

J. of the Korean Society for Heat Treatment  
Vol. 7, No. 1, March, pp.17~24.

《論 文》

# Al-Li-Cu-Mg-Zr 합금에 있어서 $\delta'$ 상 조대화를 위한 Lithium의 확산계수 평가

鄭棟碩\* · 金銀錫\*\* · 趙顯騏

\*창원기능대학 금속학과 \*\*창원기능대학 용접학과  
경북대학교 금속공학과

## The Evaluation of Diffusivity of Lithium for Coarsening of $\delta'$ Precipitate in Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloy

D. S. Chung\*, E. S. Kim\*\* and H. K. Cho

\*Department of Metallurgy, Changwon Industrial Masters' College, Changwon 641-772.

\*\*Department of Welding, Changwon Industrial Masters' College, Changwon 641-772  
Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701

### ABSTRACT

The evaluation and analysis of diffusivity of lithium for coarsening and coarsening kinetics of  $\delta'$  precipitate in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy aged at 170°C have been investigated by transmission electron microscopy.

With ageing time,  $\delta'$  precipitate coarsened to followed  $\bar{r} \propto t^{1/3}$  and coarsening kinetics was found to be obeyed to the Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW) theory and diffusivity of lithium for coarsening of  $\delta'$  precipitate in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy was obtained to be  $5.85 \times 10^{-17} \sim 1.53 \times 10^{-16}$  by experimental coarsening rate constant and various coarsening kinetic theory.

Diffusivity of lithium measured by using various model but MLSW and Tsumuraya (VI) et al. model in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy is similar to that calculated by the Costas's diffusivity equation. It was, therefore, suggested that adding to the Cu, Mg and Zr element in Al-Li system have no great effect on diffusivity of lithium for coarsening of  $\delta'$ . This suggest that in matrix.

### 1. 서 론

Li를 첨가한 Al 합금계에서의 기본강화상은  $\delta'$  상이며, 강화의 주요인은 역위상 경계와 전위와의 상호반

응에 의한 것이며 이외에도 강성울에 의한 강화 및 coherent strain field에 의한 강화 등이 알려져 있다.<sup>1-6)</sup>

그러나 준안정  $\delta'$  상은 모상과 Cube 대 Cube의 방위관계 및 비슷한 격자상수를 갖고 있기때문에 변형시

모상과 slip면이 거의 일치하고 계면에너지가 작기 때문에 특정한 slip면에만 slip이 집중되어, slip면과 입계가 만나는 곳에서 전위들이 집적하게 되고 이 부근에서 균열이 핵생성, 입계로 전파되어 입계파괴가 일어나 저인성을 나타내게 된다고 보고 되고 있다.

따라서 현재 개발되고 있는 합금은 이러한 결점을 보완하기 위하여 주로 제3원소의 단독 또는 복합첨가에 의한  $\delta'$  상의 다른 석출상을 형성시키고 동시에 결정립을 미세화시켜 인성, 강도 및 연신율의 향상과 더불어 저밀도화를 시도한 것이다. Al-Li 2원 및 3원 합금에서의 시효에 따른 미세조직은 그리 복잡하지 않으며 미세조직과 기계적 성질과의 상관관계도 많이 연구되어 있다. 그러나 첨가원소의 종류가 많아지게 되면 조성 및 시효조건에 따라 여러종류의 석출상들이 나타나게 되어 조직이 매우 복잡하게 된다.

특히 Al-Li 합금계의 기본강화상인  $\delta'$  상의 조대화 특성에 대해서는 2원 및 3원 합금에서는 많이 연구되어 있으나 다원합금에 대해서는 거의 연구되어 있지 않고 또한 다원계 합금에 있어서  $\delta'$  상의 조대화 거동은 다원계 합금의 강화현상 뿐만 아니라 저인성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 Al-Li-Cu-Mg-Zr 합금의 최적시효<sup>7)</sup>를 나타내는 170℃에서 시효에 따른  $\delta'$  상 조대화를 위한 Li의 확산계수를 여러 연구자들의 조대화 이론을 적용 평가하고, 첨가원소가  $\delta'$  상의 조대화에 어떤 영향을 미치는가를 조사, 분석코자 한다.

