

講 座

합금의 조직과 상태도(3)

이 종 남* 한 상 우**

3. 합금의 서냉(徐冷) 조직과 상태도와의 관계

3. 1 합금의 응고 과정과 냉각곡선

합금을 액상 상태로 부터 서냉한 경우에 일어나는 상태변화는 냉각곡선 (cooling curve)에 의해서 추적하는 것이 가장 간단하다.

지금, 그림 23과 같은 전율 고용형의 상태도를 갖는 A-B 2원계 합금에 있어서 조성 x_1 의 합금을 온도 T_0 로부터 천천히 냉각한 경우에는 온도 T_4 까지는 액상 단상(單相) 만으로서 $T_0 \sim T_4$ 의 온도 범위에서 단조로운 냉각곡선을 나타낸다. 그러나, $T_4 \sim T_6$ 의 온도 범위에서는 고상(固相) α 가 정출(晶出)하여 응고 잠열을 방출하기 때문에 냉각곡선이 완만하게 되며, 온도 T_6 에서 응고가 종료한 후에는 또 다시 단조로운 냉각곡선으로 된다.

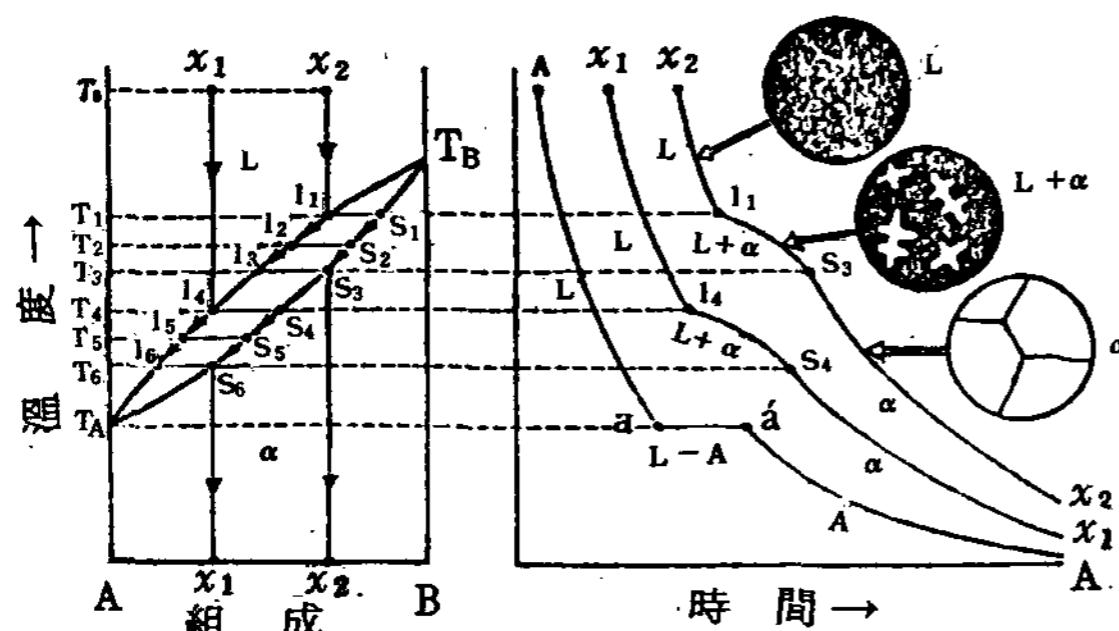


그림 23 全率固溶合金의 凝固過程과 冷却曲線

똑같이 조성 x_2 의 합금은, $T_1 \sim T_3$ 의 온도 범위에서 응고가 진행하고 냉각곡선(冷却曲線)에 절점(折點) ℓ_1 과 S_3 가 나타난다. 이와 같이 합금은 순 금속과 달리 일정한 온도에서 응고하지 않고 어느 온도 범위 - 이것을 응고구간(freezing interval)이라 한다. - 에 걸쳐서 서서히 응고한다.

* 고려대학교 공과대학교수

** 고려대학교 대학원

그 이유는 순 금속의 경우, 2상 공존 상태가 자유도 $f = 0$ 로 불변제임에 대하여 2원 합금에 있어서 2상 공존은 자유도 $f = 1$ 로 불변제(不變系)가 아니기 때문이다.

합금이 응고하는 경우의 또 하나의 특징은, 액상과 그중에 정출(晶出)하는 고상과의 조성이 다른 것인데 예를 들면 그림 23의 조성 x_2 인 합금이 천천히 응고하는 경우에 액상중에 최초로 정출하는 고상(固相)은 액상 ℓ_1 과 평형하는 고상(固相) S_1 이다. 온도가 저하함에 따라서 서로 평형하는 액상과 고상(固相)의 조성은 각각 액상선 $\ell_1 \rightarrow \ell_2 \rightarrow \ell_3$, 및 고상선(固相線) $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ 와 같이 변화하고, 온도 T_3 에 도달하여 응고가 완료된다. 조성 x_1 의 합금에 있어서도 똑같이 고상의 조성은 $S_4 \rightarrow S_5 \rightarrow S_6$ 로 변화하며 잔존(殘存)하는 액상의 조성은 $\ell_4 \rightarrow \ell_5 \rightarrow \ell_6$ 로 변화하고 온도 T_6 에서 응고가 완료된다.

다른 예로서 그림 24와 같은 공정형(共晶型)의 상태도를 갖는 A-B 2원계 합금에 있어서, 조성 x_1 과 x_2 의 합금을 온도 T_0 에서 부터 서냉(徐冷)한 때의 상태변화에 대해서 생각해 보자. 우선, 조성 x_2 의 합금은 $T_1 \sim T_3$ 의 온도 범위에서 β 상의 정출(晶出)에 따른 잠열(潛熱)에 의해서 냉각곡선이 완만해지고, 정출(晶出)한 고상은 고상선상에 $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$, 잔존(殘存)하는 액상은 액상선상에 $\ell_1 \rightarrow \ell_2 \rightarrow \ell_3$ 로 조성이 변화한다는 것은 그림 23의 경우와 같다. 그러나 온도 T_3 는 공정온도(共晶溫度)이며 $L \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \beta$ 의 3상 평형이 성립하고 상율에 의해서 자유도 $f = 0$ 이다. 따라서 3상이 공존하는 한, 냉각곡선은 수평으로 유지되고 액상이 소실(消失)해서 $\alpha + \beta$ 의 2상이 됨으로써 비로소 온도가 강하한다. 결국, 공정온도(共晶溫度) T_3 에 있어서 다음의 불변제의 반응이 진행한다.

이와 같이 액상으로부터 2종류의 고상이 동시에 정출하는 반응을 공정반응(eutectic structure)이라 한다.

