

## 講 座

## 金 屬 強 化 法

이종남\*, 한상우\*\*

## 1. 고용체형성에 의한 강화

Cu-Ni 계 합금의 상태도는 전계에 걸쳐서 균일한 고용체만을 형성할 뿐이고, 그 구간에서는 금속간화 합물이나, 규칙격자가 나타나지 않는다. 그러나 그의 기계적 성질은 그림 1에서 보는 바와 같이 약 50 at% Ni 합금이 가장 강력하다. 이와같이 고용체 형성에 의한 강화작용을 고용강화(Solid Solution Hardening)라 한다.

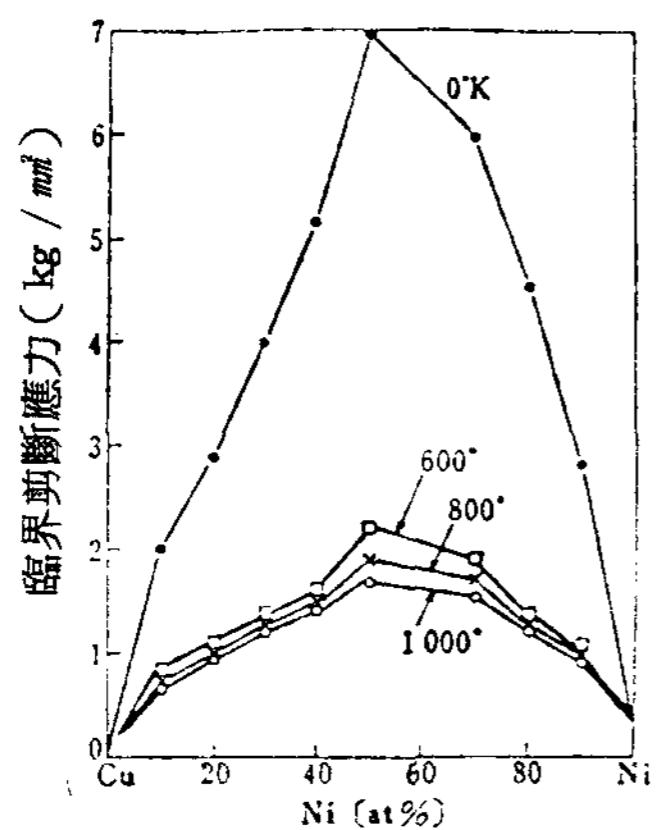


그림 1. Cu-Ni系合金單結晶의 臨界剪斷應力

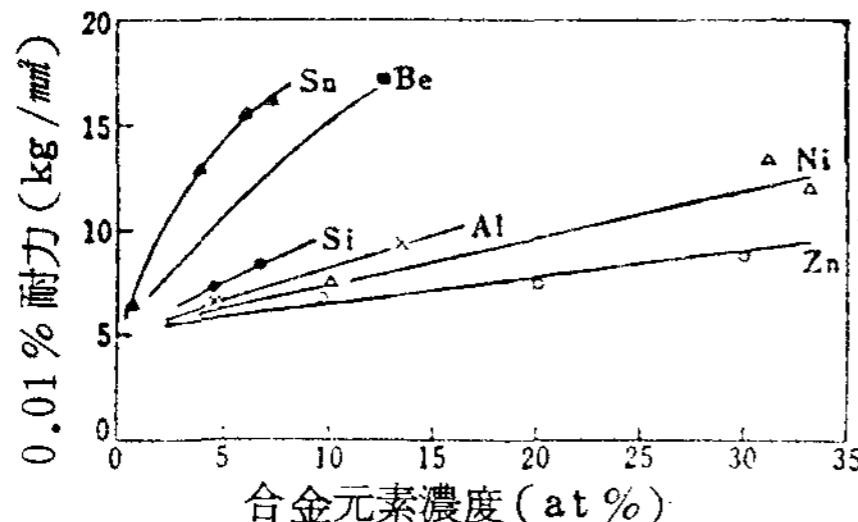


그림 2. Cu에 대한 固溶強化作用의 比較

그림 2는 Cu에 여러가지 원소를 첨가하였을 때의 0.01% 내력(영구 변형이 0.01%로 되는 응력)을 나타낸다. 이 결과에 의거하여 그림 3은 용질원자를

