circ\text{C}$ 범위에서 약 0.9J/g 의 열량을 나타내었다. δ' 상의

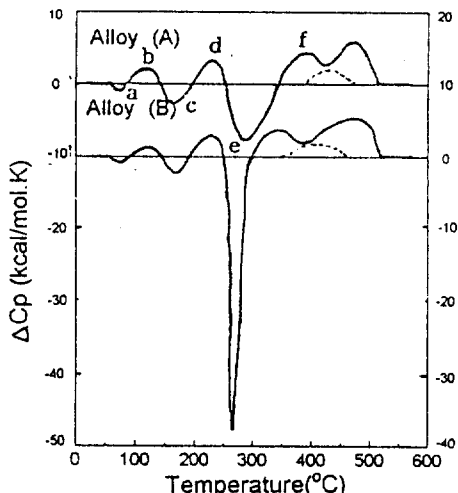


Fig.1 DSC curves of Al-2.1Li-2.9Cu(alloy A) and In-bearing Al-2.1Li-2.9Cu(alloy B) alloys quenched from 540°C . Heating rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

생성에 의한 발열피크인 "c"도 합금 (A)에서는 $140\sim 190^\circ\text{C}$ 범위에서 피크온도는 166°C 이며 열량이 3.7J/g 로 나타났으나, In을 첨가한 합금 (B)에서는 $142\sim 192^\circ\text{C}$ 범위에서 피크온도는 174°C 이며 열량은 2.4J/g 으로 나타났다. 그리고 T_1 상의 생성에 의한 발열반응인 피크 "e"는 합금 (A)에서는 $254\sim 332^\circ\text{C}$ 범위에서 피크온도는 288°C 이며 열량이 16.3J/g 이고, In을 첨가한 합금 (B)에서는 $245\sim 293^\circ\text{C}$ 범위에서 피크온도는 269°C 이며 열량은 17.2J/g 으로 아주 특이한 형상을 나타내었다.

G.P. zone의 생성은 In의 첨가로 억제되는 것으로 보고되고 있는데, 그 원인에 대해 Silcock 등¹⁰⁾은 ① G.P. zone의 생성에 영향을 미치는 퀴칭변형 (quenching strain)의 감소, ② 큰 In원자 주위에 고용된 작은 용질원자의 cluster가 존재함으로써 G.P. zone의 형성에 필요한 용질원자의 감소, ③ 전위에 In원자의 우선 점유로 인해 전위 파이프(dislocation pipe)를 통한 용질원자의 확산방해 등을 제안하였다. 본 실험에서는 In을 첨가한 합금 (B)의 곡선에서도 G.P. zone의 생성에 의한 발열이 관찰되었으며, G.P. zone의 생성에 의한 발열의 크기가 합금 (A)보다 약간 작고 고온에서 나타났다.

δ' 상의 생성온도범위 및 반응이 가장 활발한 피크 온도가 In을 첨가한 합금 (B)의 경우가 합금 (A)보다 고온으로 이동하며, 생성된 석출물의 양과 비례하는 반응열량도 적어진 것으로 보아, In첨가로 δ' 상의 생성이 억제된 것으로 판단된다. δ' 상의 석출거동에 미치는 In의 효과와 그 기구에 대해서는 보고된 바가 없지만, δ' 상도 Silcock 등¹⁰⁾이 G.P. zone의 생성억제에 대해 제안한 바와 같이 In첨가로 δ' 상의 생성에 필요한 퀴칭변형의 감소, 큰 In원자 주위에 Li원자가 고용됨으로써 δ' 상의 형성에 필요한 Li원자의 감소, 그리고 전위에 In원자가 우선 점유함으로써 전위를 통한 Li원자의 빠른 확산방해 등의 요인으로 δ' 상의 생성이 억제되는 것으로 사료된다.