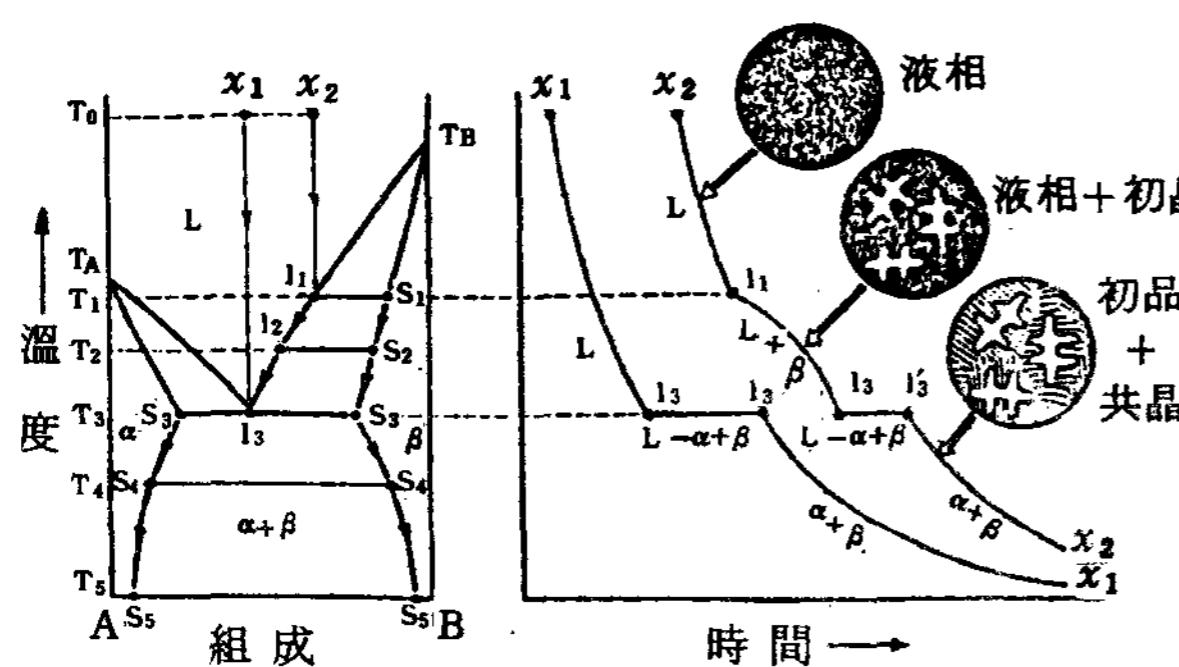


그림 21 共晶型合金의 凝固過程과 冷却曲線

조성 x_1 의 합금은 $T_0 \sim T_3$ 의 온도 범위에서는 어떠한 상태 변화도 없이 단조롭게 냉각하지만 공정 온도 T_3 에서 상기(上記)의 공정반응이 일어나 냉각곡선에 정점(停點) ℓ_3, ℓ'_3 가 나타나고, 공정반응이 끝나면 다시 온도가 강하(降下) 한다. 공정반응의 생성상인 α 상과 β 상은 서로 평형하고, 고용도선상(固溶度線上)에서 α 상은 $S'_3 \rightarrow S'_4 \rightarrow S'_5$, β 상은 $S_3 \rightarrow S_4 \rightarrow S_5$ 로 조성 변화하여 상온에 도달한다.

이상의 예(例)로부터 알 수 있는 바와 같이 열분석(熱分析)을 하여 냉각곡선을 기록하고 수평부분(水平部分) 및 석점(析點)의 유무(有無)를 조사 하므로써 불변제 반응 또는 1변제 반응의 존재를 확인 할 수 있기 때문에 열분석법(熱分析法)은 상태도를 구성하는데 유력한 수단으로서 옛날부터 이용되고 있다.

3.2 공정조직(共晶組織)

공정반응에 의해 생성되는 응고 조직을 공정조직(eutectic structure)이라 한다. 그림 25는 Cu-Cu₃P계의 조성 x 의 합금을 1100°C로 부터 서냉(徐冷)한 경우의 조직으로서 괴상(塊狀)의 큰 결정은 액상으로부터 최초로 정출(晶出)한 초정(primary crystal)이고 기타의 충상으로 보이는 부분이 Cu와 Cu₃P에 의하여 구성되는 공정조직이다.

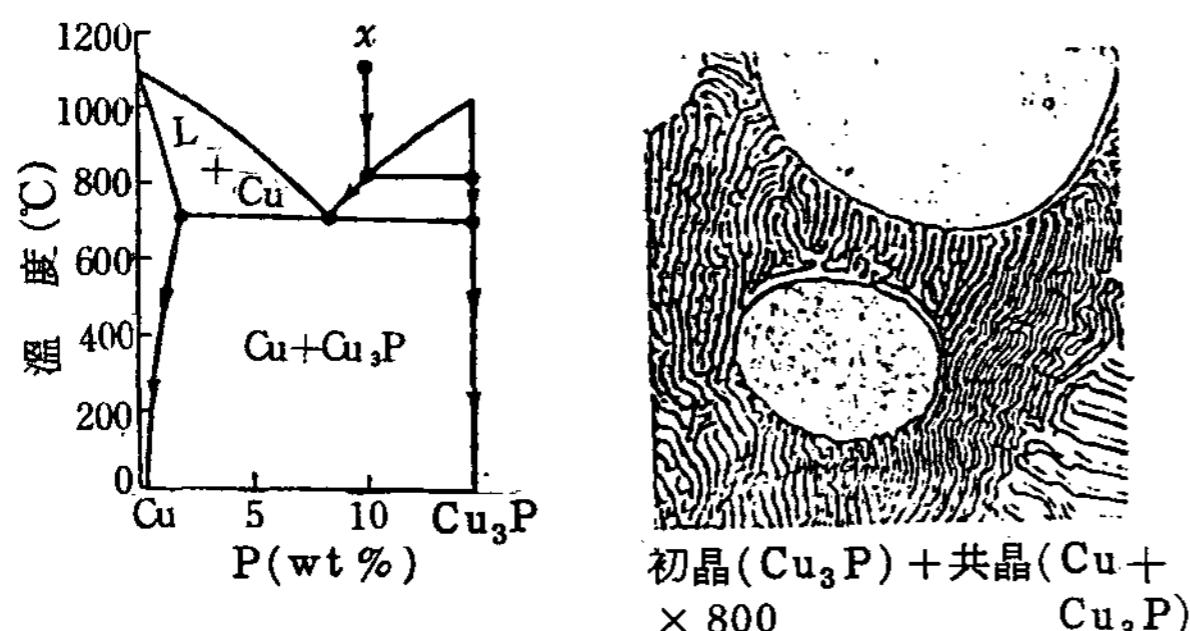


그림 25 Cu-10%P 합금의 初晶과 共晶組織

이의 예(例)와 같이, 공정조직(共晶組織)은 2종류의 결정판(結晶板)이 서로 교대로 배열한 충상(共晶, lamellar eutectic)인 것이 많다. 그러나, 그림 26(b)에 나타난 것처럼 봉상(棒狀) 공정(rod-type eutectic)도 종종 보이고 또 그림 26(c)와 같이 나선상(螺旋狀) 공정(piral eutectic)도 특례(特例)이기는 하지만 존재한다.

충상조직에 관한 충간격(inter-lamellar spacing)은 통상, 수(數) 마이크론(μ) 정도이고 공정의 성장속도 v 의 경방근에 거의 반비례하는 것을 알 수 있다. 즉, 충간격(層間隔) S 와 성장속도 v 와의 관계는

$$S \approx a / \sqrt{v}$$

로 표시된다. a 는 합금에 관한 구성원자의 확산성이거나, 모상(母相) 및 생성상(生成相)의 조성 등에 의해 정해지는 상수이다.