\* 高麗大學校 工科大學 教授

\*\* 高麗大學校 大學院

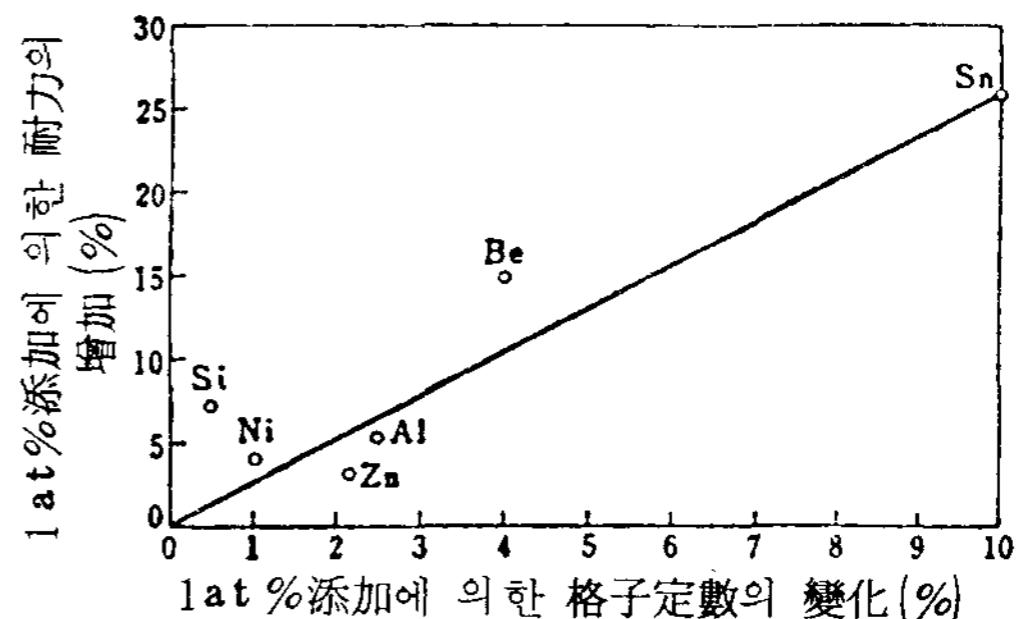


그림 3. 合金元素 1at%添加에 의한 格子 stain과 耐力의 增分의 關係

1 at% 함유한 경우의 격자상수의 변화율(원자반경 차의 척도로 됨)과 1 at% 첨가에 의한 내력의 증가율과의 관계를 나타낸 것이다. 이에 의하면 母結晶格子를 크게 변형시키는 원소일수록 강화작용이 커지는 경향임이 분명하다.