T_1 상의 생성으로 나타나는 발열반응은 "e"는 In첨가로 아주 특이한 형상을 나타내었다. In첨가가 G.P.

zone 및 δ' 상의 생성에 미치는 영향보다는 T_1 상의 생성에 미치는 효과가 훨씬 큼이 이 피크형상으로부터 추측할 수 있다. 석출물이 생성되는 온도범위가 좁아지고 반응이 가장 활발하게 일어나는 피크온도가 낮아지며 피크온도에서의 비열차, ΔC_p , [시료의 비열(C_p)-표준시료의 비열(C_p)]가 훨씬 큰 것으로 보아 In을 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 석출상이 훨씬 미세할 것으로 추측할 수 있으며 그 결과를 다음에 나타내었다.

3.1.2 미세조직

G.P. zone은 일반 전자현미경으로 관찰이 어렵고, 166°C 부근에서 피크를 나타내는 발열은 δ' 상의 생성에 의한 발열임을 저자는 보고하였으며⁹⁾, G.P. zone과 δ' 상의 생성에 기인한 피크 형상보다는 T_1 상의 생성에 기인한 발열피크가 In첨가로 특이하게 변화하였으므로 In첨가가 T_1 상의 형상에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2의 (a) 및 (b), (c)는 합금 (A) 및 (B)를 540°C에서 용체화처리하여 수냉한 시편의 DSC곡선에서 피크를 나타낸 288°C(합금 A)와 268°C(합금 B)까지 가열한 다음 3분간 유지한 후 급랭한 상태의 전자현미경 조직이다.

합금 (A)의 조직인 (a)는 [110] Zone axis에서의 T_1 상의 암시야상(dark field image)이다. In을 첨가한 (B)합금의 조직인 (b), (c)에서는 각각 [100] Zone axis의 암시야상에서 θ' 상, [110] Zone axis의 암시야상에서 T_1 상이 관찰된다. 이로써 In을 첨가한 경우에 269°C 부근의 피크는 T_1 상과 θ' 상의 생성에 의한 발열임을 알 수 있으며 In을 첨가하지 않은 합금의 조직 (a)보다 T_1 상이 훨씬 미세하고 균일하게 분포하고 있다. 이것은 DSC곡선에서 존재 온도범위가 좁고 피크온도에서 비열차가 큰 것으로 예상하였던 결과와 일치하는 양상을 보여준다.

고온에서의 흡열반응 “f”내에 존재하였던 작은 발열(점선)에 기인하는 상은 T_2 상일 것으로 저자는 보고하였는데⁹⁾, 이 상의 생성에 의한 발열도 저온으로 이동하였음을 알 수 있다.

이상의 DSC곡선 및 전자현미경 조직 관찰로부터 합금 (A) 및 In을 첨가한 합금 (b)에 대해 G.P zone, δ' 상 및 T_1 상(+ θ')의 존재온도범위, 피크온도 및 반응열량을 요약하면 Table 2와 같다.

