

總說 (Review)

Al合金의析出強化 現象과 応力腐蝕破壞와의 關係

徐 台 錫 · 邊 秀 一

韓國科學技術院 材料工學科

A Survey of the Relations between the Precipitation Hardening and Stress-Corrosion Cracking Process in Aluminum-Base Alloys

Tae-Suk Suh and Su-Il Pyun

Dept. of Materials Science & Engineering, Korea

Advanced Institute of Science & Technology

1. 緒 論

一般的으로 溫度에 따라 溶質原子的 溶解度에 심한 差異를 보이는 材料는 高溫에서 固溶체를 이루지만 低溫이 되면 第2相을 基地(matrix)內에 析出시키게 된다. 이러한 材料를 固溶체를 이루는 溫度까지 加熱하고 長時間 維持시켜 溶体化處理(solution heat treatment)를 하고 急冷(quenching)하면 過飽和固溶체가 된다. 이것을 低溫에서 時效(aging)하게 되면, 過飽和하고 있는 溶質原자를 基地 內에 第2相으로 析出(precipitation)시켜 材料가 強化되며, 이러한 現象을 析出強化라고 한다. 析出強化 學動을 보이는 代表的인 材料로서 Al 合金이 있다.

析出現象을 살펴보면¹⁻³⁾ 時效初期에는 G. P. zone이라고 하는 微細한 析出物이 生成되는데, 基地와 析出物의 界面에서 格子의 連統性(continuity)이 維持되고 있으므로 整合析出物(coherent precipitates)이라고 한다. 時效를 繼續하면 整合析出物이 成長하여 여러 段階의 中間析出物(intermediate precipitates)形態를 거쳐서 最終적으로 平衡相이 되는데, 이때에는 格子의 連統性

이 전혀 없으므로 不整合析出物(incoherent precipitates)이라고 한다. 析出初期에 材料의 強度增加는 析出物이 成長함에 따라 析出物의 周圍에 彈性變形場(elastic strain field)이 커지기 때문이다. 基地와 半整合(semi-coherency)을 維持하는 中間析出物 段階에 이르게 되면 材料는 最高의 強度를 가지며, 더욱 時效를 하게 되면 不整合析出物로 바뀌게 되어 析出物의 周圍에 變形場이 顯著히 減少하므로 材料의 強度가 낮아지게 된다.

析出의 反對現象으로서 復元(reversion)이 있다. 이것은 材料를 G. P. zone solvus 溫度 以上에서 長時間 維持하면 微細한 析出物들이 基地 內로 溶解되어⁴⁻⁷⁾ 區別할 수 있을 程度의 몇 個의 커다란 析出物들만이 남게 되므로, 材料의 強度가 溶体化處理 直後에 나타나는 過飽和固溶체 程度로 減少하고 電氣抵抗이 減少하는 등, 마치 冷間加工 後에 나타나는 回復(recovery) 現象과 비슷하다. 復元된 材料를 再時效시킬 때 나타나는 析出現象은 溶体化處理와 急冷 後 時效時에 나타나는 析出現象과 同一한 것으로 알려져 있다.

本稿에서는 時效에 따르는 析出現象을 說明하고, 여러 가지의 析出物(整合, 半整合, 不整合)들과 転位와의 相互作用에 따른 Al合金의 機械的 性質 및 応力腐蝕 性質의 變化를 整理하고자 한다.

2. 析出強化와 応力腐蝕 現象

2.1 整合과 不整合

急冷 直後の 過飽和固溶체는 높은 에너지 狀態에 있기 때문에, 에너지를 낮추기 위해서 分解 (decompo-

sition)되어 過飽和하고 있는 溶質原子를 基地內에 偏析(seggregate)하고, 이것들이 작은 集合體(cluster)를 만든다. 基地와 析出物の 格子常數가 서로 다르므로 界面에서 misfit가 생기게 된다. Misfit에 의한 整合變形을 Fig. 1^{a)}에 표시하였다. Fig. 1(a)같이 圓에 싸인 部分을 잘라내고 이곳을 작은 原子로 채워주면, 작은 格子常數를 갖는 介在物(inclusion) 쪽으로 Fig. 1(b)같이 均一한 収縮을 하게 된다. 完全한 整合析出物을 이루기 위해서는, 基地와 析出物이 서로 크기가 같고 方向이 反對인 힘에 의하여 Fig. 1(c)같이 變形되어야 한다.

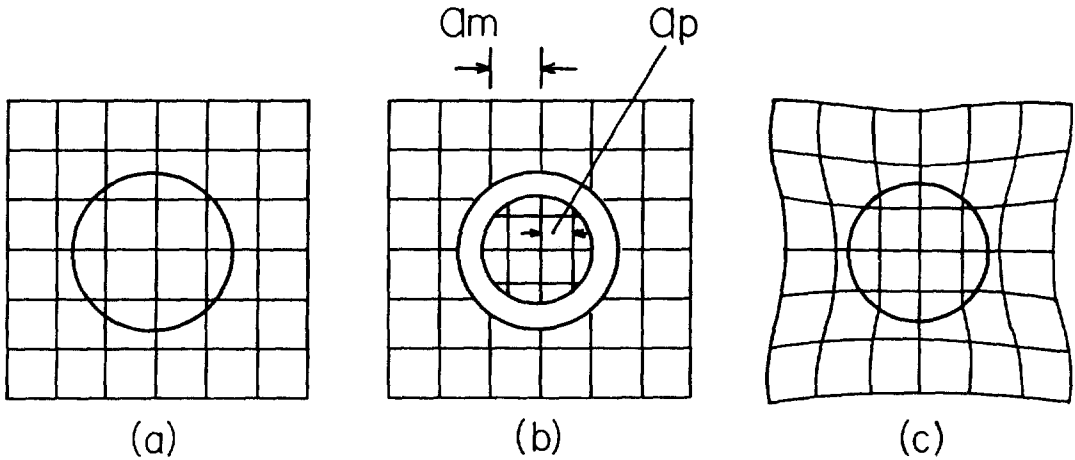


Fig. 1 The origin of coherency strains.^{a)}The number of lattice points in the hole is conserved.

