合 金 의 時 效 와 復 元

Aging and Reversion of Alloys

李 鍾 南*
Jong Nam Lee

1. 합금의 시효

석출형 합금에는 여러가지 시효처리가 실시되고 있는데 여기에서는 시효처리에 따른 조직변화와 그들에 미치는 인자 그리고 성질의 변화에 관해 기술하기로 한다.

1.1 석출의 형태

시효에 따르는 조직변화에 관해 살펴보면 석출의 일반적인 양상은 그림 1에 나타낸 바와 같다. 여기서 (a)는 용체화처리를 한 다결정 과포화 고용체의 조직을 나타낸 것이다. 이것을 어느 온도에서 시효처리하면 (a)→(b)→(c)로 진행하는 경우와 (a)→(d)→(e)로 진행하는 경우(불연속 석출)가 있고, 또 이들이 혼합된 (a)→(D)→(E)로 진행하는 경우가 있다. 그리고 (B)에 나타낸

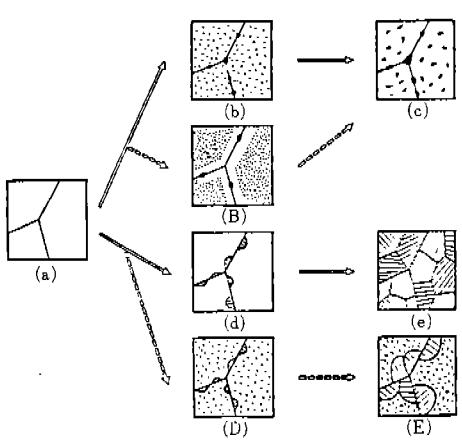


그림 1. 석출의 일반적 양상에 대한 설명도

것처럼 무석출대(prcipitation free zone, P.F.Z로 생략해서 말한다. 또 denuded zone 이라고도 말한다)가 존재하는 경우도 있다(그림10 참조).

(d)에 있어서 입계반응이 일어나면 동시에 입계에서도 석출이 일어나는 경우가 있으며, 이것을 (D)에 나타내었다. 이들의 석출이 완료 되었을 때의 조직을 나타낸 것이 (c), (e), (E)이다.

Al-Cu합금을 예로 들어 시효과정을 설명하기로 한다. Al-4% Cu합금은 대표적인 시효경화성 Al합금이고, 이 합금을 용체화 처리한 후 130℃ 부근에서 시효처리하면, 먼저 모상의 {100}면상에 Cu원자가 집합한다. 이것은 두께가 1원자 직경이 100Å 의 판상 집합체이며 G.P(I)이라한다. G.P는 발견자의 이름을 딴 것으로 원래는 Guinier-Preston zone이라 한다. 모격자점 상에 용질원자가 모인 상태를 가르킨다.

더욱 시효가 진행하면, 집합체의 두께는 늘어난다. 이것을 G.P(Ⅱ)라 한다. 더욱 더 시효가 진행하면 상태도에 나타나 있는 안정상 θ와 같은 조성을 갖게 되나, 결정구조가 약간 다른 θ'상이 나타나고 G.P(Ⅰ)은 소실된다. G.P대의 결정격자는 모상의 격자와 정합(coherent)하고 있지만, θ'는 부분적으로 정합이며 부분적으로 부정합(incoherent ; 상경계에 격자가 불연속인 것)이다. 최후에는 안정상 θ(Cu_2Al에 가까운)로 되는데 이것은 부정합 석출물이다. 이 합금도 더욱 높은 온도에서 시효처리하면 G.P.대가 석출하지 않고, 직접 θ', 혹은 θ가 석출한다.

*高麗大學校 工大

그림 2는 Fe-4% Mo-0.2%C강을 1150°C에서 3시간 가열하여 탄화물을 용체화 한 후 급냉시켜, 550°C에서 등은 시효처리하였을 때의 경도변화이다. 시효초기의 경도가 낮아지는 원인은 세멘타이트(cementite)가 급속히 석출하여 조대화하기 때문에 모상중의 과포화 탄소량이 감소하여 모상격자의 변형이 완화되는 것과 급냉에 의해서 많이 생긴 전위가 가열에 의해 감소하기 때문이다. 그후 미세하고 모상과 정합(coherent)성을 갖는 Mo탄화물(Mo_2C)의 석출에 의해서 경도는 상승하기 시작하여 550°C에서 50시간 시효처리함으로써 가장 경하게 된다.