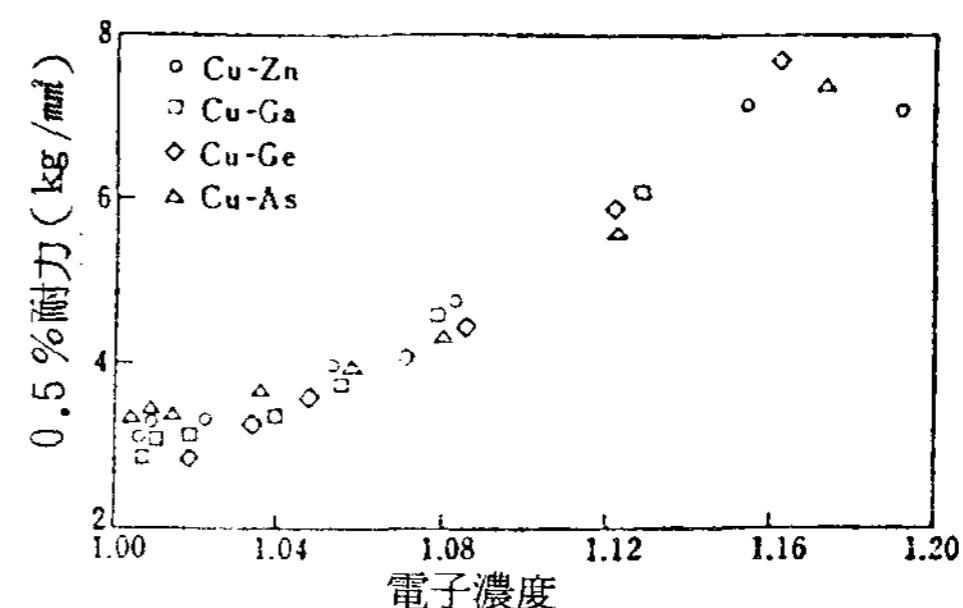
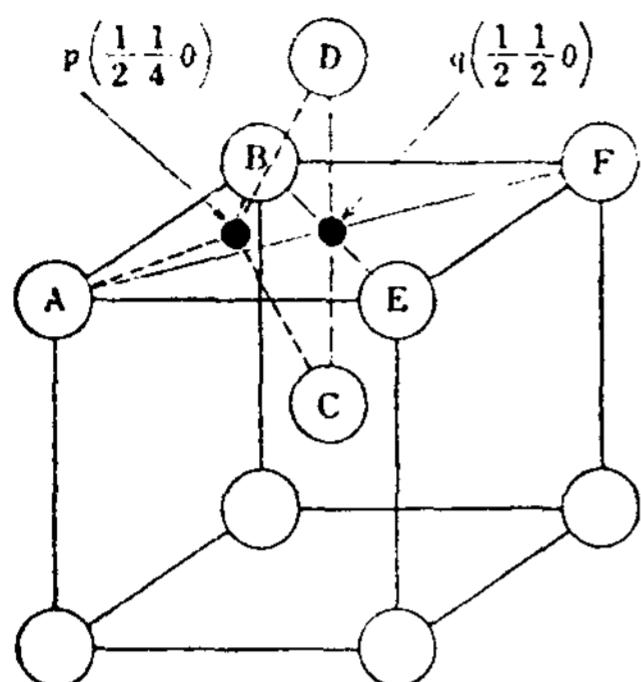


그림 4. Cu合金의 電子濃度와 耐力의 關係

그러나 이것만으로는 불충분 하다. 그림 4는 Cu 합금의 電子濃度와 耐力과의 관계를 나타낸 것이다. 電子濃度란 固溶體와 Hume-Rothery의 法則에 따라 다음과 같이 결정한다. 예를 들면 2% 첨가한 합금에서는 Cu의 價電子의 數의 平均值는 1.02로 되며 이것을 2% Zn-Cu 합금의 전자농도로 정한다. 그림 3에서 분명해진 바와같이 고용강화 작용과 전자농도와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 溶質原子의 존재상태는 아직도 분명하게 밝

혀져 있지는 않지만 정도의 차는 있어도 용질원자는 완전하게 무질서한 상태로 분포되어 있는 것이 아니고 많은 합금계에 있어서 농도의 變動내지는 Cluster를 이루는 경향이 있다고 생각된다. 또한 級의 總에너지 를 최소로 하기 위해 轉位의 주변에 분위기를 만들어