變形되지 않은 析出物과 基地의 格子常數가 各各 a_P 와 a_M 일때 unconstrained misfit, δ 를 다음과 같이 定義한다.

$$\delta = (a_P - a_M) / a_M.$$

그러나 界面에서 整合을 維持하도록 하는 応力 때문에 析出物の 格子가 變形되며, 球形의 介在物을 假定할 때 그 變形이 모든 方向으로 均一하므로, 析出物の 變形後의 格子常數를 a'_P 라고 하여 constrained misfit, ϵ 를 다음과 같이 定義한다.

$$\epsilon = (a'_P - a_M) / a_M.$$

基地와 析出物の 彈性係數가 같으면 poisson's ratio는 1/3이 되고 ϵ 와 δ 는 簡單히

$$\epsilon = (2/3) \delta$$

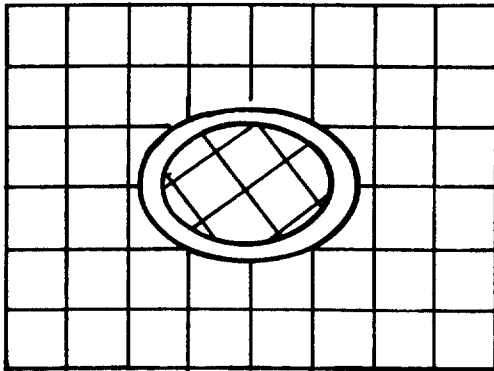
와 같은 關係를 갖는다. 이때의 彈性變形에너지,

ΔG_{st} 는

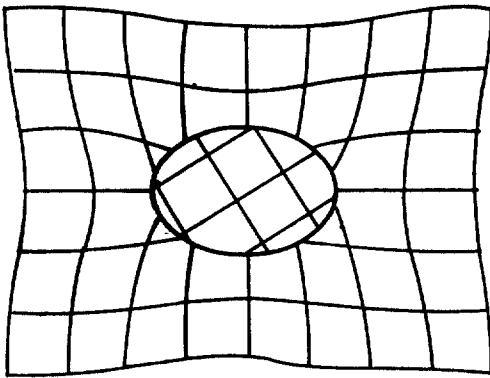
$$\Delta G_{st} \approx 4 \mu \delta^2 V$$

가 되며, 이때에 μ 와 V 는 各各 剪斷係數 (shear modulus)와 析出物の 體積을 나타낸다. 그러므로 析出物과 基地의 彈性係數가 같으면, 彈性變形에너지는 析出物の 體積과 格子misfit에만 依存하며 析出物の 模樣에 無關하게 된다. 析出物이 基地보다 강한 境遇에는 球形 析出物이, 析出物이 基地보다 軟한 境遇에는 圓板形 析出物이 彈性變形에너지를 最小로 한다.

析出物이 基地와 整合을 維持하지 못하는 境遇에는 析出物の 格子點 位置가 保存되지 못하므로, 基地와 析出物の 格子를 서로 一致시킬 수가 없으며 이에따라 整合變形도 없게 된다. 다만 析出物の 크기에 의하여 Fig. 2와 같은 misfit變形이 생길 수 있을 뿐이다. 그러므로 이런 境遇에는 格子misfit가 意味를 잃게 되고 體



(a)



(b)

Fig. 2 The origin of misfit strain for an incoherent inclusion¹⁾.

The lattice sites are not conserved across the interface.

積misfit, Δ 를 새롭게 定義하여 使用한다.

$$\Delta = \Delta V / V.$$

여기서 V 와 ΔV 는 各各 變形되지 않은 hole의 體積과 變形 前後의 hole의 體積差에 該當된다.

Nabarro는 等方性(isotropic)基地에서 均一하며 收縮하지 않는 析出物의 彈性變形에너지를 다음과 같이 구하였다¹⁾.

$$\Delta G_{st.} = (2/3) \mu \Delta^2 V f(c/a).$$

여기서 $f(c/a)$ 는 析出物의 모양에 따른 效果를 나타내는 因子로서, 體積이 一定한 境遇에 c/a 에 대한 $f(c/a)$ 의 變化를 Fig. 3에 보이고 있다.

