

Ag 첨가가 7050 Al합금의 기계적 성질에 미치는 영향

郭西熙 · 鄭榮薰* · 權肅仁 · 趙權九 · 申明澈*
 고려대학교 공과대학 금속공학과
 *한국과학기술연구원 재료연구부

Effect of Ag Addition on the Mechanical Properties of 7050 Al Alloy

S. H. Kwak, Y. H. Chung*, S. I. Kwun, K. K. Cho and M. C. Shin*
 Dept. of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
 *Mater. Sci. & Tec. Div, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT The effects of Ag addition on the microstructures and mechanical properties of 7050 Al alloy were investigated. Various homogenizing and aging treatments were carried out to analyze the controversial effects of Ag in 7050 Al alloy. Transmission electron microscopy(TEM) was used for microstructural analysis. The hardening precipitates(η') become finer with Ag addition. It suggests that Ag promotes easier nucleation of η' .

The strength of overaged Ag bearing alloys are higher than that of Ag free alloy. Hardening precipitates(η') in Ag bearing alloys are smaller than that of Ag free alloys, because the growth rate of η' during overaging stage is lower in Ag bearing alloys.

Key words : 7050 Al alloy, Ag addition, η' precipitate, Under aging, Over aging

1. 서 론

Al 합금은 비강도가 높고 내산화성과 내부식성이 우수하여 항공기 및 기계 구조용 소재로 많이 이용되고 있다. 특히 Al 7050 합금은 석출경화형 합금으로 경화 석출물 η' 을 미세하고 균일하게 분포시킴으로써 높은 강도를 얻을 수 있다. 기존 7075 Al합금의 입자 미세화 원소인 Cr을 Zr으로 대체하여 소입 민감도를 개량한 7050 Al합금은 T76, T74, T73등 과시효 처리재가 실용적으로 사용되고 있다¹⁻³⁾. T73 열처리 소재는 응력부식균열 특성이 가장 높은 반면에 강도가 낮고, T76 소재는 내응력부식균열 특성이 다소 낮지만 강도와 박

리부식(exfoliation corrosion, EXCO)특성이 우수하며, T74 소재는 T76과 T73 소재의 중간적인 재질 특성을 보이고 있다.

이러한 7000계 알루미늄 합금에 Ag를 첨가하면 η' 상의 석출 핵생성 촉진과 미세화에 효과가 있다고 알려져 있다.^{4,5)} Polmear⁶⁾는 7000계 Al-5.8Zn-2.4Mg-1.8Cu 합금에 0.3wt.% Ag를 첨가하여 미세하고 균일한 경화 석출물을 얻었으며 강도가 향상되었다고 보고하였다. 반면에 Kusui 등⁷⁾은 분말야금법으로 제조한 7000계 Al-9.5Zn-3Mg-1.5Cu 합금에 0.1wt.%이상 Ag를 첨가하면 강도 저하가 일어난다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 Ag의 함량을 각각 0.03, 0.05,

0.08wt.% 첨가한 7050 합금을 만들어 7050 Al 합금에서 Ag가 η 상의 석출기구와 강도에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

60×60×120mm 크기의 Ag를 함유한 7050 Al 합금 잉고트를 아르곤 가스 분위기하의 진공 유도 용해로에서 용해, 주조하였다. 제조한 합금 잉고트의 화학 조성은 Table 1과 같다.

잉고트는 편석을 제거하기 위하여 468°C에서 48시간 균질화 처리를 한 후 열간압연하여 3mm 두께의 판재로 만들었다. 용체화 처리는 재결정조직을 피하기 위하여 2°C/min의 느린 속도로 477°C까지 승온시켜 이 온도에서 1시간 유지한 후 퀘칭하였다. 시효처리는 공기순환식 가열로로 하였으며, 72시간의 상온시효와 121°C에서 6시간의 1단계 시효를 거친 후, T6 over와 T76은 각각 163°C에 5시간과 24시간, T74열처리는 168°C에서 18시간을 시효시키는 세 가지 조건으로 2단계 시효처리를 실시하였다. 한편 연구합금의 시효 경화 특성은 용체화 처리 후 150°C에서 1차 시효시간에 따른 것과, 121°C에서 6시간 1차 시효후 163°C에서 2차 시효시간에 따른 경도변화 곡선을 구하여 분석하였다.