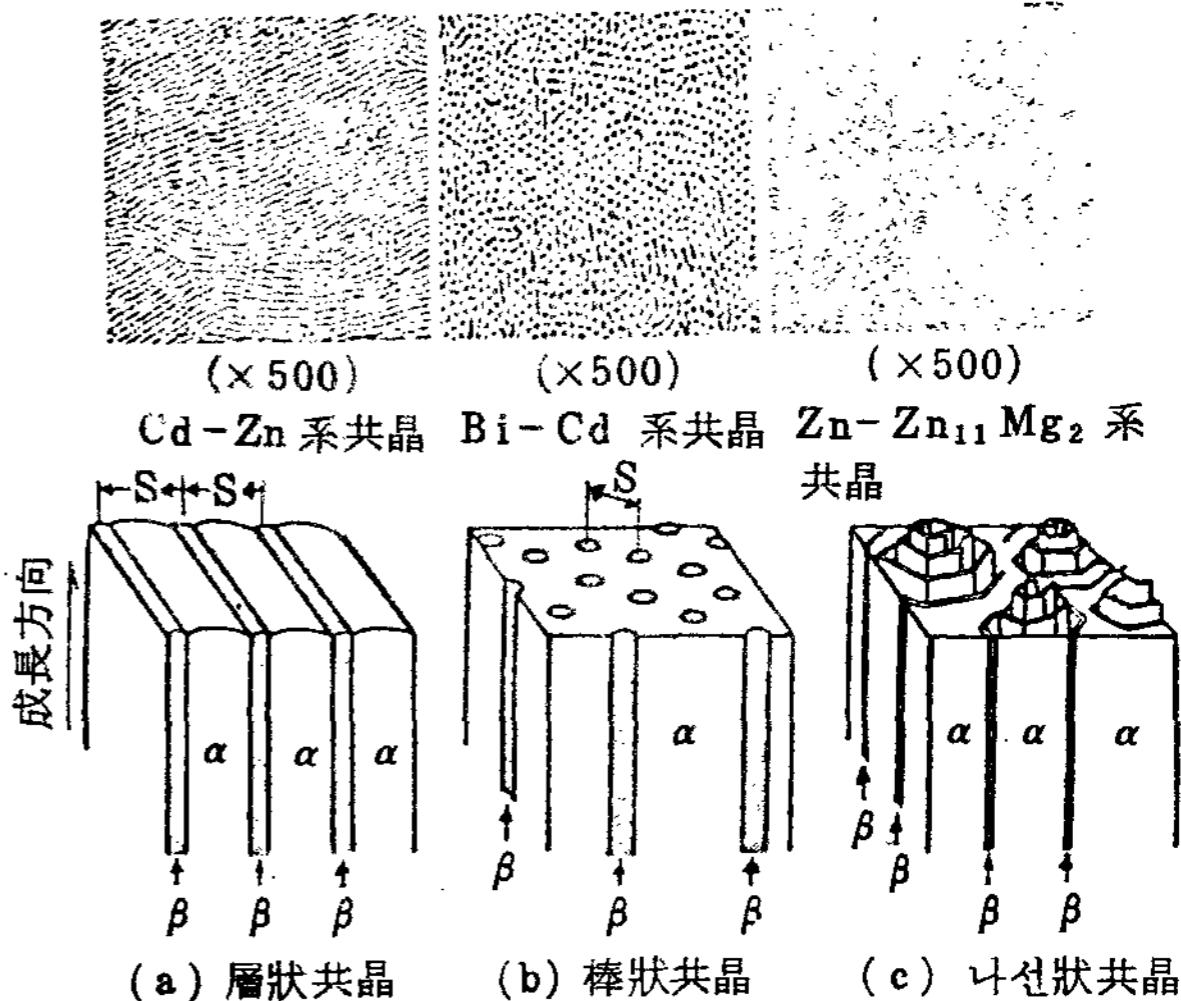


그림 26 各種의 共晶組織과 그의 形成機構

따라서 충상공정의 성장속도 v 가 일정하게 되도록 응고 조건을 제어(制御)하면, 충간격 S 가 일정한 공정조직이 형성된다.

그림 27은 액체 합금을 한쪽 끝으로 부터 일정 속도로 응고시킬 수 있는 장치를 사용해서 Al-CuAl₂계 공정합금을 매시 1cm의 속도로 응고시킨 시료의 현미경 사진이고 판상(板狀)의 Al상과 CuAl₂상 등이 거의 일정한 간격으로 평행하게 배열하고 있음을 잘 알 수 있다.

이와 같이 합금은 한쪽 끝으로 부터 일정 속도로 응고시키는 방법을, 일방향(一方向) 응고(directional solidification)라고 하고 응고과정을 구명(究明)하기 위한 실험법으로써 중요할 뿐만 아니라, 합금의

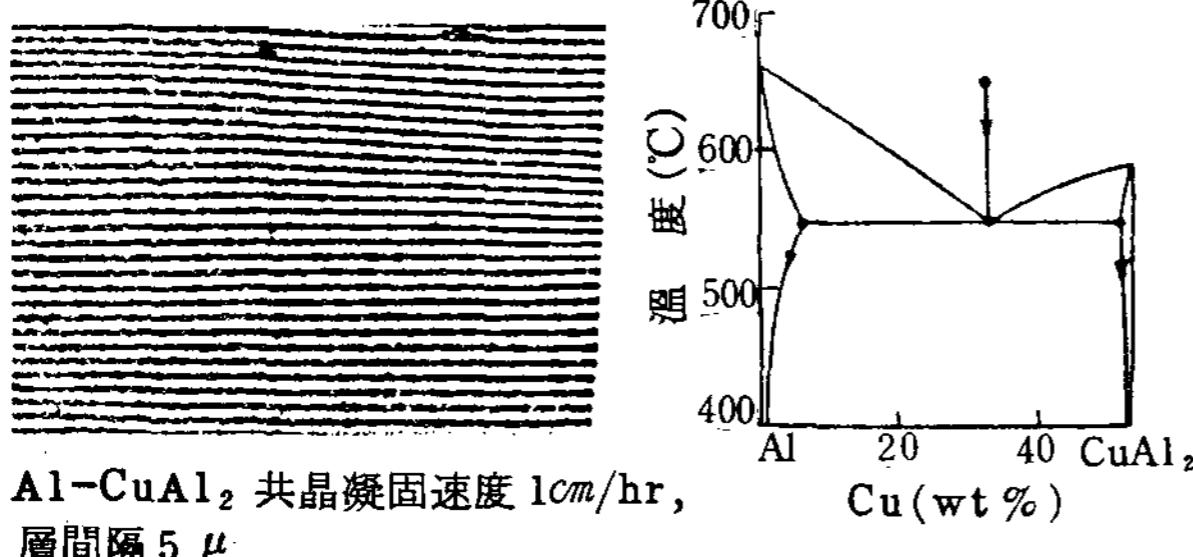


그림 27 共晶合金의 一方向凝固組織

조직을 제어(制御)해서 섬유상 복합재료(fibrous composite material)나, 층상복합재료(laminated composite material)를 제조하기 위한 새로운 기술로써 주목(注目)되고 있다.

3.3 2원계 합금에 있어서의 불변계 반응(I), 공정형 불변계 반응

공정반응은 냉각될 때에 모상(액상)이 2개의 생성상(生成相)(혹은 고상)으로 변화하는 일종의 분해형(分解型) 반응이다. 이것을 일반화하여 모상(母相)을 액상(液相), 생성상을 고상(固相)으로 한정하지 않고 1상이 2상으로 분해하는 반응을 예기하면, 다음의 4종류로 된다.

母相	生成相	反應의 名稱
冷却		

(1) 液相 L → 固相 α + 固相 β : 共晶反應(eutectic reaction)

冷却

(2) 固相 r → 固相 α + 固相 β : 共析反應(eutectoid reaction)

冷却

(3) 液相 L₂ → 液相 L₁ + 固相 β : 偏晶反應(monotectic reaction)

冷却

(4) 固相 β → 液相 L + 固相 α : 再融反應(remelting reaction)

상기(上記) 외에 L₃ → L₁ + L₂, r → L₁ + L₂ 등의 분해 반응도 고려할 수 있지만, 실제(實例)가 없기 때문에 특별한 명칭은 주어져 있지 않다.

그림 28은 상태도상에 있어서 상기(上記)의 불변계 반응의 기본형을 나타낸 것이다. 또 그림 29에 각각의 반응에 따르는 각상의 조성 변화를 표시했다.