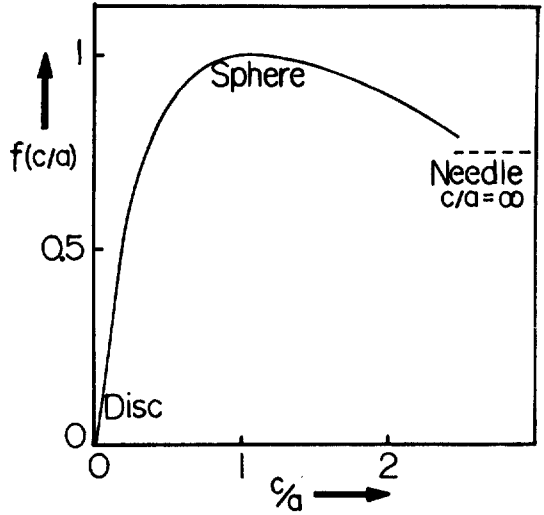


Fig. 3 The variation of shape factor, $f(c/a)$, with various shapes.¹⁾

그러면 어떻게 해서 基地와 析出物 間의 整合關係가 깨어져서 不整合으로 되는 지를 熱力學的인 面에서 살펴보자. 整合界面은 界面에너지는 낮으나 misfit 때문에 생기는 變形에너지가 매우 크며, 不整合界面은 界面에너지는 높지만 變形에너지가 매우 작다. 또 析出의 驅動力(driving force)으로 作用하는 體積自由 에너지(volume free energy)는 整合 혹은 不整合에 관계없이 析出物의 體積에 比例하여 一定하므로, 球形의 析出物을 假定할 때 다음과 같이 係(system)의 에너지를 表示할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G_{coher.}^{total} &= (\Delta G_{st.} + \Delta G_{inter.} - \Delta G_v.)_{coher.} \\ &= \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \gamma_{st.} + 4 \pi r^2 \cdot \gamma_{inter.} - \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \gamma_v. \\ \Delta G_{incoher.}^{total} &= (\Delta G_{st.} + \Delta G_{inter.} - \Delta G_v.)_{incoher.} \\ &= \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \gamma'_{st.} + 4 \pi r^2 \cdot \gamma'_{inter.} - \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \gamma_v. \end{aligned}$$

여기서 $\gamma_{st.}$ 와 $\gamma'_{st.}$ 은 각각 整合 및 不整合 析出物의 彈性變形에너지로서 $\gamma_{st.} > \gamma'_{st.}$ 인 關係를 가지며, $\gamma_{inter.}$ 와 $\gamma'_{inter.}$ 는 각각 整合 및 不整合 析出物의 界面에너지를 나타내므로 $\gamma_{inter.} < \gamma'_{inter.}$ 인 關係를 갖는다. 또 $\gamma_v.$ 는 體積自由에너지로서 整合 혹은 不整合에 관계없이 일정하다. 이에 따라 析出物의 半径, r 의 函數로 係의 에너지를 表示하면 Fig. 4와 같이 된다. 整合 및 不整合 析出物의 自由에너지 等式으로부터 臨界 析出物의 半径을

구하면,

$$r_{crit.} = 3(\gamma_{inter} - \gamma_{inter}') / (\gamma_{st.} - \gamma_{st.}')$$

이된다. 즉 時效初期에는 整合 析出物の 에너지가 不整合 析出物보다 낮기 때문에 整合 析出物이 優先적으로 生成되며, 析出物이 成長하여 臨界半徑보다 커지게 되면 不整合 析出物로 되는 것이 에너지의 이유로 有利하므로 整合 析出物이 不整合 析出物로 바뀌면서 繼續 成長하게 된다.

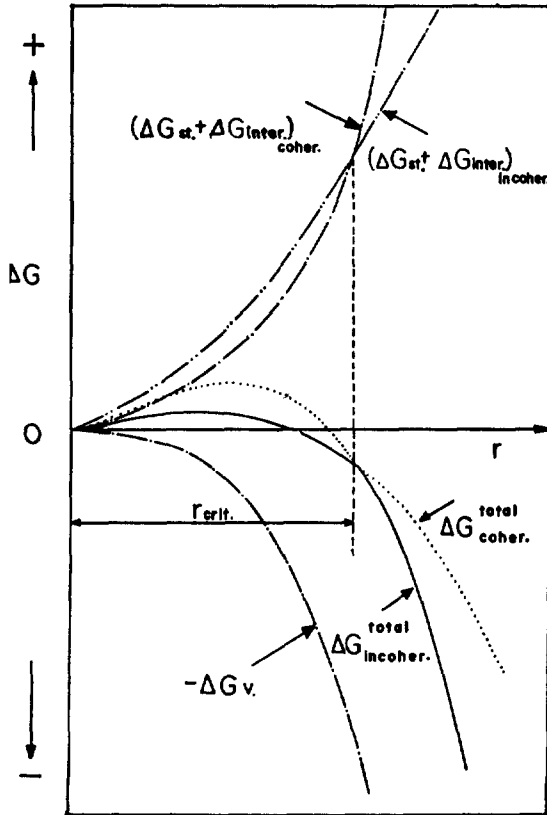
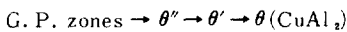


Fig. 4 The total energy of matrix and precipitate vs. precipitate radius for spherical coherent and incoherent precipitates.

2.2 Al合金의 析出現象

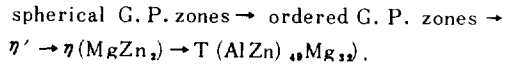
Al-Cu合金 및 Al-Zn-Mg合金의 時效에 따른 析出相의 變化는 다음과 같다^{1-5, 10)}.

Al-Cu合金:



(θ'相은 조대한 G.P.zones을 의미한다.)

