鑄造講座

# 합금의 조직과 상태도(1)

韓 相 愚*· 李 鍾 南**

차 례



## 1. 2원계 합금에 있어서의 이상평형(異相平衡)

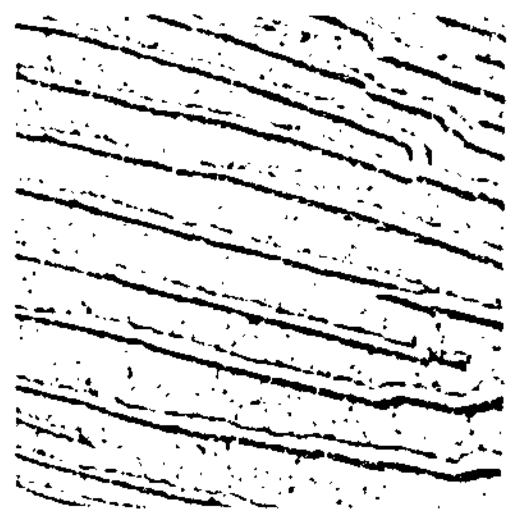
### 1.1 단상(單相) 조직과 다상(多相) 조직

2종류 이상의 금속, 또는 금속과 비금속을 녹여 합한 것을 합금(alloy)이라고 하며 구성 원소의 수에 따라 2원계 합금(binary alloy), 3원계 합금(ternary alloy)등으로 구별한다. 현존하는 약 100종류의 원소 중에서 80종류의 원소를 선택해서 이 원소들을 갖고 합금을 만든다면, 2원계 합금의 종류는 80개원소로부터 2개의 원소를 선택하여 조합한 수, 즉 $80 \times 79/2 = 3,160$종, 3원계 합금의 경우는 $80 \times 79 \times 78/(2 \times 3) = 82,160$종에 달한다. 또한 화학 조성을 변화시키는 것 까지 고려하면, 합금의 종류는 무한히 많다.

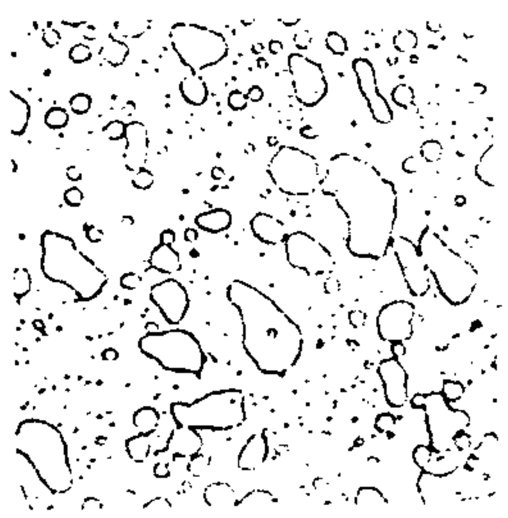
그러나, 합금을 구성하는 결정의 집합 상태, 즉 micro조직을 광학 현미경이나 전자 현미경으로 관찰하여 보면, 몇가지 형태로 분류할 수 있는데 그중에서 가장 단순한 것은 단일상만으로 구성되는 합금으로서 우리는 이것을 단상합금(single-phase alloy) 이라고 부른다. 이에 반해 2종류 이상의 서로 다른 상에 의하여 구성되는 것은 다상합금(poly-phase alloy) 이라고 한다.

예를들면, 그림 1(a)는 18-8 stainless강(18% Cr, 8%Ni, 나머지가 Fe인 3원합금)의 현미경 조직인데, 결정입계에 의해서 다수의 결정립으로 구분되어지는 다결정 조직이나 이들의 결정립은 어느것이든 동일한 결정 구조와 동일한 조성을 갖는 고용체(solid solution)이고, 단지 결정의 방향이 서로 다른 것에 불과하다. 단상 합금은 모두 이와 같은 조직을 갖지만 오직 한 개의 결정 즉 단결정(single crystal)의 단상 합금도 특수한 방법으로 만들 수 있다.

(a) 18-8스텐레스鋼 結晶粒界와 又晶界面이 보임(×30)



(b) 0.8%C 炭素鋼 1,000℃에서 徐冷(×600)



(c) 0.8%C炭素鋼 700℃에서 長時間' 소둔(×600)