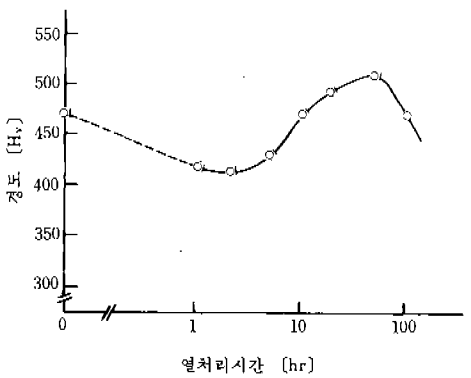


그림 2. Fe-Mo-C martensite를 550℃에서 시효처리하였을 때의 경도변화

그림 3은 최고 경도 부근에서의 투과 전자 현미경 조직이다. 전위상에 Mo_2C가 먼저 석출하고 있다. 다시 시효가 진행함에 따라 Mo_2C는 차츰 모상과의 정합성을 잃으면서 조대화하기 시작한다. 이 때문에 경도는 다시 낮아지게 된다.

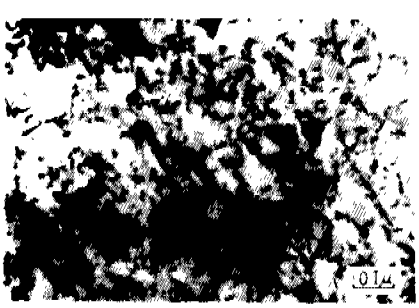


그림 3. Fe-Mo-C martensite의 550°C×50hr 시효조직

그림 4는 이 강을 700°C×5시간 과시효시킨 때의 조직이며, 얇은 판상의 Mo_2C가 소위 위트만 스태텐(widman stätten)상으로 석출하고 있다. Mo_2C는 모상과의 방향관계(0001) Mo_2C // $(001)_\alpha$, $[11\bar{2}0]Mo_2C$ // $[001]_\alpha$를 가지면서 $\langle 100\rangle_\alpha$ 방향으로 성장하고 있다.

그림 4. Fe-Mo-C martensite의 과시효 조직

석출 입자는 그의 초기에 있어서 모상과 어떤 정합성을 갖고 있다(G.P.대 등에서는 거의 완전한 정합성을 갖는다). 그러나 석출상의 성장에 의해서 내부구조가 다르게 되고, 원자 반경이나 격자상수의 차 때문에 정합성이 소실되어 간다.

그림 5는 정합의 방식을 나타낸 것이다. (a)는 완전한 정합, (b)는 격자 상수의 차를 완화하기 때문에 소위 misfit dislocation이 계면에 존재하는 반정합(semi-coherency) 상태를 나타낸다. 이와 같은 정합성이 있는 경우, 兩相의 격자 상수가 불일치에 기인하는 정합변형(coherent strain)이 상당히 장범위까지 미쳐서 경화에 기여한다. (c)는 전혀 격자의 연속성이 없는 경우로 비정합(non-coherent)이라 한다. (d)는 어느 특정 원자

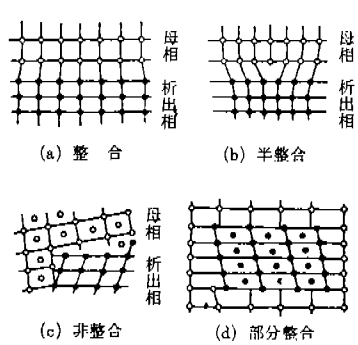


그림 5. 여러가지 정합상태 설명도

면에 한해서 정합성이 있는 경우로서 이를 부분정합(partial coherent)이라 한다. 비정합의 경우는 양상의 격자를 무리하게 맞추지 않기 때문에 장범위의 변형장(long range strain field)은 존재하지 않지만 계면의 원자배열이 문란해지기 때문에 계면 에너지가 축적된다.

비정합 석출물의 경우 coherent strain은 없지만 모상과 석출상에서는 原子容이 상이하여 석출시에 변형이 발생한다.

석출물의 형태는 원자용의 차에 기인하는 변형, 계면 에너지 및 결정 성장속도의 방위 의존성 등에 의하여 좌우된다.

