Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 1, No. 1, 1994

내마모 철계 소결합금(Fe-5Cr-1Mo-2Cu-0.5P-3C)에서 정합변형이 액상석출물의 모양에 미치는 영향

신현상 · 김정석* · 윤덕용
한국과학기술원 재료공학과, *호서대학교 재료공학과

The Effect of Elastic Anisotropy on the Shape of a Liquid Precipitate in a Wear-Resistant Fe-Base Alloy(Fe-5Cr-1Mo-2Cu-0.5P-3C)

Hyeon-Sang Shin, Jeong-Seog Kim* and Duk-Yong Yoon
Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea
**Department of Materials Science and Engineering, Hoseo University, Cheonan, Chungnam 337-850, Korea*
(Received January 24, 1994)

ABSTRACT When a commercial prealloyed Fe-powder(Fe-5Cr-1Mo-2Cu-0.5P-3C) is liquid phase sintered at 1160℃, liquid precipitates with various shapes form within solid grains during the initial stage of sintering. The shape of a liquid precipitate changes with the increment of their size from sphere(with radius<0.3 μm), a transient polyhedron with more than 7 faces(1~2 μm), cuboid(3~5 μm), and finally to sphere(>5 μm). The shapes of liquid precipitates closely resemble the growth shapes predicted on the basis of solid-liquid interfacial energy and the coherency strain energy with anisotropic elastic constants in the diffusion zone around the precipitates.

1. 서 론

일반적으로 액상소결 과정에서 액상이 입계에 형성되는 것이 더 안정한 것임에도 불구하고, 액상 소결체의 고상입자 내에 고립액상(liquid pocket)이 형성되는 것이 종종 관찰되었다. 이제까지 이러한 액상석출물은 다음과 같은 원인들에 의해 나타나는 것으로 해석되었다. 첫째로 Fe-20Cu(wt%) 합금에서와 같이 성형체가 액상 소결온도로 가열되는 과정에서 액상 형성 온도에 도달하기 전에 고상소결 과정에서와 같이 고융점의 Fe 입계가 이동해 가면서 저융점의 Cu 분말입자(particle)를 포집(trapped)하여, 포집된 Cu 분말입자가 액상 형성 온도 이상으로 가열되면서 고립액상으로 형성되는 경우이다.[1] 이때 승온속도가 작을수록 더욱 많은 Cu 분말입자가 Fe 입자(grain)내에 포집되므로 더 많은 고립액상이 발생한다. 또한 Mo-3Ni(wt%) 합금에서와 같이 성형체를 액상 소결온도로 가열하는 과정에서 입계가 이동해 가면서 Fe-20Cu계의 경우와 유사하게 pore를 포집해 가는 동안, 고상입자가 pore를 감싸고 있는 듯한 C 모양을 이루며, 소결과정에서 이 pore에 액상이 채워진 후 Ostwald ripening에 의해 고상이 성장해 가면서 액상이 고상내에 고립되는 경우이다.[2] 이 두 경우는 모두 소결온도로 가열하는 과정에서 고상 상태에서 입계의 이동에 의해 나타나는 것이다. 이와는 달리 Co-20Cu(wt%) 합금에서와 같이 소결한 시편을 냉각도중에 다시 열처리 하는 과정에서 평형상태의 조성으로 되기 위한 용질원자의 확산에 의해 액상이 고상입자내에서 석출하는 경우가 있다. 석출물의 성장이 계면 근처의 모상에서 석출물로 용질의 확산에 의해 일어날 때, 석출물 주위에 조성구배가 있는 확산층이 존재하게 되며 그 확산층이 충분히 얇으면 모상과 정합상태에 있게 되어 석출물의 모양이 결정방향에 따른 이방성을 갖고 있는

정합변형에너지에 의해 영향을 받게 된다.

임의의 조성을 갖는 prealloyed상태의 합금분말을 사용하여 액상소결을 하는 경우에도 평형상태로 되기 위한 용질원자의 확산이 일어날 것이기 때문에, Co-20Cu 합금계와 유사한 액상석출 현상이 발생할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 prealloyed 상태의 상용합금 분말 Astaloy-E(Fe-5Cr-1Mo-2Cu-0.5P)에 탄소를 중량비로 3% 혼합한 내마모 철계 소결합금을 소결온도로 가열하였을 때 초기에 고상입자내에 고립액상(liquid pocket)이 형성되는 과정을 관찰하고, 정합변형에너지가 액상석출물의 성장 모양에 어떤 영향을 미치는지 알아보고자 하였다.