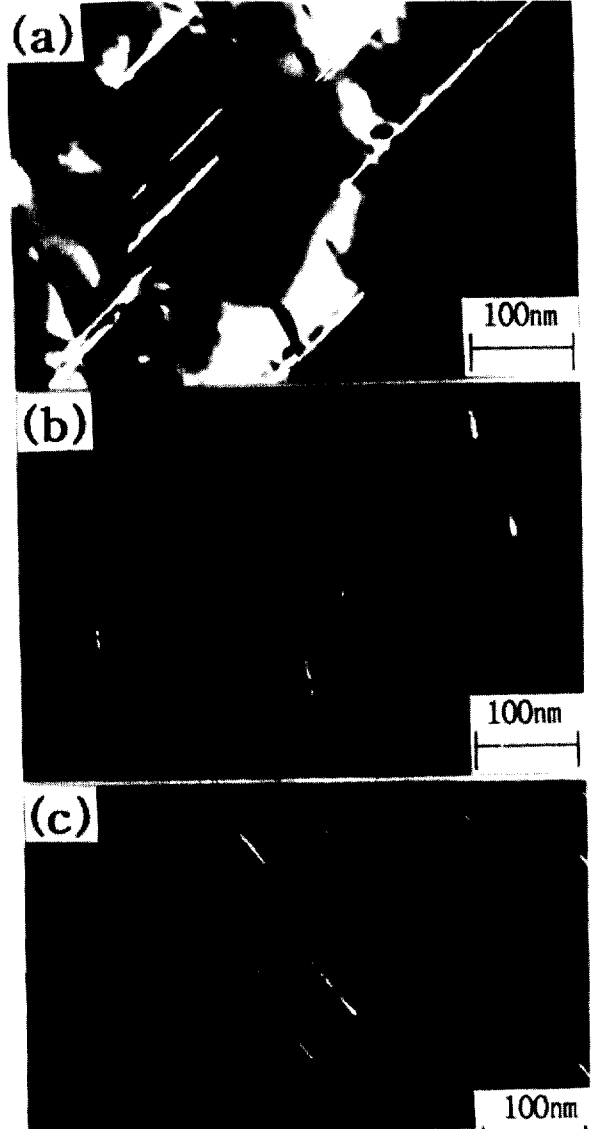


Fig.2 TEM micrographs of Al-2.1Li-2.9Cu(alloy A) and In-bearing Al-2.1Li-2.9Cu(alloy B) alloys quenched from 288°C and 269°C during DSC scan, respectively. Heating rate : 5°C/min.
 (a) DFI of T_1 at 288°C (alloy A)
 (b) DFI of θ' at 269°C (alloy B)
 (c) DFI of T_1 at 269°C (alloy C)

Table 2 Existence temperature range and reaction heat of each phases.

Phase		alloy	
		(A)	(B)
G.P. zone	T _S (°C)	36	38
	T _P (°C)	63	66
	T _F (°C)	78	84
	ΔH (J/g)	1.0	0.9
δ'	T _S (°C)	140	142
	T _P (°C)	166	174
	T _F (°C)	190	194
	ΔH (J/g)	3.7	2.4
T _i	T _S (°C)	254	245
	T _P (°C)	288	269
	T _F (°C)	332	293
	ΔH (J/g)	16.3	17.2

T_S : Starting Temperature

T_P : Peak Temperature

T_F : Finishing Temperature

3.2 190 °C 시효시의 석출현상

3.2.1 시효경화곡선

Fig.3은 합금 (A) 및 In을 첨가한 합금 (B)를 540 °C에서 30분 동안 용체화처리하여 급랭한 후

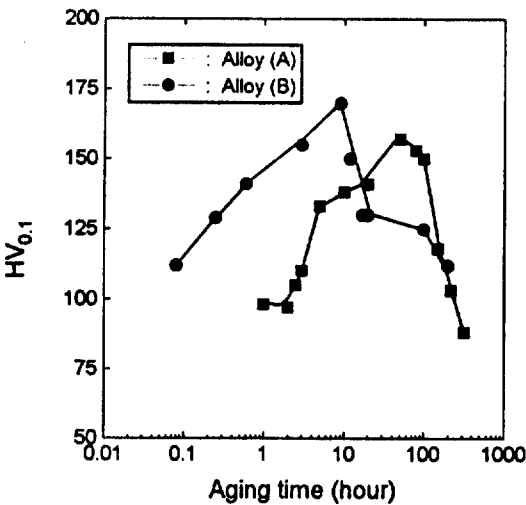


Fig.3 Age hardening curve of Al-2.1Li-2.9Cu(alloy A) and In-bearing Al-2.1Li-2.9Cu(alloy B) alloys quenched from 540 °C and aged at 190 °C.

