

講 座

金 屬 強 化 法 (2)

이종남* 한상우**

2. 석출 및 분산에 의한 강화

재료를 실온 혹은 특정 온도에서 장시간 維持할 때에 성질의 변화가 일어나는 경우가 있다. 이를 시효 (aging)라 한다. 특히 전자를 자연시효 후자를 인공시효라고 한다.

그런데 경도가 변화하는 경우의 시효를 시효경화 (age hardening)라 한다. 다음에 기술하는 strain 시효경화도 그의 한 예이지만 여기에서 취급하는 석출에 의한 강화도 시효경화의 일종이다.

여기에서는 과냉 고용체로 부터의 석출 과정에 대해서는 생략하기로 하고 시효석출에 수반하여 일어나는 기계적 성질의 변화에 관해서만 설명하기로 한다. 많은 Cu 합금이 고용체 상태로서 사용하는데에 반하여 일반적인 Al 합금은 Cu 합금에 비해서 고용범위가 협소하고 고용강화는 그다지 기대할 수 없지만 석출 경화를 이용하여 성질을 대폭 제어할 수 있는 것이 많다.

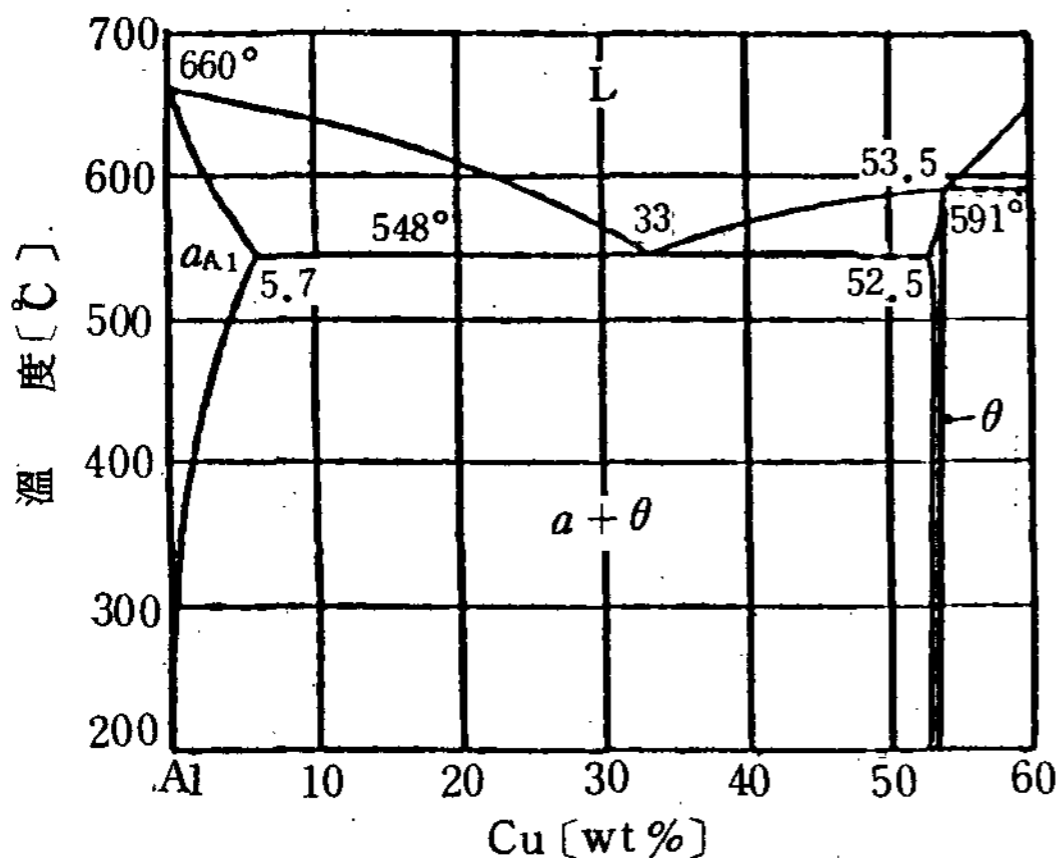


Fig. 11 Al-Cu系 Al側狀態圖

Fig. 11은 Al-Cu계합금의 Al측 상태도이다. 여기에서 분명한 바와 같이 5.7% Cu이하의 합금은 용체화 처리에 의해서 강제고용체를 만들 수가 있다. 그리고 시효에 수반하는 성질의 변화⁶⁾에는 기계적 성