본 연구에서 사용된 내마모 철계합금의 액상소결체에서 액상기지내의 고상입자가 구형으로 관찰되는데 이는 고상-액상 계면에너지가 등방성을 갖는다는 것을 의미한다. 계면에너지가 등방이라는 사실은 고상-액상 계면이 불규칙한 원자배열(atomically rough)을 하고 있다는 것으로 계면의 이동도 역시 이방성을 갖지 않는 등방이라는 것을 의미한다. 일반적으로 입방정계에서 확산에 의해 형성된 정합변형에너지는 탄성 이방성(elastic anisotropy) 때문에 확산층의 결정방향(surface orientation)에 따라 변하므로, 정합변형에너지가 석출물 성장의 구동력이라면, 성장속도가 정합변형에너지의 이방성을 그대로 띠게 되기 때문에 석출물의 모양을 정합변형에너지의 이방성으로부터 예측할 수 있다. 본 연구에서는 열처리 중에 형성된 육면체 형태의 액상석출물을 확산층의 정합변형에너지의 관점에서 해석하였다.

2. 실험방법

이 연구의 시편들은 통상의 분말야금법으로 준비되었다. prealloyed 상태의 상용합금분말인 Astaloy-E(중량비로 Fe-5Cr-1Mo-2Cu-0.5P)와 흑연(graphite)형태의 탄소분말을 원료분말로서 사용하였다. Astaloy-E는 Sweden의 Hoeganaes AB사의 제품으로 −100 mesh의 입도인 것을 사용하였고, 흑연형태의 탄소분말은 미국의 Fisher Scientific사에서 구입한 carbon lamp black 제품을 사용하였다. Astaloy-E와 흑연분말을 중량비(wt%)로 97Astaloy E-3C (이하 Ast-3C로 표시)로 혼합한 후, 지름 10 mm의 원통형 성형틀에 넣어 대략 3 metric ton의 압력으로 높이 약 8 mm 정도가 되도록 성형하였다. 이렇게 성형한 시편을 액상이 형성되는 온도인 1030~1160 ℃에서 각각 4~20분 동안 질소분위기로 소결하였다. 이때 소결온도로의 승온속도는 약 200℃/min이었다. 열처리가 끝난 시편들의 미세조직을 그대로 유지하기 위하여 바로 상온으로 수냉(water quenching)한 다음, 원통의 축을 따라서 절단하였다. 미세구조 관찰을 위하여 평평한 표면을 emery paper로 grinding하고 1 μm Al_2O_3(alumina)로 rough polishing한 후, 0.05 μm Al_2O_3로 final polishing하였다. 연마된 시편표면을 5% Nital 용액(97 ml Ethyl alcohol+3 ml Nitric acid)에서 1분에서 2분 동안 부식시킨 후 광학현미경으로 500배와 1000배의 배율로 관찰하였다. 또한 액상석출물을 보다 더 자세히 관찰하기 위하여 Distilled water(100 ml)+Ammonium persulfate(10 g)의 부식용액에서 deep etching한 후 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 액상석출물의 조성분석은 연마된 시편의 표면에서 wave length dispersive x-ray spectrometer(WDS)로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ast-3C를 1160℃에서 20분 동안 액상소결한 시편의 미세조직 사진이다. 사진에서 보이는 바와 같이 고상 입자내에 형성된 석출물의 모양은 사각형 형태이며, 각각의 석출물들이 같은 결정방향으로 배향되어 있다. 이러한 석출물의 모양은 고상입자에 따라서 삼각형 형태로 배향되어 있는 것도 관찰되었다. Ast-3C계에서는 Fe-Fe_3P-Fe_3C계의 3상 공정온도인 약 950℃에서 액상이 발생하여 약 1160℃ 근처까지 액상과 M_7C_3 (M=Fe, Cr)탄화물, γ-입자가 공존하는 3상영역이며, 1160℃ 이상에서는 액상과 γ-입자만이 공존하는 2상영역을 갖는다.[4] 그림 1에서 어둡게 부식되어 있는 거대한 입자가 γ-입자이며 그 주위에 희게 부식되어 있는 입자들이 1160℃에서 소량으로 존재하는 M_7C_3탄화물이며, 또한 탄화물 주변에 흐리게 부식되어 있는 부분이 소결온도에서 액상이었던 부분으로 수냉시 형성된 응고 조직도 보이고 있다. 고상 입자내에 형성된 석출물의 조성을 WDS로 분석한 결과인 표 1에 나타낸 것처럼, 이 석출물이 다량의 인(Phosphorus)을 포

Fig. 1. Microstructure of Ast-3C specimen liquid phase sintered at 1160℃ for 20 min and then water quenched.

