

7050 Al합금의 응력부식저항성에 미치는 2단 시효처리의 영향

최중환 · 김종기* · 김현규 · 이상래 · 김인배

부산대학교 금속공학과

*현대자동차(주)

Effect of Two-Step Aging Treatment on the Stress Corrosion Cracking Resistance of 7050 Al Alloy

Joong-Whoon Choi, Jong-Kee Kim*, Heon-Gyu Kim, Sang-Lae Lee and In-Bae Kim

Dept. of Metallurgical Eng. Pusan National University, Pusan 609-735

*HYUNDAI Mortor Company

(1999년 3월 15일 받음, 1999년 5월 26일 최종수정본 받음)

초 록 7050 Al합금의 응력부식저항성에 미치는 2단 시효처리의 영향을 미세조직관찰, 전기전도도시험 및 SCF값을 평가함으로써 조사하였다. 최대 경도 이상 과시효에 의해 주 강화상인 η' 상이 η 상으로 변태되었고, 입내 및 입계에 존재하는 η 상의 크기와 간격이 커졌으며 그 결과 응력부식저항성이 증대되었다. 2차 시효시간의 증가에 따라 전기전도도값은 증가되었으나 항복강도의 감소로 인하여 SCF값은 감소되었는데, 이러한 결과는 응력부식저항성의 증가를 의미한다. AMS 4107규격을 기준으로 하였을 때 7050 Al합금 단조재의 적정시효조건은 1차시효가 120°C에서 6시간, 2차시효는 175°C에서 12시간이었다.

Abstract Effects of two-step aging treatment on the stress corrosion cracking(SCC) resistance of 7050 Al alloy were investigated by transmission electron microscopy, electrical conductivity measurement and stress corrosion factor(SCF) evaluation. It was found that η' , principal hardening phase, transformed to η during over aging above maximum hardness, and SCC resistance was improved by increasing of the size and interspacing of η particles in matrix and grain boundary. The electrical conductivity increased with aging time, but SCF decreased due to the decrease of yield strength. This results mean increase of SCC resistance. The optimum two-step aging condition in forged 7050 Al alloy was to be first aged at 120°C for 6h and then finally aged at 175°C for 12h.

1. 서 론

고강도 Al합금은 1906년 Wilm에¹⁾ 의해 Al-Cu-Mg계 합금의 시효경화 현상이 발견된 이래 지속적으로 새로운 합금계가 개발되어 항공기, 미사일, 각종 병기 및 차량 등의 경량화 부품으로 널리 사용되고 있다. 대표적인 고강도 Al합금인 7050 Al-Zn-Mg-Cu계 합금은 1970년에 미국의 Alcoa사에서 개발한 것으로서²⁾ 7XXX계 합금중에서 가장 뛰어난 시효경화성을 가지며 7075 Al합금보다 Zn과 Cu함량을 높이고, 입도미세화를 위해 Cr대신 Zr을 첨가하였으며, 불순물인 Fe와Si를 크게 제한함으로써 강도, 파괴인성 및 응력부식저항성을 향상시킨 합금계로 알려져 있다.^{2~4)} 이와같은 7050 Al합금은 우수한 특성으로 인하여 그 사용범위가 점차 확대되고 있으며 특히 병기 부품등에서는 보다 우수한 응력부식저항성이 요구되고 있는 실정이다. 한편 7050 Al합금을 포함한 고강도 7XXX계 Al합금은 시효열처리 조건이나, 열처리 대상 제품의 제조방법, 형태, 크기 등에 따라서 강도특성이나 응력부식저항성 등이 크게 달라진다. 그리하여 2단시효처리, 가공유기변태, RRA(Retrogression and Reaging) 열처리 등

에 의하여 응력부식저항성을 향상 시킬 수 있는 방안이 연구의 대상이 되고 있다.^{5~8)} 재료의 응력부식저항성 평가는 smooth 시편 혹은 precracked 시편을 사용하여 일정 하중법, 일정변형률속도법 또는 일정변형률법으로 시편에 응력을 부가하여 SCC 발생 유무 또는 SCC 전파속도등을 조사하는 직접적인 조사방법이 있을 뿐만아니라^{9,10)} 결정입계의 석출물 분포상태와 같은 미세조직의 변화와 전기전도도의 변화가 재료의 응력부식저항성과 밀접한 관계가 있다는 사실¹¹⁾로부터 미세조직의 변화나 전기전도도의 변화를 조사함으로써 재료의 응력부식저항성을 간접적으로 평가하는 방법이 인정되고 있다.