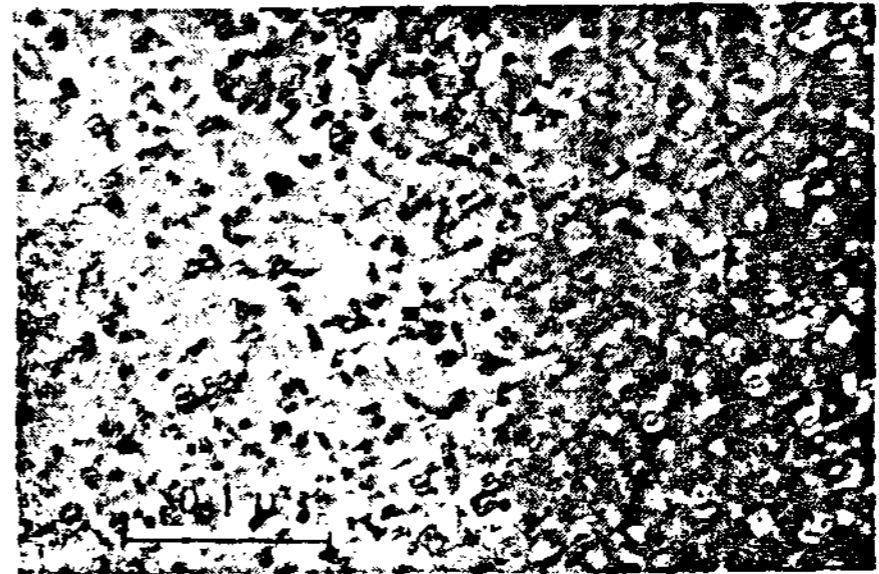


Fig. 12 Al-1.7at% Cu-0.02at% 합금을 210°C에서 5min 동안 時效한 theta'相 주위의 整合 strain(x160000)

질 변화로서 인장강도, 경도, 연실율 및 전연성 등이 있고 물리적 성질변화로서는 격자상수, 비열, 전기저항 및 자성 등이 있으며 화학적 성질변화도 있다. 즉 이 합금은 G.P(I) -> G.P(II) -> theta' -> theta로 석출상이 복잡하게 변화하며 최고경도는 theta' 석출의 단계에서 나타난다. Fig12는 Al-1.7at% Cu-0.2at% In 합금을 218°C에서 5min시효한 때의 整合 strain을 나타내며 이 strain場이 전위의 운동에 대해서 방해를 하게 되어 경화에 기여한다. 일반적으로 석출초기의 입자는 整合的이며 또한 작기 때문에 응력이 높은 경우, 전위는 입자 (혹은 Zone) 를 관통(Cut)하여 진행하게 된다. 이 때 입자가 갖는 strain場에 저항하여 전위를 진행시키는 응력 tau는 Mott Nabarro에 의해 다음 같은 식으로 나타낼 수 있다.⁸⁾

tau = mu*b / 2*lambda

여기서 lambda는 입자간의 거리이며, b는 burger's vector의 크기이다. 충분히 성장한 강한 입자의 경우, 특히 基他和 非整合 입자의 경우에는 Fig13에 나타낸 바와 같이 전위는 입자의 주위에서 slip이 일어나지 않는 영역을 남겨서 (바꿔말하면 전위 환을 남겨) 입자간을 by path한다. 이때의 응력 Z는 Orowan에 의해서 다음식으로 나타낼 수 있다.⁹⁾

tau = mu*b / lambda

Ansell-Lenel은 전위가 입자를 파괴하여 진행하는 경우를 고려해서 다음식을 유도하였다.