### 2. 실험방법

본 연구에 사용한 시료는 Ar 분위기하의 고주파유도로에서 99.99% 이상의 고순도의 금속을 이용하여 용해하여 30φ×200mm의 봉상재로 주조하였으며, 530℃의 Ar 분위기하에서 24시간 균질화처리를 한 다음 수회의 냉간가공 및 소둔처리하여 두께 6mm의 판재로 제작하였다. 이때 시료의 화학조성은 표 1과 같다.

**Table 1.** Chemical Analysis of the Specimen

	Li	Cu	Mg	Zr	Fe	Si	Na	Al
wt%	2.27	1.28	0.63	0.12	0.10	0.08	0.0004	bal

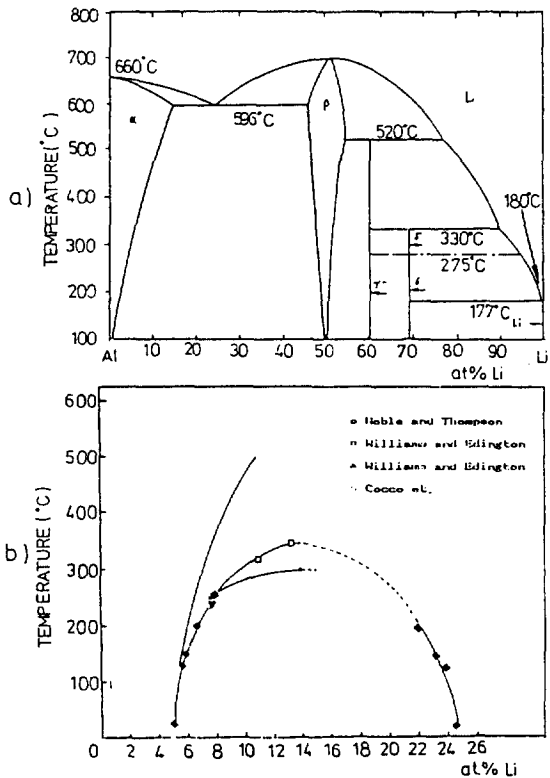
TEM관찰용 시편은 Ar 분위기하의 관상료에서 520℃

에서 30분간 용체화처리하여 0℃의 물에 급냉한 다음 자동온도 조절기(±1℃)가 부착되어 있는 시효로에서 시효처리하였다. 시효온도는 Al-Li 2원합금의 준안정상상태에서 기본강화상인  $\delta'$  상의 석출구역인 150~230℃사이를 택하였으며 각 온도에서 소정시간 동안 시효하였다. TEM관찰은 시효된 시편을 70μm까지 기계연마한 다음 Ballmann법으로 TEM조직관찰용 시편을 제작하였다.

이때 사용한 전해액은 40% HNO<sub>3</sub>, 60% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH였으며 전해액의 온도는 -40℃였다. 이때 사용한 전자현미경은 Scanning Transmission Electron Microcopy (JEOL JEM 200CX : STEM)이며 가속전압은 160kV 이었다.

### 3. 실험결과

Fig. 1은 각각 Al-Li 2원계 합금의 평형상태도 (a)



**Fig. 1.** Equilibrium and metastable phase diagram in Al-Li alloy system.

- a) Equilibrium phase diagram
- b) Metastable phase diagram

및 준안정상태도 (b)를 나타낸 것이다. a)는 McAlister<sup>7)</sup>가 여러연구자들의 실험결과를 종합한 Al-Li 2원합금의 평형상태도이며, b)는 Noble<sup>8)</sup>, Williams<sup>9)</sup>, 및 Ceresara<sup>10)</sup> 등이 보고한  $\delta'$  상의 준안정상태도이다.

본 실험에서의 모든 열처리온도는 이 상태도를 기준으로 하였으며 상태에서 알 수 있듯이 2.3wt% Li (8.5at%)이 첨가된 경우 약 250°C 정도까지  $\delta'$  상이 존재하게 된다.

Photo. 1은 520°C에서 30분간 용체화처리한 후 0°C의 물에 급냉한 다윈계 시료의 미세조직사진으로 각각 명시야상(Bright field image), 제한시아회절패턴(SAD pattern) 및 암시야상(Dark field image)을 나타낸 것이다.

명시야상에서는 모상과 정합인 것을 나타내주는 Ashby-Brown contrast<sup>11)</sup>를 형성하는 석출상(화살표) 외에 다른 석출상의 image가 나타나지 않고 있으나 SAD pattern에서는 모상의 회절반점 외에 초격자상의 존재로 인하여 나타나는 초격자회절점이 나타나고 있다.

