

講座

합금의 조직과 상태도 (4)

이 증 남* 한 상 우**

4. 합금의 비평형 (非平衡) 조직과 상태도와의 관계

앞 절에서는 합금의 상태 변화가 모두 평형 상태도에 표시된 대로 진행한다고 가정 (假定) 해서 조직과 상태도와의 관계에 대해서 고찰했다. 그러나, 합금의 조직 변화가 평형조건을 만족하면서 진행하기 위해서는 합금에 있어서 원자 이동, 즉 확산(diffusion)이 고온으로부터 상온에 달하는 모든 온도에서 급속히 일어나야 한다는 것이 필요한데 이것은 너무나 비현실적이다. 그렇지만 합금, 특히 고상상태의 합금 중에 있어서 확산이 그렇게 빠르지 않다는 사실을 고려한다면, 합금의 실제 조직 변화는 비평형 (非平衡) 조건으로 진행한다고 생각하는 것이 타당하다.

본절에서는 먼저 합금 중에 있어서 확산의 속도와 그의 기구에 대한 기본적 사항을 기술하고 이 지식을 기초로 하여 합금의 조직 변화를 고찰한다.

4.1 합금에 대한 확산 현상

a. 확산 기구 (diffusion mechanism)

확산이라는 현상은, 예를 들면 물에 잉크 한 방울을 떨어뜨렸을 때 점차로 균일하게 혼합되는 것처럼, 기상에서나 액상에서는 종종 경험할 수 있는 것이다. 이러한 원자 이동이 고체 결정에서와 같이 정연하게 원자가 배열되어 있는 경우에도 일어난다고 하는 것은 다소 이해하기 어렵다. 그러나 실제에는, 고체 결정 중의 원자는 상당히 빠른 속도로 움직이고 있는데 용점 (融點) 직하 (直下) 의 온도에서는 1 시간당 거의 0.1 mm 거리를 이동한다.

이와 같이 고체 결정에 있어서 원자 이동이 일어날 수 있는 원인은 실제의 결정중에 원자공공 (vacancy) 이라고 불리는 점결함 (點缺陷) 이 존재하기 때문이다.

즉, 그림 40(a)에서처럼 만약 결정이 완전하다고 한다면 원자의 이동 (移動) 은 쉽게 일어나지도 않는다고 하는 것은 직관적으로 이해하게 할 수 있을 것이다. 그런데 그림 40(b)와 같이 공공 (vacancy) 이 존재한다면 인접 원자는 용이하게 공공 (空孔) 으로 들어가 1 원자 거리만큼 이동한다.