* 高麗大學校 工科大學教授
** 高麗大學校 大學院

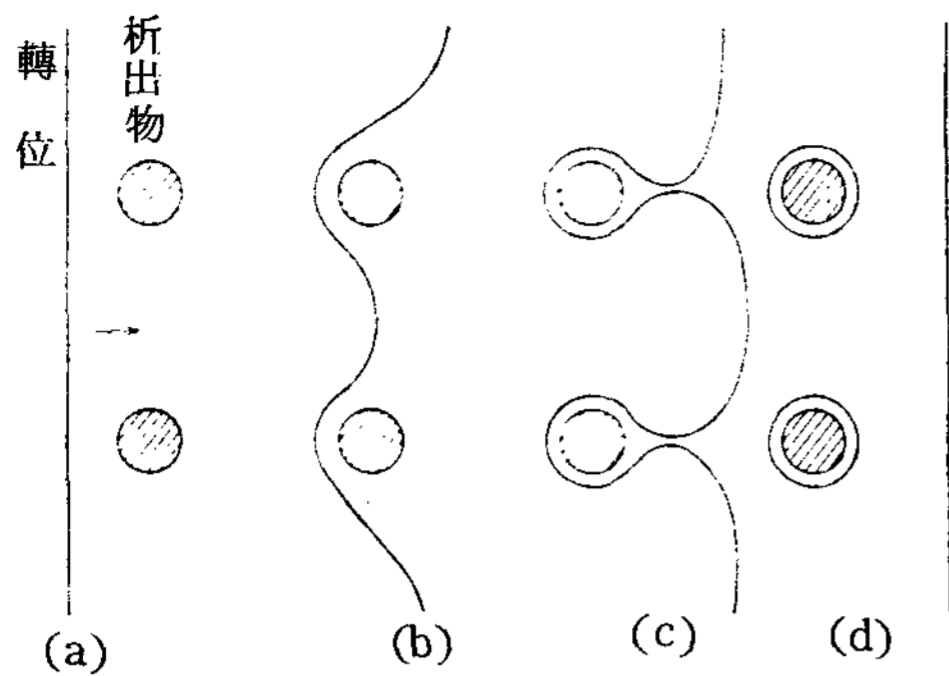


Fig. 13 轉位가 粒子間을 by-pass하는 模型

$$\tau = \sqrt{\mu \mu' b / 2 \lambda c}$$

여기서 μ, μ' 는 기지 및 입자의 강성율이고, C는 입자의 결정의 완전성을 나타내는 parameter이다. 과시효 상태로 되어서 입자에 다수의 전위가 둘러쌓인다고 생각한 경우에 대해서는 소위 Fisher-Hart-Pry의 이론이 있다.¹⁰⁾ 즉 분산입자의 Volume fraction을 f, 입자가 견디는 응력을 τ_c 라하면 이 합금은 가공경화후 $\tau = 3 \tau_c f^{3/2}$ 의 응력에 도달하여 입자의 파괴가 시작되고 입자 주위의 전위 퇴적 (Pile up)은 포화에 달하며 그 이상의 경화는 基他 사체의 성질에 따라 좌우되므로서 경화의 정도는 작게된다.