본 연구에서는 실 제조 제품에서 SCC 시편을 직접 채취함에 따른 시편의 두께 한계로 인하여 직접적인 조사방법 대신 간접적인 평가방법을 사용하여 7050 Al합금 압출재를 열간단조 후 2단시효처리 하였을 때 응력부식저항성에 미치는 2단시효처리의 영향을 미세조직의 변화 및 전기전도도의 변화를 조사하여 평가하였으며, 이와같은 미세조직 및 전기전도도 변화를 체계적으로 조사함으로써 우수한 응력부식저항성을 갖는 7050 Al합금 단조품의 적정 시효처리조건을 규명하고자 하였다.

Table 1. Chemical compositions of 7050 Al alloy(wt %)

Element	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Mn	Ti	Zr	Al
wt %	6.4	2.3	2.3	0.002	0.09	0.1	0.04	0.04	0.12	bal

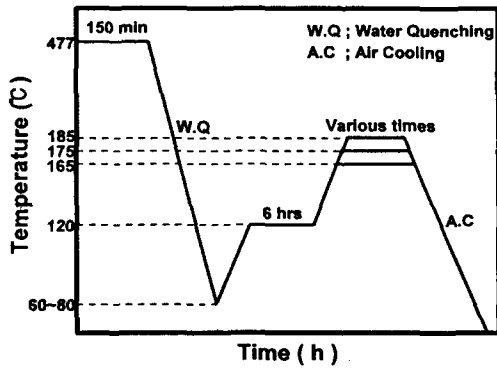


Fig. 1. Two-step aging treatment process

2. 실험 방법

시편제조 및 열처리

본 연구에 사용한 7050 Al합금은 465°C에서 균질화처리된 주괴를 빌렛 예열온도 390°C 압출속도 1,000 mm/min으로 압출한 후 390°C에서 열간단조 하였으며 표 1에 본 연구에 사용된 7050 Al합금의 화학조성을 나타내었다. 열간단조품은 477°C에서 150분 동안 유지하여 석출상들이 기지내에 용해되도록 용체화 처리한 후 60~80°C의 물에 수냉하였으며 1차시효는 120°C에서 6시간동안, 2차시효는 165, 175, 185°C에서 각각 3, 6, 8, 10, 12, 16시간 실시하였으며 2단열처리공정을 그림 1에 나타내었다.

경도측정 및 미세조직관찰

시효에 따른 경도변화는 마이크로비커스 경도기를 사용하여 하중 1 kg, 부가시간 15초로 하여 10회 측정후 산술평균하였고, 광학현미경조직은 modified Keller's용액으로 부식시켜 관찰하였으며, 시효에 따른 석출물 거동을 관찰하기 위한 TEM조직은 mechanical thinning에 의하여 10µm 정도로 연마한 후 전류밀도 10A cm⁻², 전압 60 V, 온도 -20~-15°C의 조건으로 20% perchloric acid와 80% metanol 용액에서 jet polishing하여 관찰하였다.

전기전도도 시험 및 SCF(Stress Corrosion Factor)

전기전도도는 MIL-STD-1537 규격에 따라 SIGMA 장치를 이용한 Eddy전류법으로 IACS(International Annealed Copper Standard) 값을 측정하였으며, 재질강도와 전기전도도의 차이로 정의되는 SCF값을 아래의 식을 이용하여 구하였다. 이 SCF값을 이용하여 적정 강도를 유지하면서 동시에 응력부식저항성이 우수한 시효처리 조건을 구하였다.

$$SCF = \frac{YS \text{ (ksi)} - IACS \text{ (\%)}}{IACS \text{ (\%)}}$$

YS = Yield Strength

3. 결과 및 고찰

그림 2는 2단시효의 1차시효 온도인 120°C에서 시효처리하였을 때 시효시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸 것으로, 시효시간에 따라 경도값이 계속적으로 증가하였다. 이는 Al기내에 석출한 GP zone의 석출량 증가와 일부 η'상(MgZn₂)의 석출에 기인한 것으로 생각되며 시효시간이 96시간에 이를때까지 경도값은 계속 증가하고 있다. 1차시효처리 과정에서는 가능한 한 다량의 GP zone이 균일하게 미세 분포되어야 2차시효처리 후 강도특성이 향상되며, 저온의 1차시효처리로만 원하는 정도의 물성치를 얻기 위해서는 시효시간이 1000시간 이상으로 길어지게 되므로 생산 현장에서 적용이 불가능하게 된다. 따라서 1차시효처리는 가능한 한 단시간의 시효처리가 요구될 뿐만 아니라 6시간 시효처리 이후에서의 강도증가는 그렇게 크지않고 TEM관찰결과 6시간 이전에 GP zone의 형성이 완료된다는 점 등을 고려하여 1차시효처리는 120°C, 6시간으로 하였으며 이때의 경도값은 189 Hv였다.