그림 5.  $\alpha$  鐵中의 格子間原子의 侵入位置

주는 경우가 있다. 이에 대한 예로서 우선 미량의 C, N을 함유하는 Fe에 대해서 기술해 보기로 한다. Fe 중의 C, N원자는 격자간에 침입형으로 고용한다. 그림 5는  $\alpha$  철의 격자를 나타내는데 이 경우의 큰 공간이라면 p 및 q 위치이다. p 위치는 A, B, C, D의 Fe 원자에서 等距離에 있고 q 위치는 ABFE의 면심에 있다. Fe 원자를 剛體球로 생각하고 체심입방구조로 쌓아올린다고 한다면 p 위치에는 반경  $0.36\text{ A}^\circ$ 의 格子間原子가 침입 형으로 알맞게 들어갈 수 있고, q 위치에는  $0.19\text{ A}^\circ$ 의 球를 捕入할 수가 있다. 그러므로 C, N원자의 반경은 각각  $0.77\text{ A}^\circ$ ,  $0.71\text{ A}^\circ$ 이다. 이것을 격자간에 捕入하려 한다면 주위의 Fe 원자의 위치는 몹시 变形되게 된다. 이때 p 위치의 最隣接原子는 A, B, C, D의 4개이고, q 위치의 최인접 원자는 C, D의 2개이다. 결국 p 위치는 공간이 넓으나 많은 원자가 变形되게 되고 q 위치는 공간은 좁으나 영향을 받는 Fe 원자는 적다. 그 주위의 Fe 원자는 몹시 变形되게 된다. 그런데 刃狀轉位의 주위에는 원자간의 空隙이 넓은 부분이 있다. 따라서 이 부근에 C, N원자가 모이게 된다는 것은 당연히 예상할 수 있다. 치환형 원자의 경우도 똑같이 대형의 원자는 轉位의 주위에 인장내부응력이 작용하고 있는 부분에 모이는 편이 에너지가 낮게 되고 소형의 원자는 압축내부응력이 작용하고 있는 부분에 모이는 경향이 있다. 이러한 轉位와 溶質原子와의 彈性的相互作用에 의해 전위주변에 용질원자가 모인 상태를 Cottrell 분위기라고 한다. Cottrell 분위기는 에너지적으로 안

정한 상태이고 여기에서 전위를 탈출 시키려면 여분의 에너지가 필요하다. 따라서 전위가 모두 固着한 결정은 항복하기 어렵다. 상술한 바와같이 C, N 원자는 단순히 격자간극에 고용하고 있어도 주변의 Fe 원차를

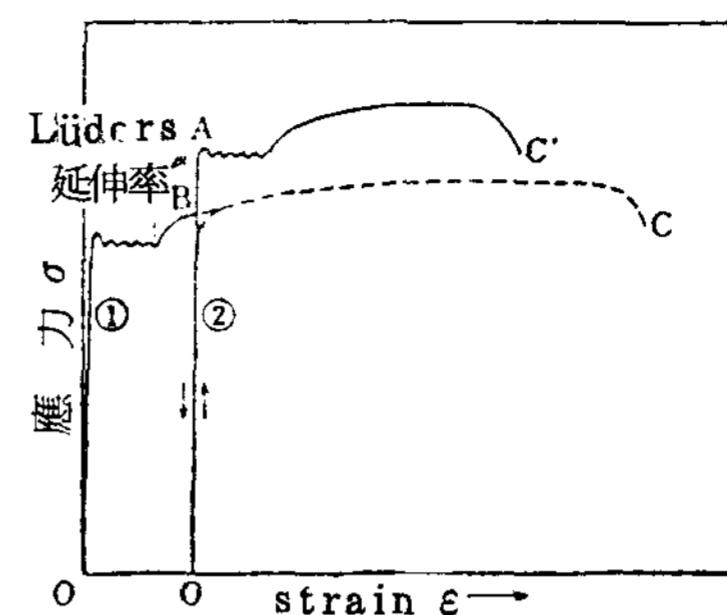


그림 6. 軟鋼에 있어서 應力 - strain 曲線說明圖

변형시키므로서 강화작용을 나타내는데 특히 미량첨가의 경우는 전위의 주변에 모여 분위기를 만드므로서 전위를 고착시킨 편이 효과적으로 강도를 향상시키는 데에 기여한다. 연강을 인장한 경우 그림 6와 같이 거의 일정응력(하항복 강도)에서 变形이 일어나고 그 후 가공경화 한다. 이 하항복응력에서의 변형은 Lüders 연신율이라고 불리지고 있다. 이와같은 경우에 있어서는 수 % 소성변형한 부분(Lüders 대)과 아직 소성변형하지 않은 부분과의 사이에 예민한 경계가 있고 이 경계가 시료전체를 휩쓸때까지 불균일변형이 일정응력하에서 진행한다. 명료한 항복을 나타내는 연강판을 Press 가공하는 경우에 하중이 일정해도 장소에 따라 변형이 고르지 않게 된다. 그 때문에 局部的으로 주름이 생겨 외판이 현저하게 손상되는 수가 있다. 이것이 stretcher strain이라고 불리우는 것이다.(그림 7)