Al-Zn-Mg合金:



여기서 θ'와 η'는 中間相이고, 회절상 관찰에 따라서 여러개의 相이 이미 발견되었으며 時效段階를 어떻게 세분하는가에 따라서 새로운 中間相을 발견할 수 있다. θ와 η는 平衡相이며 특히 T는 高温에서 時效할 때 나타나는 平衡相이다. 여러가지 Al合金을 時效할 때 나타나는 析出物의 變化를 Table 1에 보였으며¹¹⁾, Al-Cu合金에서 準安定相 (metastable phases)들의 Cu含量에 따른 solvus line을 Fig. 5에 보였다⁶⁾. Fig. 5에 점선으로 表示된 solvus line들은 熱力學的인 平衡 (equilibrium)을 나타내는 line은 아니지만 準安定相析出物들의 臨界 溶解溫度를 表示하고 있다. 예를들어, 溶体化處理한 材料를 θ'' solvus溫度 이하로 急冷하면 θ''析出物이 生成되는데, 이를 다시 θ'' solvus溫度와 θ' solvus溫度 사이로 올려주면 아직 θ'로 變態하지 못한 析出物들이 基地 內로 溶解되는 臨界溫度를 나타내고 있다.

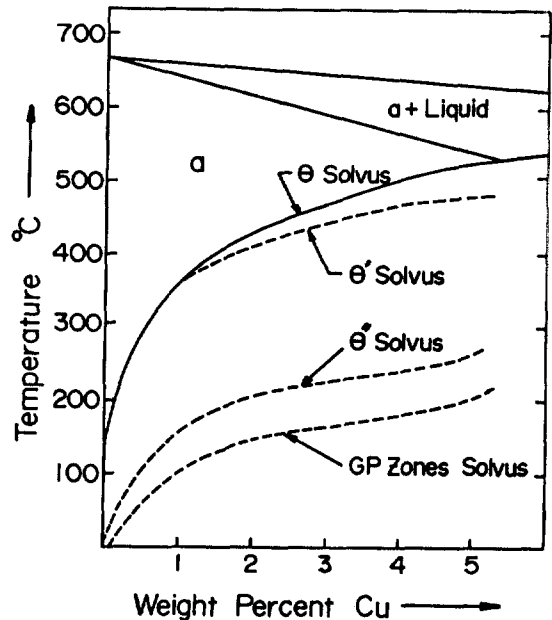


Fig. 5 Al-Cu phase diagram showing the metastable GP zone, θ'' and θ' solvus lines.⁶⁾

— solvus line represents equilibrium state.

--- solvus lines represent metastable or non-equilibrium states.

溶体化處理를 거친 材料를 T_{c.p.} (G. P. zone solvus temperature) 이하의 溫度로 急冷하면 急冷 中에 微細

Table 1. Some precipitation-hardening sequences.¹¹⁾

base metal	alloy	precipitation sequences
Al	Al-Ag	GP zones (spheres) → γ' (plates) → γ (Ag ₂ Al)
	Al-Cu	GP zones (discs) → θ'' (discs) → θ' (plates) → θ (CuAl ₂)
	Al-Cu-Mg	GP zones (rods) → s' (laths) → s (CuMgAl ₂) (laths)
	Al-Zn-Mg	GP zones (spheres) → η' (plates) → η (MgZn ₂) (plates or rods)
	Al-Mg-Si	GP zones (rods) → β' (rods) → β (Mg ₂ Si) (plates)
Cu	Cu-Be	GP zones (discs) → γ' → γ (CuBe)
	Cu-Co	GP zones (spheres) → β (Co) (plates)
Fe	Fe-C	ϵ - carbide (discs) → Fe ₃ C (plates)
	Fe-N	α'' (discs) → Fe ₄ N
Ni	Ni-Cr-Ti-Al	γ' (cubes or spheres)

한 整合 析出物인 G. P. zone이 生成되는데, 이것을 다시 $T_{c.p.}$ 이상의 温度에서 时效하면 그 温度에서의 臨界核보다 작은 析出物들은 基地内로 溶解되고 臨界核보다 큰 析出物들만 成長하기 때문에 粗大한 析出物이 형성됨성 分布하게 된다⁴⁾. 그러나 $T_{c.p.}$ 이하의 温度에서 오랫동안 时效한 後 $T_{c.p.}$ 이상의 温度에서 时效하면, 微細한 析出物들이 成長하여 高温에서의 臨界核 크기보다 커지게 되므로, $T_{c.p.}$ 이상의 温度에서 时效할 때 溶解되지 않고 많은 析出物들이 成長하여 比較的 微細한 析出物들이 빽빽히 分布된 組織을 갖게 되어 이때문에 材料의 強度가 높게 된다. 이에 비하여 $T_{c.p.}$ 이하로 急冷하고 같은 温度 領域에서 时效하면 G. P. zone이 連續적으로 生成되어 成長하지만, 时效温度가 낮으므로 析出物이 크게 成長하지 못하며 粒界 近處에 生기는 P. F. Z. (precipitate free zone)의 幅도 매우 좁게 된다⁵⁾. 이러한 材料의 強度는 그리 높지 못하지만, 長時間 时效하면 微細한 析出物들이 成長함에 따라서 材料의 強度가 매우 높아진다. $T_{c.p.}$ 이상의 温度로 急冷하고 같은 温度 領域에서 时效하면 G. P. zone이 生成되지 않으므로 基地内的 缺陷, 특히 轉位 周圍에 매우 粗大한 析出物들이 나타나는 不均一核生成을 한다. 만일 300 °C 程度의 高温에서 时效하게 되면, Al-Zn-Mg合金의 境

遇 T相이라고 불리우는 不規則하고 粗大한 析出物이 나타나게 된다.⁶⁾

Al合金을 时效할 때에 나타나는 一般의인 強度의 變化를 Fig. 6에 보였다. 时效初期에 強度가 增加하는 것은, G. P. zone이라고 불리우는 微細한 析出物이 基地와 整合을 維持하면서 成長하기 때문에 局部的으로 크게 變形되고, 이에따라 轉位の 移動이 어려워지기 때문이

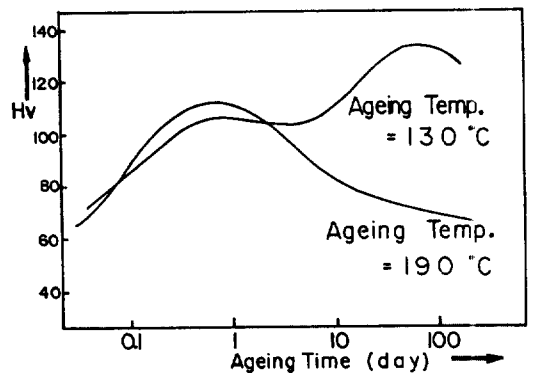


Fig. 6 Variation of indentation hardness with ageing temperature for Al-4.5% Cu alloy.