Table 1. Chemical compositions of liquid precipitate, carbide and γ-grain at 1160℃

Composition (at%)	Cr	Mo	Cu	Si	P	Fe
Liquid ppt	14.9	2.1	0.6	0.7	3.0	bal.
Carbide	15.9	0.8	0.1	0.2	0.0	bal.
γ-grain	3.7	0.4	2.6	2.2	0.3	bal.

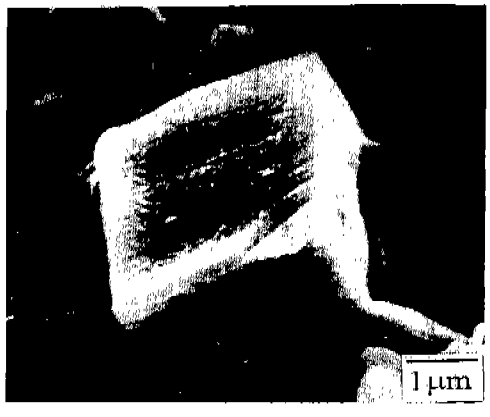
합하는 액상임을 알 수 있다. 참고로 표 1에 γ-입자와 탄화물의 조성도 함께 나타내었다. 그러나 WDS 분석으로는 탄소의 조성을 검출할 수 없었기 때문에 표 1에는 탄소를 뺀 나머지 용질원자에 대한 원자비(at.%)만을 나타내었다.

고상 입자내에 형성된 액상석출물의 3차원적인 모양을 관찰하기 위하여, 시편을 deep etching한 후 SEM으로 촬영한 미세조직 사진을 그림 2에 나타내었다. 액상석출물이 석출물의 크기에 따라 다른 모양을 나타내는 것을 볼 수 있는데, 비교적 작은 크기인 직경 0.1~0.3 μm에서는 석출물의 모양이 구형이며, 1~2 μm일 때는 7면 이상을 가진 천이 형태의 다면체, 3~5 μm일 때는 육면체 형태를 나타내었다.

일반적으로 석출물의 성장모양은 석출물과 모상의 탄성 작용, 석출물-모상 계면에너지의 이방성, 계면 이동도(mobility)의 이방성, 석출구동력의 이방성, 석출물-모상계면의 반응속도 등 여러 요인에 의해 결정된다고 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 관찰된 석출물은 물질이동이 매우 빠른 액상이므로 석출물과 모상의 탄성작용은 일어나지 않으며, Ast-3C를 위와 같은 온도인 1160℃에서 1시간 소결한 시편에서 액상 기지내에 있는 고상 입자의 모양이 구형을

(a)

(b)



(c)

Fig. 2. Liquid precipitates in the solid grains of Ast-3 C specimen liquid phase sintered at 1150℃ for 20 min with various sizes.

나타내기 때문에 고상-액상 계면에너지는 등방성(isotropic)을 갖는다는 것을 알 수 있다. 계면에너지가 등방이라는 사실은 고상-액상 계면이 불규칙한 원자배열(atomically rough)을 하고 있다는 것으로 계면의 이동도 역시 이방성을 갖지 않는 등방이라는 것을 의미한다. 또한 본 연구에서 사용된 철계와 같은 입방정계(cubic system)에서의 확산계수는 등방성을 갖는다. 따라서, 액상석출물이 과포화된 고상으로부터 석출물-모상 계면으로 용질원자의 확산에 의해 성장한다면 그 때의 석출물 성장속도 또한 등방이라 생각할 수 있다. 그러나 본 연구에서 관찰되는 액상석출물이 구형이 아닌 다면체 형태를 나타내는 것은 이 석출물의 성장구동력이 이방성을 갖는다는 것을 의미한다.