190 °C에서 여러 시간 시효한 경우의 시효경화곡선을 나타낸 것이다. In을 첨가한 합금 (B)가 합금 (A)보다 초기부터 경도가 급격히 상승하며 최대경도에 도달하는 시간도 단축되었다. 합금 (A)는 25시간, In을 첨가한 합금 (B)는 9시간의 시효로 최대 경도를 나타내었으며 최대 경도 값은 합금 (B)가 약간 높다. 최대경도를 나타낸 합금 (A) 및 합금 (B)에 대해 석출상의 거동을 조사하기 위해 DSC분석과 전자현미경 관찰을 행하였다.

3.2.2 DSC곡선

Fig.4는 540 °C에서 30분 동안 용체화처리하여 급랭한 후 190 °C에서 합금 (A) 및 합금 (B)에 대해 각각 25시간 및 9시간 동안 시효한 시편을 DSC분석한 결과이다. Fig.1의 곡선에서 관찰하였던 급랭한 상태의 시료와는 상당히 다른 양상을 보여준다. 피크 "a"는 190 °C에서 시효한 합금 (A), (B)의 DSC 곡선에서 모두 나타나는데, 이것은 Fig. 1에서 조사한 바와 같이 합금 (A)와 합금 (B)에서 G.P. zone의 용해온도가 각각 78~130 °C, 84~135 °C이기 때문에 시효온도가 G.P. zone의 용해온도보다 높아 시효 중에 생성되지 않고, 시효후 DSC분석 중에 G.P. zone이 생성되는 것으로 판단된다.

발열피크 "c"는 보이지 않고 고온에서 3개의 봉우리를 가진 큰 흡열이 관찰된다. 약 250 °C 부근에서

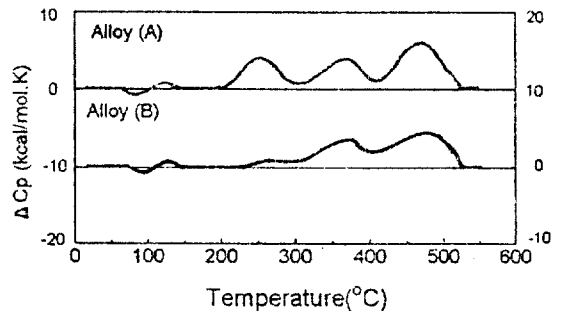


Fig. 4 DSC curves of Al-2.1Li-2.9Cu(alloy A) and In-bearing Al-2.1Li-2.9Cu(alloy B) alloys quenched from 540 °C and aged for 25 hour and 9hour at 190 °C, respectively. Heating rate : 5 °C/min.

봉우리를 나타내는 피크는 Fig. 1의 곡선과 비교할 때 δ' 상의 재고용에 의한 흡열로 판단된다. In을 첨가하지 않은 합금 (A)가 합금 (B)보다 큰 피크를 나타내는데, 이것은 시효로 생성된 δ' 상의 양이 더 많다는 것을 의미한다. 급랭한 시편의 DSC 곡선에서 합금 (A)에서 생성되는 δ' 상의 양이 합금 (B)보다 더 많았던 결과와 같은 경향을 나타내며, 시효할 경우에도 In첨가로 δ' 상의 생성이 억제됨을 알 수 있다.

합금 (A)와 합금 (B)의 시효경화곡선인 Fig. 3에서 최대경도 때의 석출상의 양상을 DSC곡선으로부터 비교해보면, δ' 상의 양은 합금 (A)가 합금 (B)보다 더 많으며, 합금 (B)에서 초기에 경도상승이 급격한 것은 T_1 상과 θ' 상의 생성이 촉진되었기 때문으로 판단되며 최대 경도를 나타내는 조직에는

합금 (B)가 합금 (A)보다 δ' 상의 양은 적고, T_1 상 및 θ' 상의 양은 많을 것으로 판단된다.