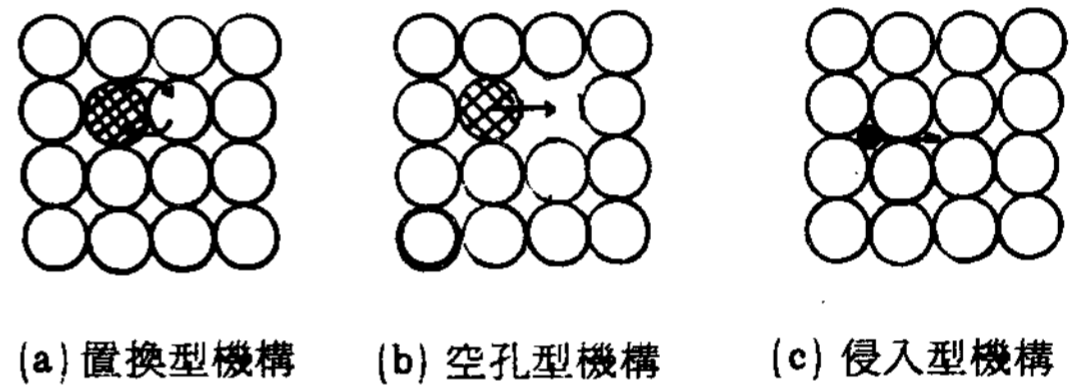


그림 40 固體結晶에 있어서 擴散의 機構

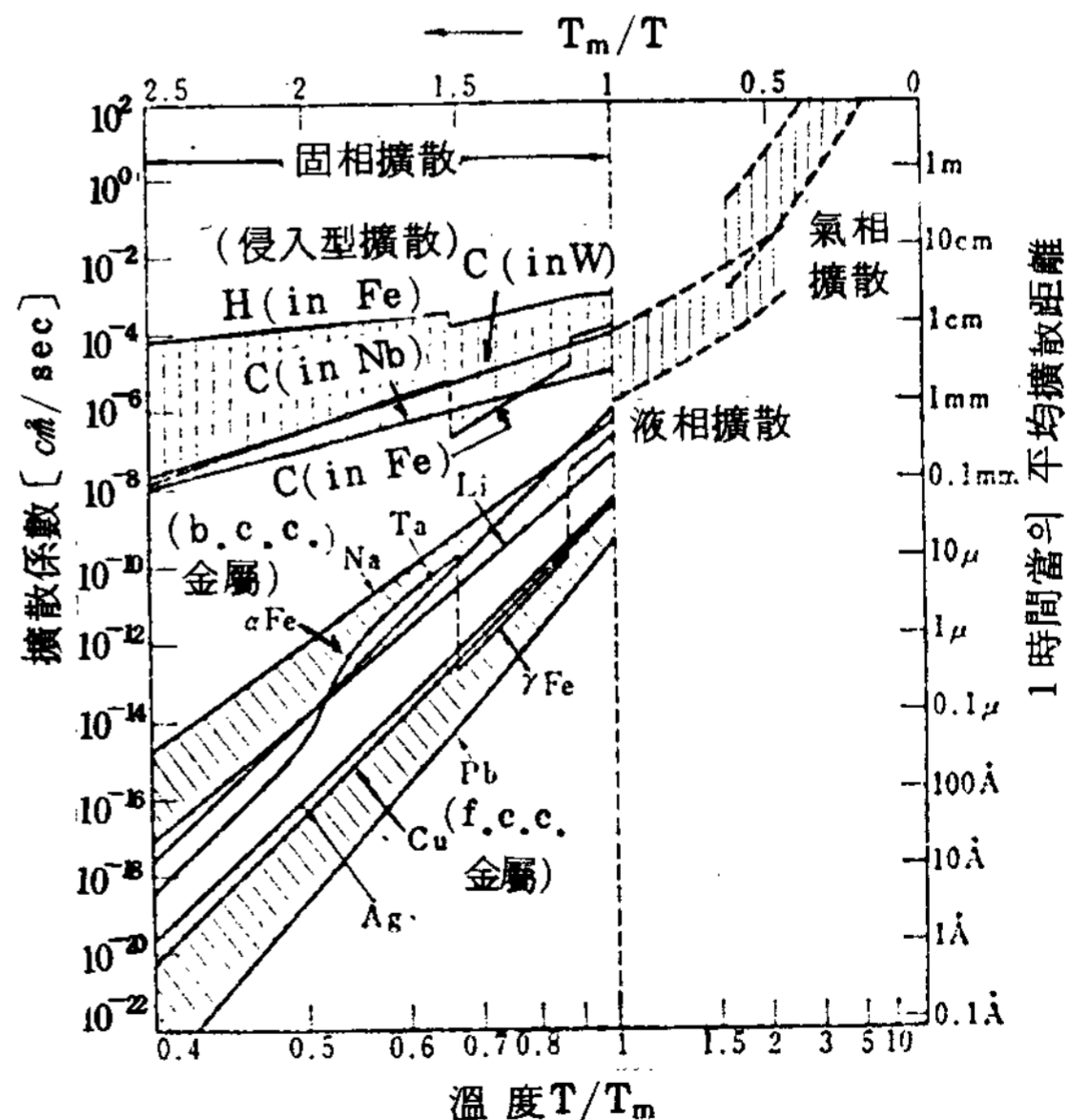


그림 41 金屬에 있어서 各種 擴散의 比較

용점 직하의 온도로 가열한 경우, 결정중의 공공 (空孔) 밀도는 10⁴ 개의 원자에 대해서 1 개 정도, 바꾸

* 고려대학교 공과대학교수
** 고려대학교 대학원

어 말하면 1cm당 10^{19} 정도 존재하고, 더구나 결정 자체가 매초 10^{13} 회 정도의 비율로 진동하고 있기 때문에, 공공은 결정 중을 여기 저기 왔다 갔다 한다. 이 결과 어떤 원자의 인접 위치에도 공공(vacancy)이 찾아 올 수 있는 기회(chance)가 생겨서 원자 이동이 연속으로 일어나게 된다. 이와 같은 기구에 의한 결정내 확산을 공공형 확산(vacancy mechanism diffusion)이라 하고 금속 결정에서 확산은 대부분의 경우가 공공형 확산이다.

단, Fe 중에 C나 H, N, O 등과 같은 원자 반경이 작은 침입형 고용 원자는 그림 40(c)와 같이 침입 위치로부터 인접한 침입 위치로 원자의 틈사이를 통하여 이동한다. 이러한 기구의 확산을 침입형 확산(interstitial diffusion)이라고 하며 그림 41에 나타난 것처럼 공공형 확산에 비하여 대단히 빠르다.

b. 확산계수(diffusion coefficient)

확산 현상을 해석하는 경우의 기본 법칙은 잘 알려진 Fick의 법칙이다.

$$\left. \begin{aligned} \text{Fick의 제 1법칙: } J &= -D \frac{\partial c}{\partial x} \\ \text{Fick의 제 2법칙: } \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} (26)$$

제 1법칙은 정상적인 확산, 즉 확산장(擴散場)의 1 정점(定點)에만 주목(注目)한다면, 농도도 그의 구배도 시간의 경과에 의해서 거의 변화하지 않는, 마치 개울의 흐름과 같은 물질의 이동에 적용되는 식이며, 물질유속 $J [g/cm^2 \cdot sec]$ 이 농도구배 $[g/cm^3 \cdot cm]$ 에 비례하는 것을 나타내고 있다. 여기에서 비례상수 $D [cm^2/sec]$ 는 확산계수(diffusion constant)라 불리운다.

제 2법칙은 농도가 시간에 따라 변하는 비정상 확산을 기술하기 위해서 사용된다. 이 경우에도 확산 계수 D 만이 물질계에 의존하는 값이기 때문에, 만약 확산계수 D 의 값이 이미 알려져 있다면, 현상(現象)에 가장 적합한 경계 조건을 설정하여 윗 식을 풀으므로써 확산현상을 수치적으로 해석할 수 있다. 따라서 확산 계수 D 의 값이 그 물질계의 확산성(diffusivity)의 대소(大小)를 나타내기 때문에 확산에 의해 지배되는 현상을 논(論)하는 경우에는 언제나 D 의 값의 대소(大小)가 고려된다.

이러한 고찰에서 잘 사용되는 식은 Einstein 식으로 불리우는 것으로 t 시간 당의 평균 확산 거리 \bar{x} 및 D 와의 관계는

$$\bar{x} = (2Dt)^{1/2} \quad (27)$$

로 표시된다.

예를 들면, 많은 금속에서는 용점 직하에 있어서 $D \approx 10^{-8} cm^2/sec$ 이기 때문에 1시간당의 평균 확산 거리는 $\bar{x} = (2 \cdot 10^{-8} \cdot 60^2)^{1/2} \approx 10^{-2} cm$ 로 추정된다. 또 용점 직상(直上)의 액상에서는 $D \approx 10^{-4} cm^2/sec$ 이므로 똑같은 계산에 의해서 1시간당의 평균 확산 거리는 $\bar{x} \approx 1 cm$ 로 추정된다.

확산 계수 D 의 온도 의존성은

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (28)$$

와 같이 표시된다. 여기에서 D_0 는 진동수 인자(frequency factor), Q 는 확산의 활성화 에너지(activation energy)의 값이고 또 R 은 기체 상수이다. 윗 식으로부터 분명하게 알 수 있는 바와 같이 확산 계수는 온도가 상승함에 따라 급격히 증대(增大)하는 특징을 갖고 있으며, 이것을 도시하는 경우에는 통상, Arrhenius plot라는 방법이 이용된다. 즉, 종축을 $\log D$, 횡축을 $1/T$ 로 하면,

$$\log D = \log D_0 - (\log e) \cdot (Q/RT)$$

이기 때문에 $\log D$ 와 $1/T$ 과는 직선 관계로 된다. 그림 41은 횡축을 $1/T$ 대신에 각 금속의 용점 T_m 와 T 와의 비, 즉 T_m/T 로 함으로써 용점 보정을 한 경우의 확산 계수의 Arrhenius plot인데 거의 모든 금속의 확산 계수가 대개 동일한 선상에 있다. 이것은 주목할 만한 것이다.