그림 6은 입자를 회전 타원체로 가정하여, 장축반경 a와 단축반경 c와의 비 c/a와 변형(strain) 에너지의 상대값 E (c/a)와의 관계를 나타낸 것이다. 여기에서 $c/a = 1$, 결국 구상 석출물의 변형에너지가 최대이며, $c/a \ll 1$, 즉 판상일 때 변형 에너지가 최소로 된다. 따라서 원자용의 차가 큰 경우에는 판상이고 같은 정도일 때는 구상의 석출물이 나타나기 쉽다.

1.2. 석출에 따른 성질의 변화

과포화 고용체를 시효처리하면 차츰 석출이 일어나고, 그 석출상의 성장에 따라 합금의 여러가지 성질이 변화한다. 기계적 성질의 변화로서는 경도, 인장강도, 신장률, 단면수축률 등이 있고 물리적 성질로서는 전기저항, 격자상수, 비열, 자석 등이 변화한다. 또 화학적 성질도 변한다. 일반적으로 등온시효(isothermal aging)에서의 석출상 생성에 따른 성질의 변화를 그림으로 나타내면 그림 7과같이 된다.

그림 7 중에서 곡선 ①은 잠복기간(incubation period)을 갖지 않는 경우이고 곡선 ②는 잠복기간을 갖는 경우이다. 즉, 후자는 핵생성-성장

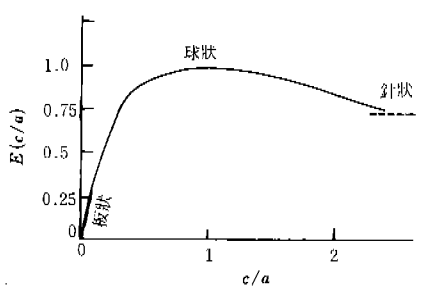


그림 6. 석출입자의 형상과 변형 에너지와의 관계

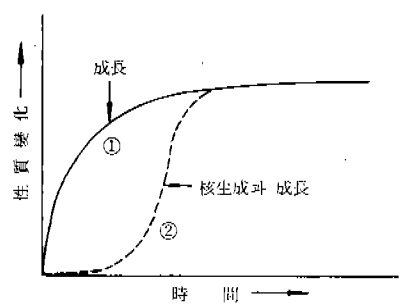


그림 7. 등온시효에 의한 석출상의 생성에 따른 성질변화의 일반적경향

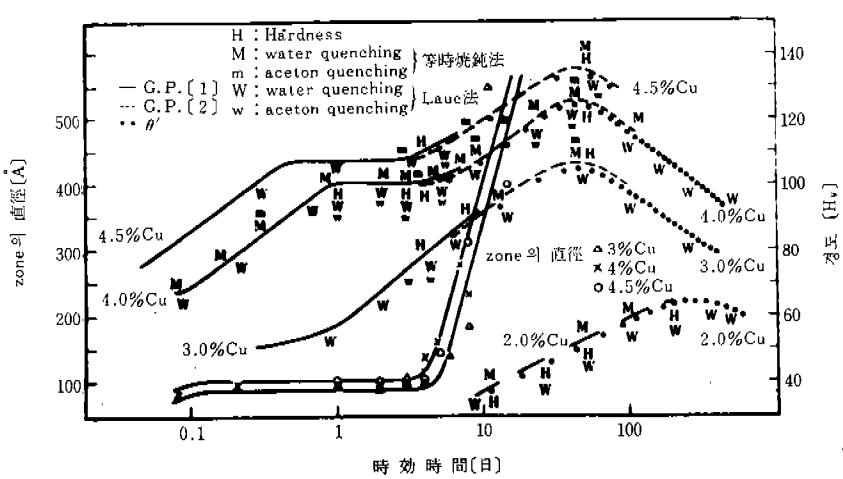


그림 8. Al-Cu 합금의 130℃의 등온시효 변화

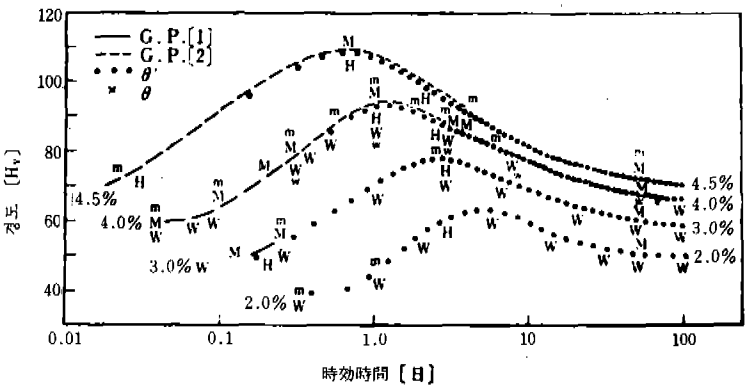


그림 9. Al－Cu 합금의 190℃에서의 등온시효 변화

(nucleation and growth)과정을 나타내며 핵 생성을 위한 활성화 에너지가 필요한 경우이다.