다²⁾.析出物이 成長함에 따라 強度는 더욱 높아지며, 앞에서 보인 臨界條件에 의하여 析出物과 基地間的 整合이 깨어진다. 이에따라 整合析出物과 不整合析出物이 共存하는 遷移格子를 이루게 되며 이때에 材料는 最高의 強度를 가진다. Al-Cu合金의 境遇 θ相, Al-Zn-Mg合金의 境遇 η'相 등이 遷移格子를 이루고 있는 中間析出物이다. 더욱 時效를 繼續하면 이러한 遷移格子로부터 完全한 不整合析出物이 生成되며, 彈性變形場이 顯著하게 減少하므로 材料의 強度가 時效를 繼續함에 따라 낮아진다.

그러면 G.P. zone의 物理的 意味를 알아 보기로 하자. X-ray回折 研究로부터 알려진 바에 따르면, G.P. zone은 基地와 매우 비슷한 diffraction pattern을 보이며 다만 基地의 image가 조금 휘어져서 나타난다고 한다. 그러나 中間析出物의 diffraction pattern은 基地와 分明히 區別된다. 또 電子顯微鏡으로 살펴볼 때, G.P. zone과 中間析出物의 image는 相對的인 크기 差異와 그에 따른 析出物 周圍의 變形 程度를 除外하면 뚜렷한 差異를 發見하기 어렵다. 따라서 굳이 G.P. zone과 中間析出物을 區別하려는 것은 人爲的인 것일 뿐이며, 物理的으로는 眞正한 意味가 없다. G.P. zone이라는 用語는, 析出物이 構造가 基地와 비슷한 材料에서 溶質原子의 濃도가 높은 時效의 初期 段階를 說明할 때 有用하게 使用된다³⁾.

2.3 析出物과 転位の 相互作用

Slip面을 따라서 運動하던 転位가 slip面上的의 析出物을 만나면 転位の 運動이 妨害받게 된다. 転位가 運動을 繼續하기 위해서는 slip面上的의 析出物을 자르고 지나가던지 析出物을 피하여 지나가야 한다. 転位가 자르고 지나갈 수 있는 臨界 析出物의 크기를 구하기 위하여 다음과 같은 假定을 하자.

i) 부드러운 金屬基地 內에 完全히 整合을 이루지 못하는 析出物(completely non-coherent precipitate)을 假定하자. (이것은 整合으로 인한 析出物 周圍의 彈性 變形場과 転位 間的 相互作用을 無視하여 全体係(system)를 간단하게 하기 위함이다.)

ii) 析出物의 周圍에서 転位가 cross-slip이나 climb하지 않는다고 假定하자.

Fig. 7과 같이 析出物 사이로 転位를 擴張시키기 위해 必要한 応力을 等式으로 구하면 式(1)같이 주어진다⁴⁾.

$$\tau_c = \mu b / \ell \dots\dots\dots (1)$$

여기서 b는 burgers vector, ℓ 은 析出物間的 距離이

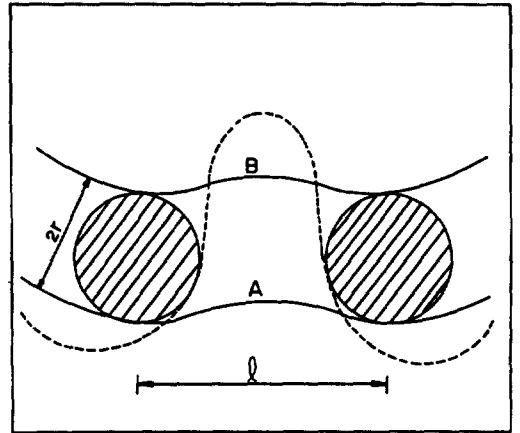


Fig. 7 A dislocation can either move through precipitates from position A to position B or else bow out between them as indicated by the dotted curve.³⁾

다. 転位가 析出物을 자르고 지나가면서 析出物의 上下 兩端에 |b|만큼의 相對的인 變位를 남기며 移動前後에 転位の 曲率이 變하지 않는다고 假定하고, 転位가 移動하는데 必要한 에너지와 転位가 析出物을 자르고 지나가면서 만드는 새로운 表面에너지를 서로 같다고 假定하면,

$$\begin{aligned} \tau_c b \ell \cdot 2r &= \pi r^2 \cdot \gamma \\ \tau_c &= \pi r \gamma / (2b\ell) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