공정형 반응중에서 공정반응과 공석반응은 그림 26에 표시한 층상이나 봉상(棒狀) 조직과 같이 2상이

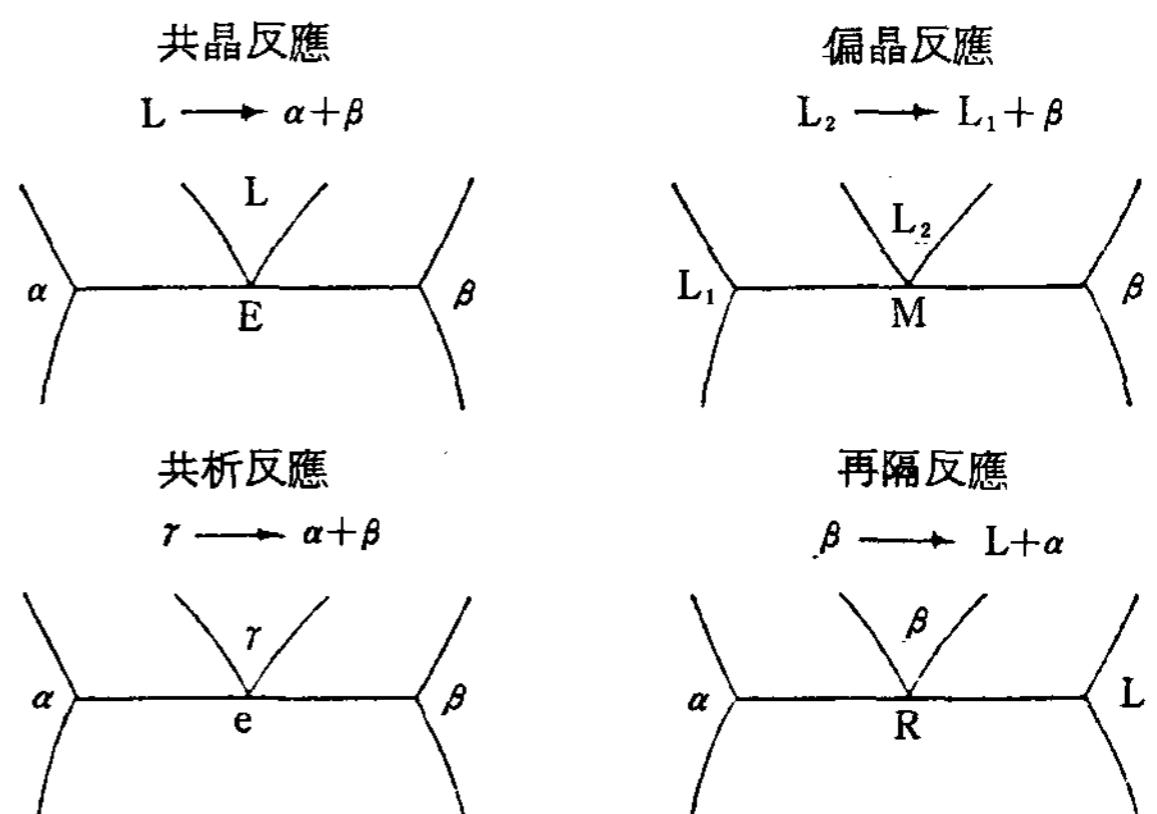


그림 28 共晶型不變系反應의 基本型

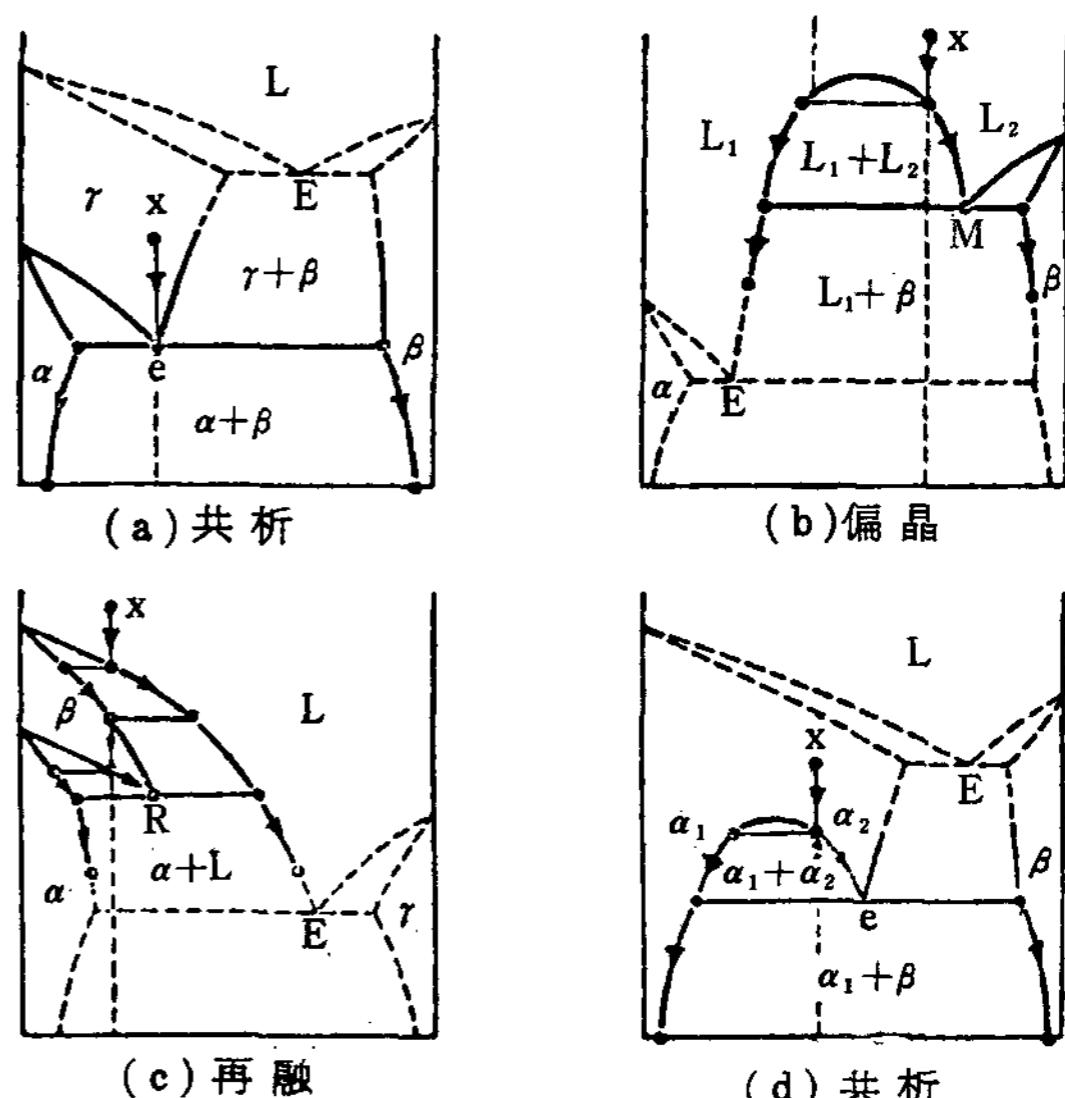


그림 29 共晶型不變系反應에 따른 構成相의 變化

서로 교대로 배열한 독특한 조직을 형성한다.

그러나, 편정반응과 재융반응(再融反應)은 반응생성상의 1개가 액상이기 때문에 생성상의 배열에는 질서가 없고 고상과 액상간의 계면장력(界面張力)에 지배되는 조직으로 된다.

그림 30(b)는 편정반응의 과정을 모델적으로 나타낸 것인데 한 쪽의 액상만이 2상으로 분해하는 결과로서 합금의 일부에만 고상이 편재해서 정출(晶出)한다. 편정반응의 명칭은 이와 같은 반응과정에 유래하기 때문이며 이런 종류의 반응이 존재하는 Cu-Pb계 축수용 합금에서는 Cu 상과 Pb 상이 편재하는 것을 방지하기 위해서 응고할 때 격렬하게 교반하는 방법이 채택되고 있다.