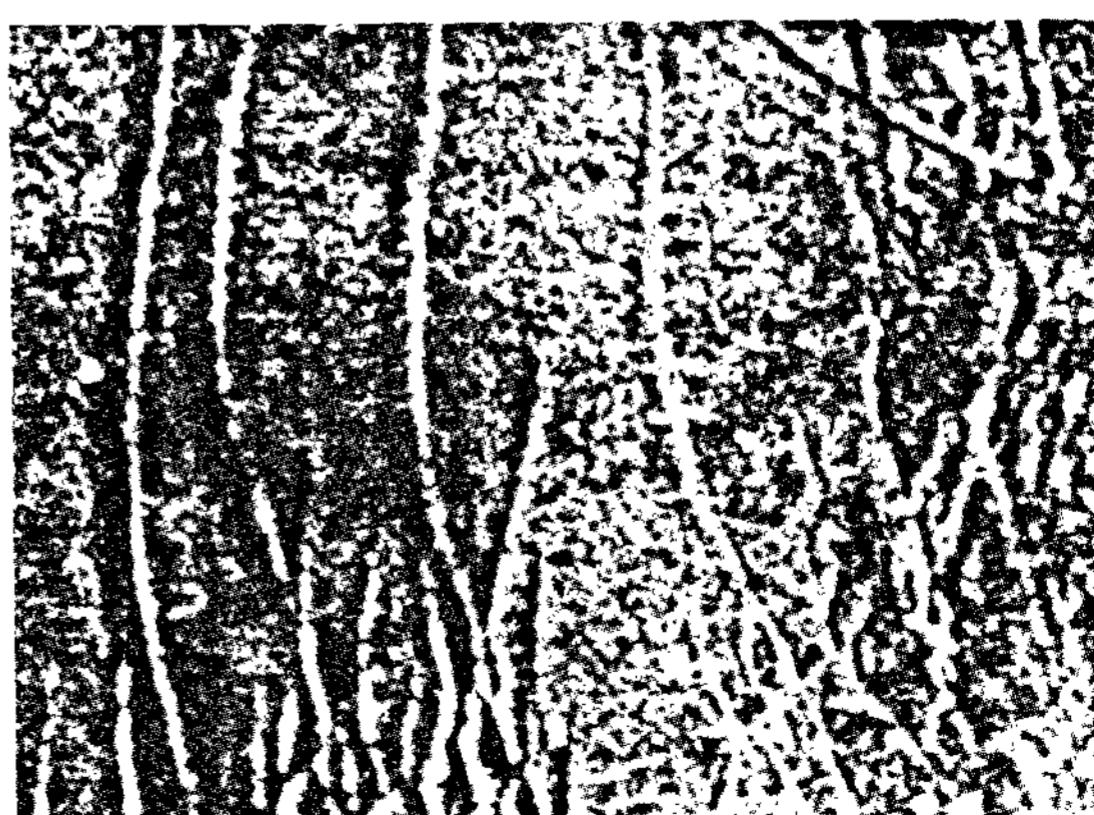


그림 7. 軟鋼板에 나타난 stretcher strain

이것을 방지하기 위해서는 press 가공전에 豫備加工을 하여 항복현상을 없게 해서 성형하면 좋다. 즉 그림 6에 있어서 미리 B까지 똑같게 냉간가공한 것은 두번째의 부하로 O'BC인 응력변형곡선을 나타내기 때문에 stretcher strain은 나타나지 않는다. 그러나豫備加工과 성형가공과의 사이에 시효가 일어나면 두번째의 부하에 의해서 O'AC'인 응력변형곡선을 나타내고 Lüders 연신율이 나타나 stretcher strain이 나타나게 된다. 냉간가공후의 시효에 의해 BA만큼 경화가 일어나는데 이것을 변형시효(strain aging)이라 한다. 변형시효의 원인은 C, N원자에 의한 전위의 고착이라고 생각되며 변형시효에 영향을 미치는 인자로서는 (1) 時效溫度, (2) 時效時間, (3) 不純物 溶質原子의 量, (4) 轉位密度 등이 있다. Cottrell과 Bilby는  $t$ 秒間에 전위까지 운반되는 단위체적당의 용질원자수  $n(t)$ 에 관해서,