가 成立한다. (1), (2)式으로부터, $\tau_c > \tau_c$ 일 때 Fig. 8 같이 転位가 析出物의 사이로 擴張하여 析出物 周圍에 転位 loop를 남기며 析出物을 피해 지나가는 것을 알 수 있다. $\tau_c < \tau_c$ 일 때는 Fig. 9와 같이 転位가 析出物을 자르고 지나가면서 析出物의 兩端에 転位の burgers vector만큼의 變位를 남기는 것을 알 수 있다. 式 (1), (2)에서 보는 것처럼 τ_c 는 析出物의 半径이 커짐에 따라 增加하지만 τ_c 는 析出物의 크기에는 無關하므로, 析出物이 成長함에 따라 転位가 析出物을 자르고 지나가기 보다는 析出物을 피하여 지나가게 된다. 式 (1)과 (2)를 같게 놓아서 臨界半径, r_c 를 求하면,

$$r_c = 2 \mu b^2 / (\pi \gamma)$$

와 같이 된다. 그러므로 析出物의 半径 $r > r_c$ 인 析出物은 理論上으로 転位에 의해 剪斷되지 않고 Orwan에 의하여 提案된 機構(Fig. 8)와 같이 bowing 하거나 cross-slip 또는 climb에 의해 slip面 위의 析出物을 피

하여 지나가게 된다. 그러나 整合을 이루지 않는 큰析出物이라고 해도 内部에 転位를 갖고 있는 境遇가 大部分이므로, 内部에 있는 転位가 움직이게 되면 이러한析出物들은 基地와 함께 变形된다³⁾. 完全히 基地와 整合을 이루고 있는析出物들은 内部에 転位를 갖고 있지 않는 境遇에도 언제나 転位에 의해서 剪断된다.

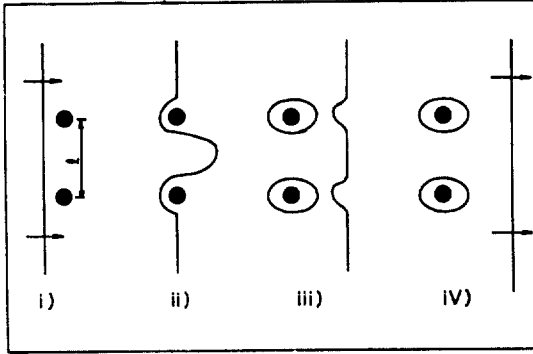


Fig. 8 A dislocation moves from left to right leaving loops of dislocation surrounding those precipitates which intersect the glide plane.

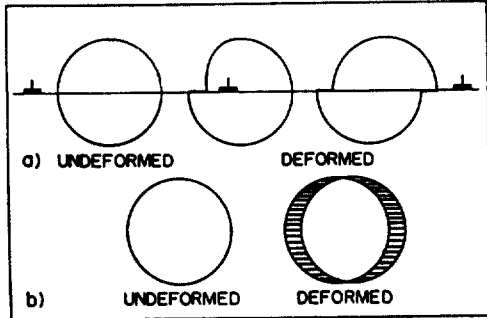


Fig. 9 A dislocation moves from left to right through a precipitate which cuts its slip plane, producing an increase in the area of the matrix-precipitate interface.³⁾

- (a) View in the slip plane normal to the burgers vector of the dislocation.
- (b) View normal to the slip plane.

材料의 initial flow stress를 決定하는 代表的 model로서 Orowan model¹²⁾ 과 Kelly-Fine model¹⁴⁾ 이 있다. Orowan에 의하면 부드럽고 연한 基地의 slip面 위에 단단한 第2相의 粒子가 있을 때 이들 粒子 사이로 転位를 擴張하기 위해서는 追加의 応力이 要求된다

고 하였으며, 만일 큰 応力이 作用하면 Fig. 8 같이 粒子 周圍에 転位 loop를 남기고 転位가 지나간다고 하였다. 要求되는 追加의 応力, τ 는 앞에서 보았던 식 (1)과 同一하다. Orowan에 의해 提案된 過時效된 材料 (non-coherent with the matrix)의 initial flow stress는,

$$\tau = \tau_s + \mu b / \ell$$

로 表示된다. 여기서 τ_s 는 基地의 initial flow stress이며, 追加應力이 材料의 initial flow stress를 決定짓기 위해서는 追加應力이 τ_s 에 비하여 相当히 큰 값을 가져야 하고析出粒子들이 追加應力에 充分히 견딜 수 있어야 한다. Mott와 Nabarro¹⁵⁻¹⁶⁾는 slip面을 움직이는 転位에 대한 妨害物을 整合析出物에 의한 彈性應力場 (elastic stress field)으로 생각하여 Orowan model을 適用하였다. 그러나 Al-Cu나 Al-Ag같은 合金은 溶質原子의 크기가 基地原子의 크기와 서로 비슷하므로, 비록 整合析出物을 갖지만 이것들이 転位の 運動을 妨害할 程度의 彈性應力場을 만들지 못하기 때문에 모든 時效段階에 이것을 適用할 수 없다. 따라서 이러한 境遇에는 整合을 이루는 zone을 剪断하는 過程이 材料의 initial flow stress를 決定한다고 하는 Kelly-Fine model이 適用된다¹⁴⁾.