이 그림은 또 fcc 금속보다도 bcc 금속 쪽이 일반적으로 확산성(diffusivity)이 높다는 것을 나타내고 있다.

c. 이상(異常)한 고속 확산

고용체 결정에 있어서 통상의 확산은 전술(前述)한 바와 같이 공공(空孔)을 매개로 한 공공형 확산에 의해서 이루어지지만 특별한 경우에는 공공형 기구 보다도 이상(異常)하게 빠른 원자 이동이 일어나는 것이 있는데, 그 대표적인 것이 표면 확산(surface diffusion)과 입계 확산(boundary diffusion)이다. (그림 42 참조)

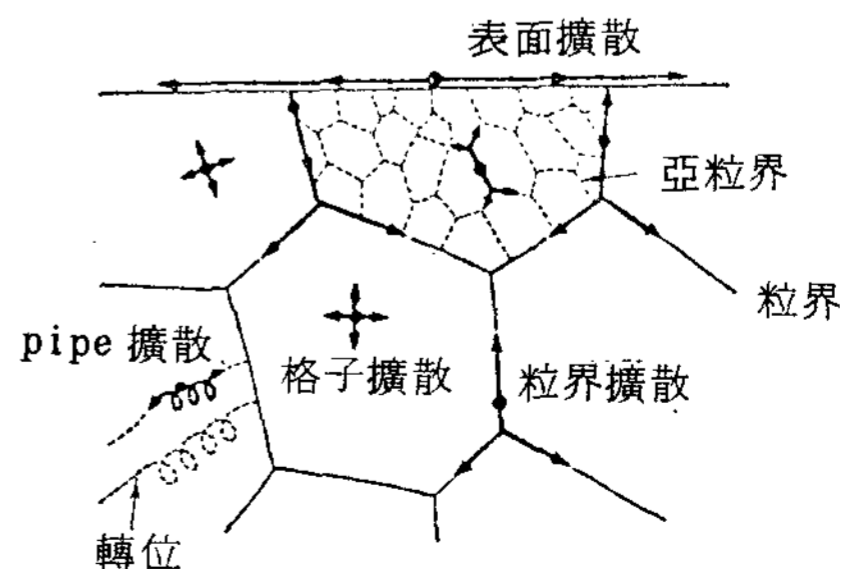


그림 42 固體結晶에 있어서 各種 擴散

통상의 결정내 확산을 이들 이상확산(異常擴散) 과 구별하고자 할 때에는 격자확산(lattice diffusion) 또는 체적확산(volume diffusion) 등이라 부른다.

실례로서 순은(純銀) 결정에 있어서 은(銀)원자의 확산 - 이러한 확산을 자기확산(self diffusion) 이라 하며 방사성 동위원소를 사용하여 실험한다. - 에 대한 측정 결과를 그림 43에 표시했는데, 용접 부근의 온도에서 비교하면, 표면확산의 확산계수는 격자확산 계수의 10^5 배, 입계확산의 확산계수는 10^3 배이고 온도가 낮아짐에 따라서 그 차이는 더욱 크게 된다.

또 하나의 고속(高速) 확산의 예(例)는 열간 가공(熱間加工) 중에 있어서의 확산이며, 그림 44에 예시한 바와 같이 $\epsilon = 10^{-6}$, 결국 매초 10^{-4} % 정도의 저속(低速) 변형에 있어서조차도 격자 확산의 확산 계수가 100 배 정도로 증가하고 있다.