최근에 Baik[3]은 Co-20Cu(wt%) 합금을 소결한 후 저온에서 열처리하는 동안 고상입자 내에 형성되는 액상석출물의 모양변화를, 액상석출물-고상 계면앞의 고상에 형성되어 있는 확산층에 걸려있는 정합변형에너지로 설명하였다. 석출물의 성장이 계면 근처의 모상에서 석출물로의 용질확산으로 일어날 때, 석출물 주위에 조성구배가 있는 확산층이 존재하고 그 확산층이 충분히 얇으면 모상과 정합상태에 있게 된다. 이때 정합변형에너지 $G_c(n)$는[5,6]

$$G_c(n)=V_m Y(n)\delta^2=V_m Y(n)\eta^2(C^s-C_o)^2 \qquad (1)$$

이며 여기서 V_m은 몰당 부피, $Y(n)$은 방향에 따른 탄성 계수, δ는 정합변형, η는 격자 불일치도(lattice misfit parameter)로 조성변화에 따른 격자상수 a의 변화를 나타내는 상수이며, C_o는 고상입자의 초기 조성, C^s는 계면에서 액상석출물과 평형을 이루고 있는 고상의 조성을 나타낸다. 이러한 응력상태에 있는 고상의 평형조성 C^s는 고상에 응력이 걸려있지 않을 때의 고상의 평형조성과는 다른 값을 가지게 된다. 그러나 초기상태(initial state)와 나중상태(final state)가 결정되면 석출물의 크기와는 관계없이 C_o와 C^s가 결정되므로, 정합변형에너지는 석출물의 크기와는 무관한 값을 가지게 된다.

본 연구에서 사용된 Ast-3C와 같은 입방정계에서 정합변형 δ는 등방성을 갖지만 탄성계수 $Y(n)$이 이방성을 갖기 때문에 정합변형에너지가 이방성을 나타내게 된다. 따라서 $Y(n)$의 이방성으로부터 액상석출물의 성장속도가 이방성을 나타내게 되므로

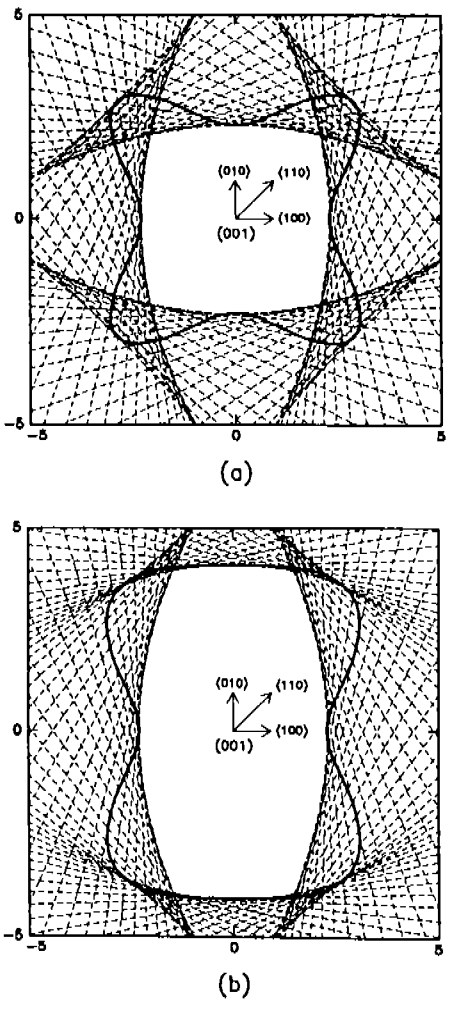


Fig. 3. The calculated variation of (normalized) $Y(n)$ (solid line: $\times 10^{12}$ dyn/cm^2) with the surface normal and the growth shape (inner envelope of the tangent lines) in (a) (001) and (b) (1$\bar{1}$0) planes through the origin of the polar plot.

Frank[7]와 Chernov[8]의 이론을 사용하면 $Y(n)$의 polar plot으로부터 석출물의 성장모양을 예측할 수 있다. 그림 3(a)와 (b)는 입방정계에서 Hilliard[9]에 의해 유도된 식을 사용하여 탄성계수 $Y(n)$의 polar plot을 (001)면과 (1$\bar{1}$0)면에 평행하게 자른 2차원 단면도이다. 두 단면도에서 볼 수 있는 것처럼 탄성계수 $Y(n)$가 〈100〉방향에서 최소값, 2.29×10^{12} dyn/cm^{2}과 〈111〉방향에서 최대값 4.48×10^{12} dyn/cm^{2}을 나타내었다. 이 계산에서 Ast-3C계에 대한 stiffness coefficient값들이 알려져 있지 않기 때문에 상온에서 Fe-