그림 1. 單相組織과 多相組織

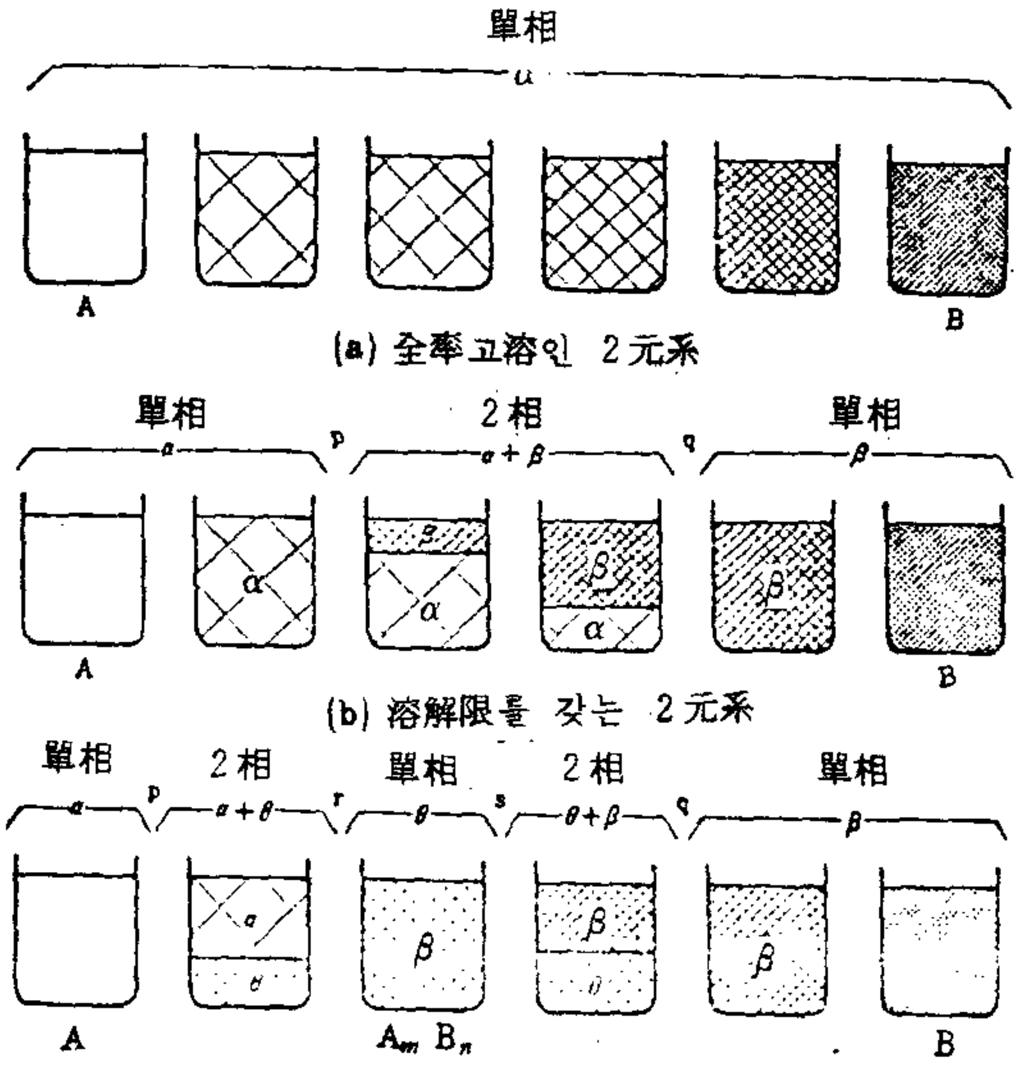
한편, 다상 합금은 2종류 이상의 상의 혼합체(mixture)로서 예를들면, 그림 1(b)는 0.8% C 탄소강(0.8%C, 나머지 Fe인 2원계 합금)을 1000℃에서 서냉(徐冷)한 것의 현미경 조직이다. 백색으로 보이는 판상(板相)의 탄화물($Fe_3C$: cementite)과 다소 회색으로 보이는 판상의 $\alpha$-Fe상(Fe에는 $\alpha$, $\beta$, $\gamma$로 불리우는 동 소체가 있다. $\alpha$-Fe는 체심입방 구조로서 910℃이하에서 안정)이 층상으로 중첩된 2상

* 高麗大學校 大學院
** 高麗大學校 工科大 金屬과敎授

조직이다. 이런 종류의 2상 합금은 대부분의 경우, 열처리에 의해서 상의 혼합 상태를 여러가지로 변화시킬 수 있기 때문에 용도에 따라 성질을 변화시킬 수 있는 가능성이 있다. 그림 1(c)는 그의 실례로서 0.8% C탄소강에 소입(quenching) 및 소려(tempering)처리를 함으로서 $Fe_3C$ 상을 구상(球狀)화한 경우의 조직이다.

이와 같이 합금이 단상(單相) 조직으로 이루어지는가, 다상(多相) 조직으로 이루어지는가 하는 현상은 마치 2종류의 액체를 혼합하면 그림 2(a)와 같이 어떠한 비율에서도 융합되는 경우와, 그림 2(b)와 같이 어느 농도(solubility limit)까지는 융합하나 그 이상의 농도에서는 2상으로 되는 경우, 또한 그림 2(c)와 같이 2종류의 액체를 혼합하면 전혀 별개의 상(相)이 형성되는 경우가 있는 것과 유사하다.

(a)와 같이 어떤 비율에서도 융합하는 2원계를 전율고용(all proportion miscible)이라 하고, A금속과 B금속의 결정 구조나 전자 구조가 거의 동등해야 하는 것이 필수 조건이다. 다음 (b)는 A와 B의 결정형이 다를 경우, 또는 결정형이 같다고 하더라도 원자의 직경이 15% 이상 차이가 나는 2원계에서 보여진다. 또한 (c)는 A원자와 B원자간에 특유한 결합성이 존재하는 경우에, 특정한 조성의 금속간 화합물(inter-metalic compound), 혹은 중간상(intermediate phase)이 형성되는 2원계로서, 전에 표시한 그림 1의 Fe-C합금에 있어서 $Fe_3C$ 는 금속간 화합물의 일례이다.