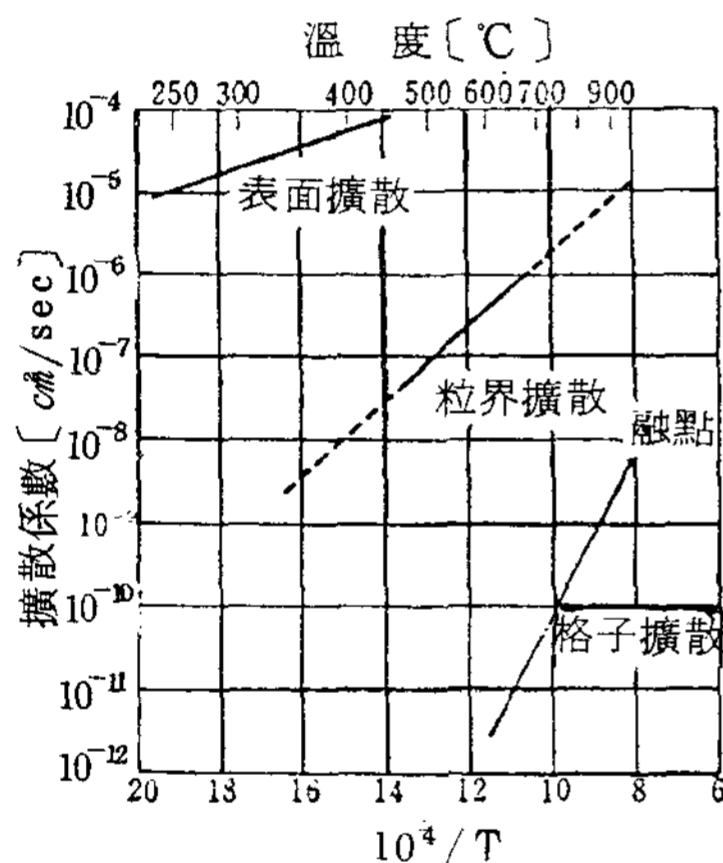


그림 43 Ag의 格子擴散, 粒界 및 表面擴散

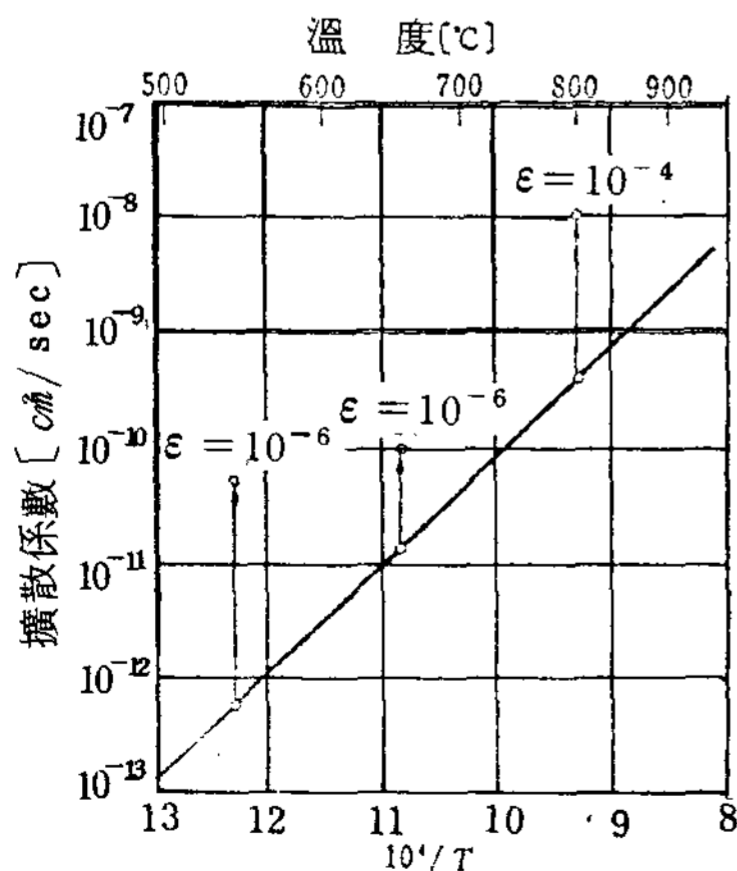


그림 44 塑性變形에 의한 Ag의 自己擴産의 促進

소성(塑性) 가공에 의해서 확산이 촉진되는 원인은 아직도 명확하지는 않지만

i) 소성 변형에 의해서 과잉으로 발생한 공공(空孔)이 매개가 되어 확산이 촉진된다.

ii) 소성 변형에 의해서 증식(增殖)한 전위선(轉位線)에 따라 고속(高速) 확산 - 이것을 파이프 확산(pipe diffusion)이라 한다. - 이 일어난다. 라고 하는 2가지 이유 때문일 것으로 생각되고 있다.

4.2 합금에 있어서의 응고 편석과 그 제거(除去)

3절에 기술한 바와 같이, 합금의 응고나 공정(共晶), 포정(包晶) 반응과 같은 상변화에는 통상, 용질 성분의 분배 반응(分配反應)이 수반된다. 따라서 합금의 상변화가 일어나기 위해서는 확산이 이루어지는 것이 필요하고 완전한 평형 상태를 유지하면서 냉각하기 위해서는 당연히 확산이 충분히 일어날 수 있도록 서냉(徐冷)하지 않으면 안된다.

도대체 어떠한 정도의 속도로 냉각하면 평형 상태에 가까운 조직이 얻어질 것인가를 추정하기 위해서, 일례(一例)로서 합금의 응고에 관해서 생각해 보자. 그림 45와 같은 상태도를 갖는 A-B 2원계에 있어서 조성 x의 합금을 온도 T_1 에서부터 충분히 느린 속도로 냉각하면, 액상선과의 교점 T_2 에서 응고를 개시하고 액상과 고상과의 사이에 용질 원자의 분배가 이루어져서, 액상의 조성은 액상선 상을 따라 $l_2 \rightarrow l_3 \rightarrow l_4$ 로, 고상의 조성은 $s_2 \rightarrow s_3 \rightarrow s_4$ 로 변화 한다는 것은 앞에서 기술한 바와 같다.

그러나, 이와 같은 완전 평형이 유지되기 위해서는 응고의 진행에 따라 액상 및 고상내에 있어서 확산이 완전히 이루어지지 않으면 안된다. 지금 액상 및 고상중에 대한 확산계수를 각각 $D^l \approx 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 및 $D^s \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 라고 하고 또한, 응고가 완료한 때의 결정립의 평균 반경을 $r \approx 10^{-1} \text{ cm}$ 라고 가정한다. 각 결정립은 응고 개시서부터 종료까지의 시간동안 성장한 것이기 때문에, 응고 구간을 통과하는 사이에 액상에 있어서나 고상에 있어서나, 평균 r의 거리 이상을 원자가 확산해야 할 필요가 있고, 그러기 위해서 필요한 시간 t는 식(27)으로부터 액상의 경우에 약 1분간, 고상의 경우에 약 6분간으로 추산(推算)되어진다.

이들의 소요시간과 실제의 응고시간을 비교하면 액상에서는 충분히 평형 조성에 유지될 수가 있으나, 고상에서는 평형조성에 유지된다는 것은 있기 어렵다는 것을 알 수가 있다.

다음에 실제에서는 어떠한 조성 분포로 되는가를 추

정해 보자. 간단하기 위해 액상에서는 응고 중에 완전하게 확산이 일어나고, 또 고액(固液) 양상(兩相)의 계면(界面)에서는 항상 평형 분배가 성립한다고 가정(假定)하면, 액상 전체의 평균 조성 및 고상의 계면 조성은 위와 똑같이 각각 $l_2 \rightarrow l_3 \rightarrow l_4$, $s_2 \rightarrow s_3 \rightarrow s_4$ 와 같이 변화할 것이다. 그러나, 고상내에서는 확산이 거의 일어나지 않기 때문에 고상 전체의 평균 조성은 $s_2 \rightarrow s_3' \rightarrow s_4'$ 와 같이 변화하여 온도 T_4 에 있어서도 다소 액상이 남아 있고, 온도 T_5 까지 냉각되지 않으면 응고가 완료되지 않는다. 이 결과, 그림 45의 우측 그림에 모델적으로 표시한 바와 같이, 응고 조직은 균질하지 않고 결정의 중심과 주변의 조성이 다르다. 이와 같은 조성의 불균일성을 편석(segregation)이라 하며, 응고 구간의 온도 범위가 큰 합금일수록 현저하게 편석이 일어난다.