그래서 먼저 가장 현저한 예로서 경도 변화를 나타내 보기로 한다. 그림 8에 나타낸 것은 Al-Cu합금을 130℃에서 등온시효처리 하였을 때의 변화이다. Al-Cu합금에 있어서는 위에서 설명한 바와같이 G. P. (I)→G. P. (Ⅱ)→θ'→θ로 석출상이 변화해 간다. 이 그림 Cu농도가 다른 Al합금의 경도변화와 관련해서 석출상의 종류 및 G. P. 의 직경을 나타내었다.

양쪽 그림에서 분명한 것과 같이 일반적으로 석출에 따른 최대경도(peak에서의 경도)는 시효온도가 낮을 수록 또 과포화도가 클수록 상승하는 경향이있다. 더우기 정점(peak)에 도달하기까지의 시간은 시효온도가 높을수록 또한 과포화도가 클수록 짧게 됨을 알 수 있다.

여기서 석출에 의한 경도변화와 관련해서, 2단시효에 대해서 간단하게 기술하기로 한다. Al-Zn-Mg합금 등에서 우선 낮은 온도로 예비시효를 하여 두면보다 높은 온도에서 2단계 시효에 의해 석출입자가 예비시효를 하지 않은 것과 비교하여 보다 균일하게 석출합금의 경도를 현저하게 상승시킬 수가 있다. 이 처리를 2단시효라 부른다. 이 변화를 조직상으로 관찰해 보기로 한다. 예를들어 그림10[31]은 Al-5.9% Zn-2.9% Mg 합금에 있어서 예비시효 시간을 변화시켰을 때의 2단계 시효를 한 후의 조직을 나타낸 것이다. 즉, (a), (b), (c)는 각각 100℃에서 6초, 15분, 1시간 1단계 시효처리를 해서 180℃에서 3시간 2단계 시효처리를 한 것이며 제1단계 시효시간이 길수록 입계에 따른 무석출물대의 폭이 좁아지게 된다. 이는 제1단계 시효에 의한 석출물이 제2단계 시효에 있어서 핵으로 되어 있음을 나타내고 있다. 그림11은 Al-5%Zn-1%Mg 합금을 2단계 시효처리를 해서 비열을 측정한 결과이다.[32] 처음의 정점흡열(peak)은 G. P. 대의 용해이고 오목부분(발열부분)은 준 안정상 및 평형상의 생성을 나타내며, 최후의 흡열정점(peak)

(a) 100℃×0.1min+180℃×3hr　(b) 100℃×15min+180℃×3hr　(c) 100℃×60min+180℃+3hr

그림10. 2단시효에 있어서의 조직변화

은 석출상의 용해를 나타내고 있다. 이와 같이 물리적 성질의 변화는 조직의 변화에 상응하며 물리적 성질의 측정은 조직학 연구의 수단으로서 종종 이용된다.

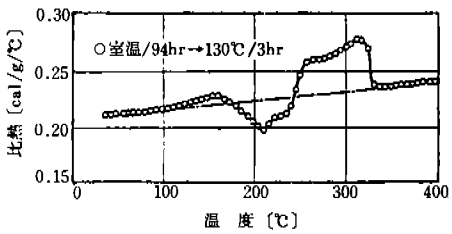


그림11. Al－Zn－Mg 합금의 등시간 시효에 따른 비열변화

그림12는 Fe-15% Mn-25% Co합금을 같은 시간동안 시효처리를 하였을 때의 전기 저항 변화를 나타낸 것이다.

전기저항은 전자파장급의 장애물이 있을때 크게 되므로 고용체의 전기저항은 높고 용질원자가 국부적으로 集積되어 있는 상태, 즉 석출이 일어나면 저항은 일반적으로 감소한다.

그러나 위의 예에서는 석출 초기에서 저항의 증가가 인정된다. 이것은 정합 석출물의 형성 때문에 장범위 정합 변형장(long range coherent strain field)이 생겨 전기저항을 높인 것이다.

시효석출에 있어서 결정립 근방에 무석출대가 될 수 있는 것은 위에서 설명하였지만 이 점에 관해서 좀더 자세히 설명하겠다.