비커스 경도기로 시효시간에 따른 경화능의 경향을 관찰하였으며, 경화 석출물 η 상의 거동은 투과전자현미경으로 관찰하였다. 투과전자현미경 시편은 50~70 μ m 정도로 기계적 연마한 후, 직경 3mm

의 디스크로 편치하여 -30°C의 30% 질산용액 중에서 twin jet로 연마하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 시효초기 단계에서의 Ag의 역할

Fig. 1은 열간 압연재를 477°C에서 용체화 처리한 뒤 150°C에서 시효시간에 따른 각 합금의 미소경도 변화를 나타낸 것이다. Ag를 첨가하지 않은 합금에 비해 Ag를 첨가한 모든 합금의 경우가 시효초기(0.1 시간 시효)에 경도 상승 폭이 크게 나타났다.

Fig. 2는 용체화처리 후 150°C에서 0.1시간 시효 처리한 것으로 시효초기 단계의 경화 석출물의 크기분포를 비교하기 위해 관찰한 암시야상으로 zone axis가 [112]일 때 2/3(220) 지점에서 관찰한

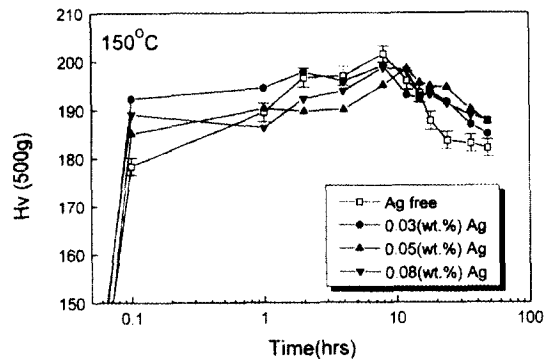


Fig. 1. Hardness changes with aging time in Al-Zn-Mg-Cu-Zr-(Ag) alloys aged at 150°C.

Table 1. Chemical composition of Al-Zn-Mg-Cu-Zr-(Ag) alloys used in this investigation.

Alloy design	Chemical composition(wt.%)					
	Zn	Mg	Cu	Zr	Ag	Al
Al-6.3Zn-2.3Mg-2.2Cu-0.12Zr	6.16	2.39	2.23	0.08	-	bal.
Al-6.3Zn-2.3Mg-2.2Cu-0.12Zr-0.03Ag	6.32	2.44	2.21	0.10	0.03	bal.
Al-6.3Zn-2.3Mg-2.2Cu-0.12Zr-0.05Ag	6.28	2.39	2.17	0.08	0.05	bal.
Al-6.3Zn-2.3Mg-2.2Cu-0.12Zr-0.08Ag	6.37	2.45	2.16	0.09	0.08	bal.

것이며, 9만배로 촬영한 다음 5배 확대하여 인화한 것이다. Fig. 2(b)에 화살표로 표시된 edge-on된 η' 상은 Ag를 첨가하지 않은 합금(Fig. 2(a))에서보다 0.03%Ag를 첨가한 합금에서 더 미세하게 분포하고 있음이 비교된다. 그 크기분포를 조사한 결과를 Fig. 3에 막대그래프로 도시하였다. η' 상의 크기 분포는 9만배로 조사한 TEM조직사진 필름을