SADP의 초격자회절점을 이용한 암시야상에서는 10~50Å 크기의 아주 미세한 초격자상이 모상중에 균일하게 석출되어 있는 것을 볼 수 있으며, 명시야상에서 초격자상의 image가 나타나지 않는 것은 급냉중에 형성된 초격자상의 크기가 매우 작아 명확한 image contrast를 형성하지 못하였기 때문이라 생각된다. 이 미세한 초격자상이  $\delta'$  상인지 혹은  $\delta'$  상이전의 규칙

domain상태의 precursor상인지 확실치 않다.

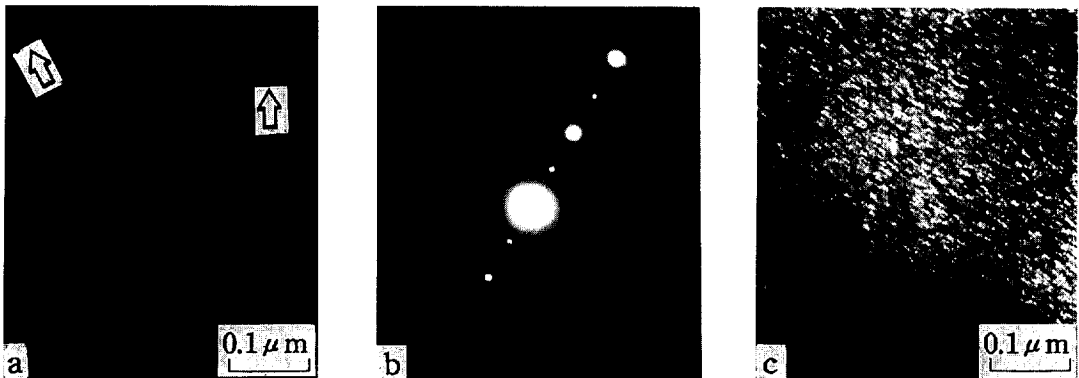
명시야상에서 Ashby-Brown contrast를 형성하는 석출상은 Zr이 첨가된 Al-Li 합금에서 석출된다고 알려져 있는 복합석출상  $\alpha'$  [ $Al_3(Li_x, Zr_{1-x}), Li_2$ 형 규칙격자]<sup>12)</sup> 상이며 이미 급냉중에도 형성되고 있었다. Ashby-Brown contrast는 모상과 정합상태인 석출물의 계면에서 coherent strain field로 인하여 나타나는 현상이며 이러한 현상이 일어나면 g vector에 수직인 방향으로 line of no contrast가 생기게 되고<sup>13)</sup> 구형의 정합 석출상인 경우 Photo. 1의 명시야상에서 관찰되는 형상으로 나타나게 된다.

Photo. 2는 150, 170 및 230°C에서 1hr동안 시효한 조직의 암시야상이다.

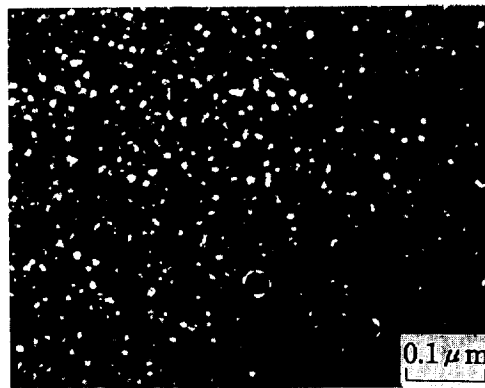
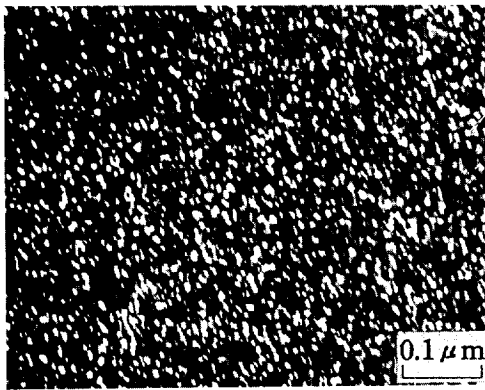
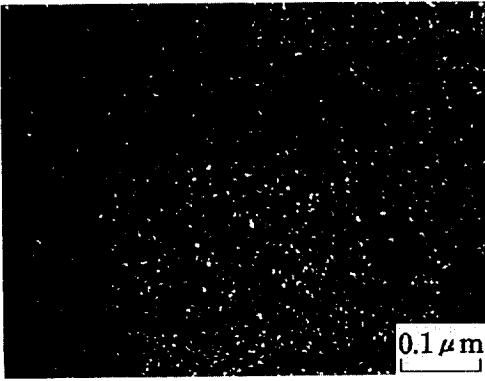
박판의 zone axis는 모두 [011]이었으며, 암시야상은 [011]의 초격자회절반점을 이용하였다. 암시야상에서 볼 수 있듯이  $\delta'$  상의 크기가 시효온도가 높아짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다.