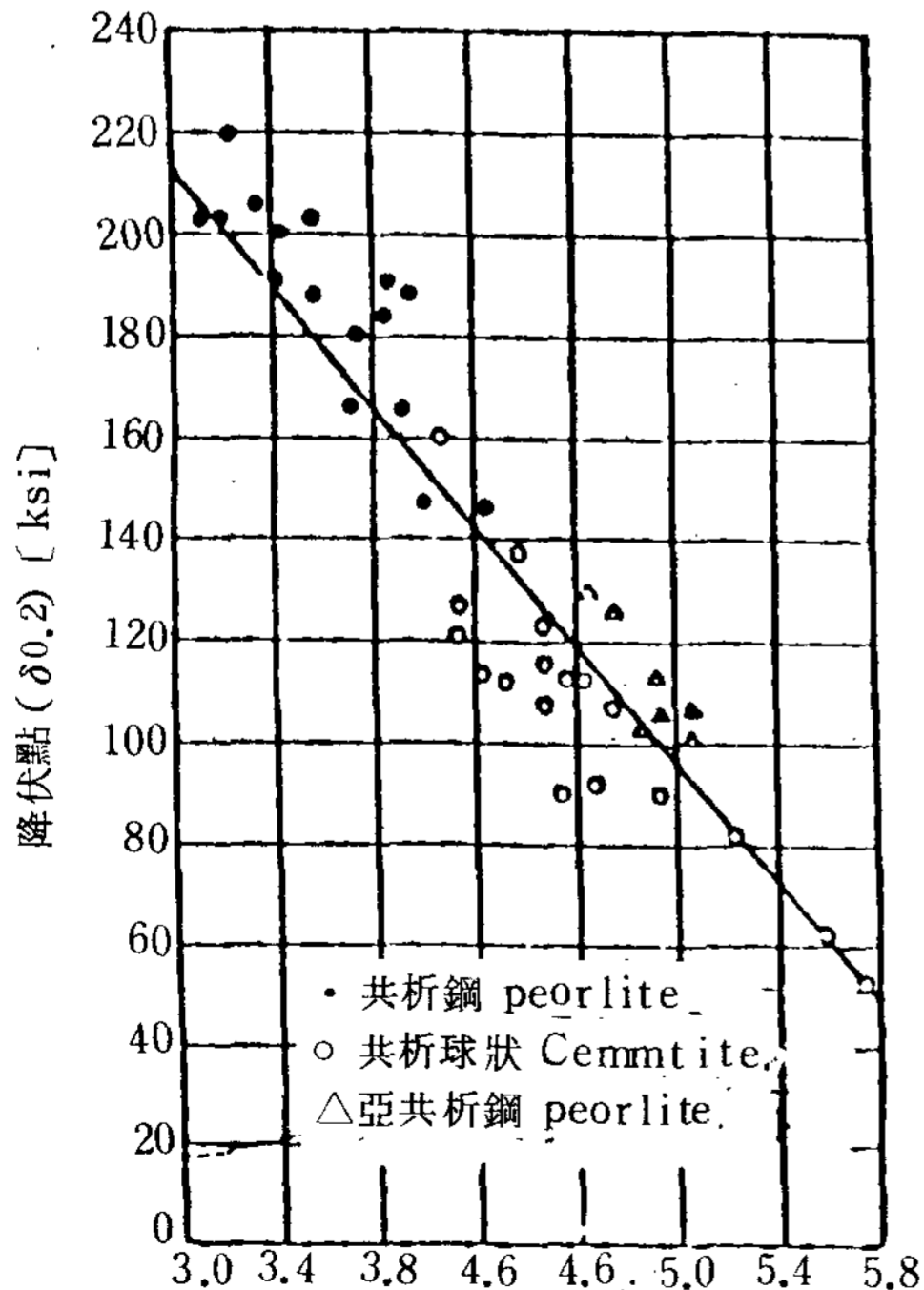


Fig. 14 炭素鋼의 Cementite 粒間距離와 降伏點의 關係

실제의 석출경화 합금에 대하여 상술한 이론을 곧바로 적용하는 데에는 또 문제가 남아 있다. Fig14는 탄소강의 항복강도와 Fe₃C의 입자간 거리와의 관계를 나타내고 있지만 이 경우에 있어서 τ 는 $\log \lambda$ 의 직선적 관계에 있음을 알 수 있다.¹¹⁾

상술한 것 이외에도 석출의 각 단계에 대해서 실험사실과 일치하도록 강도이론이 여러가지로 제창되어 있다. 그러나 일반적으로 강도에 대한 분산입자의 효과가 좋은 것으로서는 다음것들을 들 수 있다. (1)분산은 미세할 수록 좋고 (2)整合 變形과 같은 내부응력을誘發하는 입자의 경우가 효과적이며 (3)연성이라는 관점에서 생각한다면 입자의 계면에서 박리가 일어나지 않고 基他와의 wetting이 좋은 것이 바람직하다.

Fig15은 Fe-C, Fe-N계 상태도의 Fe 축의 부분으로서 α -Fe 중의 C, N의 용해도 곡선을 나타낸 것이다. 이른바 순철은 0.01%전후의 C와 N을 함유하고 있다. 이와같은 순철 혹은 연강을 700°C부근에