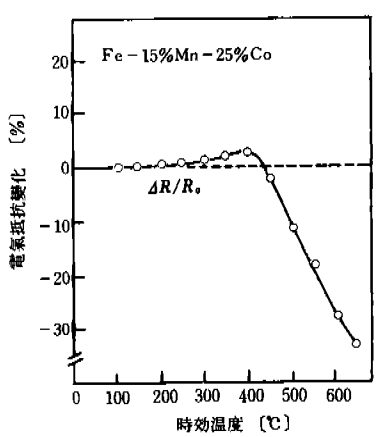


그림12. Fe－Mn－Co 합금의 등시간시효에 따른 전기저항의 변화

과포화 고용체를 만들기 위해서는 우선 고온으로 가열하여 석출상을 모상중에 용입시킨 다음 급냉한다. 이 처리를 용체화처리(solution treatment)라 한다. 이 경우 열 평형적으로 존재하는 공공 농도는 온도의 상승과 함께 지수 함수적으로 증가한다. 이 때문에 용체화 처리에 의해서 공공도 다시 과포화에 동결된다. 치환형 원자의 확산은 보통 공공을 매개로 하여 이루어지지만 동결 공공의 도움을 받아서 확산이 일어나기 때문에 비교적 저온에서 확산이 일어나게 된다. 그래서 이를 저온시효라 한다.

T_M을 융점(k)으로 하면 저온시효는 대략 $T_M/2$ 이하에서 일어난다. $T_M/2$ 이상에서는 과잉 공공이 빨리 소멸하여 공공 농도가 대체로 평형 농도로 유지된다.

그러나 평형 공공농도가 크게 되면 이에 의한 확산도 활발하게 된다. 이 상태에서의 시효를 고온시효라 한다. 저온시효에는 용체화할 때의 급냉속도가 클수록 효과가 있는데 이것은 서냉이 될수록 동결된 공공이 감소하기 때문이다.

그림13은 Al－10%Mg합금을 용체화한 후 160℃에서 4시간 시효처리하였을 때의 조직이며 무석출대를 볼 수 있다. 석출상은 Al_3Mg_2이다. 이 원인은 처음에는 입계 근방에서 용질 농도가 낮기 때문이라고 생각되어 왔다. 그러나 최근에 와서는 다음과 같이 생각되고 있다. 즉 입계 근방의 공공이 냉각도중에 입계로 이동하여 소멸하기 때문에 입계 근방의 석출에 이상이 생긴다.

이 경우에 있어서 2개의 가능성이 있다. 즉, 입내의 과잉 공공은 모여서 없어지고 전위 루프(dislocation loop)를 형성하게 됨으로써 이것이 핵 발생의 장소로 되지만 입계근방에는 공공이

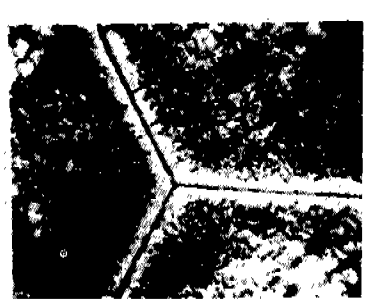


그림13. Al－Mg 합금에 있어서의 무석출물대

적기 때문에 전위 루프의 수가 적어서 핵 발생이 곤란하다고 생각된다. 또 입계 근방의 석출속도가 늦게 된다고도 생각할 수 있다. 저온시효의 초기에는 후자, 즉 과잉 공공의 기여가 중요하고 후기에는 과잉 공공이 거의 없어졌기 때문에 전자가 중요하게 되는 것이 아닌가 생각된다. 시효시간을 길게 하면 초기에 무석출물대였던 부분에 석출물이 관찰되는 경우도 있다. 또 반대로 입계에 우선 석출한 석출상이 장시간 시효처리 후에 주변 용질 원자를 흡수하여 조대화되고 입계 석출물을 따라 무석출대가 생길 수도 있다.

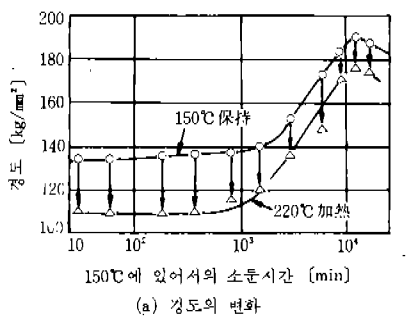
냉간 가공을 하면 많은 전위가 결정중에 들어간다. 이 전위는 일반적으로 우선 석출장소로 되어 석출을 촉진하는 예가 많으나 때로는 전위가 과잉 공공의 소멸장소(sink)로서 작용하여 오히려 석출을 지연 시키는 수도 있다.