Photo. 3은 각각 150°C에서 1hr(a, d), 72hr(b, e) 및 120hr(c, f)동안 시효함에 따른 명시야상과 암시야상의 변화를 나타낸 것이다.

(a), (b) 및 (c)는 명시야상으로  $\delta'$  상과  $\alpha'$  상을 관찰할 수 있으며, 72시간이 경과한 후에도  $\alpha'$  상이 모상과 정합상태인 것을 나타내주는 Ashby-Brown contrast가 보이고 있다. (d), (e) 및 (f)는 암시야상으로 1시간의 경우  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , 72시간과 120시간에서는 [100] 초격자회절점을 이용하여 얻었으며, SADP상의 zone



**Photo. 1** Bright field image (a), SADP (b) and dark field image (c) including super lattice phase in a quenched specimen.



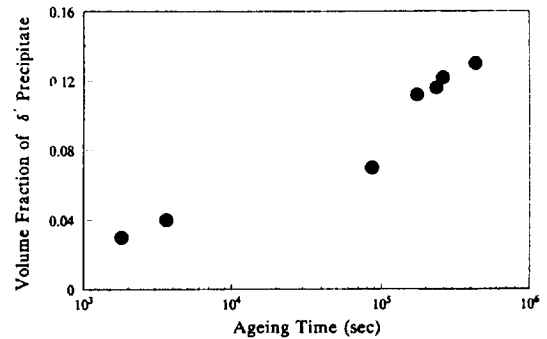
**Photo. 2** Dark field images including δ' precipitate aged at 150°C (a), 170°C (b) and 230°C (c) for 1hr.

axis는 1시간의 경우  $[\bar{1}12]$  및 72시간과 120시간에는  $[011]$ 이었다. 시효가 진행됨에 따라 δ'상의 크기가 증가하고 있었다.

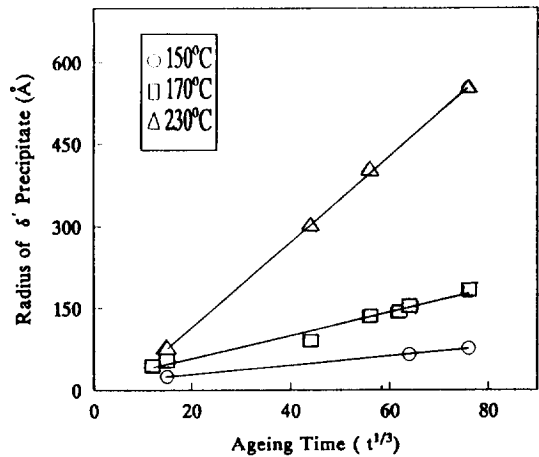
Photo. 4는 170과 230°C에서 각각 24hr(a, d), 48 (b, e) 및 120hr(c, f)동안 시효한 시편에서 초격자회절점을 이용하여 암시야상으로 δ'상과 α'상만을 관찰한 것이다. 시효가 진행됨에 따라 각 석출상들이 조대화되고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 최적시효조건이 170°C에서 시효한 경우의 준안정 δ'상의 체적분율변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 Overlap을 고려한 경우 석출상의 체적분율을 (1) 식과 같이 나타낼 수 있다<sup>13)</sup>.

