

## 金屬의 組織과 物理的 및 化學的 性質

### (Structure and Physicochemical Properties of Metals)

#### 이 중 남

#### 차 례

1. 緒 論
2. 合金의 狀態圖와 電氣傳導度
3. 金屬의 組織과 磁性
4. 金屬의 組織과 耐蝕性

#### 1. 緒 論

금속재료의 성질은 相(phase)의 혼합된, 즉 금속학적인 지식으로 이해할 수 있는 부분과 相을 구성하고 있는 원자의 結合狀態 혹은 전자의 存在狀態를 생각하지 않으면 안되는 부분이 있다. 예를들면 鐵과 鋼을 비교할 경우 동의 경우가 전기전도성이 좋은 이유라든가 대기중에 방치한 경우의 耐蝕性이 좋은 이유, 또는 철이 強磁性을 나타내는 이유 등 어느것도 금속중의 전자의 거동에 의해서 설명하지 않으면 안된다. 그리고 原子核에 사용되는 材料로써 문제시 되는 中性子の 吸收能과 같은 것은 原子核의 구조를 이해하는 입장에서 고찰하지 않으면 안된다. 이들의 분야는 어느것이든 金屬物理學의 중요한 분야이지만 여기에서는 취급하지 않고 다만 金屬學的인 지식도 재료의 물리적, 화학적 성질을 이해하는 데에 있어서 중요하다는 것을 예를 들어 기술하는 데에 그쳤다.

#### 2. 合金의 狀態圖와 電氣傳導度

금속중의 電子의 一部分, 즉 外殼에 있는 電子

는 特定の 原子에 붙잡혀 있지 않고 원자로부터 원자로 자유롭게 움직이고 있다. 그래서 이들(자유롭게 움직이고 있는) 電子群은 일면 振動數가 각기 다른 여러가지 파(wave)의 集合이라고 생각하는 것이 이해하기 쉽다. 일반적으로 波는 장애물에 부딪히면 散亂된다. 금속중에 있어서는 원자배열이 분산이 있으면 그 부분에서 전위차(potential)가 문란해져서 이것이 電子波의 散亂을 유발하여 그의 進行을 阻害한다. 電子波에 한하지 않고 波는 그 波長의 整数倍의 간격으로 障害物이 분포하고 있을 때에 더욱 강하게 散亂되지만 간격이 넓을수록 산란되는 정도는 적게 되고 波는 그의 사이를 빠져나가 버린다. 電氣傳導에 關與하는 電子波의 波長은 대략 원자간 거리정도 이므로 합금중의 溶質原子가 1개씩 따로따로 分散한 상태, 즉 固溶體인 경우가 析出相과 같이 집단을 이루고 있는 경우보다도 上述한 과장과 장애물 간의 거리 관계로부터 생각할 때 전기전도성이 낮게 된다.

그림1은 이 모양을 定性的으로 나타낸 것이다. 여기서 조성이 Vol %로 표시하는 이유는 電氣傳導度를 測定할 때 일정 단면적에 일정한 길이를 갖는 試料에 대해서 측정하기 때문이다. 그림1에 나타난 바와 같이 고용체 합금에서는 濃度의 증가와 함께 電氣傳導度는 급격한 저하를 나타내지만 共晶 등의 2相의 기계적 混合狀態에서는 電氣傳導度는 組成과 함께 거의 직선적으로 변화한다. 微小한 整合 strain을 갖는 G, P帶 등에

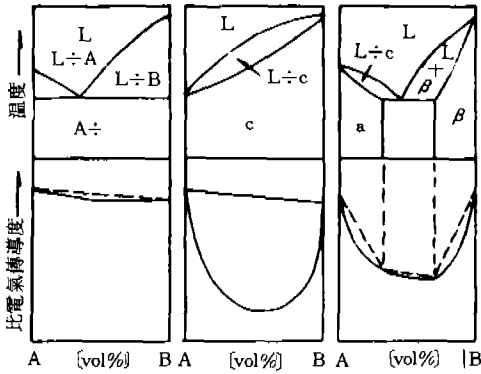


그림 1. 2元平衡狀態圖와 比電氣傳導度の 組成依存性

서는析出의 진행과 함께 저항이 증가하는 경우가 있지만 일반적으로析出과 함께 저항은 감소한다. 固溶體는 경우에 따라서는溶質原子의 배열이 규칙적으로 되는 경우가 있다. 이것을規則格子라고 하는데 규칙격자중의 전위차(potential)가 문란해지는 정도는不規則 합금의 경우보다 훨씬 적다. 이것으로부터 예상되는 바와 같이規則-不規則변태를 경계로 하여電氣抵抗은 그림 2와 같이 변화한다.

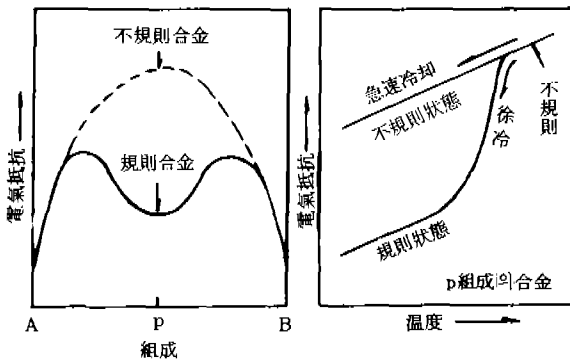


그림 2. 規則格子形成에 따른 電氣抵抗의 變化

固溶體에 있어서 電子波의 진행을 문란시키는 장애물은 溶質原子의 주위의 電氣의 전위차의 異常이라 할 수 있으므로 溶媒가 一價金屬, 예를 들면 Cu의 경우 溶質原子로서는 원자가 클수록

電氣抵抗을 증가시키는 작용이 크다. 따라서 주기율표의 위치가 멀리 떨어진 원소를 첨가했을 때 전기저항은 현저하게 증가한다.