그림 3은 120°C에서 6시간 1차시효처리한 시편을 165, 175, 185°C에서 2차 시효처리하였을 때 시효시간에 따른

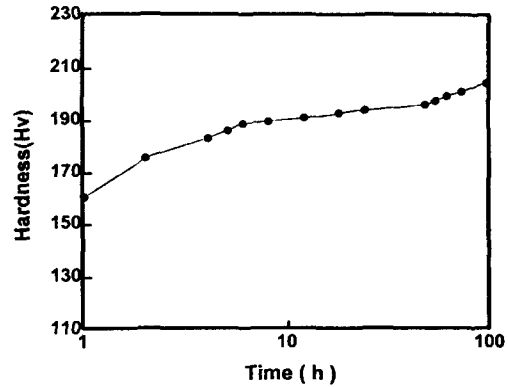


Fig. 2. Changes in hardness(Hv) for 7050 Al alloy aged for various aging times at 120°C

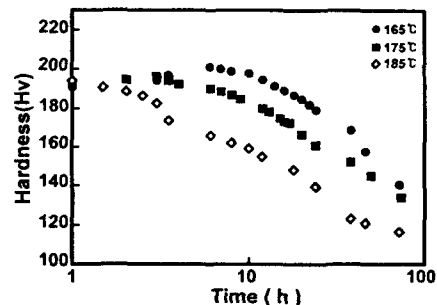


Fig. 3. Changes in hardness(Hv) with the second step aging times for 7050 Al alloy at 165, 175 and 185°C after 1st step aging treatment for 6 h at 120°C

경도값의 변화를 나타낸 것으로써 3개의 온도 모두 시효시간이 증가함에 따라 경도값이 증가하여 최대경도값을 나타낸 후 감소하였다. 각 시효온도에서의 최대 경도값은 165°C에서는 6시간, 175°C에서는 3시간, 185°C에서는 1시간에서 나타났다.

2차 시효처리 과정의 시효온도가 높을수록 최대 경도값에 이르는 시간이 감소하였는데 이러한 결과는 시효 온도가 높아질수록 석출물의 생성에 필요한 활성화에너지가 낮아지고 석출의 구동력이 증가하여 석출물의 핵 생성속도가 빨라지기 때문이다.

그림 4(a)는 7050 Al합금을 주조한 후의 광학현미경 조직사진으로서 수십 μm 의 크기를 갖는 제2상 입자들이 형성되어 있음을 알 수 있으며 이들 제2상 입자들은 균질화처리 과정에서 소멸된다. 그림 4(b)는 균질화처리 및 열간압출 후 390°C에서 열간단조한 상태의 광학현미경 조직사진으로 압출 및 단조로 인한 연신된 결정립을 관찰할 수 있으며 이러한 결정립의 연신은 성형성에 영향을 줄 뿐만 아니라 기계적성질에 이방성을 가져오는 것으로 알려져있다. 그림 4(c)는 열간단조 후 477°C에서 150분 동안 용체화처리한 후 60-80°C에서 수냉한 후의 조직사진으로서 제2상 입자의 감소뿐 아니라 편석이나 개재물 등의 화학적 불균일부가 제거되었음을 알 수 있다.

그림 5는 120°C에서 6시간 동안 1차 시효처리한 시편을 175°C에서 3시간 및 12시간 동안 2차 시효처리한 경우

의 입내 TEM 조직사진으로서, 최대경도를 나타내는 조건인 175°C, 3시간 시효시킨 경우 (a)에는 5-10nm의 크기를 갖는 준안정 η' 상이 석출되어 있으며, 과시효 조건인 12시간 시효시킨 경우 (b)에는 이들 석출상이 상당히 성장되어 있음을 알 수 있다. 이러한 석출물의 크기 증가는 응력부식저항성에 큰 영향을 미친다. Spediel¹²⁾은 입내 석출물의 크기에 따라 응력부식저항성이 달라진다고 하였으며 5-10nm 크기 이하의 석출물 크기에서는 planar slip이 일어나고 그에따라 입계에 전위의 집적이 일어나 응력집중이 증가하게 되는 반면에, 과시효단계에서는 Orowan by passing에 의해 석출물을 통과하여 전위가 입내에서 엉키게 되므로 입계에서의 전위집적이 작게되어 응력집중이 적어지기 때문에 과시효에 의해 응력부식저항성이 향상된다고 보고하였다.