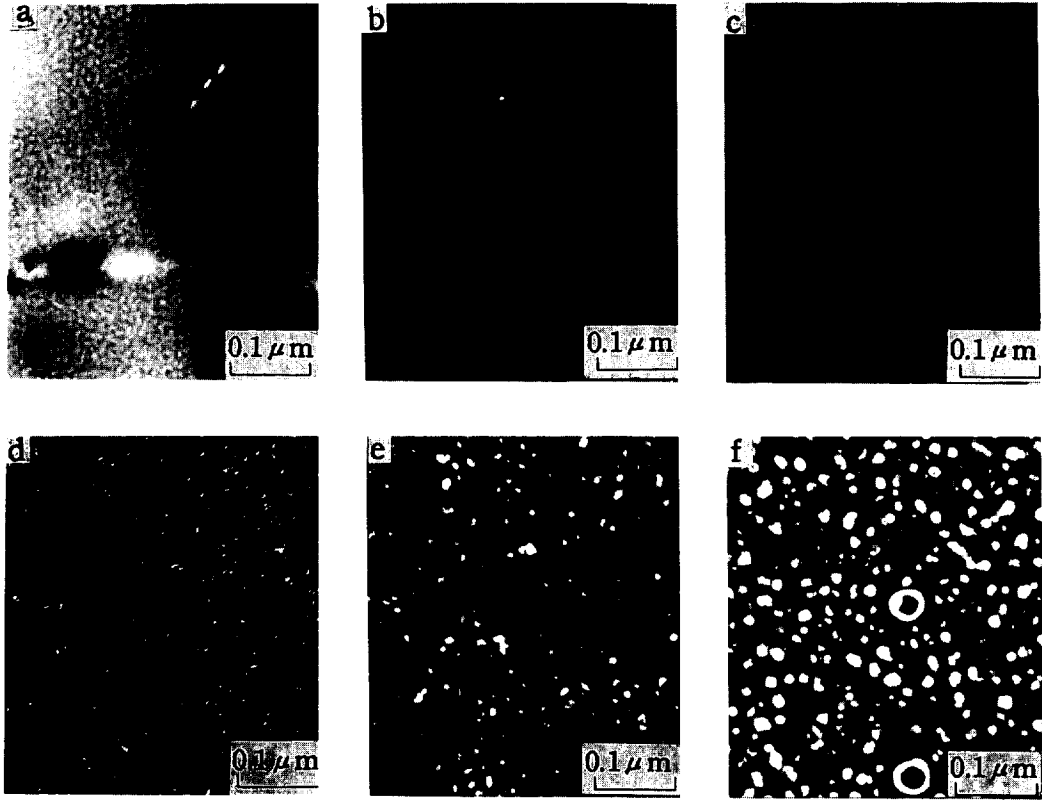
$$V_t = [-2\text{Ln}(1 - A_\infty)] \times \frac{D}{D + 3t} \dots\dots\dots(1)$$



**Fig. 2.** Change of δ' average volume fraction with different ageing times aged at 170°C.



**Fig. 3.** Average radius change of δ' precipitate with different ageing times in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy aged at 150°C, 170°C and 230°C.



**Photo. 3** Bright field images (a, b, c) and dark field images (c, d, f) including  $\delta'$  precipitate aged at 150°C for 1hr (a, d), 72hr(b, e) and 120hr (c, f).

여기서  $D$ 는 석출상의 평균지름,  $A_n$ 는 투영된 석출상 Image의 면적비,  $t$ 는 박판의 두께이다.

석출이 거의 완료되어 조대화되는 단계에서  $\delta'$ 상의 체적분율은 약 0.13으로 이것은 Fig. 1의  $\delta'$ 상 준안정상태도에서 lever rule에 의해서 계산되는  $\delta'$ 상의 체적분율 0.12와 거의 일치하고 있다.

Fig. 3은 150, 170 및 230°C에서 암시야상으로 관찰한  $\delta'$ 상의 평균반지름  $\bar{r}$ 를 시효시간  $t$ 의 1/3제곱으로 나타낸 것이다.  $\delta'$ 상의 평균반지름  $\bar{r}$ 가 시효시간  $t$ 의 1/3제곱에 직선적으로 비례한다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 고 찰

확산율속의 입자조대화 과정은 LSW(Lifshitz-Slyozov-Wagner) 이론<sup>14,15)</sup>으로 설명할 수 있다. LSW이론에

의하면 입자반지름  $\bar{r}$ 의 시간의존성은 (2)식으로 주어진다.