10배 확대하여 $[1\ 1\ \bar{1}]$ 방향으로 edge-on된 막대형태의 석출물만 골라서 장축의 길이를 측정하였으며, 시편당 측정된 입자개수는 평균 500-1000개 정도였다. 크기 분포는 그림에서 볼 수 있듯이 Ag를 첨가하지 않은 합금에는 경화 석출물의 크기가 5nm에서 10nm까지 넓은 범위에 분포하고 있으며, 석출물의 평균 크기가 6.4nm이었다. 반면에 Ag를 첨가한 합금은 경화 석출물의 크기 분포 범위가 좁아서 대부분 5nm에서 6nm 크기범위에 집중되어 있으며, 경화 석출물의 평균 크기도 5.3nm로 작게 나타났다. 석출 초기에 Ag첨가 합금에서 η' 상의 크기 분포 범위가 좁은 것은 η' 상이 거의 동시에 핵생성되었음을 의미하며, 동시에 다량 핵생성이 되었기 때문에 결과적으로 입자 크기도 작아진 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 Polmear의⁶⁾ Ag첨가 효과 분석과 일치하며, Ag는 시효 초기에 경화 석출물의 핵생성을 촉진하여 더 많은 석출물 생성을 유발시키고 급격한 초기 경도 향상에 기여하고 있음을 의미한다.

시효 초기에 Ag첨가에 의해 η' 상의 석출 핵생성이 촉진될 수 있는 두 가지 가능성은 Ag첨가로 인해 공공농도가 증가됨으로써 핵생성이 촉진될 수 있다는 것^{6,8)}과 Ag입자가 핵생성자리로 작용할

Fig. 2. TEM dark field images showing the distribution of η' precipitates, zone axis : $[112]$.

- Ag free alloy aged at 150°C for 0.1 hrs.
- Ag bearing(0.03wt%) alloy aged at 150°C for 0.1 hrs.

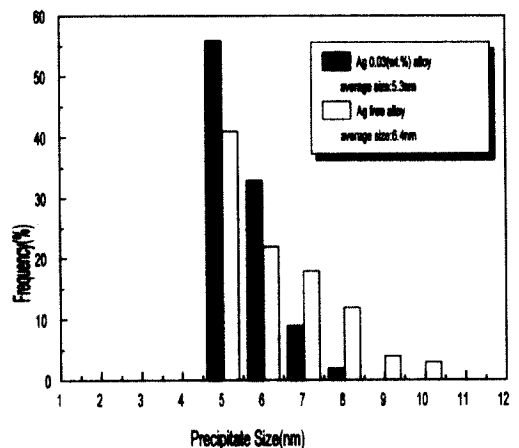


Fig. 3. Size distribution of η' precipitates in Ag free and Ag bearing 7050 Al alloys. (aged at 150°C for 0.1hrs)

수 있다는 것이다. 물론 이러한 추론에 대한 직접적인 증거는 밝혀지지 않았고 본 연구에서도 관찰하지 못했지만 Fig. 1, 2의 결과는 Ag의 첨가가 시효 초기에 η' 상의 석출 핵생성을 촉진시키고 있다는 것을 시사해 주고 있다.

3. 2 최고경도 및 과시효 단계에서의 변화

한편 Fig. 1에서 보면, Ag첨가 여부에 따른 최고 경도의 차이는 거의 없어 보인다. 그러나 2단 시효 처리한 Fig. 4의 결과를 보면 최고 경도값은 Ag를 첨가한 시료가 약간 높은 경향을 보이고 있다. 이러한 결과들을 볼 때 최고 경도값은 Ag첨가에 따른 영향보다 열처리조건에 따른 영향을 더 많이 받았다고 판단된다.

Fig. 1의 150°C 시효경화 곡선에서 과시효 단계를 보면 Ag첨가 합금은 경도 저하 속도가 느린 반면, Ag를 첨가하지 않은 합금은 급격히 경도 저하가 일어남이 비교된다. Fig. 4는 과시효 영역에서의 시효시간에 따른 경도 변화를 실제 사용하는 T7X조건에서 비교한 시효경화 곡선이다. 전반적으로 Ag를 첨가한 합금이 Ag를 첨가하지 않은 합금보다 높은 경도를 보이고 있다. Ag첨가에 따른 강도 향상은 T6 over, T76, 및 T74 조건의 인장시험