3.2.3 미세조직

Fig. 5는 540°C에서 30분 동안 용체화처리하여 급랭한 합금 (A) 및 합금 (B)를 190°C에서 각각 25시간 및 9시간 동안 시효한 시편의 투과전자현미경 조직을 나타낸 것이다. Fig. (a), (b)는 합금 (A)에 대해 각각 [100] zone axis에서의 δ' 상과 θ' 상의 암시야상과 [110] zone axis에서의 T_1 상의 암시야상이다. Fig. (c), (d)는 합금 (B)의 [100] zone axis에서의 θ' 상의 암시야상과 [110] zone axis에서의 T_1 상의 암시야상이다. 합금 (A)에서는 δ' 상과 θ' 상 및 T_1 상이 관찰되고 In을 첨가한 합금 (B)에서는 구형의 δ' 상은 아주 드물게 관찰되고 대부분

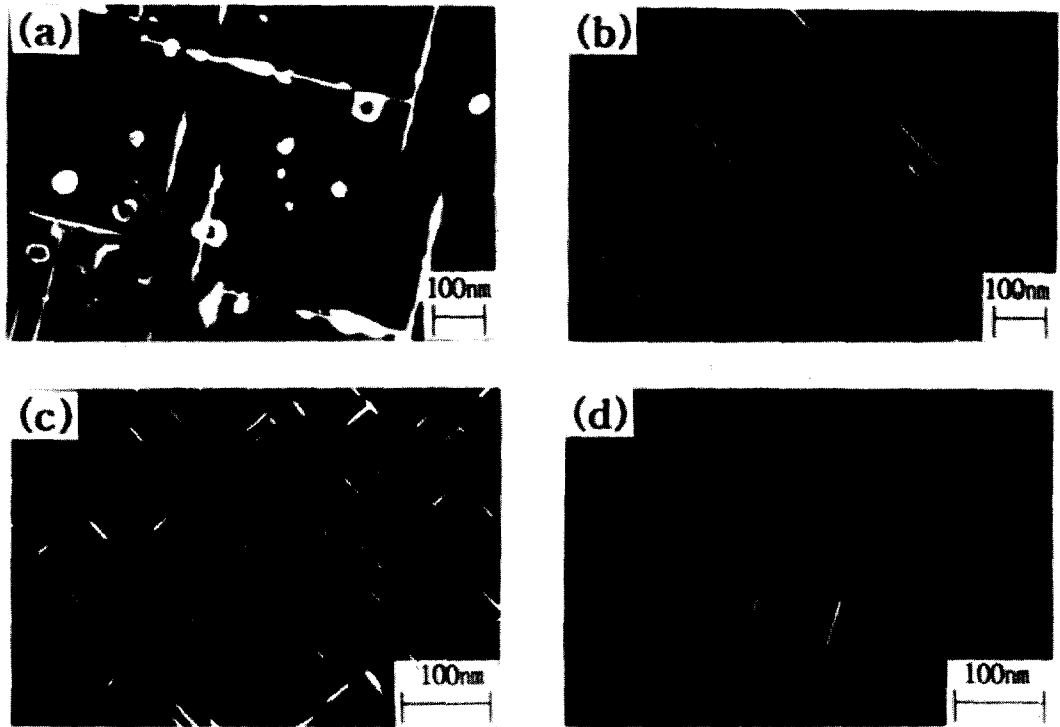


Fig. 5 TEM micrographs of Al-2.1Li-2.9Cu(alloy A) and In-bearing Al-2.1Li-2.9Cu(alloy B) alloys quenched from 540°C and aged for 25 hour and 9 hour at 190°C, respectively.
 (a) DFI of δ' and θ' in [10] zone axis (alloy A) (b) DFI of T_1 in [110] zone axis (alloy A)
 (c) DFI of δ' and θ' in [100] zone axis (alloy B) (d) DFI of T_1 in [110] zone axis (alloy B)

θ' 상과 T_1 상이 관찰되었다.