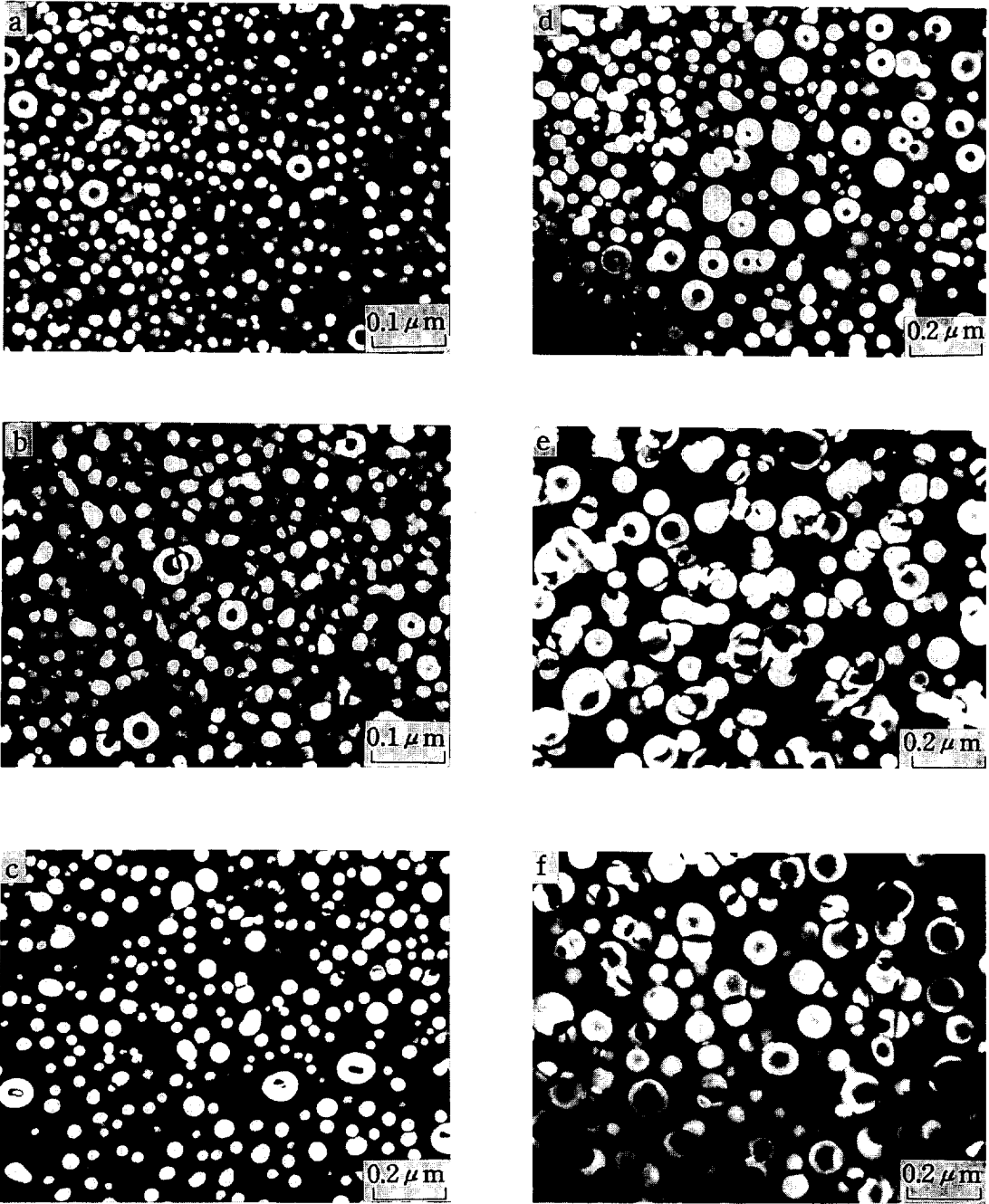
$$\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3 = k(t - t_0) \dots\dots\dots(2)$$

여기서  $k$ 는 조대화 속도상수이고, (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = \frac{8\gamma C_{eq} D V_m^2}{9RT} \dots\dots\dots(3)$$

(2)와 (3)식에서  $\bar{r}_0$ ,  $\bar{r}_t$ 는 각각 성장이 시작되는 시간  $t_0$  및  $t$ 시간 시효 후의 평균입자 반지름,  $\gamma$ 는 입자의 계면에너지,  $D$ 는 반응을 율속하는 원소의 확산계수,  $C_{eq}$ 는 온도  $T$ 에서 모상중의 용질원자의 평형농도 및  $V_m$ 은 석출상의 molar체적이다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이  $\delta'$ 상의 성장속도는  $\bar{r} \propto t^{1/3}$ 의 관계를 만족하고 있다. 따라서 평균 반지름과  $t^{1/3}$ 의 그래프에서 기울기를 구하면 조대화 속도상수  $k$ 값



**Photo. 4** Dark field images including  $\delta'$  precipitate aged at 170°C(a, b, c) and 230°C(d, e, f) for 24hr(a, d), 48hr(b, e) and 120hr(c, f).