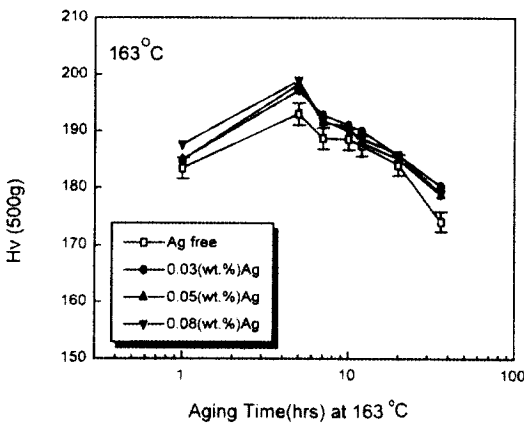


Fig. 4. Hardness changes with aging time in Al-Zn-Mg-Cu-Zr-(Ag) alloys when aged at 163°C after 1 step aging at 121°C for 6hrs.

으로도 확인되어 Fig. 5와 같이 Ag함량이 높거나 과시효 정도가 클수록 강도 증가가 크게 나타났다.

Fig. 6은 과시효조건에서의 η' 상을 관찰한 조직 사진으로 zone axis가 [112]일 때 2/3(220)지점에서

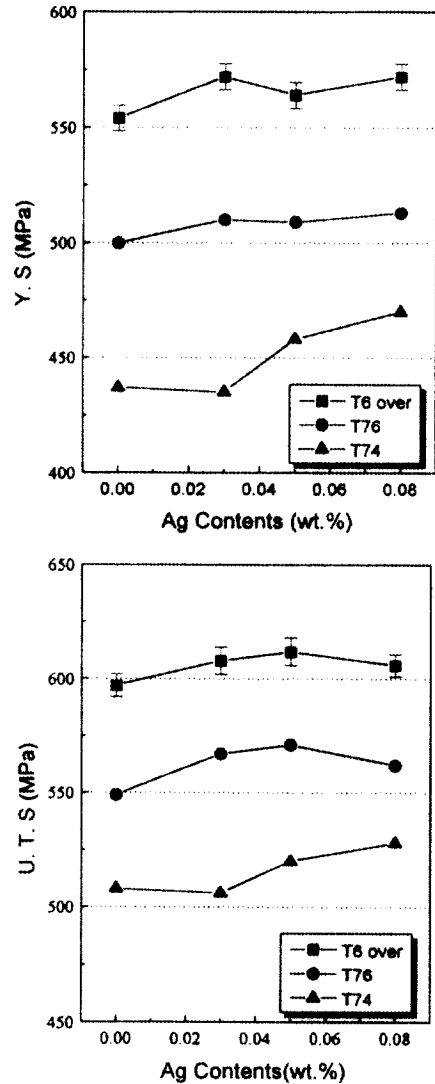


Fig. 5. Effect of Ag content on the yield strength(a) and tensile strength(b) of 7050 Al alloys in various aging conditions.

T6 over : 121°C/6hrs. + 163°C/5hrs.
 T76 : 121°C/6hrs. + 163°C/24hrs.
 T74 : 121°C/6hrs. + 168°C/18hrs.

Fig. 6. Dark field images showing the distribution of η' , η and Al_3Zr precipitates and selected area diffraction pattern(zone axis : [112]).

- (a) Ag free alloy aged at 150°C for 24 hrs.
- (b) Ag bearing(0.03wt.%) alloy aged at 150°C for 24 hrs.
- (c) Ag free alloy aged to T74 condition
- (d) Ag bearing(0.08wt.%) alloy aged to T74 condition
- (e) Indexing of the pattern shown in (c) and (d), zone axis : [112]