Noble¹¹⁾은 In과 비슷한 효과를 나타내는 Cd을 Al-Cu합금에 첨가하여 θ' 상의 석출거동을 조사한 결과, θ' 상의 석출이 Cd의 첨가로 촉진됨을 관찰하였으며, 이것은 Cd첨가로 Cu-Cd-Vacancy cluster가 시효 초기에 생성되어 이 cluster로부터 θ' 상이 핵생성되며 핵생성위치로 다른 cluster가 이동하여 성장하기 때문으로 보고하였다. 그러나 In, Cd, Sn 등의 원소가 어떤 기구로 θ' 상의 핵생성을 촉진시키는지는 아직 정확히 알려져 있지 않으며, 대략 다음과 같은 몇가지 요인에 의한 것으로 제안되고 있다. 첫째는 In, Cd, Sn 등의 합금원소들이 석출물과기지 사이의 계면에너지를 낮춘다는 것이다. 이것은 Silcock⁵⁾에 의한 X-ray 실험결과와 Laird 등¹²⁾의 TEM결과에 의해 제안되었다. 둘째는 이런 원소들은 원자의 크기가 크기 때문에 주위에 켈칭변형을 유발시켜 핵생성이 용이한 자리로 작용한다는 것이며, 셋째는 합금원소들과 결합한 공공의 수가 증가하여 θ' 상의 핵생성이 일어나기 용이한 자리로 작용하는 것으로 제안되고 있다.

합금 (B)의 조직에서 관찰되는 δ' 상의 양이 적은 것은 합금 (B)의 열분석곡선에서 δ' 상의 재고용에 의한 흡열량이 적게 나타난 결과와 일치한다. Al-Cu합금계에서 나타나는 θ' 상의 석출이 Al-2.1Li-2.9Cu합금계에서도 역시 In첨가로 촉진되며 Al-2.1Li-2.9Cu합금계에서만 나타나는 T_1 상이 매우 미세하고 균일하게 분포된 것으로 보아 In은 T_1 상의 생성에도 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

최고 온도값은 합금 (B)가 합금 (A)보다 약간 높다. 이것은 θ' 상과 T_1 상의 석출이 In첨가로 촉진되어 아주 미세하고 균일하게 분포하고 있기 때문으로 판단된다. 즉, 190℃ 시효시의 최대 경도를 나타내는 조직에서는 θ' 상과 T_1 상이 영향을 미치는 것으로 사료된다. 160℃ 시효시는 δ' 상이 주 강화상이며 최고 경도를 나타내는 조직에도 δ' 상이 주로 관찰됨을 저자는 보고하였는데⁹⁾, 이는 δ' 상의 용해온도에 따른 시효온도차이 때문인 것으로 판단된다. Table 2

에서 살펴본 바와 같이 δ' 상의 생성이 가장 활발하게 일어나는 온도는 160℃ 부근이고 재고용이 시작하는 온도는 190℃ 정도이기 때문에 160℃ 시효시는 δ' 상의 핵생성 및 성장이 용이하여 안정하게 존재하지만, 190℃ 시효시는 δ' 상의 용해가 진행되기 때문에 불안정할 것으로 사료된다. 이와 같은 이유로 160℃ 시효시 최대 경도 시편의 조직에는 δ' 상, 190℃ 시효시는 θ' 상과 T_1 상이 존재하며 이 상들이 각각 경화에 기여하는 것으로 판단된다.

3.3 δ' , T_1 상의 속도론적 해석

DSC곡선에서 석출물의 생성에 의해서는 발열, 재고용에 의해서는 흡열이 나타난다. 반응이 단일과정으로 일어난다면 승온속도 $\phi_i (=dT/dt)$ 의 DSC 측정 중에 나타나는 반응의 피크온도 T와 활성화에너지 E_a 간에는 다음의 관계가 있음을 Ozawa¹³⁾는 제시하였다.

$$\log \phi_i = 0.4567(-E_a/RT) + C$$

여기에서 R은 기체상수, C는 정수이다. 이 식을 도출할 때 근사식을 사용하였기 때문에 $28 \leq E_a/RT \leq 50$ 으로 제한된다.