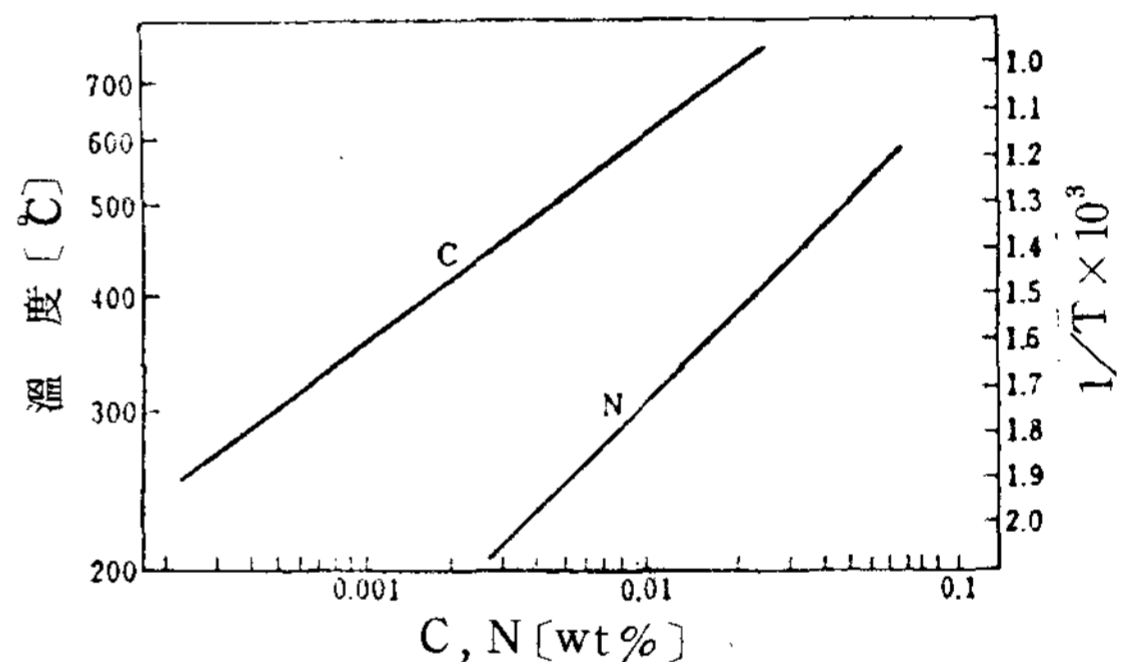


Fig. 15 純鐵中の C, N의 溶解度

서 급냉하면 과잉으로 고용된 C와 N은 탄화물, 질화물로서 석출하기 때문에 시효경화가 일어난다. Fig. 16은 이의 상황을 나타낸 것이다. 일반적으로 최고

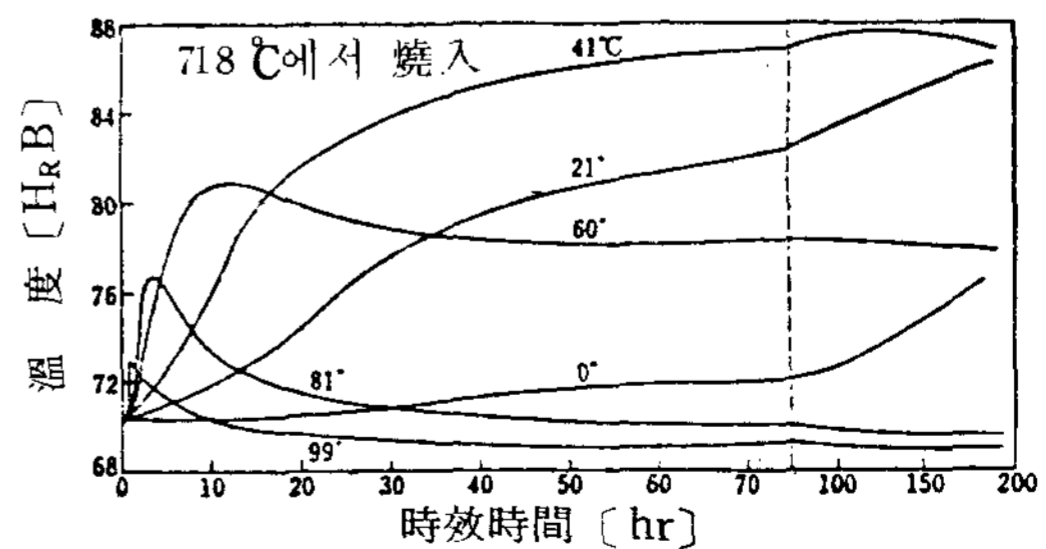


Fig. 16 0.06% C鋼의 焼入時效硬化曲線

의 정도에 도달하기 까지의 시간은 시효 온도가 높을수록 단축되지만 최고 경도는 낮게된다. 이와 같은 시효를 급냉시효라 한다. 급냉하였으므로 냉간 가공을 하지 않아도 그후에 시효처리를 하면 일반적으로