1. 3 복원(reversion)

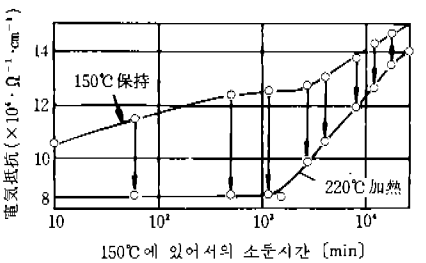
석출경화형 합금을 비교적 낮은 온도 T_1에서 시효경화시킨 것을 T_1이상으로 또한 평형상태도에 있어서의 용해도 곡선 이하의 온도 T_2에서 가열하면 시효가 더욱 촉진되는 것이 보통이지만 때때로 일시적으로 용체화 상태로 되돌아가 버린다. 이것을 복원(reversion)이라 한다. 그림 14는 Al-Ag합금을 150°C에서 시효처리를 한다음 220°C로 가열하였을 때의 경도[34], 전기저항의 변화[35]를 나타내고 있지만, 150°C에서의 유지시간이 10^3min 이하의 경우는 220°C로 가열하면 석출상이 거의 완전하게 용체화하는 것을 알 수 있다.

초기 시효처리시간이 짧을 때에는 다시 150°C로 복귀시키면 시효가 일어나고 이것을 200°C로 가열하면 다시 복원한다. 이 변화는 반복하여할 수가 있다. 그러나 충분히 오랫동안 시효처리하면 복원량은 적게 된다.

이와 같은 복원현상은 G.P. 대를 형성하는 Al 합금에서 잘 관찰되지만 Cu-Be합금에서도 일어나고 또 Fe 합금에서도 나타난다. 그림 15[36]는 0.042%C철(림드강)을 690°C에서 급냉한 후 60°C에서 4시간 시효처리하여 석출물을 나타나게 한 것 (a)를 180°C에서 10초 동안 가열하면

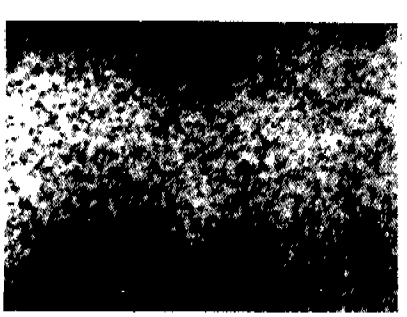


(a) 경도의 변화



(b) 전기저항의 변화

그림14. Al-Mg 합금에 있어서의 복원현상



(a) (60℃×4hr) 時効

(b) (60℃×4hr+180℃×10sec) 時効

그림15. Rimmed강에 있어서의 복원현상을 나타낸 조직

(b)와 같이 석출물이 소멸하여 복원이 일어난 것을 알 수 있다.

복원현상의 기구에는 2종류가 있다고 생각된다.

첫번째는 Volmer-Wever-Becker-Döring의 핵생성론에 근거한 것으로서 임계 핵 반경이 온도의 상승과 함께 커지기 때문에 초기시효에서 형성된 핵도 복원온도까지 온도가 상승하게 되면 거기에서는 임계핵 이하의 반경으로 되기 때문에 재용해가 일어난다는 설이 있다.

둘째 기구는, 예를 들면 Al-Cu합금의 경우 G. P.(Ⅰ), G.P.(Ⅱ), 준 안정상 θ' 등에는 각각의 용해도 곡선이 있고, 예를 들면 G. P.(Ⅰ)이 형성되어 경화한 합금을 G. P.(Ⅰ)의 용해도 곡선 이상으로 온도를 올리면 재용해한다. 그래서 이 온도에서 유지하면 G. P.(Ⅱ) 혹은 θ'가 시효석출한다는 생각이다. 어쨌든 간에 초기 시효온도가 높을 수록 복원온도가 높아진다.

전위와 용질 원자 와의 사이에는 일반적으로 끌어 당기는 상호작용이 있다. 냉간가공에 의해서 형성된 전위에 용질원자가 모아 들어서 전위를 고착시키면 항복점이 상승한다. 이 현상을 변형 시효(strain aging)라 한다.