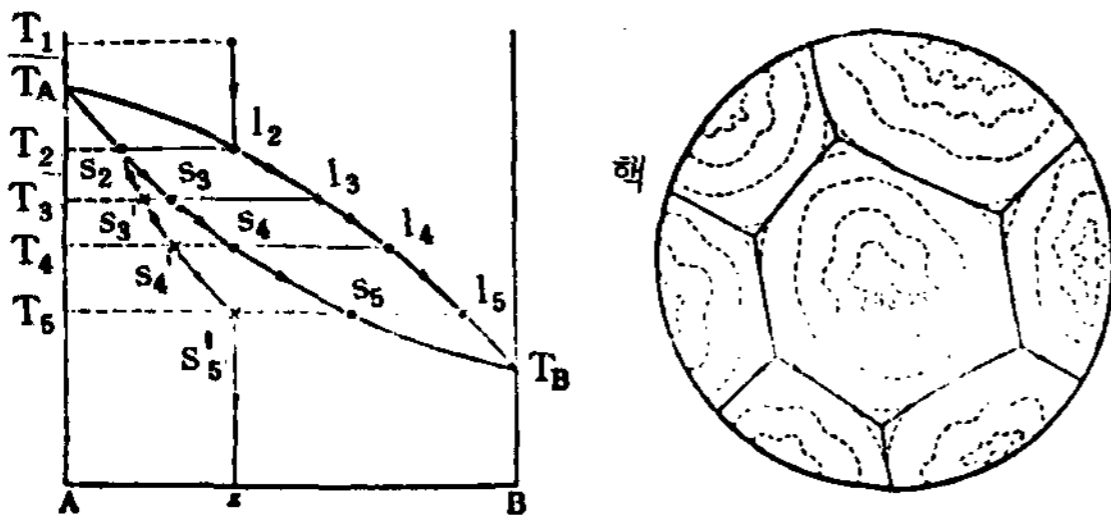


그림 45 凝固에 따른 micro 偏析

편석이 일어난 조직을 현미경으로 관찰하면 성분 농도의 차에 기인하는 etching의 농담(濃淡)이 나타나며, 이러한 조직을 유핵조직(coring structure)이라 한다. 또 결정은 통상 수지상(樹枝狀)으로 성장하기 때문에, 응고에 따른 편석(偏析)도 수지상(樹枝狀)으로 되는 것이 많다. 이것을 수지상 편석(inter-dendritic segregation)이라 한다. 이와 같은 편석이 형성되어 버리면 합금의 성질이 불균일 해지기 때문에 가능한한 제거해야 할 필요가 있다. 이를 위해서 통상 고상(固相)선 직하(直下)의 온도로 장시간 가열하여 충분히 확산시킨다. 이것을 균질화 처리(homogenization) 또는 확산 소둔(diffusion annealing)이라 한다. 또한 확산에 의한 조성의 균일화는 소성(塑性) 변형에 의해 조직을 미세하게 해도 촉진될 수 있기 때문에, 열간 단조(鍛造)와 균질화 처리를 반복함으로써 편석을 비교적 빠르게 제거(除去)할 수가 있다.

4.3 합금의 조직에 미치는 급냉 효과

합금의 응고나 공정(共晶), 공석(共析) 반응등과 같

이 원자의 확산이 주역(主役)이 되는 상변화는, 일반적으로 확산형 상변화(diffusional phase transformation)이라고 한다. 이런 형의 상변화는 모상(母相) 내에 새로운 상(新相)의 핵이 발생하여 이 핵이 성장해 새로운 상(新相)을 형성한다고 하며, 핵발생 - 성장과정에 의하여 진행되는 특징이 있으며, 상변화의 양상(樣相)은

- (1) 핵 발생의 도수(度數) : 핵 발생과정
- (2) 용질원자가 신상계면(新相界面)까지 확산하는 속도
- (3) 용질원자가 신상계면(新相界面)을 타고 넘어가는 속도

에 의해서 지배된다. 따라서 상변화가 일어나는 온도 영역을 적당한 속도로 냉각함에 의해서 핵발생과 그 성장 속도를 제어(制御)하면 요구하는 조직을 얻을 수 있다. 이와 같은 조직 제어를 목적으로 하는 냉각법에는 여러가지가 있으나, 여기에서는 냉각속도를 크게 하는 것에 의한 효과만을 주시해 다음의 3종류로 분류하여 고찰한다.

- i) 확산형 상변화가 단시간내에 이루어지기 때문에 조직이 미세화 된다.
- ii) 확산형 상변화가 급냉에 의해서 저지되고 고온상이 그대로 상온까지 급냉되어진다.
- iii) 확산형 상변화가 급냉에 의해 저지되고 그 대신에 비확산(非擴散)형 상변화(diffusionless phase transformation)

가 일어나서 다른상이 형성된다.

그림 46은 급냉에 의한 조직의 미세화를 모델적으로 표시한 것으로서 냉각속도가 빠르게 될수록 과냉이 되어 핵발생의 도수(度數)가 크게 되고, 한편 확산에 의한 용질 원자의 보급이 부족하여 새로운 상(新相)의 성장 속도가 늦어지게 되기 때문에 조직이 미세하게 된다. 또한 예를 들면, 공석반응과 같은 공정형 반응