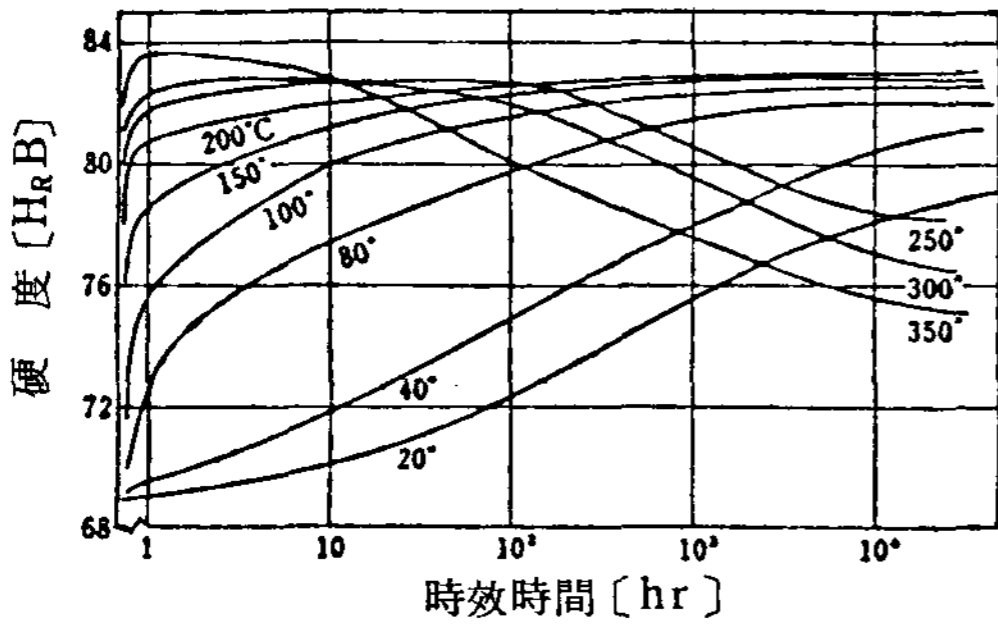


Fig. 17 0.04% C rimmed 鋼을 단조할 때 100°C, 17hr 加熱하여, 일단 時效를 完了시킨 後, 15%의 冷間加工을 하여 다시 時效시킨 때의 硬度的 變化 석출경화가 빨리 일어난다.

미리 충분히 소둔한 철이라도 다시 냉간가공 후에 시효 (변형 시효) 시키면 Fig 17¹³⁾에서 보는 바와 같이 다시 경화가 빨리 일어난다. 그리고 급냉 시효의 경우와는 달리 최고 경도값은 시효에 따라 그다지 변화하지 않고 거의 일정한 값을 나타낸다. 이와같이 변형 시효경화의 기구는 일반합금의 경우에는 전위가 석출의 핵발생을 조장하는 작용이 중요한 역할을 하며, 철강의 경우는 가공에 의해서 도입된 다수의 전위를 Cottrell 분위기에서 고착시켜 움직이지 않게 하는 것도 또한 중요하다.

Fig 18은 연강의 고온 인장에 있어서의 응력- 변형곡선 그림이다. 200~400°C에서는 톱니 모양 (strration) 으로 된다. 이 온도로 가열하면 철에 청색 산화피막이 생기고 인장강도는 크게 되지만 연신율은 감소하게 된다. 이를 청열취성 (blue shortness) 이라 한다. 이 이유는 변형에 수반하여 변형 시효가 일어나기 때문이다. 이 현상을 動的변형 시효 (dynamic strain aging) 이라 한다.

과도하게 시효를 시키면 입자는 조대화하여 연화한

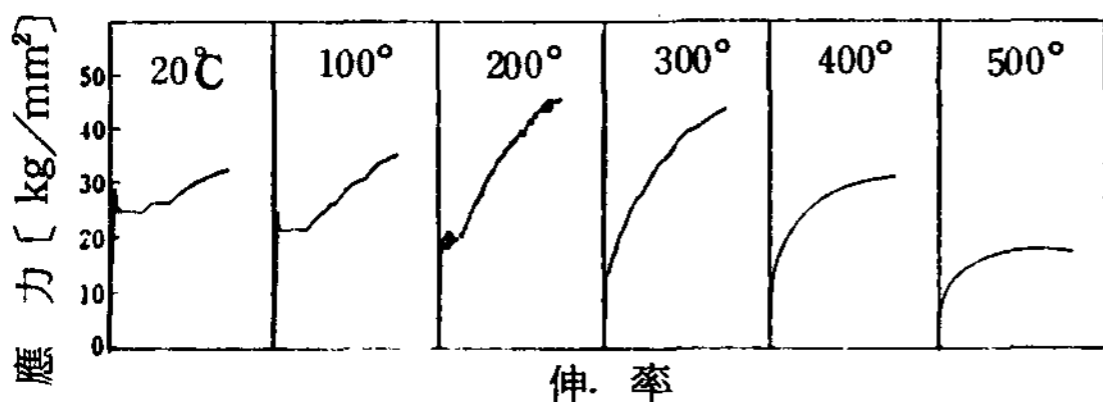


Fig. 18 軟鋼의 高溫引張에 있어서 應力-strain 線圖

다. 이것을 과시효 (over aging) 라 한다. 내열합금은 사용중에 입자성장이 일어나기 때문에 강도가 점차로 저하한다. Fe₃C의 성장에는 C원자의 확산이 일어나면 된다. C원자의 확산속도는 같은 온도에서 다른 치환형원자의 확산속도에 비하여 수배정도로 크기 때문에 Fe₃C는 특히 급사성장을 일으키기 쉽다. 따