(a) 全率고溶인 2元系
(b) 溶解限를 갖는 2元系
(c) 中間相을 形成하는 2元系

그림 2. 液體의 混合狀態의 基本型

## 1.2 물질계의 평형조건

Ball을 비탈길에 놓게 되면 반드시 낮은 방향으로 굴러서 가장 낮은 곳에서 정지한다. 이것과 똑같이 원자의 집합상태도 보다 안정한 상태로 향해 변화하고 안정상태에 도달해서 평형을 이룬다.

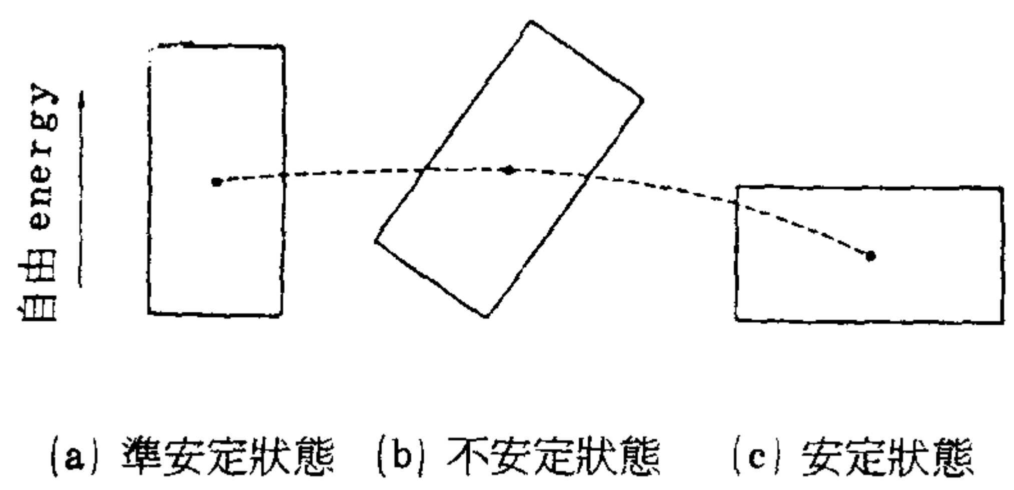
물질계에서 이런 종류의 평형 조건은 열역학 제2법칙에 의해서 표 1과 같이 주어진다.

**表 1. 物質系의 束縛條件과 平衡條件**

| 拘束條件 | 平衡條件 |
|---|---|
| 斷熱 : $\Delta Q=0$ | Entropy-最大 : $S=\max$ |
| Entropy-一定, 定容 : $\Delta S=\Delta V=0$ | 內部mergy-最小 : $E=\min$ |
| Entropy-一定, 定壓 : $\Delta S=\Delta P=0$ | Entropy-最小 : $H=\min$ |
| 定溫, 定容 : $\Delta T=\Delta V=0$ | Helmholtz의 自由에너지-最小 : $F=\min$ |
| 定溫, 定壓 : $\Delta T=\Delta P=0$ | Gibbs의 自由에너지-最小 : $G=\min$ |

우리들이 금속이나 합금의 평형상태를 고찰하는 경우의 조건은 통상 정온. 정압하이기 때문에 Gibbs free energy값이 안정도의 척도로 되고 $G=\min$. 이 평형 조건이다.

다만 그림 3(a)에 모형(model)적으로 표시한 바와 같이 자유 에너지(free energy)가 최소는 아니지만 이 상태에서 벗어나기가 곤란하므로, 실질상은 안정계와 똑같이 생각할 수 있는 경우도 적지 않다. 이와 같은 상태를 준안정상태(meta-stable state)라 한다. 예를 들면, 동(Cu)이나 주철의 기초계인 Fe-C계 합금에 있어서 철중에 흑연이 석출하는 경우와 $Fe_3C$가 석출하는 경우가 있으나, Fe상+흑연은 안정한 상태, Fe상 + $Fe_3C$상은 준안정 상태이다.



(a) 準安定狀態 (b) 不安定狀態 (c) 安定狀態

그림 3. 物質系의 安定性

## 1.3　2원계 합금의 자유 에너지(free energy) 조성도

자유에너지(free energy)는 원자의 집합상태에 의해서 정해지는 거시적(macro)인 상태량(state quantity)의 하나이고, 2원계의 경우에는 A, B원자의 비율을 나타내는 parameter, 예를 들면, B원자 mol 분율 $x_b$와 온도 T 및 압력 P의 함수이다. 그러나 고상(固相) 상태나 액상(液相) 상태에 한(限)한다면 압력 P의 변화는 G값에 거의 영향을 주지 않는것이 보통이고 1000기압당의 자유에너지 변화는 0.1 cal/mol 정도이다. 이 결과로서, 예를 들면 고상(固相) 상태와 액상(液相) 상태가 평형하는 온도 즉, 융점은 표2에 예시한 바와 같이 1000기압당 수 ℃의 변화가 일어나는 것에 불과하다.