Townsend¹³⁾은 입내석출물이 미세하여 기지금속과 정합을 이루는 경우 전위가 석출물을 자르고 지나가 입계에 응력집중이 야기되어 입계부식이 일어나고 입계를 따른 균열의 성장이 촉진되므로 응력부식저항성이 감소된다고 보고하였다.

따라서 본 연구의 최대 경도 시효조건에서부터 과시효가 진행됨에 따라 응력부식균열 저항성은 증가할 것으로 예상된다. 그림 5(c)는 과시효조건인 175°C, 12시간 시효시킨 경우 zone axis $[111]_{Al}$ 석출물들의 SAD pattern으로서 HCP구조를 갖는 준안정 석출상인 η' 상은 물론 η' 상이 변

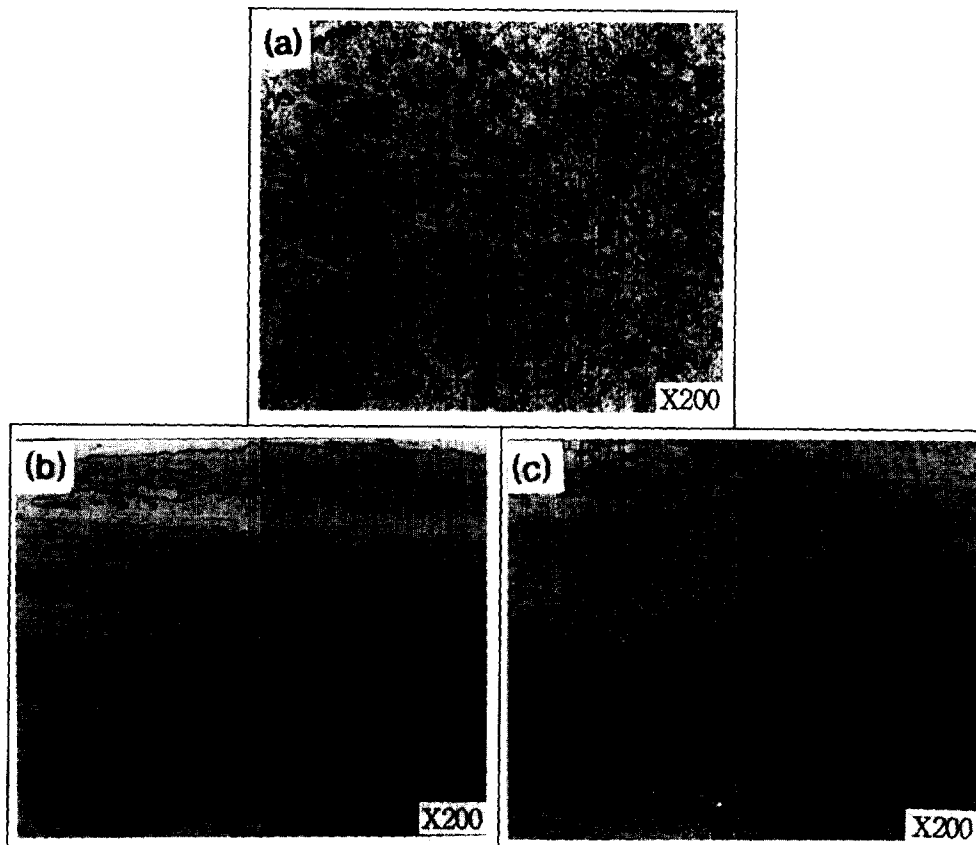


Fig. 4. Optical micrographs of 7050 Al alloy a) as homogenized, b) hot forged and c) solution heat treated