Kelly-Fine model이 適用될 수 있는 整合析出物을 가진 材料가 外部에서 應力을 받으면, 転位가 析出物을 자르고 지나가면서 析出物의 兩端에 $|b|$ 만큼의 step을 남기게 되므로, 그 다음 転位の 移動을 妨害하는 slip面上的 析出物 斷面積을 減少시키고 뒤따라 오는 転位の 移動이 漸次 容易해 지는 weakened plane을 形成하여 이에 따라 몇개의 活性化된 slip面에서만 転位가 移動하는 (restricted slip)不均一移動 (inhomogeneous slip)을 하게 되어 粒界에 転位の 蓄積 (pile up)이 심하게 되고 넓은 slip band를 形成하게 된다⁷⁻¹⁰⁾. 이 때문에 粒界에 龜裂生成이 容易해지고 粒界破壞로 의 傾向이 커져서 全体的으로 脆性破壞 (brittle fracture)의 樣相을 보이게 된다. Orowan model은 一般的으로 過時效된 材料에 適用되는데, 材料가 外部에서 應力을 받으면 転位가 析出物 사이로 擴張하면서 析出物 周圍에 転位 loop를 남기므로 잇따라 오는 転位와의 相互作用에 의해서 tangled structure를 만들게 되어 여러 slip面에서 slip이 끊고루 일어나는 均一移動 (homogeneous slip)을 하게 된다. 이 때문에 粒界에 蓄積되는 転位の 數가 減少되어 龜裂發生이 어렵게 되고, 結局 延性破壞 (ductile fracture)의 樣相을 보이게 된다.

2.4 析出과 応力腐蝕 現象

応力腐蝕 現象을 說明하기 위하여 지금까지 提案된 많은 機構 中에서²⁰⁾, 時效過程에 대한 応力腐蝕破壞 (stress-corrosion cracking) 現象을 說明하고자 할 때 흔히 使用되는 것으로서, 転位와 析出物의 相互作用 理論이 있다.

Initial flow stress를 決定짓는 두 가지 model에서 舉論한 바와 같이, 基地內의 析出物이 基地와 整合 또는 半整合을 이루고 있을 때에는, 転位가 外部에서 가해지는 応力에 의해서 slip面을 움직이면서 slip 面上의 析出物을 자르고 지나가게 된다. 앞에서 說明한 것과 같은 理由로 転位가 不均一移動을 하게 되어, 粒界에 転位の 蓄積이 심하게 되며 넓은 slip band를 만들게 된다. 腐蝕性 雰囲気에서 이것들은 쉽게 微細龜裂(microcrack)로 바뀌게 되며 龜裂이 成長·傳播하여 応力腐蝕破壞에 이르게 된다. 이때문에 微細한 整合 析出物을 가진 材料는 応力腐蝕에 敏感해 지며, 反對로 Orowan式의 model을 滿足하는 過時效된 材料에서는 応力腐蝕破壞에 대하여 抵抗性을 갖게 된다.

Fig. 10은 Al-Zn-Mg 合金의 時效時間과 材料의 強度 및 応力腐蝕破壞 抵抗性과의 相互關係를 나타낸 것이다²¹⁻²²⁾. 그림에서 보면 高純度 Al-Zn-Mg 合金에서는 時效初期에는 抵抗性이 減少하다가 最小領域(minimum region)을 지나서 다시 增加하지만, [業用 Al-Zn-Mg 合金에서는 이러한 最小領域이 나타나지 않고 時效初期부터 時效를 계속함에 따라 抵抗性이 增加하는 傾向을 보여준다. 實際적으로 高強度 応力腐蝕破壞 抵抗性 Al 合金을 開發하고자 할 때 Fig. 10의 關係를 利用하고 있다. 即 過時效에 의해서 材料의 強度面에서는 약간의 손실이 있지만 応力腐蝕破壞 抵抗性을 크게 높일 수 있으므로 이러한 方法을 使用하고 있다. 過時效를 해줌으로써 応力腐蝕破壞 抵抗性이 增加되는 것은 転位가 析出物을 피하여 지나가면서 転位 loop를 남기고, 이 loop들이 뒤따라 오는 転位와 相互作用하여 転位 cell과 같은 tangled structure를 만들게 되어, 슬립 mode가 時效初期의 coarse slip (inhomogeneous slip)에 의해서 slip band가 넓어지는 것)으로부터 fine slip(homogeneous slip)에 의해서 좁은 slip band를 形成하는 것)으로 바뀌어지기 때문에 龜裂의 生成이 어려워지기 때문이라고 說明하고 있다. 그러나 實際로 龜裂 先端(crack tip)에서 일어나는 現象을 觀察하기 어려울 뿐만 아니라 過時效를 시키면 基地內 析出物과 함께 粒界析出物도 成長하기 때문에, 応力腐蝕 抵抗性에 絶對的인 影響을 미치는 因子를 찾는 것은 매우 어려운 일이다.

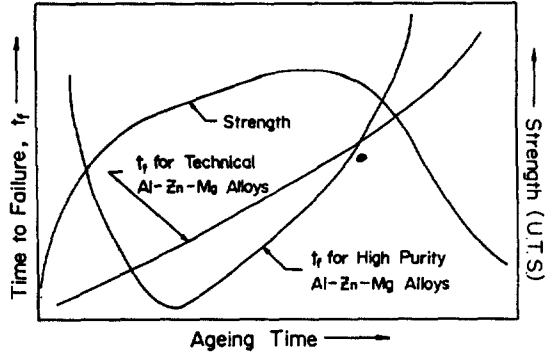


Fig. 10 Variation of strength and time to failure due to SCC^{21), 22)} as a function of ageing time for high purity Al-Zn-Mg alloys and technical Al-Zn-Mg alloys.

材料의 強度를 減少시키지 않고 応力腐蝕抵抗性을 向上시킬 수 있는 새로운 方法으로서 RRA (retrogression and reageing) 處理²³⁾가 알려져 있다. 이것은 T6 處理된 Al 合金을 ($\alpha + \eta$)와 같은 二相共存領域에서 몇초간 retrogression anneal 한후에 물에 急冷하고 다시 T6 處理함으로써 粒界析出物을 粗大化하고 基地析出物의 整合程度(coherency)를 높이기 때문인 것으로 추측된다²⁴⁾.