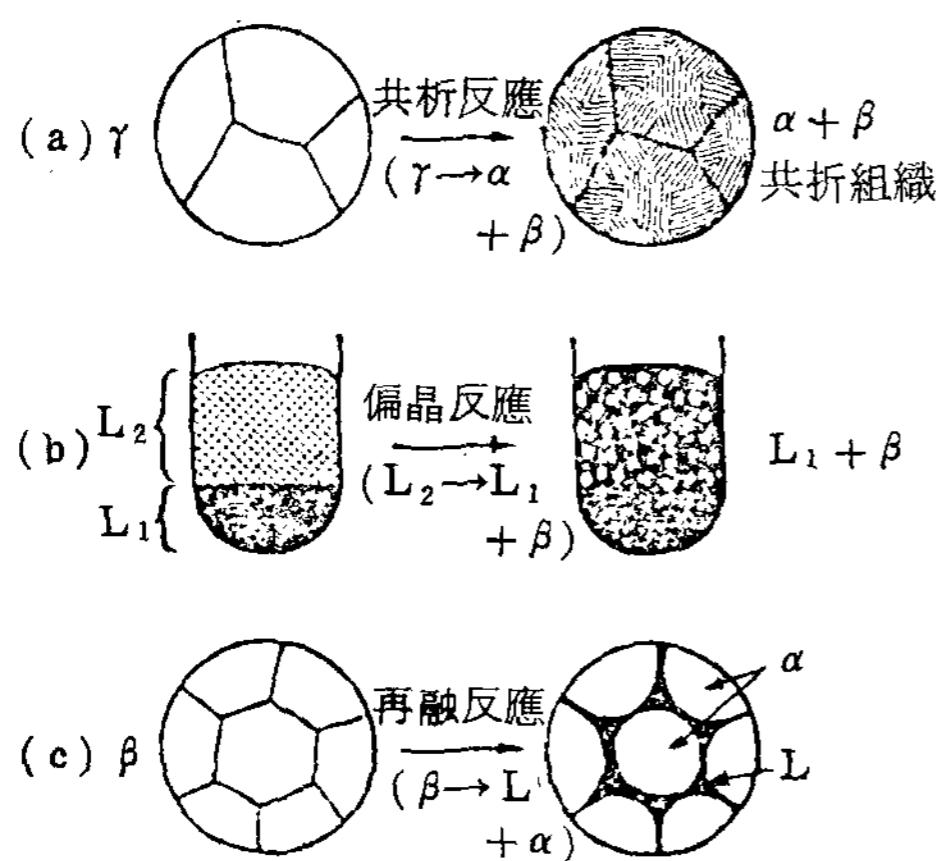


그림 30 共析, 偏晶, 再融反應의 過程

한편, 재융반응(再融反應)은 그림 30(c)에 모델적으로 나타낸 것처럼 고용체의 결정입계에 따라서 액상이 형성되어 결정립의 내부가 다른 고용체로 변태한다.

재융반응(再融反應)의 명칭은 일단 응고한 합금중에 재차 융체(融體)가 생기는 것에서 유래한다.

공정형 반응은 일반적으로 핵발생 - 성장과정(nucleation and growth process)에 의해서 진행한다. 그림 31은 불변계 반응의 평형온도 보다도 ΔT 만큼 낮은 온도로 과냉하여, 이온도에서 유지된 경우의 반응율을 표시한 것이기 때문에 과냉한 직후의 잠복기(incubation period)에서는 반응이 전혀 진행하지 않고 잠복기를 지나서 생성상의 핵이 발생하면 급속하게 반응이 진행한다.

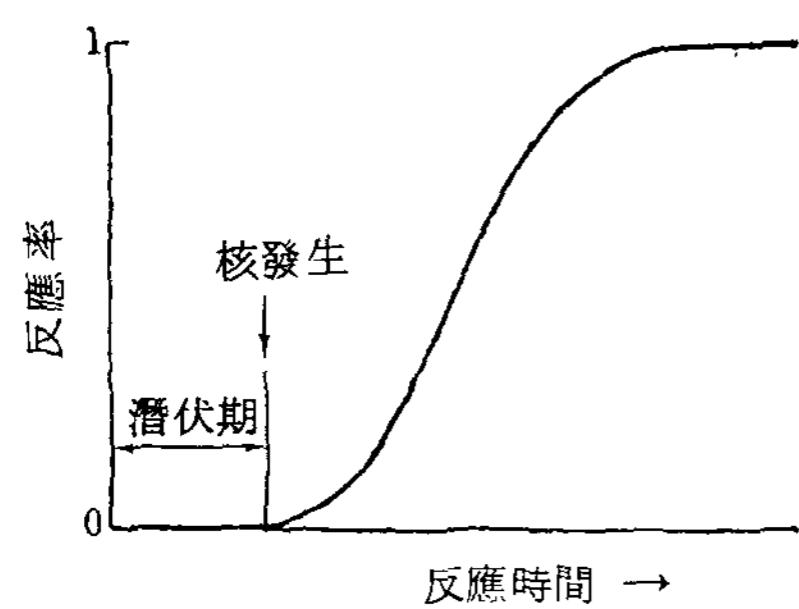


그림 31 共晶型反應의 進行度

이러한 반응의 진행도(進行度)는 다음과 같은 Avrami의 식에 의해 근사(近似)된다.

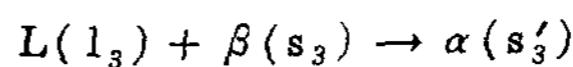
$$\xi = 1 - \exp(-kt^n) \quad (24)$$

여기서 ξ 는 반응율, t 는 시간, k 는 과냉도(過冷度) 및 생성상의 성장속도에 관계를 갖는 상수, n

은 반응의 양식(樣式)에 지배되는 정수이다.

3.4 2원계 합금에 있어서의 불변계반응 (II), 포적형을 밀 가成型(加成型) 불변계반응

그림 32와 같은 상태도를 갖는 A - B, 2원계에 있어서 조성 x 의 합금을 온도 T_0 에서부터 서냉(徐冷)했다고 하면, 온도 T_1 에서 초정 β 가 정출되기 시작하고, 온도가 $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$ 로 변화함에 따라 액상의 조성은 $\ell_1 \rightarrow \ell_2 \rightarrow \ell_3$, 초정의 조성은 $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ 로 변한다. 그러나 온도 T_3 에서는 액상, β 상, α 상의 3상이 평형한다는 것은 그림 21과 그림 32를 비교하면 명확해지며, 상율(相律)에 의해 3상 평형은 자유도 0이기 때문에, 다음의 불변계 반응이 종료하지 않는 한 온도는 내려가지 않는다.



이 반응에 의해 생성되는 α 상은, 액상 중에서 독자적으로 핵이 발생한다는 것 보다도 이미 존재하는 β 상의 표면에 따라서 핵이 발생하기 때문에 β 상을 α 상이 싸고 있는 것과 같은 양상을 나타내면서 반응이 진행한다. 이 때문에 상기의 불변계 반응은 포정반응 (peritectic reaction)이라 불리운다.

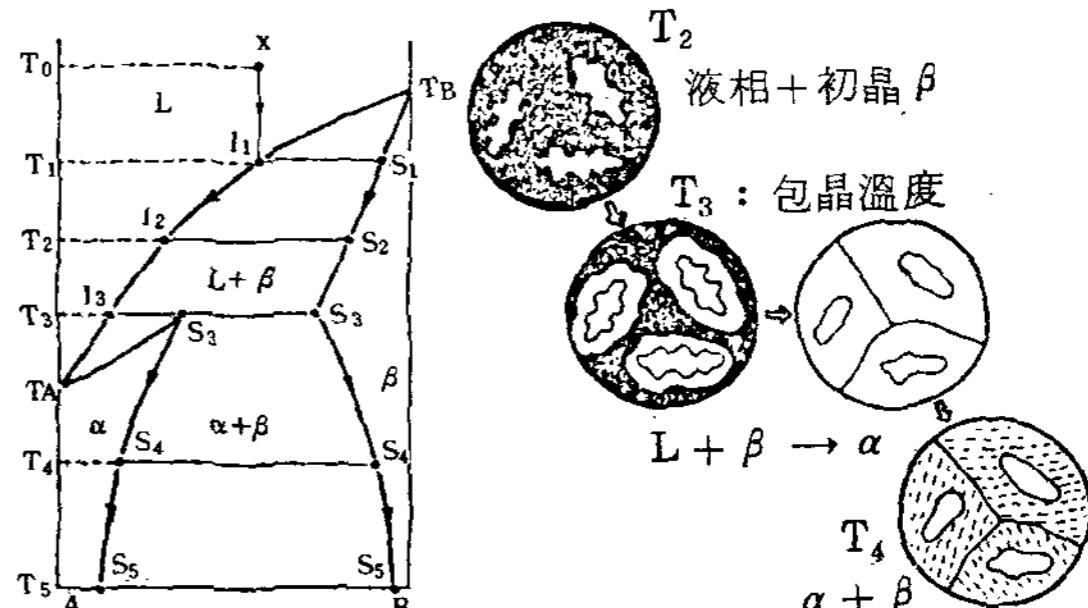


그림 32 包晶型合金의 凝固過程

포정반응은 냉각에 따라서 2개의 반응상(고상과 액상)으로부터 1개의 생성상(生成相)이 형성되는 가성형 반응(加成型反應)이다.

이것을 다시 일반화 할 때 생성상과 반응상을 고상이 든가 액상이든 간에 한정하지 않는다면, 다음의 3 가지 불변계 반응이 가성형이다.