라서 탄소강의 사용한계는 400°C이며 이상의 고온에서 사용하는 경우에는 Cr, Mo, V 등을 첨가한 저합금 내열강을 사용한다. 이 경우에 석출하는 탄화물은 Mo₂C, V₄C₃, Cr₂₃C₆ 등이고 이들 탄화물의 성장에는 Mo, Cr, V 등의 원소도 基地中으로 확산이동할 필요가 있어 입성장속도가 느리다. 따라서 이는 고온 강도의 향상에 도움이 된다. Mo와 Cr을 1%정도 첨가하면 청열성에 의한 경화온도 영역이 550°C 부근까지 넓어지는 것도 저합금강의 고온강화에 있어서 중요하다. 이 기구로서는 전위에 있어서 C, N 원자가 탄성적으로 끌어당겨 지면서 이들 C, N 원자에 Cr, Mo 등의 원자가 화학적으로 끌어당겨져서 전위가 움직이는 경우에만 이 복합분위기를 維持하여 간다.

400°C 이상에서는 C와 N을 끌고가는데에 큰힘이 필요하지 않지만 Cr과 Mo를 끌고가는데에는 큰힘이 필요하기 때문에 이들 치환형 원소의 확산속도가 충분히 크게 되는 550°C 부근까지는 저합금강은 높은 강도를 維持하게 된다.

550°C 이상에서 사용하는 경우는 산화가 크게 문제 된다. 따라서 5% 혹은 12% 정도의 Cr을 첨가한 Cr 내열강이 사용된다. 600°C 부근에서 사용하는 경우에는 ferrite 형의 내열강에서의 확산속도가 크게 되고 석출물의 성장도 빨라지며 基地 그 자체도 Creep 이 일어나기 쉽게 되기 때문에 Austenite 형강, 예를 들면 18Cr-8Ni stainless 강과 25Cr-20Ni 강 등이 사용된다. 이것은 BCC보다도 원자가 조밀하게 충전 되어 있는 FCC의 경우가 원자의 위치교환 즉 확산속도가 느리기 때문이다.

650°C 이상에서 사용되는 재료에는 내산화성을 維持하기 위해 20% 정도의 Cr을 첨가한 Ni 기반 및 Co 기반합금이 사용된다. 이러한 합금은 Super alloy (超合金) 이라 한다. Co 기반합금의 경우에는 W, Mo, V 및 Cr 등의 고용강화나 이들 원소를 함유하는 탄화물과 금속간화합물의 분산강화를 이용한다. Ni 기반합금의 경우 분산입자의 主體는 γ' 상이라고 부르는 Ni₃Al을 바탕 (base) 으로 하는 금속화합물이다. Ni₃Al은 基地도 거의 같은 격자상수를 갖는 규칙 격자형 화합물로서 整合析出하여 성장하기 어렵다. 이 때문에 이러한 합금은 800°C 부근에서도 높은 강도를 나타낸다.

900°C 이상의 고온에서 사용하는 경우는 Mo, W 등 융점이 2000°C 혹은 그 이상의 고용점금속 (refractory metals) 을 바탕으로 한 재료를 생각하지 않으면 안된다. 또는 다른 발상으로서도 고온에서도 입자