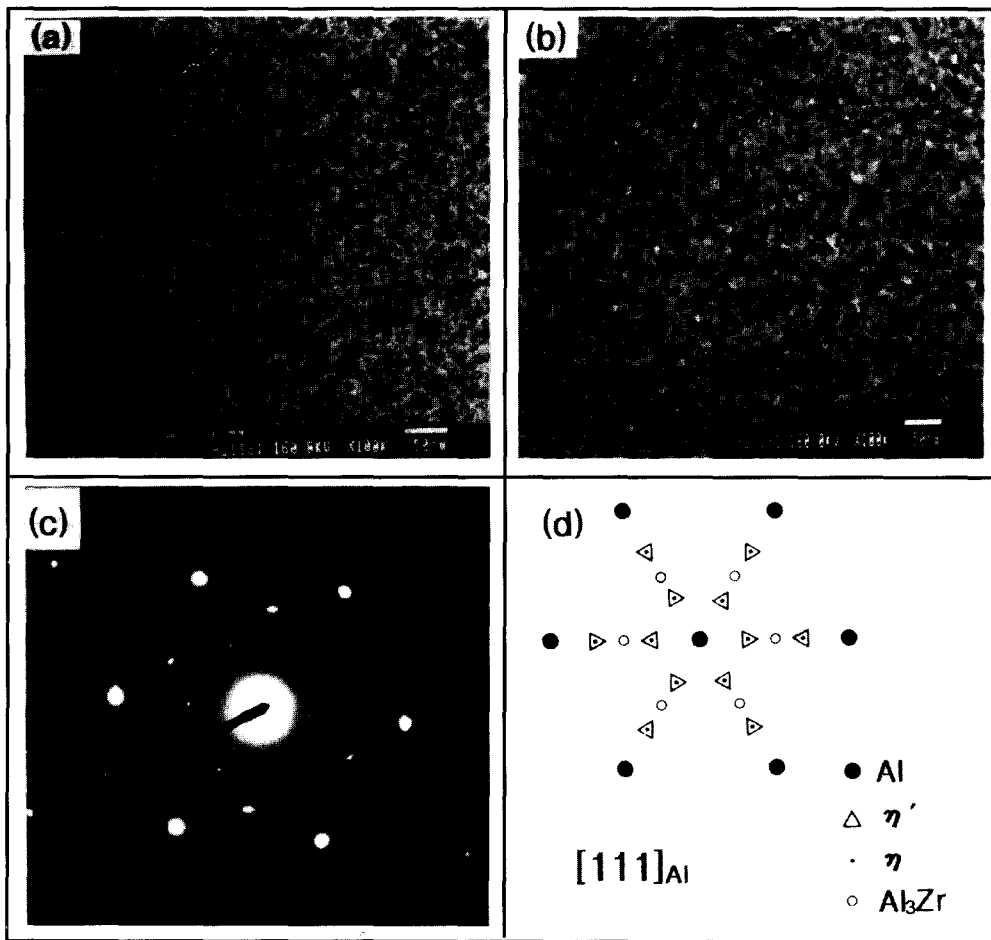


Fig. 5. TEM micrographs and SADP in matrix of 7050 Al alloy 2nd aged at 175°C a) for 3h. and b) 12h. c) SADP in $[111]_{Al}$ of b)

태한 안정석출상 η 상과 입방구조를 갖는 준안정상 Al_3Zr 이 혼재하고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6은 2차 시효처리 조건인 175°C에서 3시간 및 12시간 시효처리한 시편의 입계 TEM 조직사진이다. 입계 석출물의 크기는 (a)의 경우 20-40nm이지만 (b)의 경우에는 50-150nm로 시효처리 시간이 증가함에 따라 크기가 성장하였으며 석출물의 간격도 증가되었음을 알 수 있다. 이러한 입계석출물들은 기지금속에 대해 양극으로 작용하여 부식환경하에서 우선적으로 용해되어 입계를 따른 균열로 성장하므로 입계석출물의 분포와 크기가 응력부식저항성에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다.¹⁴⁾ Poulose¹⁵⁾는 입계 석출물의 크기가 클수록 그리고 석출물 사이의 간격이 넓을수록 양극용해 속도가 적어져 응력부식저항성이 증가된다고 하였다. 이러한 사실로부터 7050 Al합금을 175°C에서 12시간 정도 과시효시킬 경우 응력부식저항성이 증가될 것으로 예상된다. 이들 입계 석출물은 그림 6(c)의 SAD pattern 해석 결과 HCP 구조를 갖는 η 상으로 확인되었다. 이상의 결과로부터 7050 Al합금을 175°C에서 12시간 정도 과시효시킬 경우 입내 및 입계의 석출물의 크기와 간격이 커지게 되고, 그에따라 응력부식저항성이 증가될 것으로 예상된다.