관찰한 것이다. η 상에는 여러 가지 종류가 있으며 대표적으로 11가지종류의 η 상이 보고되고 있는데 $\eta_{(1-11)}$ 로 표기한다⁹⁻¹². Fig. 6에서 관찰한 2/3(220) 지점에는 주로 (20.0) η_1 , (20.0) η_2 및 (00.4) η_3 상의 회절점들이 밀집해 있기 때문에 동시에 회절된다. 따라서 Fig. 6에서 관찰되는 석출물에는 위에서 언급한 석출물들이 공존할 것으로 판단되며, 본 논문에서는 이 석출물들을 총칭하여 η 이라 표기하였다. 1/2(220)지점의 회절점은 구형의 Al₃Zr에 의한 것인데 이 석출물의 회절점도 η 상들의 회절점과 매우 인접해 있기 때문에 동시에 회절되어 나타난다. 이러한 석출물들의 종류들을 (e)에 도식적으로 나타내었다. (a)와 (b)는 150°C에서 24시간 열처리하여 과시효 초기조건에서의 경화 석출물을 관찰한 암시야상으로 Ag가 첨가되지 않은 합금과 0.03%Ag가 첨가된 합금의 경우이다. 조직관찰과 분석의 어려움에도 불구하고 과시효 초기단계의 시료에서 석출물 분포를 조사한 것은 과시효 단계로 넘어가면서 강화 기여도가 높은 10nm이하 크기의 석출물 분포와 성장에 Ag첨가가 미치는 영향을 비교하기 위한 목적이었다.

Fig. 7은 Fig. 6(a)와 (b)의 전자현미경 조직을 10배 확대한 후, [1 1 $\bar{1}$]방향으로 edge-on된 η 상의 석출물 길이를 측정하여 그 크기 분포를 조사한

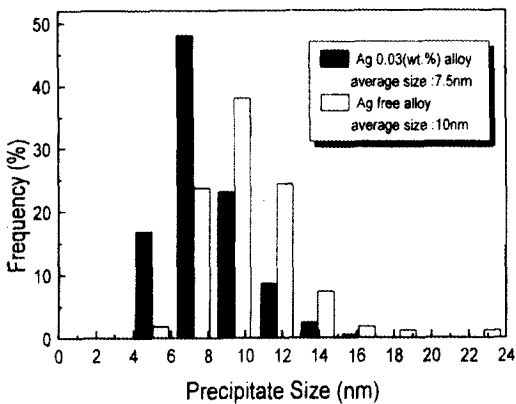


Fig. 7. Size distribution of η precipitates in Ag free and Ag bearing 7050 Al alloys. (aged at 150°C for 24 hrs.)

결과이다. Ag를 첨가하지 않은 합금은 대략 10nm 크기를 중심으로 정규분포를 이루고 있으며, Ag를 첨가한 합금은 대략 7nm 크기를 중심으로 정규분포를 이루고 있다. 즉, Ag첨가로 경화 석출물의 평균크기만 작아졌을 뿐 경화 석출물의 분포양상은 큰 차이가 없다. Ag를 첨가하지 않은 합금은 η 상의 평균크기가 10nm정도로 크고, 강화 기여도가 높은 10nm 이하 크기의 석출물 분율이 60% 수준으로 낮아져 강도저하가 급격히 일어난 반면에 Ag를 첨가한 합금은 η 의 크기가 작아서 평균 6~7nm 수준이고, 강화 기여도가 높은 10nm이하 크기의 석출물 분율도 90% 이상을 차지하여 아직도 높은 강도를 보이고 있다. 즉 7050 Al 합금에서 Ag 첨가로 과시효 조건에서도 높은 강도가 유지된 것은 석출물 성장속도가 느려진데 따른 결과이다. 이와 같이 Ag첨가로 석출물 성장이 느려진 것은 시효 초기에 석출물 핵생성이 촉진되면서 기지에 고용된 경화원소가 빠르게 고갈되어 이후의 석출물 성장이 느려진데 따른 결과로 추측되나 이 부분은 더 깊은 연구가 필요하다.