을 계산할 수 있다.

Baumann<sup>16)</sup> 등은 일정한 시효온도에서 시효한 경우 합금의 조성에 따라 속도상수 값이 달라진다고 하였다. 이것은 확산계수가 조성에 영향을 받는다는 것을 의미하며, 조대화 속도상수가 δ' 상의 체적분율 φ에 영향을 받는다는 것을 나타낸다.

LSW이론은 입자간의 거리가 매우 클 경우 즉 체적분율 φ가 매우 작을 경우에 적용되기 때문에 (2)식에서의 조대화 속도상수 k값은 체적분율이 고려되지 않은 값이고 실제적으로는 시효함에 따라 체적분율 φ만큼의 석출상이 석출되기 때문에 이를 고려하여야만 한다. φ≠0인 경우 즉 조대화 속도상수 k가 체적분율의 영향을 받는 경우에 대하여 Ardell<sup>17)</sup>이 수정을 했으며 이것을 MLSW이론이라 한다. 이 후 많은 연구자들<sup>18-21)</sup>이 조대화 속도상수 k값의 φ의존성에 대해 이론적으로 취급하였으며 각 이론에서 체적분율 φ에 따른 k(φ)/k(0)의 비를 고려함으로써 φ=0일때의 k(0)값을 계산해 낼 수 있다.

Fig. 3으로부터 최적시효상태인 170℃에서 k(φ)값을 계산하면 k(φ)=9.29×10<sup>-24</sup>cm<sup>3</sup>/sec로 되고, 체적분율은 Fig. 2로부터 φ=0.13이고 각 모델에서 φ=0.13인 경우의 k(φ)/k(0)비를 표 2에 나타내었으며, 이 값을 이용하여 k(0)값을 계산하였다. 따라서 (3)식에 수치를 대입하면 170℃에서의 확산계수 값을 구할 수 있으며, 이 값 역시 표 2에 나타내었다. Al중의 Li의 실험적 확산계수는 (4)식<sup>22)</sup>으로부터 계산할 수 있다.

$$D = 4.5 \exp\left(-\frac{16650}{T}\right) \text{cm}^2/\text{sec} \dots\dots\dots (4)$$

(4)식에 170℃를 대입하여 D<sub>cal</sub><sup>Li</sup> 값을 구하였으며 이를 표 2에 비교해 나타내었다. 본 연구에서의 계면에너지는 0.014J/m<sup>23)</sup>로 하였다.

표 2에서 Costas의 수식에서 계산한 D<sub>exp</sub><sup>Li</sup>의 값과 본 실험의 결과를 Ardell과 Tsumuraya 등 (VI)의 모델을 이용한 D<sub>exp</sub><sup>Li</sup>의 값을 비교해보면 D<sub>cal</sub><sup>Li</sup>보다 D<sub>exp</sub><sup>Li</sup>의 값이 수십배정도 작음을 알 수 있다. 이것은 Ardell과 Tsumuraya 등 (VI)의 k(φ)/k(0)비가 φ값에 너무 민감하게 나타났기 때문이라고 판단된다. 그러나 다른 모델에 의한 D<sub>exp</sub><sup>Li</sup>의 값은 Costas의 확산식에서 계산한 D<sub>cal</sub><sup>Li</sup>값과 거의 비슷하게 나타나고 있으며, 이것은 Cu, Mg 및 Zr의 첨가가 조대화를 위한 Li의 확산에

거의 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다.