Fig. 6은 용체화처리후 급랭한 시편에 대해서 여러 승온속도로 DSC측정하여 δ' 상 생성에 의한 발열피크온도 T의 역수에 대하여 $\log \phi_i$ 를 플롯트한 것이다. 합금 (A) 및 합금 (B)에 대해 각각 다음과 같은 식이 도출되었다.

$$\log \phi_i = -5.17232/T + 12.47904$$

$$\log \phi_i = -4.28357/T + 10.25501$$

이 두 식의 기울기로부터 활성화에너지를 구한 결과 합금 (A) 및 합금 (B)의 경우에 각각 22.5kcal/mol과 18.6kcal/mol로 나타났다. 이 값은 조형호 등¹⁴⁾이 Al-Li-Mg 3원계 합금을 유냉후 상온시효하였을 때, Ozawa방법으로 계산한 22.6kcal/mol과 유사하다. Al중의 Li의 확산을 위한 활성화에너지가 33.25kcal/mol¹⁵⁾인 것을 고려할 때 급랭중 생성된 과잉 공공이 Li의 확산을 촉진시켜 활성화에너지를 감소시킨 것으로 판단된다.

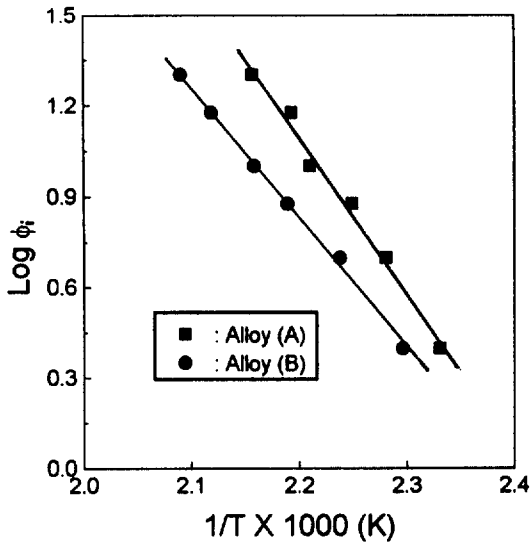


Fig. 6 $\log \phi$ vs $1/T$ plot for the formation peaks of δ' in Al-2.1Li-2.9Cu(alloy A) and In-bearing Al-2.1Li-2.9Cu(alloy B) alloys quenched from 540°C.

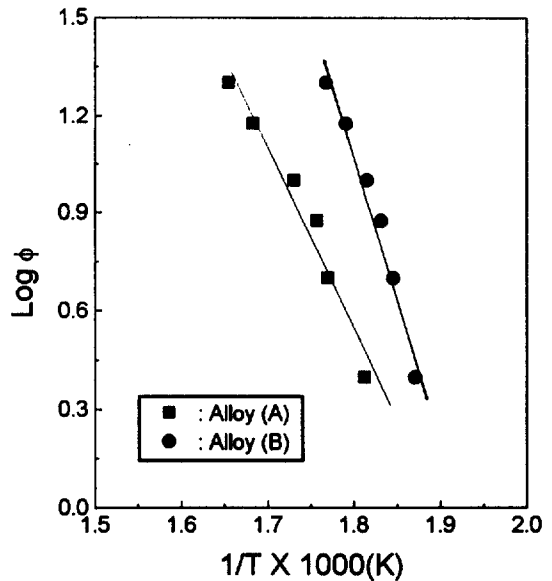


Fig. 7 $\log \phi$ vs $1/T$ plot for the formation peaks of T_1 in Al-2.1Li-2.9Cu(alloy A) and In-bearing Al-2.1Li-2.9Cu(alloy B) alloys quenched from 540°C.