따라서 2원계 합금에 관해서 고찰하는 경우에는 통상 G를 $x_b$와 T만의 함수로서 취급하고 그림4와 같이 종축을 G, 횡축을 조성축으로 하여 어느 온도 $T_1$에서 각상의 자유에너지를 도시하는 방법이 많이 이용되고 있다.

이런 종류의 diagram을 자유에너지·조성도(free energy-composition diagram)라 하며 2원계에 있어서 각상의 안정도를 아는 데 편리하다.

**表2.　純金屬 融點의 加壓에 의한 變化**

| 金　屬 | $dT/dP$ (℃/1000氣壓) | 金　屬 | $dT/dP$ (℃/1000氣壓) |
|---|---|---|---|
| K | + 16.9 | Sn | + 3.2 |
| Na | + 8.6 | Fe | + 2.7 |
| Pb | + 8.3 | Ni | + 2.6 |
| Al | + 5.5 | Ga | − 2.0 |
| Ag | + 4.5 | Ge | − 2.7 |
| Cu | + 3.3 | Bi | − 3.6 |

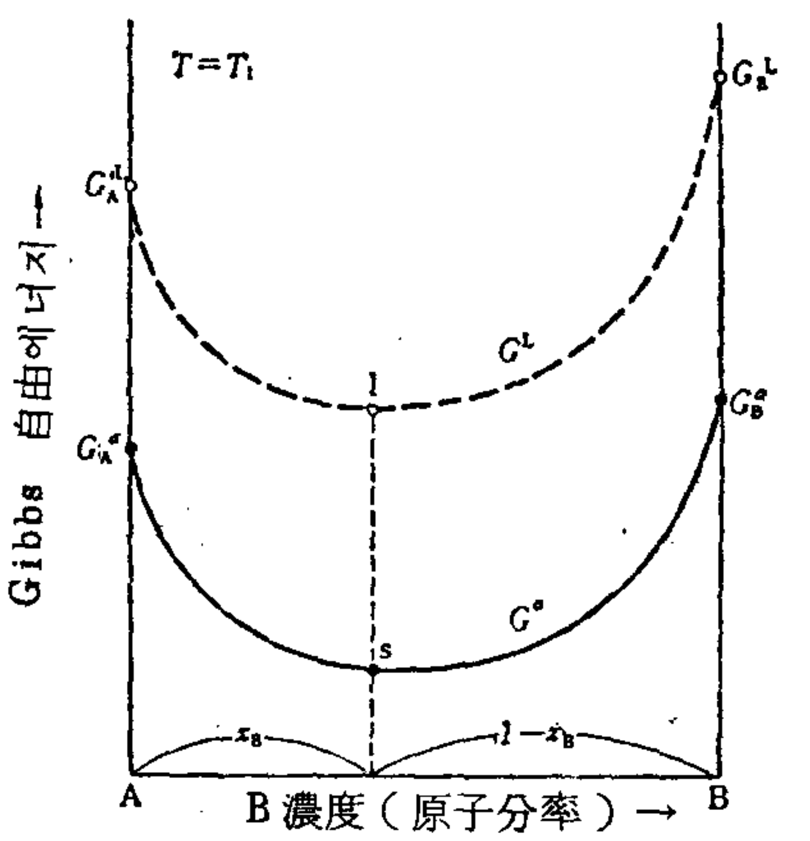



**그림4.** 全率固溶型 元系合金의 自由에너지·組成圖

그림4에 있어서 $G^L$과 $G^\alpha$는 각각 액상 및 고용체의 자유에너지 곡선이며 l점과 s점은 조성 $x_b$의 액상과 고용체의 자유에너지 값인데 모든 조성에서 $G^\alpha$쪽이 $G^L$쪽 보다 낮기 때문에 이 합금은 온도 $T_1$에 있어서는 어떠한 조성에서도 고용체의 상태가 안정 하다는 것을 나타내고 있다.

## 1.4　이상(異相) 평형의 조건

자유에너지·조성도는 합금에 있어서 각상의 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 2상 조직으로 된 경우, 각상의 평형 조성을 고찰하는 데도 중요한 것이다.

지금 A-B 2원계 합금이 α상과 β상의 2상에 의해서 이루어진다면 합금의 자유에너지는 α상과 β상의 자유에너지의 합, 즉, $G=G^\alpha+G^\beta$이며 평형 상태에서는 $G=\min$. 이기 때문에 어떠한 미소 변화에 대해서도

$$\delta G=\delta G^\alpha+\delta G^\beta=0 \tag{1}$$

이어야만 한다. 여기에서는 A원자를 무한 소량 $\delta n_A$ mol만큼 α상으로부터 뽑아내어 β상으로 옮겼을 때의 변화를 생각한다면,

식(1)은

$$-\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B}\cdot\delta n_A+\left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B}\cdot\delta n_A=0$$

으로된다. 똑같이, B원자를 무한 소량 $\delta n_B$ mol 만큼 α상으로부터 뽑아내어 β상으로 옮긴 경우에 관해서 생각한다면 다음과 같이 된다.

$$-\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A}\cdot\delta n_B+\left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A}\cdot\delta n_B=0$$

이들 식에서 α상과 β상이 평형하는 경우의 조건식으로서 다음식이 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B}=\left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_A}$$
$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A}=\left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_B} \tag{2}$$

식(2)의 의미를 명확하게 하기 위하여 편미분 계수 $(\partial G^\alpha/\partial n_i)_{T,P,n_j}$에 관해서 잠깐 살펴보자. 일반적으로 자유에너지는 물질량에 비례하는 시량변수(extensive variable)이므로 $x_a$ mol의 A원자와 $x_b$ mol의 B원자로 되는 α상의 자유에너지를 $G^\alpha$라

고 한다면, $kx_a$ mol 의 A원자와 $kx_b$ mol 의 B원자로 되는 α상의 자유에너지는 $kG^\alpha$ 이다.