**Table 2.** Experimental data of diffusivity of Lithium for coarsening and coarsening rate constant of δ' precipitate in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy aged at 170℃

Model	Volume fraction (φ)	k(φ) (× 10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> /sec)	k(φ)/k(0)	k(0) (× 10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> /sec)	D <sub>exp</sub> <sup>Li</sup> (× 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> /sec)	D <sub>exp</sub> <sup>Li</sup> (× 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> /sec)
Ardell	0.13	9.29	6	1.55	0.585	2.14
Asimow	0.13	9.29	2.2	4.22	1.59	
Brailsfold & Wynblatt	0.13	9.29	2	4.65	1.76	
Davis et. al.	0.13	9.29	1.26	7.15	2.70	
Tsumuraya & Miyata(III)	0.13	9.29	2.3	4.04	1.53	
Tsumuraya & Miyata(VI)	0.13	9.29	6.2	1.50	0.566	

### 5. 결 론

Al-Li-Cu-Mg-Zr 다원합금에 있어서 투과전자현미경을 이용하여 기본강화상인 δ' 상의 조대화 속도론과 δ' 상 조대화를 위한 lithium의 확산계수를 계산한 결과는 다음과 같다.

Al-Li-Cu-Mg-Zr 다원합금에 있어서 최적시효조건인 170℃에서 시효함에 따른 δ' 상의 조대화는 평균반경  $\bar{r}$ 가 t<sup>1/3</sup>에 직선적으로 비례하는 과정 즉, LSW이론에 따라 조대화된다.

δ' 상의 체적분율에 따른 여러 연구자들의 조대화 모델을 도입한 결과 Li의 확산계수는 5.85×10<sup>-17</sup>cm<sup>2</sup>/sec~2.7×10<sup>-16</sup>cm<sup>2</sup>/sec였으며, Ardell과 Tsumuraya (VI) 모델을 제외한 다른 모델을 적용한 확산계수는 Costas의 확산식에서 계산 확산계수와 비슷하였으며, 이것은 Cu, Mg, Zr 등의 첨가원소가 Li의 확산에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다.

### 참 고 문 헌

1. B. Noble, S. J. Harris and K. Dinsdale: Met. Sci., 16 (1982). 425.

2. J. Th. M. De Hosson, O. Kanert and H. Tamler : Aluminum-Lithium Alloys II, E. A. Starke, Jr. and T. H. Sander, Jr. (Eds.) TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, (1983) 169.
3. 吉川 稔, 松井昭彦, 美浦 康, 根本實 : 輕金屬, 35 (1985) 3.
4. O. Jensrud : Aluminum-Lithium Alloys III, C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, (Eds.) Inst. of Metals, London, (1986) 411.
5. P. Sainfort and P. Guyot : Aluminum-Lithium Alloys III, C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, (Eds.) Inst. of Metals, London, (1986) 420.
6. Y. Miura, A. Matsui, M. Furukawa and M. Nemoto : Aluminum-Lithium Alloys III, C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, (Eds.) Inst. of Metals, London, (1986) 427.
7. 鄭棟碩, 趙顯麒 : 大韓金屬學會, 31 (1993) 939.
8. A. J. McAllister : Bull. Alloy Phase Dia., 3 (1982) 177.
9. B. Nobie and G. E. Thompson : Met. Sci. J., 5 (1971) 114.
10. D. B. Williams and J. W. Edington : Met. Sci., 9 (1975) 529.
11. S. Ceresare, G. Cocco, G. Fagherazzi and L. Schiffini : Phil. Mag., 35 (1977) 373.
12. J. W. Edington : Practical Electron Microscopy in Materials Science, Macmillan, (1975).
13. F. W. Gayle and J. B. Vander Sande : Scrip. Met., 18 (1984) 473.
14. E. E. Underwood : Quantitative Stereology, (1970) 178.
15. I. M. Lifshitz and V. V. Solyozov : J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35.
16. C. Wagner : Z. Electrochem., 65 (1961) 581.
17. S. F. Baumann and D. B. Williams : Scrip. Met., 18 (1980) 611.
18. A. J. Ardel : Acta Met., 20 (1972) 61.
19. R. Asimow : Acta Met., 11 (1963) 72.
20. A. D. Brailsford and P. Wynblatt : Acta Met., 27 (1978) 489.
21. C. K. L. Davis, P. Nach and N. Stevens : Acta Met., 28 (1979) 179.
22. K. Tsumuraya and Y. Miyata : Acta Met., 31 (1983) 437.
23. L. P. Costas : U. S. Atomic Energy Commission Rep., (DP-813), (1963).
24. S. Spooner, D. B. Williams and C. M. Sung : Aluminum-Lithium Alloys III, C. Baker, P. J. Gregson, S. J. Harris and C. J. Peel, (Eds.) Inst. of Metals, London, (1986) 329.