$$n(t) = \alpha n_0 L \left( A \frac{D_t}{kT} \right)^{\frac{2}{3}}$$

인 관계식을 유도하였다. 여기서  $\alpha$ 는 상수,  $n_0$ 는 단위체적당의 刃狀轉位의 전체길이,  $A$ 는 전위와 용질원자간의 상호작용을 나타내는 parameter,  $D$ 는 용질원자의 확산계수,  $k$ 는 boltzmann 상수,  $T$ 는 시효온도 [°K]이다.  $n$ 은  $n_0$ 가 클수록 장시간 일수록 또는 고온일수록 크게된다. 그렇기 때문에 변형시효를 제어하기 위해서는 연강의 경우를 예로들면 다음의 방법을 생각할 수 있다. (1) 0°C 이하의 低溫維持에 의해서 C원자의 확산속도를 작게하여 변형시효를 지연시킨다. (온도의 인자), (2)豫備加工後 바로 성형한다. (시간의 인자), (3) 합금원소(AI, Ti 등)를 첨가해서 C, N을 안정한 탄화물 혹은 질화물로

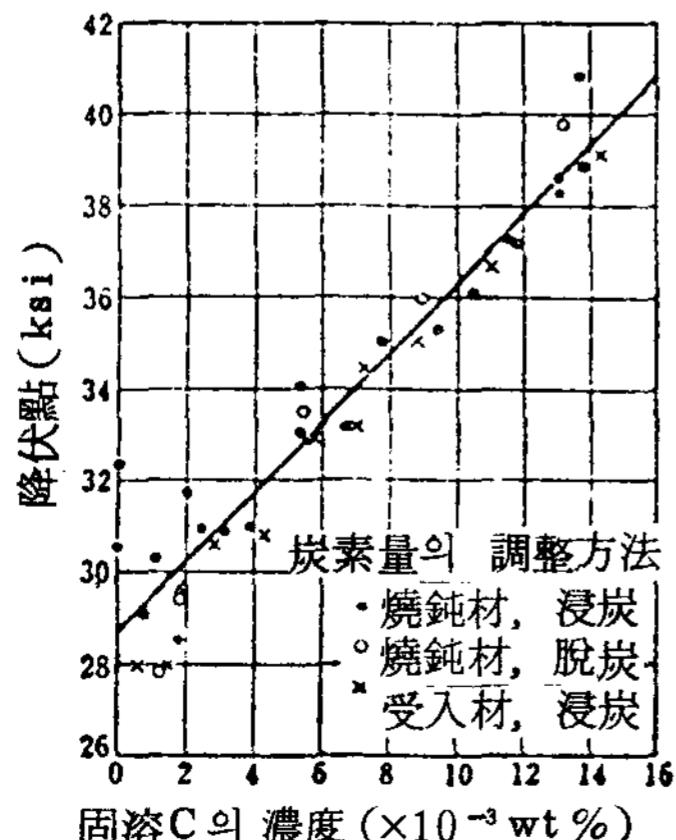


그림 8. Killed 鋼中固溶量과 下降點의 關係

만드므로서 고용 C, N량을 감소한다. (용질원자의 인자), (4) 습한  $H_2$  기류중에 700°C 부근에서 장시간 가열하여 강중의 C, N을  $CH_4$ ,  $NH_3$ 로 만드므로서 탈炭, 脫窒한다. 그림 8은 鎮靜鋼을 사용하여 그의 고용탄소량과 항복강도와의 관계를 나타낸 것이다. 이 강은 진정강이므로 합유질소는  $AlN$ 의 형으로 존재하여 고용질소량이 극히 낮기 때문에 고용질소의 효과는 거의 나타나지 않는다고 생각해도 좋다. Fe에 Al과 Cr, V 등과 같이 C, N과 친화력이 강한 원소를 소