즉,

$$G^\alpha(kx_A,\ kx_B) = k\cdot G^\alpha(x_A,\ x_B)$$

윗식의 변수를

$$k = n_A + n_B,\ x_A = 1 - x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B},$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \tag{3}$$

으로 변환하면, $G^\alpha(n_A, n_B) = (n_A + n_B)\cdot G^\alpha(1 - x_B, x_B)$ 로 되기 때문에 양변을 $n_a$ 및 $n_b$로 편미분하면,

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} = G^\alpha + (n_A + n_B)\cdot \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B}\right)_{T,P}\cdot\left(\frac{\partial x_B}{\partial n_A}\right)_{n_B}\\
&\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} = G^\alpha + (n_A + n_B)\cdot \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B}\right)_{T,P}\cdot\left(\frac{\partial x_B}{\partial n_B}\right)_{n_A}
\end{aligned}\right. \tag{4}$$

을 얻는다. 다시 식(3)에 의해,

$$\left(\frac{\partial x_B}{\partial n_A}\right)_{n_B} = -\frac{x_B}{n_A + n_B},\ \left(\frac{\partial x_B}{\partial n_B}\right)_{n_A} = \frac{1 - x_B}{n_A + n_B}$$

인 것을 고려해서 식(4)을 변형하면 아래의 식이 얻어진다.

$$\left.\begin{aligned}
&\mu_A{}^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} = G^\alpha - x_B\cdot \left(\frac{\partial G^\alpha}{\sigma x_B}\right)_{T,P}\\
&\mu_B{}^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} = G^\alpha + (1 - x_B)\cdot \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B}\right)_{T,P}
\end{aligned}\right. \tag{5}$$

그림 5는 윗식을 도식적으로 나타낸 것으로서 α고용체 1 mol 당의 자유에너지 곡선을 그리고 조성 $x_b$ 에 접선 mn 을 그으면, A축과의 교점 m이 $(\partial G^\alpha/\partial n_A)_{T,P,n_B}$, B축과의 교점이 n 이 $(\partial G^\alpha/\partial n_B)_{T,P,n_A}$ 에 상당(相當)한다. 이들의 값을 열역학에서는 α고용체에 있어서 A성분과 B성분의 chemical potential 이라고 하며 $\mu_A{}^\alpha$ 및 $\mu_B{}^\alpha$ 로 표시한다.

이상의 고찰을 근거로 하여 α상과 β상의 평형 조건식(2)에 대해서 다시 한번 살펴보면, 그림 6과 같이 α상 및 β상 1 mol 당의 자유에너지 $G^\alpha$ 및 $G^\beta$가 그려진 경우에 양곡선에 공통 접선 mpqn을 그으면, m 점은 조성 p의 α상에 있어서 A성분의 chemical potential $\mu_A{}^\alpha$ 이기도 하고 동시에 조성 q의 β상에 있어서 A성분의 chemical potential $\mu_A{}^\beta$에도 해당한다. 똑같이 n점은 조성 p의 α상에 있어서 B성분의 chemical potential $\mu_B{}^\alpha$인 동시에 조성 q의 β상에 있어서 B성분의 chemical potential $\mu_B{}^\beta$이기도 하다.

따라서,

$$\left.\begin{aligned}
(\mu_A{}^\alpha)_p &= (\mu_A{}^\beta)_q\\
(\mu_B{}^\alpha)_p &= (\mu_B{}^\beta)_q
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

을 얻지만 이것은 앞에서 기술한 α상과 β상과의 평형조건식(5)에 불과하다.