	反應相	生成相	反應의 名稱
(1)	液相 L + 固相 β	冷却 \rightarrow 固相 α	：包晶反應 (peritectic reaction)
(2)	固相 α + 固相 β	冷却 \rightarrow 固相 γ	：包析反應 (peritectoid reaction)

(3) 液相 $L_1 + L_2 \xrightarrow{\text{冷却}} \text{固相 } \gamma$: 合成反應 (synthetic reaction)

이들의 반응 이외에 $L_1 + \alpha \rightarrow L_2$ 나 $\alpha + \beta \rightarrow L$ 등의 가성형 (加成型) 반응도 생각되어지나 실례가 없기 때문에 명칭은 주어져 있지 않다.

그림 33 및 그림 34에 포정형 불변계 반응의 상태도상에 있어서 기본형과 이들의 반응이 일어난 경우의 구성상의 조성변화 (組成變化)를 표시했다. 또 그림 35는 포식반응 (包析反應)에 기인하는 조직의 일례로서 Cu-12.3% Al 합금을 800°C로부터 적당한 속도로 냉각한 시료의 광학 현미경 사진이고, 회색의 γ_2 상을 포위하는 것과 같은 백색의 β_1 상이 성장하고 있음을 알 수 있다.

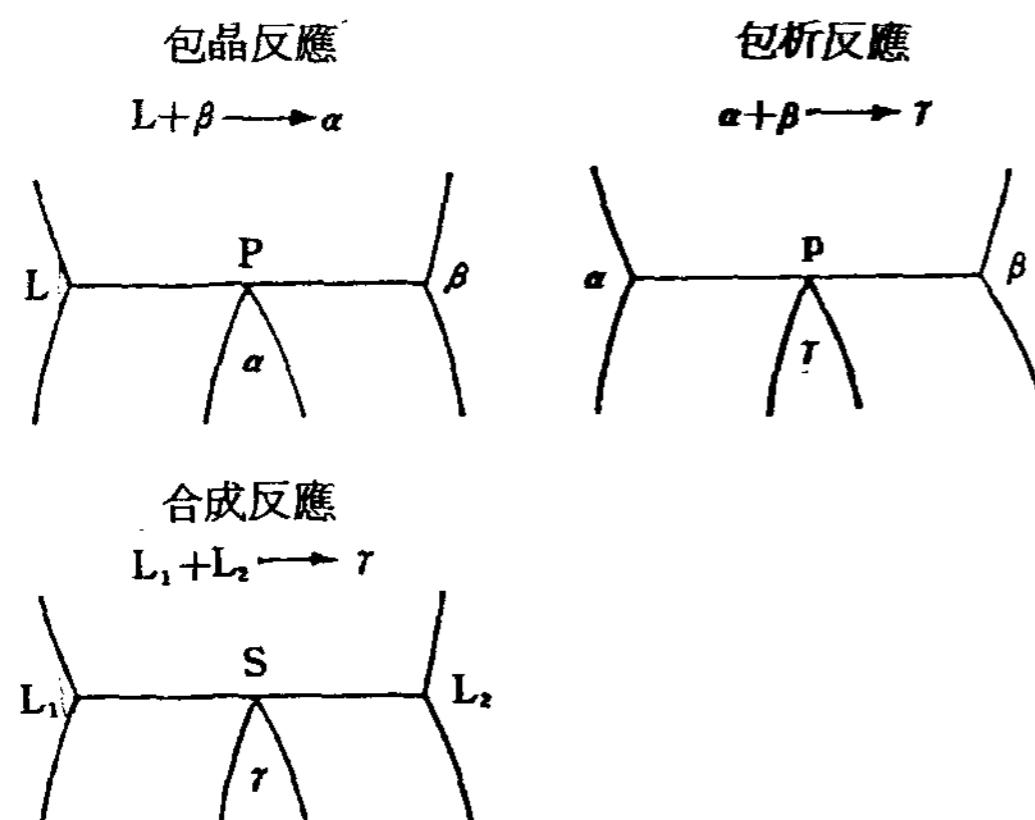


그림 33. 包晶型不變系反應의 基本型

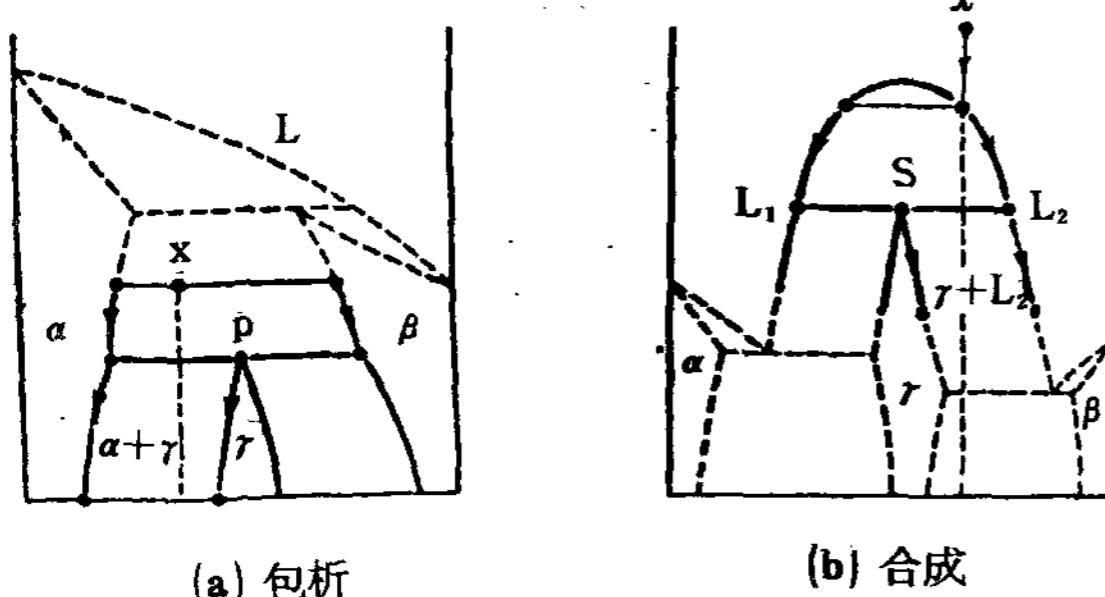


그림 34. 包晶型不變系反應에 따른 構成相의 變化

포정형 반응의 특징은 생성상이 반응상과 반응상과의 경계면 (境界面)에 형성된다는 것이며, 생성상이 계면 (界面)을 덮고 난 후의 반응 속도는 생성상내를 통과하는 A원자와 B원자의 확산 속도에 의해 지배된다. 따라서 3상 평형 온도 보다도 ΔT 만큼 낮은 온도에서 과냉한 경우의 반응율 ξ 는 다음과 같은 포물

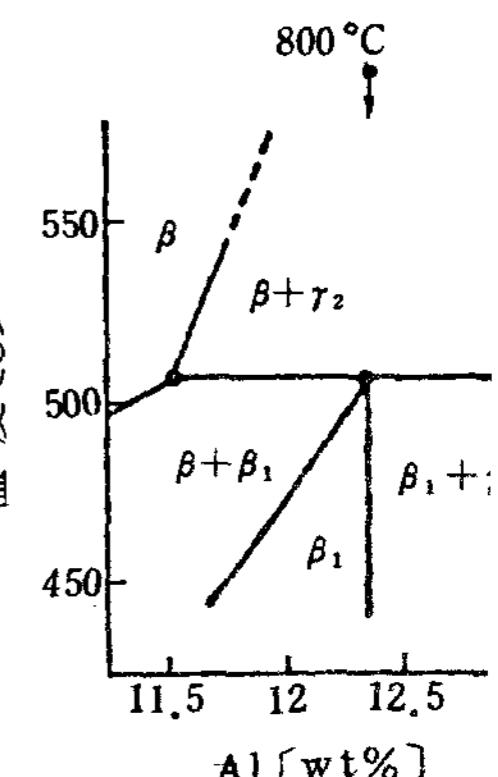


그림 35. 包析反應을 위한合金의 組織 (Cu-12.3% Al)

선 법칙 (parabolic law)에 의해서 표시된다.

(다음에 기술하는 Einstein 식 27 참조)

$$\xi^2 = k(t - t_0) \rightarrow \xi = k(t - t_0)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

여기서 K 는 확산 속도와 과냉도에 의존하는 상수, t_0 는 잠복기이다.