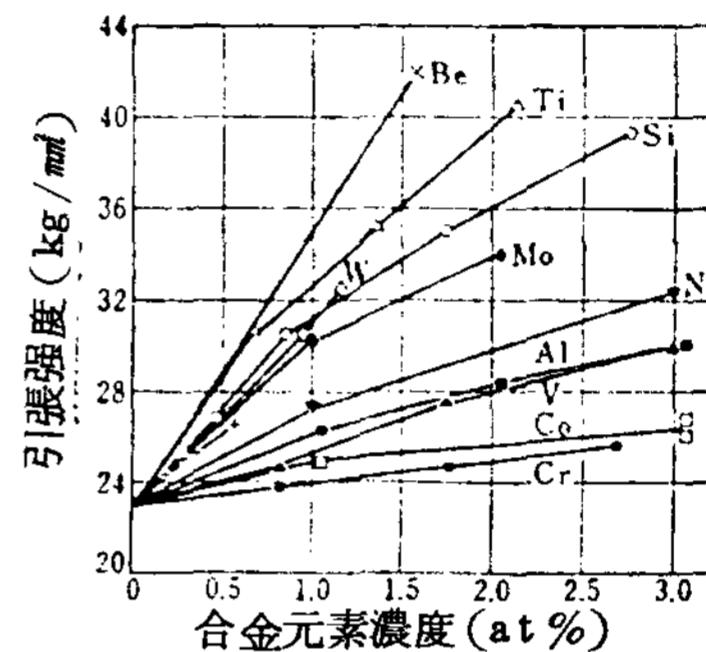
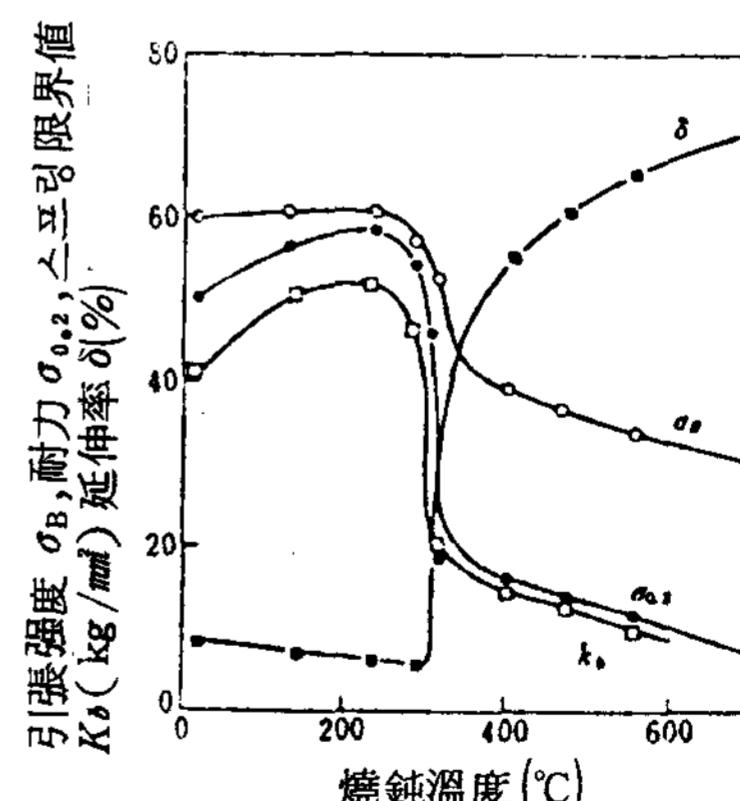


그림 9. ferrite의 引張強度에 미치는 固溶元素의 影響

량 첨가하면 ferrite 중의 C, N의 고용량이 감소하기 때문에 항복강도가 낮게 되는 경우가 있다. 이것을 固溶軟化라고 한다. 이 경우 대체로 Fe 외의 원



$K_b = 1.5 \times f \times t \times E / l^2$   
 $t$ ; 두께  $l$ ; 固定端에서 負荷點까지의 距離  
 $f$ ; 負荷點에서 deflection 變位置.  
 50回 반복한 deflection을 주어 영구 deflection이 0.1 mm 으로 되는  $f$ 를 求한다.

그림 10. 70/30黃銅의 烤鈍에 따른 性質의 變化

자 반경 차가 크고 또 주기율표에서 위치가 떨어져 있는 원소일수록 고용강화 작용은 크다.