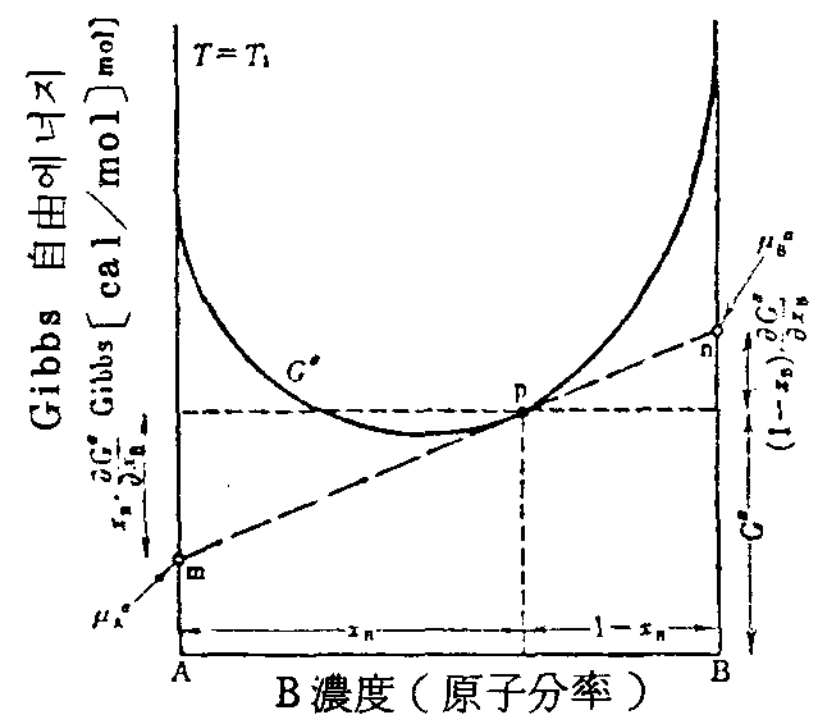



그림 5. α固溶體의 自由에너지와 成分原子의 化學 pofertial

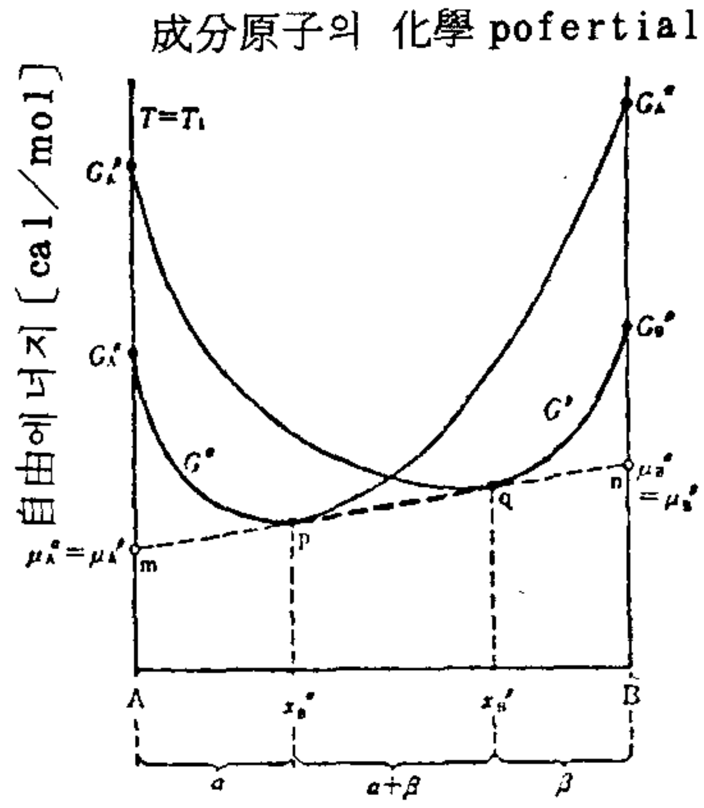



그림 6. 2相平衡에 있어서 共通接線의 法則

이와 같이 2개의 상의 자유에너지 곡선에 공통의 접선이 그어지는 경우에는 접점의 조성에 있어서 두상이 서로 평형하다는 것을 의미한다. 이것을 공통 접선의 법칙(common tangent law)이라 한다.

그림 7은 식(6)을 도시한 것으로서, chemical potential은 마치 압력과 같은 시강변수(示强變數)이기 때문에 $\alpha$상과 $\beta$상이 평형하는 경우에는 각 성분의 chemical potential이 같지 않으면 안된다는 것을 모델화해서 나타내고 있다. 또한 그림 6에서 p점보다도 A측의 조성에서는 $\alpha$상이 안정하여 q점보다도 B측의 조성에서는 $\beta$상이 안정하고, pq간의 조성의 합금은 $\alpha+\beta$ 2상으로 되고, 마치 그림(b)와 같은 2원계에 상당(相當)한다. 똑같이 그림 8은 그림 2(c)에 상당(相當)하는 2원계 합금의 자유에너지 · 조성도 이고 p점 보다도 A쪽에서는 $\alpha$상, pr간의 조성에서는 $\alpha+\theta$ 2상, rs간의 조성에서는 $\theta$상, sq간 조성에서는 $\theta+\beta$ 2상, q점보다도 B측에서 $\beta$상의 상태로 존재하는 것이 안정하다는 것을 나타내고 있다.