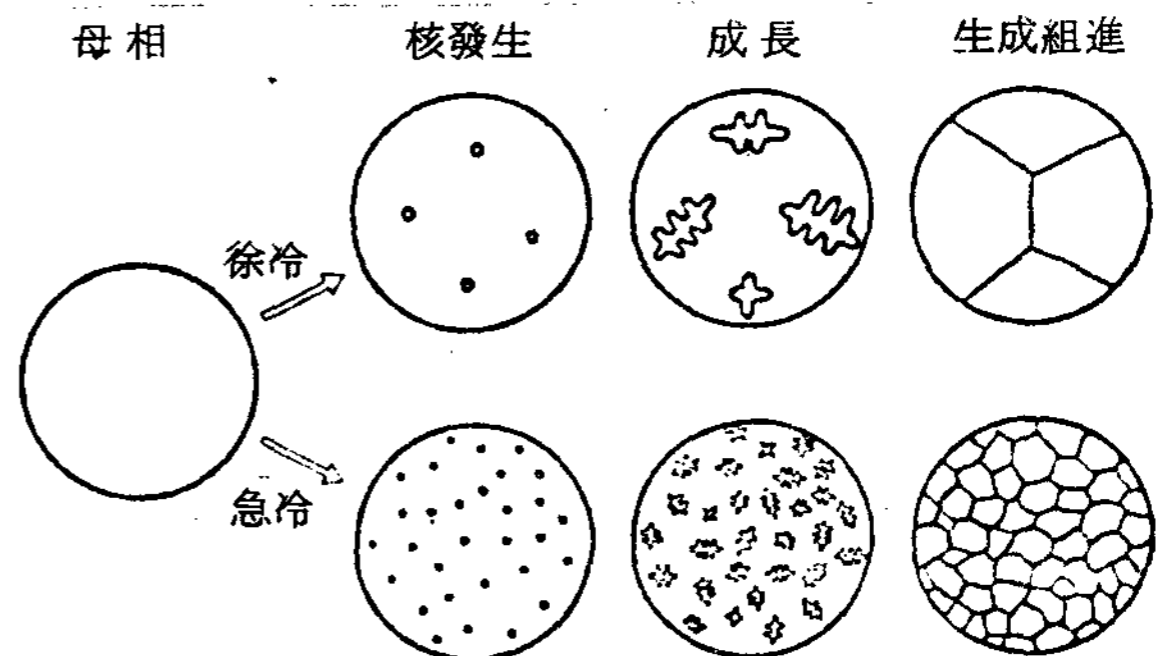
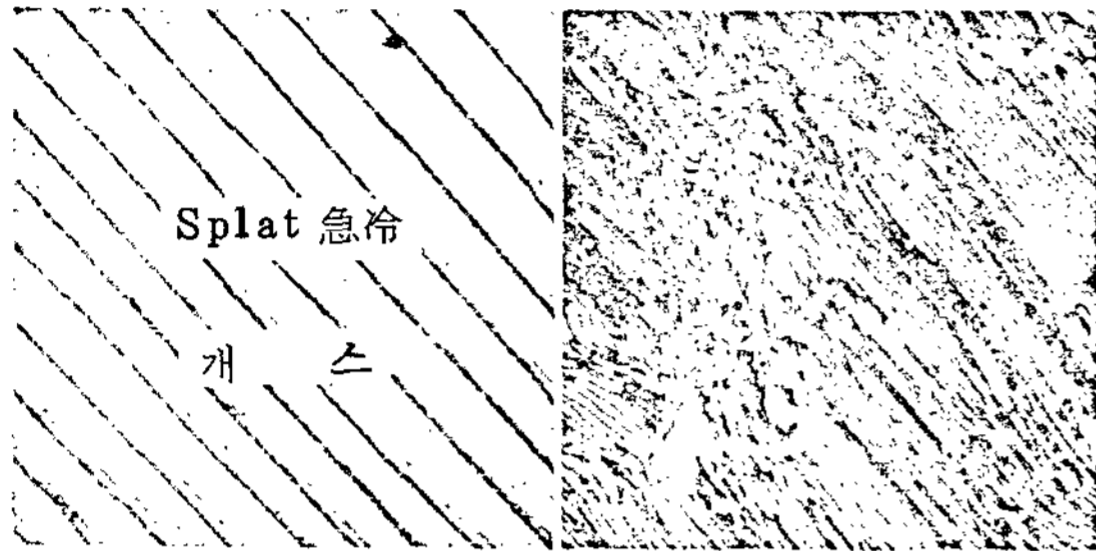


그림 46 急冷凝固에 의한 組織의 微細化

의 경우에는 냉각 속도가 빠르게 됨에 따라서 반응시의 원자 이동 거리가 작게 되기 때문에 그림 47 (a), (b)에 실례를 나타낸 바와 같이 생성 조직이 미세하게 된다.

다음에 급냉에 의한 고온상(高溫相)의 과냉은, 급냉에 의해서 핵발생-성장이 완전히 저지 되어 고온상(高溫相)이 그대로 상온으로 가져오는 경우이며, 그림 48에 있어서 (a) 과냉고온상 및 비정질상(非晶質相),



(a) 冷却速度: 每分 1°C (×1700) (b) 冷却速度: 每分 100°C (×1700)