Ni 단결정 합금으로부터 측정된 값[10]들을 순수한 Fe에 대하여 외삽하여 구한 값을 사용하였다. 따라서 정확도는 떨어지겠지만 실험결과와 정성적으로 비교하는 데에는 큰 무리가 없을 것으로 생각된다. 그림 3(a)와 (b)에는 polar plot을 바탕으로 Wulff 규칙을 적용해서 그린 석출물의 2차원 단면도도 함께 나타나 있다. 그림 3(a)에서는 〈110〉방향으로 각이 지고 〈100〉방향으로 볼록한 곡선을 이룬 4각형 모양을, 그림 3(b)에서는 〈111〉방향으로 각이 지고 〈001〉방향과 〈110〉방향으로 볼록한 곡선을 이룬 4각형 모양을 볼 수 있다. 이 결과를 바탕으로 석출물의 3차원 모양을 유추해 보면, 볼록한(curved) (100)면들이 〈110〉방향에서 만나 모서리(sharp edge)를 이루고 〈111〉방향으로 꼭지점이 나타나는 육면체임을 알 수 있다. 이러한 모양은 그림 2(c)에 보이는 것과 같이 관찰된 액상석출물의 모양과 매우 유사함을 알 수 있다. 이렇게 정합변형에너지에 의해 액상석출물이 faceted 면으로 이루어진 육면체 형태를 갖는 것은 화학적으로 유도된 액상막 이동현상에서 많이 관찰되는 이동하는 액상막의 faceting 현상과 동일한 맥락에서 이해될 수 있다.[3,11]

본 연구에서 사용된 철계와 같이 등방인 액상-고상 계면에너지를 갖는 액상석출물이 성장할 때, 석출물의 표면에 돌출부(protrusion)가 형성되면 Gibbs-Thomson 효과에 의해 돌출부를 제거하여 석출물이 최소의 계면에너지 값을 갖는 형태인 구로 되려는 구동력이 존재하게 된다. 돌출부의 유효곡률반경(effective radius of curvature)이 r이고 액상-고상 계면에너지가 γ라면 그 때 구로 만들려는 구동력은 $2\gamma/r$에 비례하는 값을 갖게 된다. 따라서 액상석출물의 모양은 정합변형에너지와 같이 석출물을 육면체 형태로 만들려는 구동력과 돌출부를 제거하여 석출물의 형태를 구로 만들려는 Gibbs-Thomson 효과에 의해서 그 크기에 따라 변하게 된다. 액상석출물의 크기가 비교적 작은 초기에는 정합변형에너지에 의해 형성되는 돌출부의 유효곡률반경 r이 아주 작기 때문에 Gibbs-Thomson 효과가 정합변형에너지에 비해 상대적으로 커서 석출물이 구형을 가지게 되지만, 석출물이 성장하면서 크기가 커지게 되면 Gibbs-Thomson 효과가 작아지게 되므로 정합변형에너지가 주된 인자로 작용하게 되어 육면체 형태로 변하게 되는 것이다. 그림 2(b)에서는 석출물의 모양이 구에서 육면체 형태로 성장해 갈 때 중간단계로 나타나는 7면 이상을 가진 다면체 형태를 볼 수 있다.

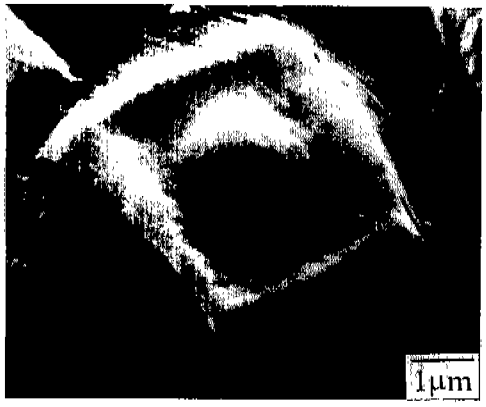


Fig. 4. The shape of a large liquid precipitate in a grain in Ast-3C specimen liquid phase sintered at 1150°C for 20 min.

그림 1과 그림 2(c)에서는 또한 육면체 모양의 액상석출물에서 꼭지점과 모서리가 면에 비해 더욱 성장한 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 석출물과 고상의 계면앞에 형성된 확산층이 정합을 유지하는 동안에는, 계면에서 액상석출물과 평형을 이루고 있는 고상의 평형조성이 C^e로 일정하게 유지되고 확산층은 거의 구형이므로, 꼭지점과 모서리에서의 용질원자의 농도구배가 면에서 보다 커지게 되어 그 부분들이 빨리 성장하게 되는 확산의 꼭지점 효과(point effect of diffusion)에 의해 발생하는 것으로 보인다.