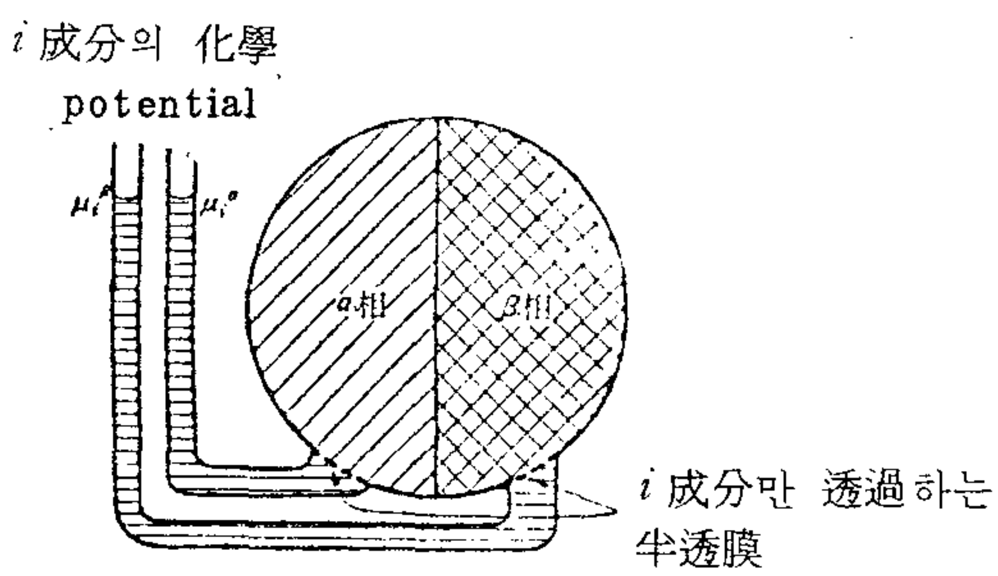



**그림 7.** $\alpha$相과 $\beta$相의 平衡條件의 model

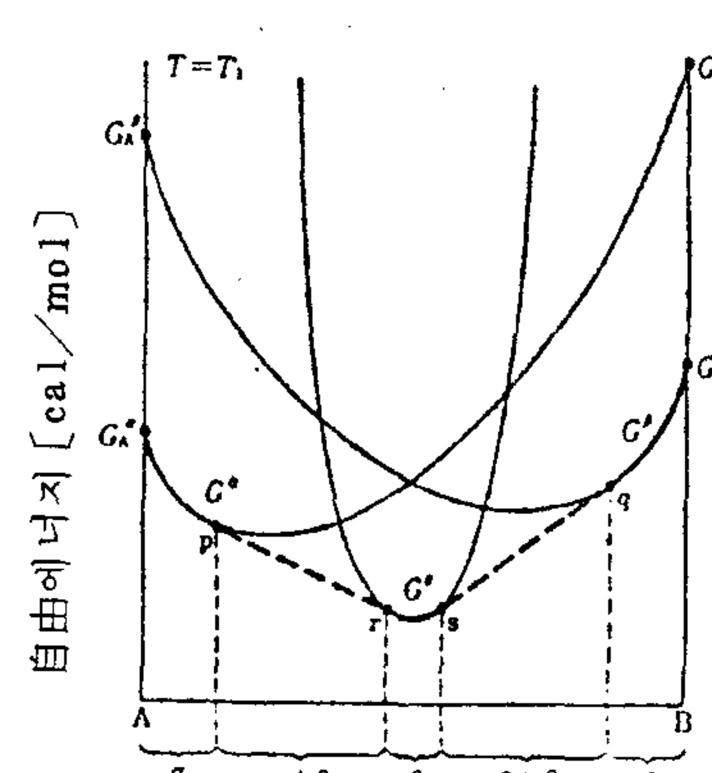



**그림 8.** 中間相이 形成되는 2元系의 自由에너지 組成圖

## I.5 상율(phase rule)

평형 상태에 있는 다상(多相) 합금은 많은 상에 의해서 구성되는 것이 아니고 한정된 수의 상 밖에는 공존(共存)하지 않는다. 그 이유는 이상(異相) 평형의 조건에 구속되어서 계 전체의 상태를 기술하는 독립변수의 수에 제한이 있기 때문이며, 다음과 같은 Gibbs의 상율(phase rule)에 의해서 간단하게 표시된다.

$$f = c - p + 2 \qquad (7)$$

윗 식에서 C는 구성 성분의 수, p는 상의 수이다. 또 f는 자유도(degree of freedom)의 수로서 계 전체의 상태를 나타내는데 필요한 시강변수(T,P, 및 각 상의 조성) 중에서 독립적인 것의 수를 의미한다. 즉, 최소한으로 필요한 시강변수(示强變數)의 총 수에서 구속 조건의 수를 뺀 수와 같다. 여기에서 시강변수(示强變數)만을 고려하는 이유는 상평형이 용량이나 질량과 같은 시량변수(示量變數)에는 무관하기 때문이다.

식(7)은 다음과 같이 도출(道出)된다. 우선 시강변수의 수는 각상의 조성이 (c-1)개의 변수에 의해서 나타내지기 때문에 전체로서는 P·(C-1)개의 독립적인 조성에 관계하는 변수이고, 이것에 온도 T와 압력 P의 2변수를 더하여

$$p\cdot(c-1)+2$$

이다.

다음에 구속조건은 이상(異相) 평형의 조건식(6)을 일반화 시킨 한 조의 식

$$\mu_1{}^1 = \mu_1{}^2 = \cdots\cdots = \mu_1{}^p$$
$$\mu_2{}^1 = \mu_2{}^2 = \cdots\cdots = \mu_2{}^p$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\mu_c{}^1 = \mu_c{}^2 = \cdots\cdots = \mu_c{}^p$$

에 의해서 표시되어진다. 이들 중 독립적인 조건식의 총수는

$$c\cdot(p-1)$$

이므로 자유도는

$$f = [p\cdot(c-1)+2] - [c\cdot(p-1)]$$
$$= c - p + 2$$

로 되어 식(7)이 얻어진다.