그림 36은 위 식 (35)을 도시한 것인데 잠복기 (潜伏期) 직후는 반응이 빠르지만, 차차로 반응속도가 떨어지기 때문에 장시간 유지하지 않으면 반응이 완결되지 않는다.

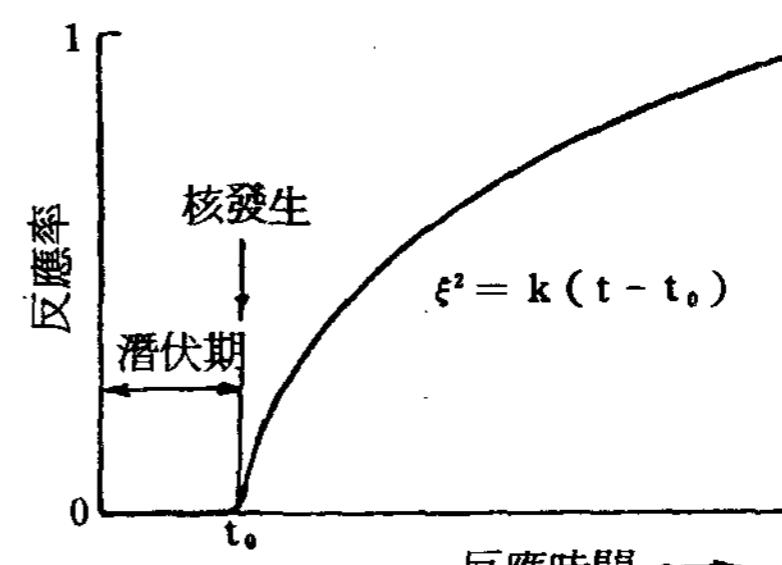


그림 36. 包晶型反應의 進行度

3.5 2상 합금에 있어서 구성상의 정벽 (晶壁)과 결정방위 (結晶方位) 관계

천연의 수정 (水晶) 중에는 규칙 (規則)적인 6면체 주상 (六角柱狀)의 것이 종종 나타난다. 또 예를 들면 명반 (明礬)의 포화수용액을 깨끗이 증발시키면 정면체의 아름다운 결정이 얻어진다. 이와 같은 결정은 천천히 자유롭게 성장시키면, 그 결정에 고유의 외형 (外形)을 형성하려는 성질이 있는데 이것을 결정에서는 정벽 (crystal habit)이라 한다.

합금의 경우에도 액상으로부터 천천히 정출 (晶出)

시킨 초정은 그 결정의 정벽(晶壁)을 나타낸다. 예를 들면, 그림 37은 Fe-C-Mo계 및 Fe-C-Cr계 합금을 사형(砂型)에 주입한 경우의 현미경조직과 이 조직으로부터 전기 화학적인 방법으로 분리한 초정 탄화물의 사진인데 크롬탄화물은 6각주(六角柱), 몰리브덴탄화물은 정8면체의 정벽(crystal habit)을 나타내고 있다.

그러나 초정이 정벽(晶壁)을 나타내는 것은 그 결정이 10^{-3} cm/sec 정도의 대단히 느린 속도로 성장하는 경우에 한(限)한 것이며, 성장속도가 1cm/sec 정도이면 거의 모든 초정은 정벽(晶壁)을 나타내지 않고 그림 38에 표시한 것처럼 수자장(decaudritic)의 형태를 나타내게 된다.

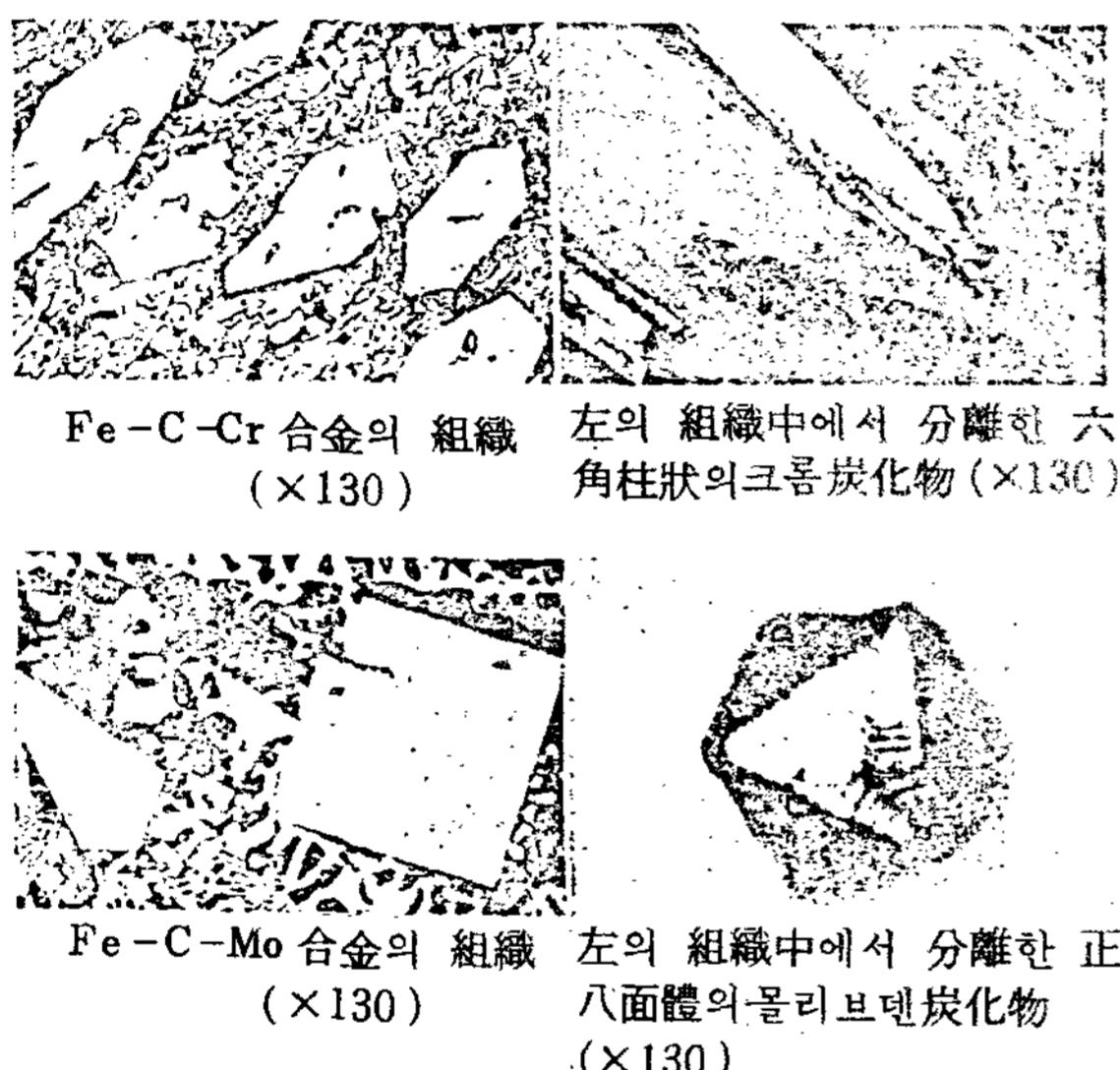


그림 37. 液相으로부터 천천히 晶出시킨 初晶의 정벽



Fe-C-W合金의 組織 ($\times 130$)

그림 38. 通常의 凝固組織에 보여지는 樹枝狀初晶

다음에 고용체중에 형성되는 석출상(析出相)의 형상에 있어서 고찰해 보자. 이 경우에는, 석출상은 모상(母相) 결정의 영향을 받아가면서 성장하기 때문에 석출상이 고유한 정벽(晶壁)을 나타내지 않는 것이

보통이다.