그림 4에 보이는 액상석출물은 직경 6 μm의 비교적 큰 크기를 갖는 것으로 육면체의 면 중앙부분이 구 형태로 볼록하게 나오는 모양을 하고 있다. 본 연구에서 약 6 μm보다 큰 크기를 갖는 석출물은 이와 같은 모양을 갖는 것이 관찰되었는데 이것은 다음 두 가지로 해석할 수 있다. 지금까지 알아본 석출물의 모양은 고상내에 형성된 확산층에서 정합변형이 유지될 때 계산한 모양이었다. 그러나 액상석출물이 성장함에 따라 확산층이 두꺼워지게 되어 더 이상 정합을 유지할 수 없게 되면 정합변형 깨짐(coherency breaking)이 일어나고 따라서 정합변형 에너지가 사라지게 된다. 그리고 석출이 진행됨에 따라 고상내에 과포화가 줄어들기 때문에 정합변형에너지 또한 감소하게 된다. 따라서 Gibbs-Thomson 효과에

의해 석출물이 구 형태로 변하게 되는데 이때 그림 4와 같은 천이 형태가 나타나게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 내마모 철계 소결합금인 Ast-3C (Fe-5Cr-1Mo-2Cu-0.5P-3C)계를 소결온도로 가열하였을 때, 고상 입자내에 관찰되는 액상석출물의 모양변화를 확산층에 걸려있는 정합변형에너지와 석출물의 계면에너지를 사용하여 설명하였다.

석출 초기에 액상석출물의 크기가 비교적 작은 크기인 직경 0.1~0.3 μm일 때는 계면에너지가 모양을 결정하는 주요 인자로 작용하여 석출물의 모양이 구형을 갖게 되지만, 석출물이 성장함에 따라 정합변형에너지가 지배적 인자가 되면 구부러진(curved) (100)면들이 〈110〉방향에서 만나 모서리(sharp edge)를 이루고 〈111〉방향으로 꼭지점이 나타나는 육면체가 된다. 구에서 육면체 형태의 석출물로 성장해 갈 때 중간단계로서 7면 이상을 가진 다면체 형태를 거치게 된다. 성장이 계속 진행되는 동안 확산층에서 정합변형이 깨지게 되거나, 과포화도가 감소하게 되면 Gibbs-Thomson 효과에 의해 석출물의 모양은 다시 구형으로 변하게 된다.

본 연구에서 액상석출물이 과포화된 고상에서 성장할 때, 액상석출물 앞의 고상에 형성된 확산층에 걸려있는 정합변형에너지가 석출물의 성장에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 알았다. 따라서 과포화된 고상에서 고상이 석출할 때도 확산정합변형에너지가 액상석출물에서와는 달리 주요 인자가 아닐지라도 고려의 대상에 포함되어야 할 것으로 생각된다. 정합변형에너지에 의해 액상석출물이 faceted 면으로 이루어진 육면체 형태를 갖는 것은 화학적으로 유도된 액상막 이동현상(Chemically Induced Liquid Film Migration)에서 나타나는 이동하는 액상막의 faceting 현상과 동일한 맥락에서 이해될 수 있다.

참 고 문 헌

1. N. M. Hwang, S.-J. L. Kang and D. N. Yoon: Metall. Trans., **17A** (1986) 1429
2. S.-J. L. Kang and P. Azou: Powder Metall., **28** (1985) 90
3. Y. J. Baik, J. K. Kim and D. N. Yoon: Acta Metall., **41** (1993) 2385
4. P/M법에 의한 소결 Camshaft 개발 (I), 한국과학기술원 연구보고서(대우중공업 시행) (1992)
5. J. W. Cahn: Acta Metall., **9** (1961) 796
6. J. W. Cahn: Acta Metall., **10** (1962) 179
7. F. C. Frank: Z. Phys. Chem. Neue Folge, **77** (1972) 84
8. A. A. Chernov: Soviet Phys. Crystallogr., 7 (1963) 728
9. J. E. Hilliard: *Phase Transformations*, ASM, Metals Park, Ohio (1970) 497
10. G. Hausch and H. Warlimont: Acta Metall., **21** (1973) 401
11. C. A. Handwerker: *Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials*, D. Gupta and P. S. Ho (Ed.), Noyes Pub. Park Ridge, New Jersey (1987) 245