그림 47 0.8% C 炭素鋼의 共晶組織에 있어서 層間隔에 對한 冷却速度의 影響

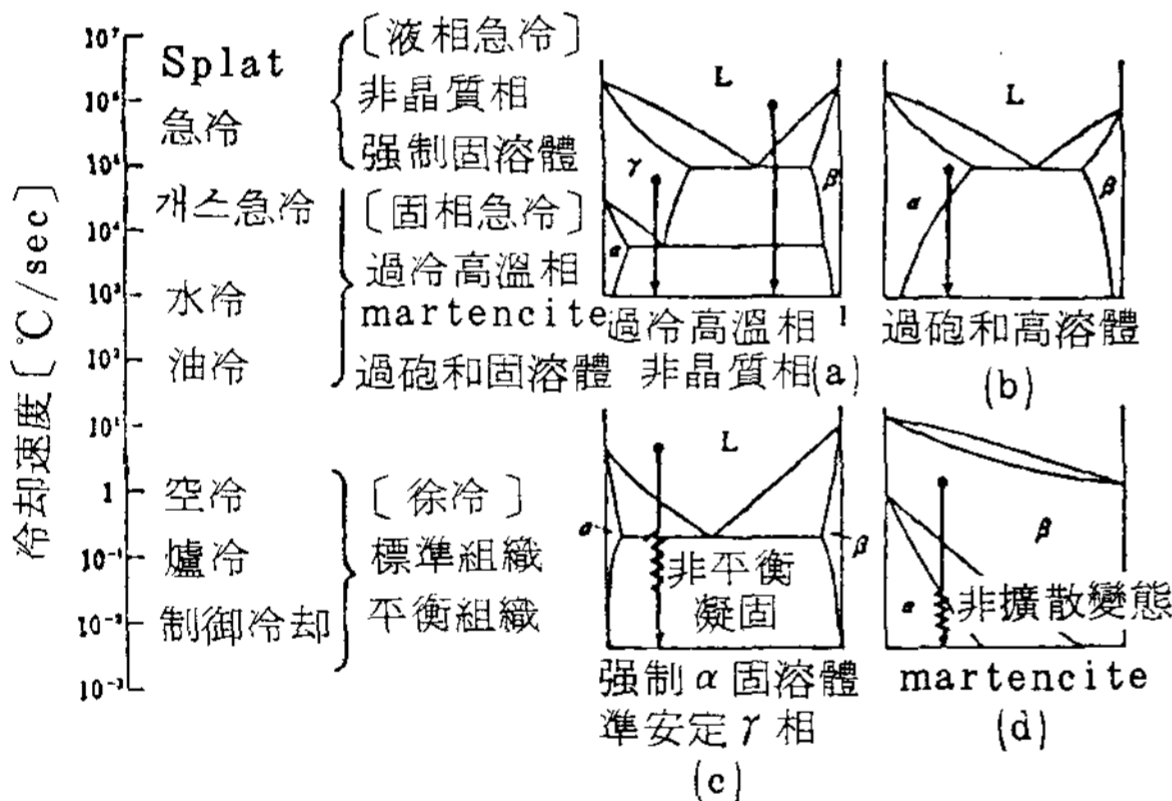
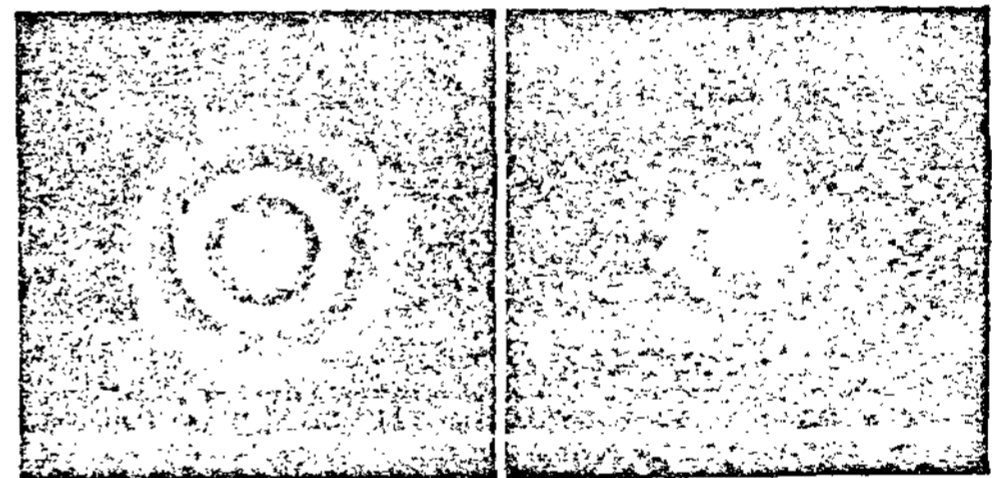
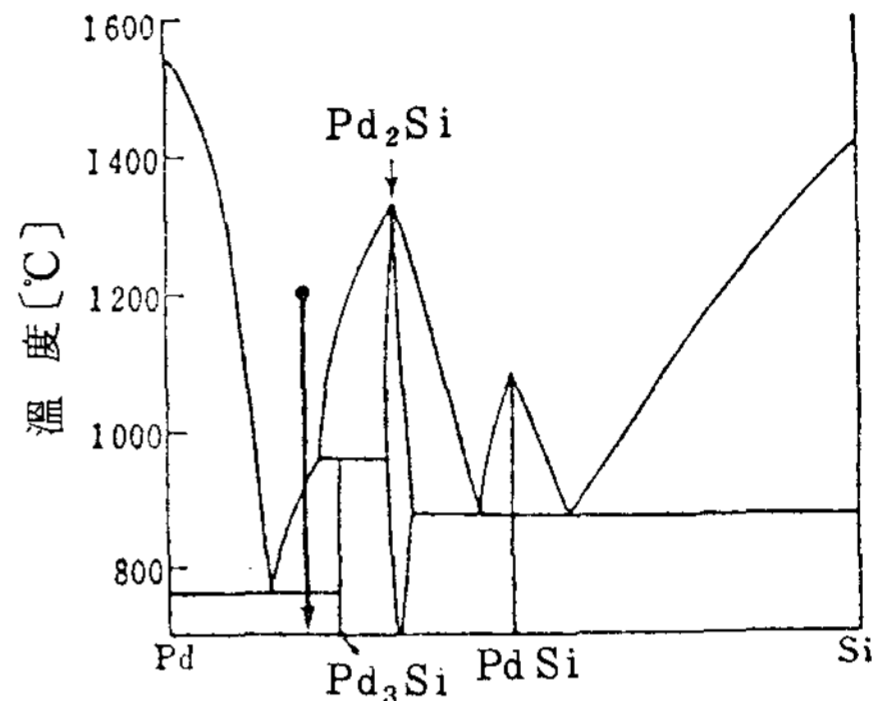


그림 48 急冷法의 種類와 그의 效果

(b) 과포화 고용체가 그의 예이다. 이들 중에서 과포화 고용체는 제 2 상의 석출을 저지시키기만 하면 되기 때문에 수냉 (water quenching) 이나, 유냉 (Oil quenching) 과 같은 냉각법으로 충분하나, 비정질상 (非晶質相) 이나 과냉 고온상을 얻기 위해서는 본래 일어나야 할 응고 반응과 결정 구조의 변화를 저지하지 않으면 안되기 때문에 어떠한 합금의 경우에서도 가능하다고는 할 수 없다.