Fig. 7은 T_1 상에 대해 플롯한 것으로 합금 (A), 합금 (B)에 대해 각각 다음과 같은 식이 도출되었다.

$$\log \phi_i = -5.54638/T + 10.53013$$

$$\log \phi_i = -8.62608/T + 16.61216$$

이 두 식의 기울기로부터 활성화에너지를 구한 결과 합금 (A) 및 합금 (B)의 경우에 각각 24.1kcal/mol과 37.5kcal/mol로 나타났다. Al중의 Cu와 Li의 확산을 위한 활성화에너지가 각각 33.1kcal/mol⁽⁶⁾, 33.25kcal/mol인 것을 고려할 때 δ' 상의 생성과 마찬가지로 T_1 상의 생성에도 공공이 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 In을 첨가한 합금 (B)의 경우에는 In이 전위나 공공과 결합하여 Cu와 Li의 확산을 방해하여 활성화에너지가 증가하는 것으로 판단된다. 즉, 기지보다 상대적으로 크기가 큰 In원자가 존재함으로써 기지의 격자변형이 크게 되고 이것이 Cu와 Li의 확산에 대한 에너지장벽으로 작용하여 활성화에너지가 커진 것으로 판단된다.

4. 결 론

DSC분석을 통하여 Al-2.1Li-2.9Cu합금의 석출 현상에 미치는 In의 효과를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 0.15wt% In첨가로 G.P zone 및 δ' 상의 생성이 지연되었으며 T_1 상 및 θ' 상의 생성은 촉진되었다.
- 2) 190°C 시효시 합금 (A)보다 합금 (B)가 초기에 경도가 급격히 상승하며, 최대 경도가 더 높다. 이것은 In첨가로 θ' 및 T_1 상의 석출이 촉진되며, 미세하고 균일하게 분포하고 있기 때문으로 판단된다.
- 3) δ' 상과 T_1 상의 활성화에너지는 합금 (A)와 합금 (B)의 경우 각각 22.3kcal/mol, 24.3kcal/mol과 18.6kcal/mol, 37.5kcal/mol로 나타났으며 공공이 δ' 상과 T_1 상의 핵생성에 큰 영향을 미치나 In을 첨가할 경우에는 In이 전위나 공공과 결합하여 Cu와 Li의 확산을 방해하여 활성화에너지가 증가하는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) H.K. Hardy : J. Inst. Met., vol.78, (1951) 657.
- 2) H.K. Hardy : J. Inst. Met., vol.80, (1951~1952) 483.
- 3) H.K. Hardy : J. Inst. Met., vol.83, (1954~1955) 337.
- 4) H.K. Hardy : J. Inst. Met., vol.83, (1955~1956) 429.
- 5) J.M. Silcock : J. Inst. Met., vol.84, (1955~1956) 23.
- 6) 菅野, 吐野, 鈴木 : 日本金屬學會紙, vol.44, (1980) 1139.
- 7) W.X. Feng, F.S. Ling and E.A. Starke Jr : Met. Trans., vol. 15A, (1984) 120.
- 8) D.L. Gilmore, E.A. Starke, Jr : Metall. Mater. Trans. A, vol. 28A, July, (1997) 1399.
- 9) 박태원 : 한국열처리공학회지, vol.9, no.4, December, (1996) 175.
- 10) 박태원 : 한국열처리공학회지, vol.10, no.1, March, (1997) 63.
- 11) B. Noble : Acta. Met., vol.16, (1968) 393.
- 12) R. Sakaran and C. Laird : Mater. Sci., Eng., vol.14, (1974) 271.
- 13) T. Ozawa : Bull. Chem. Japna, vol.38, (1965) 1881.
- 14) 曹亨鎬, 大島民夫, 平野賢一 : 經金屬, vol.36, (1986) 759.
- 15) L.P. Costas : U.S.A. Rep. TID-16676, (1962).
- 16) M.S. Anand, S.P. Murarka and R.P. Agarwala : J. Appl. Phys. vol.36, (1965), 3860.