성장이 문제되지 않는 복합재료로서 연구가 진행되고

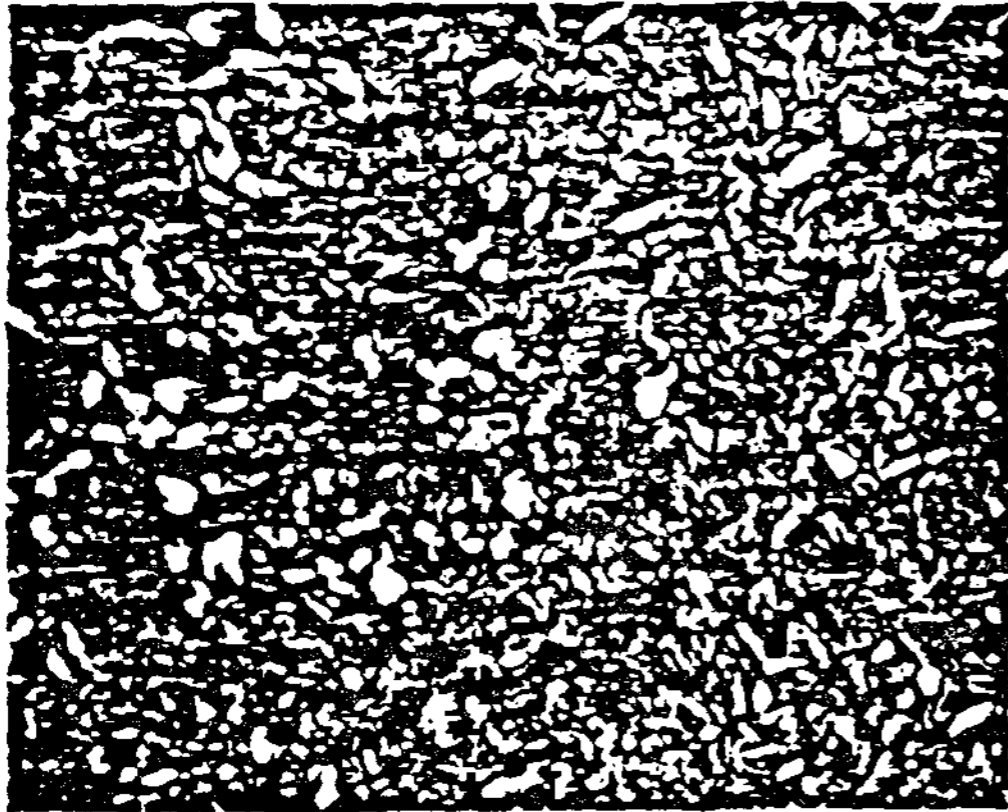


Fig. 19 SAP의 조직 (×10000)

있다. 예를들면 ThO₂의 분말을 Ni의 분말과 혼합하여 성형, 소결, 압출에 의해 Ni 基地中에 ThO₂를 분산시킨 합금이였다. 이러한 합금을 입자 분산형 강화 합금 (dispersion strengthening alloy) 이라 한다. 基地가 Al이기 때문에 사용온도 한계는 낮지만 경량이라는 점에서 특색이 있는 SAP (sintered aluminum products) 은 Al 분말을 소결 압출한 것으로서 Al 표면의 Al₂O₃를 이용하고 있다.

- Fig19는 SAP의 조직을 나타낸 것이다. 여기서 희게 보이는 相이 Al₂O₃이다. 초내열재료로서는 이외에 TiC 등의 고융점화합물 분말을 10~20 vol%의 금속으로 결합한 Cermet도 연구되고 있다. 이것과 비슷한 조직을 갖는 것으로서 WC를 Co로 소결한 소위 초경 합금이 있고 절삭 내마모공구로서 이용되고 있다.

國際鑄物大會年例日程

51st IFC 1984 in Lisbon (P)

Mr Estriga gave in addition to the provisional program further explanations regarding next year's Congress. In the name of the Portuguese association Mr Estriga added how much they were looking forward to receiving foundry specialists from all over the world. He expressed his hope that in connection with the GIFA following the Congress very many overseas delegations would attend the Congress.

52nd IFC 1985 in Melbourne (AUS)

On behalf of the Australian member association Mr McGaw gave detailed information on the 52nd IFC in Melbourne from October 14th - 18th, 1985. All necessary arrangements have been provided for in order to make the Congress a full success. Detailed information and documents will be at the disposal of the delegates in the course of 1984. At the IFC in Lisbon CIATF will propose some very advantageous travelling arrangements from Europe to Australia.

53rd IFC 1986 in Prague (CS)

A first information about the Congress taking place from September 7th - 12th, 1986 at the Culture Palace in Prague, in connection with the FOND-EX 86, will already be available in 1984. The first preparations have already reached a stage of serious planning.

Allocation for future Congresses

After careful study the Executive proposed to the Annual Meeting to approve the following allocations for future Congresses :

- 1987 INDIA
- 1988 USSR
- 1989 FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY with GIFA