3. 結 論

溶体化處理 및 急冷에 의해 얻어지는 過飽和固溶體를 時效하면, 처음에는 基地와 完全한 整合을 維持하는 G. P. zone이 生成되는데, 차츰 析出物이 成長함에 따라 整合變形에 의해 基地와 析出物 사이에 큰 彈性応力場이 생겨 転位の 移動이 어려워지므로 材料의 硬度가 增加된다. 더욱 時效를 하여 析出物의 半径이 臨界크기 以上으로 되면, 系の 彈性變形에너지가 너무 커지므로 基地와 析出物 사이에 維持되었던 整合이 깨어지면서 不整合 析出物로 成長하게 되어 整合變形에 의한 彈性 応力場이 減少하므로 그에 따라 材料의 強度가 減少된다. 析出物과 転位の 相互作用은 Orowan model로써 說明되지만, Al-Cu, Al-Ag 合金과 같은 材料는 原子의 크기가 서로 비슷하므로 整合析出物에 의한 彈性變形이 작게 되고, 이에 따라 Orowan式의 転位 移動(bowing)보다는 Kelly-Fine式의 転位 移動(shearing)이 容易해 진다. 転位가 析出物을 자르고 지날 수 있는 臨界半径은 간단한 에너지 等式으로부터 구할 수 있으며, 大略 200Å 보다 작은 析出物은 転位에 의해 剪

斷되며 이보다 큰 不整合 析出物이라도 内部에 転位를 갖고 있는 것이 普通이므로, 特別히 析出物이 基地보다 단단한 境遇를 除外하면 転位에 의해 基地와 析出物이 함께 變形되는 것이 大部分이다. 析出物과 転位の 相互作用이 応力腐蝕破壞에 미치는 影響은, 材料가 過時效될 수록 転位가 材料内の 析出物을 剪斷하기 어려워져서 bowing이나 cross slip 등으로 析出物을 피해가므로, 転位가 서로 엉켜서 tangled structure를 形成하게 된다. 이 때문에 転位가 均一한 移動을 하여 粒界에 蓄積되는 転位の 數가 적어지고 slip band의 幅이 좁아져서 龜裂의 生成이 어려워지므로 応力腐蝕破壞에 대한 抵抗性이 增加된다고 한다.

參 考 文 獻

1. R.B. Nicholson, G. Thomas, and J. Nutting, *J. Inst. Metals*, 87, 429-438 (1958-1959).
2. G. Thomas and J. Nutting, *J. Inst. Metals*, 88, 81-90 (1959-1960).
3. A. Kelly and R.B. Nicholson, *Prog. Mat. Sci.*, 10, B. Chalmers (ed.), Macmillan Co., New York, 151-391 (1963).
4. J.D. Embury and R.B. Nicholson, *Acta Met.*, 13(4), 403-417 (1965).
5. G.W. Lorimer and R.B. Nicholson, *Acta Met.*, 14(8), 1009-1013 (1966).
6. R.H. Beton and E.C. Rollason, *J. Inst. Metals*, 86, 77-85 (1957-1958).
7. G. Groma and B. Kovacs, *Phil. Mag.*, 32, 869-872 (1975).
8. D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold Co., Oxford, 1981.
9. F.R.N. Nabarro, *Proc. Roy. Soc.*, A175, 519-(1940), cited by D.A. Porter and K.E. Easterling, *ibid.*
10. A. Guinier, *Solid State Physics*, 9, F. Seitz and D. Turnbull (eds.), Academic Press, New York, 293-398 (1959).
11. J.W. Martin, *Precipitation Hardening*, Pergamon Press, Oxford, 1968.
12. L.M. Brown and R.K. Ham, *Strengthening Methods in Crystals*, A. Kelly and R.B. Nicholson (eds.), Applied Science Publishers LTD., London, 9-135 (1971).
13. E. Orowan, *Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys*, *J. Inst. Metals*, 451-453 (1948).
14. A. Kelly and M.E. Fine, *Acta. Met.*, 5(7), 365-367 (1957).
15. N.F. Mott and F.R.N. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.*, 52, 85-(1940), cited by A. Kelly and R.B. Nicholson, *Prog. Mat. Sci.*, 10, B. Chalmers (ed.), Macmillan Co., New York, 151-391 (1963).
16. N.F. Mott and F.R.N. Nabarro, *Rep. Conf. Strength of Solids*, *Phys. Soc. (London)*, 1-(1948), cited by A. Kelly and R.B. Nicholson, *ibid.*
17. H.A. Holl, *Corrosion*, 23(6), 173-180 (1967).
18. M.O. Speidel, *Proc. Conf. on Fundamental Aspects of Stress - Corrosion Cracking*, Ohio State Univ., NACE, 561-579 (1967).
19. N. Ryum, *Acta Met.*, 17(7), 821-830 (1969).
20. 金洪杓, 邊秀一, 鄭漢洙, *韓國腐蝕學會誌*, 13 (1), 1-6 (1984).
21. M.O. Speidel, *Met. Trans. A*, 6A(4), 631-651 (1975).
22. W. Gruhl, Private Communication, VAM, Bonn, West-Germany, 1982.
23. B. Cina and B. Ranish, *Israel Aircraft Industries, Ltd., Lod Airport, Israel*, unpublished work, 1973.
24. K. Rajan, W. Wallace, and J.C. Beddoes, *J. Mat. Sci.*, 17(10), 2817-2824 (1982).