#### 면심입방 결정중의 전위는

$$\frac{a}{2} [110] \rightarrow \frac{a}{b} [121] + \frac{a}{b} [211]$$

와 같이 2개의 半轉位로 분해하고 이 반전위 사이에 진 부분이 積層缺陷으로 되어 있다. 이 적층결합 부분의 원자면의 積層은 ACA와 같고 마치 最密六方格子와 같이 되어 있다. 일반적으로 2相이 共存하는 경우는 용질원자의 농도는 다르다. 이와 똑같이 적층결합 중의 농도는 정상인 격자부분과 다르다고 생각된다. 이와같은 濃度의 分配가 일어나는 것은 系의 에너지저하에 도움이 될 뿐이다. 외력을 가해서 전위를 편석부에서 탈출시키기 위해서는 그 만큼의 여분의 에너지를 가해주지 않으면 안 된다. Cu합금과 같이 적층결합이 생기기 쉬운 합금에서는 적층결합에 화학적인 상호작용에 의해서 용질원자의 편석이 일어나는 것이 항

복강도의 증가에 기여한다고 생각되며 이것을 화학적 상호작용 또는 스즈끼 효과(鈴木效果)라 한다.

Cu합금은 내식성이 우수하기 때문에 실용적으로 넓리 쓰이고 있지만 특수한 예를 제외하고는 고용체 범위의 합금을 사용하는 경우가 많다. 고용체의 경우 석출경화를 기대할 수 없기 때문에 황동과 같은 Cu 합금은 가공경화와 고용강화를 이용한다. 그림10은 70 / 30 황동판(70 % Cu, 30 % Zn 합금)을 냉간가공 후 여러가지 온도에서 소둔하였을 때의 기계적 성질의 변화를 나타낸 것이다. 300 °C의 소둔으로서 재결정에 의한 연화가 일어나지만 이것보다 낮은 온도(약 200 °C)에서 소둔하면 강도가 향상된다. 이것을 저온 소둔경화라 한다. 저온소둔경화의 원인으로서 생각되는 유력한 설은 스즈끼 효과와 단법위 규칙격자의 형성이다. 스프링강에 이용되는 強力한 Cu合金은 어느 것이든간에 냉간가공후 저온소둔을 해서 사용한다.

### 海外文獻紹介

- 日特公 57-10929 鑄鐵熔解法
- 日特公 57-10946 遠心力鑄造에 의한 複合를  
의 外層用 adamite 材
- 日特公 57-11732 減壓造型用母型
- 日特公 57-11733 鑄型造型機
- 日特公 57-11736 遠心力鑄造用 Core
- 日特公 57-13382 金屬鑄造用砂型組成物
- 日特公 57-13383 異徑管用主型 및 中子의  
同時造型裝置
- 日特公 57-13384 型粹無의 積重鑄型用機械
- 日特公 57-13385 水溶性鑄型의 固定法
- 日特公 57-13386 砂型成形用金型
- 日特公 57-13388 Adamite 材質의 遠心力  
鑄造法
- 日特公 57-13614 耐食性鑄造用 알미늄合金
- 日特公 57-13618 耐熱鑄造合金
- 日特公 57-13621 热處理用 Pot 또는 用耐  
熱鑄鍋
- 日特公 57-14251 多數物品鑄造用의 方法과  
鑄型
- 日特公 57-14252 縱型鑄物의 造型機
- 日特公 57-14253 鑄物에 있어서 中子의 支  
持方法
- 日特公 57-14259 遠心鑄造用金型
- 日特公 57-14260 遠心鑄造用 Core
- 日特公 57-14261 耐熱複合피스톤의 製造方  
法
- 日特公 57-14262 複合를의 製造法
- 日特公 57-14427 鑄造用金型材料
- 日特公 57-14741 鑄造用高力알미늄合金
- 日特公 57-15970 壓型遠心에 의한 複合스리  
브·를의 製造法
- 日特公 57-15971 複合를의 遠心力 鑄造法
- 日特公 57-15972 遠心力 鑄造法
- 日特公 57-15974 遠心鑄造用 中子의 造型方  
法
- 日特公 57-15978 遠心鑄造金型의 冷却裝置
- 日特公 57-15980 多層의 被覆面을 가진 다  
이케스팅製品을 製造하는  
方法
- 日特公 57-15981 縱型다이케스팅머신에 있  
어서 熔湯의 充填方法