그러나 석출상은 체적 변화에 따르는 strain 에너지를 조금이라도 적게 하고, 또 계면 에너지가 아주작게 되도록 결국, 원자 배열의 연속성, 다시 말하면 모상(母相) 결정과의 적합성(coherency)이 조금이라도 충족될 성장하기 때문에 그 결과 판상(板狀) 혹은 칠상(針狀)으로 된다. 예를 들면, 그림 39(a)는 0.55%C 탄소강을 약 1000°C로부터 서냉한 경우의 광학현미경 표적으로서, 백색으로 보이는 석출상(α -상)이 경계 보이는 기자의 austenite상의 {111}면에 따라서 판상으로 성장하고 있다. 똑같이 그림 39(b)는 Al-16%Ag 합금을 160°C에서 장시간 가열한 사료의 전자 현미경 사진인데 판상(板狀)의 석출상(γ' 상)이 모상(母相)의 {111}면상에 성장하고 있다.

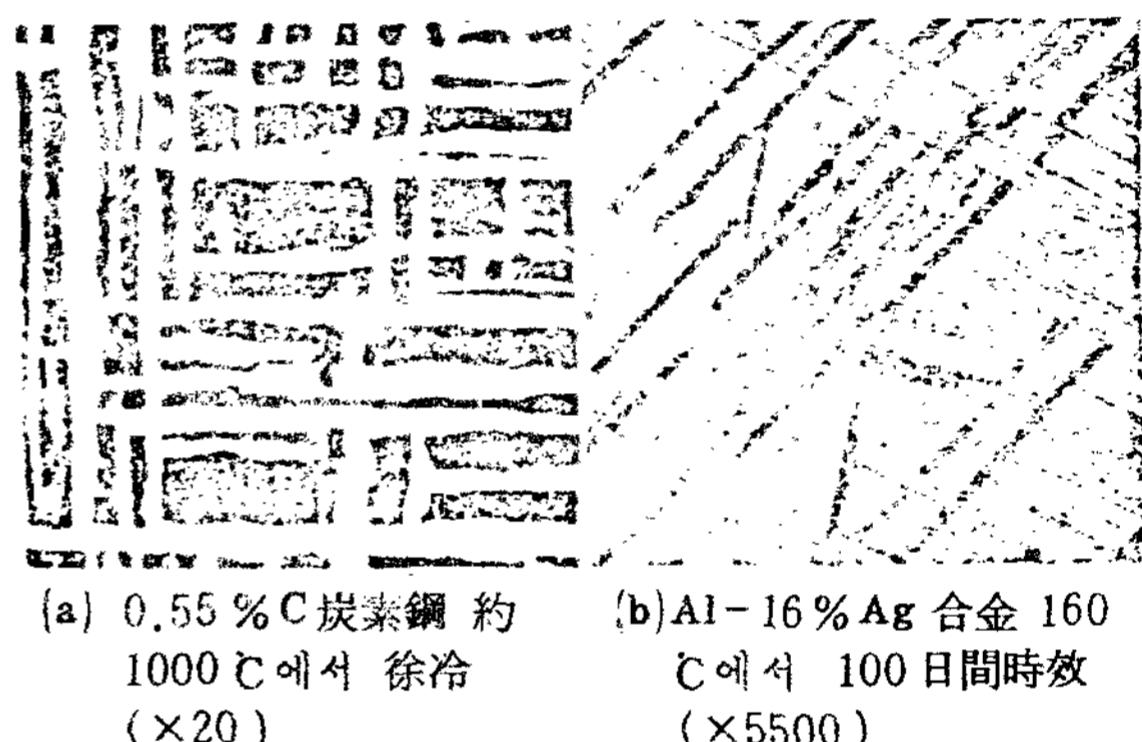


그림 39. Widmanstätten 組織

이러한 조직은 옛날부터 운석(隕石)의 단면에서 보여지고 있으며, 운석의 조직을 상세하게 연구한 원박물관장 Von widmanstätten을 기념해서 Widmanstätten 조직이라 한다. 이 조직에 있어서, 석출상이 우선적으로 성장하는 모상(母相)의 결정면은 정벽면(habit plane)이라 불리우나 모상(母相)이 fcc 결정의 경우에는 최조밀인 {111}면이 정벽면(crystal habit plane)이 되는 것이 많다.

그러나 표 3에 예시(例示)하는 것처럼 {100}면이 정벽면이 되는 것도 있다.

석출상은 모상(母相) 결정과의 적합성(適合性)에 지배되면서 성장하기 때문에 모상결정(母相結晶)과 석출상 결정과의 사이에는 특정한 결정방위관계(crystallographic orientation relationship)가 있는 것이 많다. 예를 들면, 그림 39(a)에 표시한 Fe-C계 합금의 경우에는, 모상(母相) austenite(γ 상)의 {111}면과 석출상(α 상)의

(110)면이 평행이며, 또 γ 상의 [110]축과 α 상의 [111]축과는 평행이다. 이것을 다음과 같이 표시한다.

$$(111)_\gamma \parallel (110)_\alpha, [110]_\gamma \parallel [111]_\alpha$$

표 3의 제5란에 이와 같은 결정 방위관계가 표시되어 있다.

공정조직을 구성하고 있는 2상 사이에도 특정한 결정 방위(方位) 관계가 존재하는 것이 많다. 이 이유는 액상으로부터 2개의 고상이 생성하는 경우에, 양상(兩相)의 결정은 서로 적합성이 좋은 양식(樣式)으로 성장하기 때문이라고 생각된다. 표 4에 대

표적인 공정조직에서 구성상의 방위(方位)관계가 명확하게 되어 있는 것을 나타내었다. 공정조직에 있어서 결정방위 관계는 일반적으로는 단일한 관계 밖에 존재하지 않지만, Al-CuAl₂계 공정의 경우는 특별한 예이고, 3종류의 방위관계가 나타내어지고 있다.

공정조직 이외의, 공석조직이나 포정조직(包晶組織)에 있어서도, 생성상과 생성상 혹은 모상(母相)과 생성상 사이에 특정한 결정방위관계가 인지되고 있다.

表 3. Widmanstätten 組織에 있어서 結晶方位關係

合金系	母 相	析 出 相	晶 壁 面	結 晶 方 位 關 係
Fe-C	오스테나이트; fcc	α -Fe ; bcc	{111} _{r Fe}	(111) _r (110) _{α} , [110] _{α} [111] _{α}
Al-Ag	Al固溶體 ; fcc	γ' ; hcp	{111} _{Al}	(111) _{Al} (0001) _{γ'} , [110] _{Al} [1120] _{γ'}
Al-Zn	Al固溶體 ; fcc	Zn固溶體 ; hcp	{111} _{Al}	(111) _{Al} (0001) _{Zn} , [110] _{Al} [1120] _{Zn}
Al-Cu	Al固溶體 ; fcc	θ ; 斜方晶	{100} _{Al}	(100) _{Al} (100) _{θ} , [110] _{Al} [011] _{θ}
Ag-Cu	Ag固溶體 ; fcc	Cu固溶體 ; fcc	{100} _{Ag}	모두 같은 同指數面, 同指數軸이 平行

表 4. 共晶組織에 있어서 結晶方位關係

共 晶 反 應	結 晶 方 位 關 係	共 晶 組 織
L → Ag + Cu (fcc) (fcc)	{ 모두 같은 同一指數面이 平行 모두 같은 同一指數軸이 平行 }	層狀共晶
L → Cd + Zn (hcp) (hcp)	{ (0001) _{Cd} (0001) _{Zn} [0110] _{Cd} [0110] _{Zn} }	層狀共晶
L → Cd + Bi (hcp) (菱面)	{ (0001) _{Cd} (1010) _{Bi} [0110] _{Cd} [0001] _{Bi} }	棒狀 또는 複雜한 共晶
L → Pb + Sn (fcc) (斜方)	{ (111) _{Pb} (101) _{Sn} [112] _{Pb} [010] _{Sn} }	層狀共晶
L → Al + Si (fcc) (다이아몬드)	無 差 別	針狀의 Si結晶이 無秩序하게 分散한 共晶
L → Al + CuAl ₂ (fcc) (斜方)	{ (001) _{Al} (001) _{CuAl₂} [100] _{Al} [100] _{CuAl₂} { (001) _{Al} (001) _{CuAl₂} [110] _{Al} [100] _{CuAl₂} { (111) _{Al} (211) _{CuAl₂} [101] _{Al} [120] _{CuAl₂}	層狀共晶