여기서는 액상과 과냉에 대하여 기술하면, 금속 중에서도 Se, Te 과 같은 반금속(半金屬) 이라고 불리는 원소는 결정화 속도가 늦기 때문에 용이하게 비정

질상으로 되지만, 일반 금속이나 합금은 결정화가 빠르기 때문에 비정질(非晶質) 그대로를 상온으로 가져오는 것은 불가능 하다고 생각되어 왔다. 그러나, 근년에 splat cooling 법이라 불리는 특수한 방법이 개발되어 액체 합금을 10⁶ °C/sec 이상의 냉각 속도로 초급냉할 수 있게 되었다. 그림 49는 그의 성공례이고, 초급냉한 Pd-Si 계 합금의 전자 회절상인데 비정질상(非晶質相) 특유의 불명료한 동심원상(同心圓狀) 이 나타나 있다. 이 예에서도 추정(推定) 되는 것과 같이

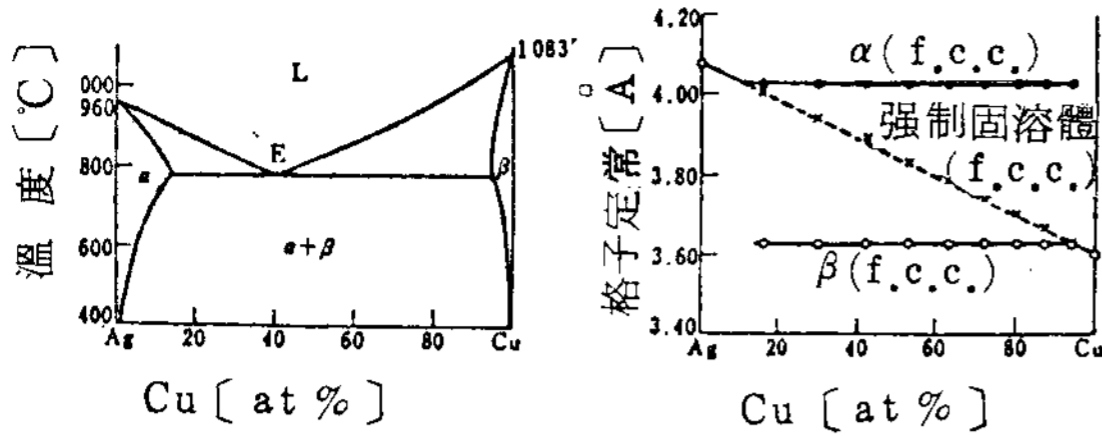


(a) 非晶質相의 電子回折 (b) 非晶質相을 加熱하여 結晶化한 것의 回折像

그림 49 超急冷에 의해 非晶質相의 過냉에 成功한 實例

성분 금속의 용점보다도 훨씬 낮은 온도까지 액상 영역이 확장되어 있는 합금계, 바꾸어 말하면 공정 온도가 극단적으로 낮은 상태도를 갖는 합금의 경우에, 액상이 과냉되기 쉬워 비정질상(非晶質相)이 얻어질 수 있다.

액상 상태에서부터 초급냉(超急冷)해도 냉각 중에 결정화가 일어나 버려, 비정질상(非晶質相)을 얻을 수 없는 경우에도 본래의 평형 상태도 중에는 기입되어 있지 않는 새로운 상(新相)이 형성되는 것이 있다. 이것이 제 3의 급냉효과, 즉 냉각에 의한 이상상(異常相)의 형성이고 그림 50은 그 실례인데, Ag-Cu 계 합금은 본래 고상 상태에서는 거의 고용하지 않음에도 불구하고, 액상 상태에서 융합시킨 것을 초급냉하면 응



Ag-Cu 합금을 共晶溫度以下の 750°C 에서 急冷한 경우 : 實線
液相에서 超急冷한 경우 : 點線

그림 50 超急冷에 의해서 强制固溶體가 얻어진 實例

고시에 2상 분리 반응이 일어나지 않기 때문에 임의 조성의 균일 고용체가 얻어질 수 있는 것을 알 수가 있다.

또한, 표 5는 액체 합금을 초급냉한 경우에, 평형상

태도 중에는 존재할 수 없는 새로운 상이 준안정상(準安定相)으로서 나타난 실례이다.

급냉에 의한 이상상(異常相)의 형성의 또 한 가지 예는 강(鋼)의 소입(quenching) 경화이다. 즉, 탄소를 고용한 fcc 구조의 γ 상을 수냉하면 공석 변태($\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$)가 저지(沮止)되고, 대신 martensite라고 하는 특유한 비확산(非擴散)형 상변화가 일어나서, 탄소를 과포화로 용해한 체심 정방 구조의 상(相)으로 되어 현저하게 경화한다. 이 현상은 모두 고대 희랍시대에서부터 도검(刀劍)의 제조에 응용되어 왔다고 하나, 그 본질이 연구되기 시작한 것은 겨우 50년 전부터이고, Fe 합금 뿐만이 아니라, Ti 합금이나, Cu-Al계 합금 등의 많은 합금을 급냉했을 때에도 보여지고 있다.

표 5 液相狀態에서의 超急冷에 의해서 形成된 準安定相

合金系	組 成 [at %]	準 安 定 相		備 考
		結晶型	格 子 常 數 [Å]	
Ag - Si	10 ~ 15 % Si	hcp	$a = 2.87, c = 4.52$	平衡狀態圖는 單純共晶型
Ag - Ge	15 ~ 26 % Ge	hcp	$a = 2.89, c = 4.72$	同 上
Au - Ge	18 ~ 23 % Ge	hcp	$a = 2.87, c = 4.73$	同 上
Au - Sb	13 ~ 15 % Sb	hcp	$a = 2.90, c = 4.73$	金屬間化合物 $AuSb_2$ (立方晶) 이 安定相으로 存在한다.
Fe - C	4 ~ 6 % C	hcp	$a = 2.62, c = 4.32$	Fe_3C (斜方晶)가 通常으로 나타남

회 원 동 정

- 이원식 회원 대한중기공업(주) 창원공장에서 서울 본사근무 발령
- 남원식 " 한국호세코(주)에서 홀로루테크(주)로 전직
- 신영범 " 삼선공업(주)에서 한국비철주조센타로 전직
- 정동모 " 세기산업(주)에서 보광금속공업사로 전직
- 차명철 " 대한중기공업(주)에서 한국신동공업(주)로 전직
- 전관일 " 진주시 소재 조양공업사 이사로 승진 근무
- 윤병주 " 서강엔지니어링(주)으로 전직