단, 전술한 바와 같이 고상(固相)이나 액상(液相) 상태에 대한 압력의 영향은 미소하기 때문에, 압력 p를 독립변수로 생각하는 것은 일반적인 경우에는 타당하지 않으며, 고상(固相), 액상(液相)에 있어서 상

(相) 평형에 관한 상율은 식(7)의 경우보다 자유도가 1만큼 적다고 생각해야 하며

$$f^1 = c - p + 1 \qquad (8)$$

로 표시된다.

2원계 합금에 식(8)을 적용해 보면, C＝2이기 때문에 $f^1 = 3 - p$로 되며 다음의 3가지 경우가 고찰되고 4상 평형은 일어 나지 않는다.

단상(單相) : 자유도 2 ······ 2변계 (divariant system)

2상평형 : 자유도 1 ········ 1변계 (monovariant system)

3상평형 : 자유도 0 ········ 불변계 (invariant system)

우선 단상의 경우에 자유도＝2라고 하는 것은 고용체라든가 단상액상(單相液相)의 온도 T와 조성$x_b$를 임의로 선택할 수 있다는 것으로써 그다지 의심의 여지가 없는 자명한 사실이다. 그런데, 2상평형의 경우에는 자유도＝1로 되어 온도 T를 결정하면 2상의 조성이 정해져 버린다. 따라서 제멋대로의 값을 얻을 수 없다. 이것은 전술한 공동접선의 법칙이며 그림 6을 보아도 분명해 진다.

최후의 3상 평형은 자유도＝0인데, 예를 들면 NaCl-$H_2O$ 2원계로서 식염수와 식염결정과 얼음(氷)은 －21.6℃ 이외에서는 공존이 불가능하며, 식염수의 조성도 $H_2O$ : NaCl ＝ 100 g : 20 g의 농도에 한정된다.

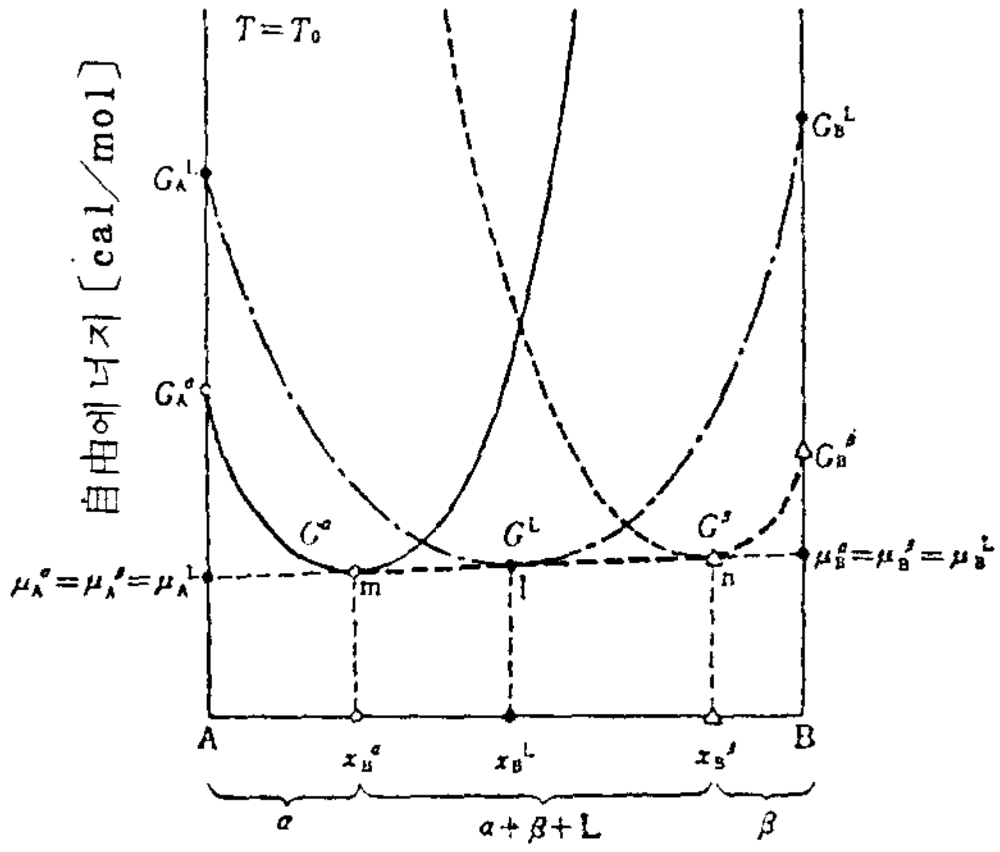



**그림 9.** 3相平衡에 있어서 共通接線의 法則

이와 같은 A-B 2원계에 있어서 3상 평형은 그의 온도도 또한, 각 상의 조성도 모두가 특정 값이 아니면 성립하지 않는다. 이것을 자유에너지·조성도로 나타낸 것이 그림 9인데 만일 온도 $T_0$에서 3상의 자유에너지 곡선에 공통접선 mln이 그어진다면 α상(m점), β상(n점) 및 L상(l점)의 3상이 평형한다는 것이고 이와 같은 3상 평형은 A-B 계에 고유한 온도 $T_0$에 있어서만 보여 지는 것이다.