표 2는 전기전도도시험 결과 얻어진 IACS(%), 인장시

험결과 및 SCF값을 나타낸 것으로 시효시간이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하고 있으며 전기전도도 역시 시효처리조건에 크게 좌우됨을 알 수 있다. 시효시간이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 현상은 시효가 진행됨에 따라 기지내에 고용되어 있는 용질원자들이 시효도중 석출되어 고용상태에서 갖는 용질원자들의 random array가 아닌 ordered array를 이루므로 자유전자의 이동이 보다 용이해 지기 때문이며 과시효가 진행됨에 따라 기지내에 고용된 용질원자들의 고갈에 따른 석출물 조대화에 의해 자유전자의 이동에 장애가 되는 기지-석출물 계면이 감소하기 때문이다.

일반적으로 재료의 강도는 전기전도도와 상반된 관계를 가지고 있으며 이들 관계는 응력부식특성과 밀접한 관계가 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 즉 7075 Al합금의 경우 T6(peak aging)조건에서 최대강도를 나타내는 반면 전기전도도는 가장 낮으며, T7(over aging)조건에서는 T6에 비해 강도는 낮으나 전기전도도는 높아 응력부식저항성이 증가된 결과를 나타낸다. 따라서 적정 강도를 유지하면서 우수한 SCC특성을 갖는 열처리 조건을 찾는 것은 매우 중요한 것으로 본 연구에서는 재료 강도와 전기전도도 차이로 정의되는 SCF값을 사용하여 적정 열처리 조건을 구하고자 하였으며 2단시효 처리한 7050 Al합금의 SCF값은 시효시간이 증가함에 따

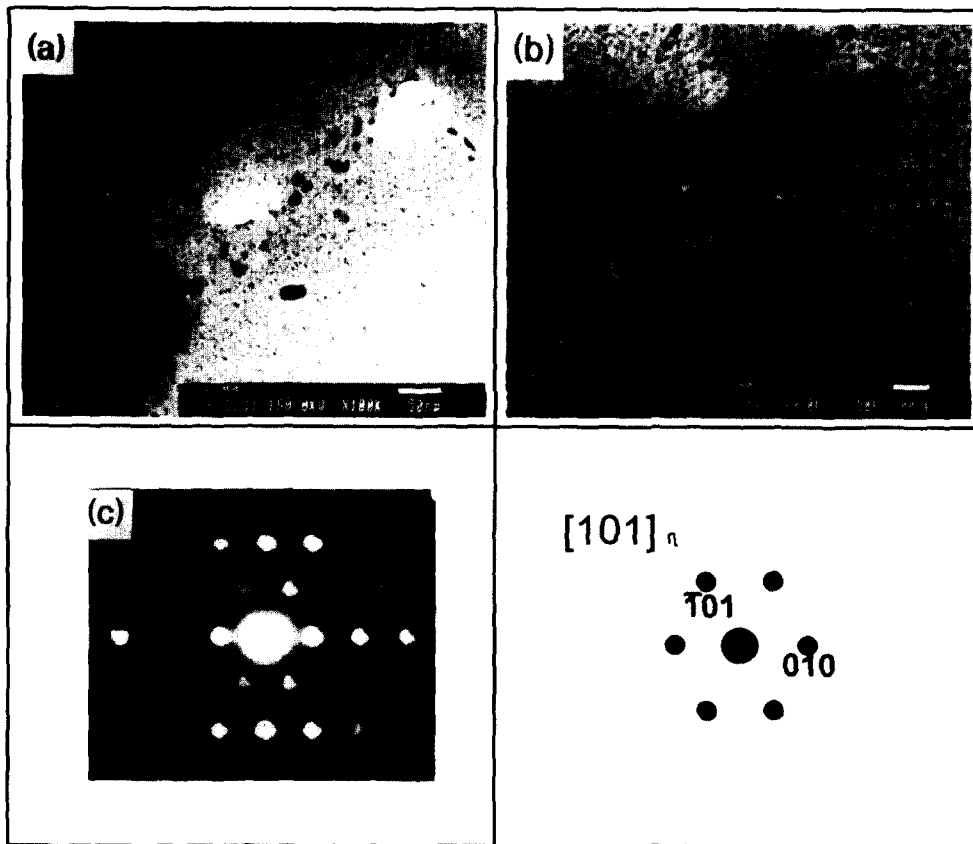


Fig. 6. TEM micrographs and SADP on grain boundaries of 7050 Al alloy 2nd step aged at 175°C a) for 3h. and b) 12h. c) SADP in [101]_n

Table 2. IACS, Yield strength and SCF value of 7050 Al alloy.