Fig. 6의 (c)와 (d)는 석출물의 크기분포에 대한 Ag첨가의 효과를 보다 가시적으로 명확하게 관찰하기 위하여 높은 온도에서 충분히 과시효한 후에 관찰한 결과이다. 두 합금의 열처리 조건과 Ag함량은 그림 5의 인장시험결과에서 가장 큰 항복강도와 인장강도의 차이를 보이는 T74열처리 조건과 Ag가 첨가되지 않은 합금과 0.08%Ag첨가 합금을 선택하였다. 위에서 언급한 바와 같이 막대형태의 η 상들과 구형의 Al₃Zr 석출물이 동시에 관찰된다.

한편, 막대형태의 η 및 η 석출물의 방향을 자세히 관찰해 보면 대부분이 [1 1 $\bar{1}$]방향을 유지하고 있으나 [1 1 $\bar{1}$]방향에서 5~10°정도 기울어진 석출물들도 관찰된다. 이러한 막대형태의 석출물은 기존에 보고된 $\eta_{(1-11)}$ 석출물의 일종일 것으로 판단되며 자세한 분석은 본 연구에서는 조사하지 않았다. Fig. (c)와 (d)에서 [1 1 $\bar{1}$]방향으로 놓인 막대형태의 η 석출물들의 크기를 비교해 보면 Ag가 첨가된 합금이 첨가되지 않은 합금에 비해 미세하다는 것을

확연히 알 수 있다. 또한 Ag첨가의 효과는 (c)와 (d)의 좌측 상단의 회절패턴에서도 나타났다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ag가 첨가되지 않은 (c)의 경우, 2/3(220)위치에서 방향성 석출물에 의한 streak은 거의 나타나지 않는 반면에, 0.08%Ag가 첨가된 (d)의 경우에는 방향성 석출물에 의한 streak이 뚜렷이 보이고 있다. 즉, 이것은 Ag가 첨가되지 않은 합금이 첨가된 합금에 비해 석출상의 크기가 더 커지면서 석출 초기에 보였던 형상의 방향성을 많이 잃었다는 것을 의미하며, 이러한 결과는 Ag가 석출물의 성장속도를 느리게 하는데 영향을 주었다는 것을 보여주는 것이다.

4. 결론

7050 Al 합금에 Ag를 첨가하면 시효초기에 경도가 급격히 높아지는데 이것은 Ag첨가로 경화 석출물인 η 상의 석출 핵생성이 촉진되면서 강화에 기여하는 미세 석출물의 분포빈도가 높아진 것에 기인 것으로 판단된다. 한편, 과시효조건에서 Ag첨가 합금은 첨가되지 않은 합금에 비해 η 상의 평균크기가 작아졌으며, 이에 따라 Ag첨가합금이 과시효 단계까지 높은 강도를 유지한 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) K. H. Rendigs : Aluminum Structures Used in Aerospace, ICAA 5 Conference, July 1-5, 1996, Grenoble, France (1996)
- 2) W. H. Hunt, Jr : Aluminum alloy product having improved combinations of strength, toughness and corrosion resistance, European Patent Application, EP 0 377 779 A1, Alcoa, (1990)
- 3) K. Ural : J. of Mater. Sci. Lett., 13 (1994) 383
- 4) I. J. Polmear : JIM, 89 (1960) 193
- 5) K. Hono, N. Sano, S.S. Babu, R. Okano and T. Sakurai : Acta Metall., 41 (1993) 829
- 6) I. J. Polmear : J. of Metals, June (1968) 44
- 7) J. Kusui, K. Fujii, K. Yokoe, T. Yokote, K. Osamura, O. Kubota and H. Okuda : Mater. Sci. Forum, 217-222 (1996) 1823
- 8) L. F. Mondolfo : Metallurgical Reviews, 153 (1971) 95
- 9) J. Gjornes and C. J. Simensen : Acta Metall., 18 (1970) 881
- 10) H. Löffler, I. Kovacs and J. Lendvai : J. of Mater. Sci., 18 (1983) 2215
- 11) 남효학, 이재영, 박중근 : 대한금속학회지, 26 (1988) 134
- 12) J. K. Park and A. J. Ardell : Metall. Trans. A, 15A (1984) 1531
- 1) K. H. Rendigs : Aluminum Structures Used