	Y.S(ksi)	IACS ¹⁾ (%)	SCF ²⁾
AMS4107	72.0max	38.0min	32.0max
T74(7050)-3hrs	86.8	36.8	50
T74(7050)-6hrs	79.9	38.0	41.9
T74(7050)-8hrs	76.9	40.2	36.7
T74(7050)-10hrs	75.2	40.5	34.7
T74(7050)-12hrs	69.9	41.3	28.6
T74(7050)-16hrs	67.2	42.0	25.2

1) IACS : International Annealed Copper Standard.

2) SCF : Stress Corrosion Factor

라 감소하는 경향을 나타냈다. AMS 4107 규격 (YS : 72.0 ksi 이하, IACS (%) : 38이상, SCF : 32이상)을 기준으로하였을 때 강도 및 SCC특성의 적정 조합을 나타내는 적정 시효조건은 120°C에서 6시간 동안 1차 시효처리 후 175°C에서 12시간 이상 시효처리하는 것이라는 결론이 얻어졌다.

4. 결 론

7050 Al합금의 응력부식저항성에 미치는 2단시효처리의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 피크 정도 이상 과시효에 의해 주 강화상인 η'상이 η상으로 변태되었으며 입내 및 입계에 존재하는 η상의 크기와 간격이 크게 증가되었으며 그 결과 응력부식저항성이 증가될 것으로 생각된다.

2) 2차 시효처리시간의 증가에 따라 전기전도도 값은 증가되었으나 항복강도의 감소로 인하여 SCF값은 감소되었는데 이러한 결과는 응력부식저항성의 증가를 의미한다.

3) AMS 4107 규격을 기준으로 하였을 경우 7050 Al 합금 단조재의 적정 2단시효 조건은 1차시효를 120°C에서 6시간 실시한 후, 2차 시효를 175°C, 12시간 유지하였을

경우이다.

참 고 문 헌

1. I.J. Polmear, *Light Alloys Metallurgy of the Light Metals*, 3rd ed., pp. 107, Arnold, a division of Hodder Headline PLC, 338, Euston Road, London NW1 3BH (1995)
2. 이효수, 남태운, 이병권, *열처리학회지*, 9(2), 141 (1996)
3. W.F. Smith and N.J. Grant, *Metal. Trans.*, 1, 1735 (1970)
4. R.C. Dorward and D.J. Beerntsen, *Metal. Trans., A* (26), 2481 (1995)
5. MIL-H-6088G "Heat Treatment of Aluminum Alloy" (1991)
6. P. Doig, J.W. Edington, *Corrosion*, 31, 347 (1975)
7. B.M. Cina, U.S. Patent 3856584 (1974)
8. A. Aran, *Z. Metallkde*, 170 (1986)
9. M.O. Speidel, and M.V. Hyatt, "Stress Corrosion Cracking of High Strength Aluminum Alloy", *Advance in Corrosion Science and Technology*, vol. 2, M.G. Fontana et al(ed.), Plenum Press, New York, 115-335 (1972)
10. S.R. Novak and S.T. Rolfe, "Comparison of Fracture Mechanics and Nominal Stress Analyses in Stress Corrosion Cracking", *Corrosion*, 26, 121-130 (1970)
11. J.E. Hatch, in *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*, pp.204, American Society for Metals, Ohio (1984).
12. M.O. Speidel, *Met. Trans.*, 6A (4), 631-651 (1975)
13. A.J. DE Ardo, JR. and R.D. Townsend, *Metal. Trans.*, 1, 2573 (1970)
14. J.A. Green and D.L. Novak, *Met. Trans.*, 4(10) 1922-1994 (1973)
15. P.K. Poulouse, J.E. Morral and A.J. McEvily, *Met. Trans.*, 5 (6), 1393-1400 (1974)
16. J.C. Beddoes and M.C. Demalherbe, *Can. Aeronaut. Space J.*, 27, 222 (1981)
17. R.A. Chihoski, *Metal Progress*, 27 (1983)
18. M.U. Islam and W. Wallace, *Metals Technology*, 11, 320 (1984)