구리(Cu) 중의 비소(As)와 안티몬(Sb) 등의 不純物은 이 이유 때문에 구리(Cu)의 電導性을 현저하게 劣化시키게 되므로 구리(Cu)를 導電線用에 사용하는 경우는 이들 不純物을 구리(Cu)에 不溶性의 酸化物로 바꾸기 위해서 고의적으로 0.02~0.05%의 酸素을 첨가한다. 또 양호한 導電性을 확보하면서 強度를 향상하도록 하는 경우는 固溶範圍가 좁은 析出硬化型 합금을 사용한다. 1% Cd를 함유한 高力導電材料는 이 예이다. 이에 대하여 電氣抵抗材料로서는 高濃度固溶體 합금을 사용한다. 예를들면 Constantan(50%Cu-50%Ni), 니크롬(20%Cr-80%Ni) 등은 이 예이다.

### 3. 금속의 組織과 磁性

強磁性 발생의 이론에 대한 설명은 생략하고 다만 그의 개념에 대해서만 기술기로 한다. 一般元素에서는 原子核에 가까운 부분, 즉 낮은 에너지(energy)準位에서부터 차례로 spin의 電子가 채워져 있다. 그리고 個個의 원자는 여러가지 機構로서 磁氣 moment를 갖고 있지만 그중 가장 중요한 것은 電子의 自轉, 즉 spin에 의한다고 생각하고 있다. 그래서 보통의 원소에서는 spin의 수가 거의 같기 때문에 原子磁氣 moment는 적다. 그러나 Fe, Ni, Co 등의 遷移金屬에서는 결합에 관여하는 最外殼의 제일 內側에 전자가 들어갈 수 있는 빈자리가 존재한다. 이 空席을 이용하여 동일 방향의 spin의 전자가 모이면 강한 原子磁氣 moment를 갖게 된다. 強磁性體에 있어서는 이처럼 원자가 相互작용하여 그 磁氣 moment가 平行으로 되려고 한다. 이 결과로서 磁氣 moment가 갖추어진 原子集團으로 된다. 이것을 磁區(magnetic domain)라 한다. 磁區는 그 自體 磁氣의 moment를 갖게 되는데 이것을 自發磁化라 한다. 磁區의 형성은 規則格子의 형성과 비슷한데가 있으며 온도가 상승하여 어느 臨界溫度에 접근하면 磁區內的 原子磁氣 moment의 平行度는 자음

붕괴되어 臨界點에서 急速하게 불규칙한 배치를 하게된다. 이 臨界點을 磁氣變態點 또는 Curie 點이라 한다. 이것보다 저온의 상태를 ferro 자성체(ferromagnetism), 고온의 상태를 para 자성체(paramagnetism)라 한다.

그림 3은 Cobalt의 (0001)面上的 磁區模樣을 나타낸다. 이와 같은 強磁性體는 外部磁場이 없을 때는 磁區의 磁氣 moment가 제멋대로 각각의 방향을 향하기 때문에 결정 전체로서는 磁氣 moment를 갖지 않게 된다. 그러나 外部 磁場이 작용하면 그림 4와 같이 磁區의 境界, 즉 磁壁의 이동이 일어나고 또한 강한 磁界 하에서는 自發 磁化의 방향이 외부자장의 방향으로 回轉 磁化, (rotation magnetization)하여 결정전체로서 강한 자기 moment를 갖게 된다. 강자성체의 성질중에 중요한 것 중의 하나는 磁氣變形(magneto striction)이라는 현상이 있다. 이것은 磁化에 의해서 결정의 크기가  $10^{-6}$  정도 변형된다는 것이다. 이 현상은 結晶이 自發 磁化를 나타낼 때 이에 수반하여 自發 磁氣變形(magneto striction)을 나타

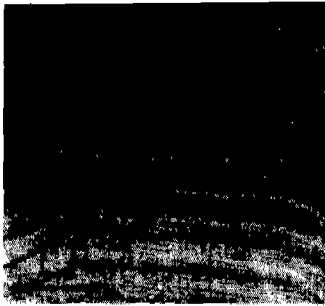


그림 3. 코발트의 磁區模樣 (투과현미경사진)

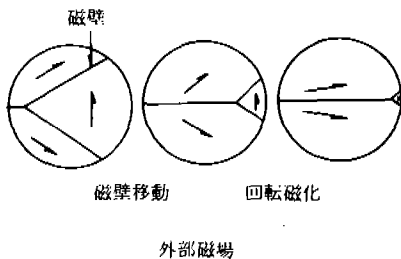


그림 4. 磁壁의 移動과 回轉磁化

낸다고 생각함으로써 이해할 수 있다. 따라서 강자성체에 장력을 가하면 自發 磁化에 의하여 늘어난 방향이 장력에 의하여 늘어난 방향과 일치하는 편이 탄성에너지(energy)가 저하하기 때문에 張力을 걸어주기만 해도 磁區의 이동이 일어난다. 이와같이 強磁性體의 磁性은 기계적 성질과도 관계하기 때문에 組織과 磁性의 관계는 그 기계적 성질을 내개로 해서 연관지어진다. 예를 들면 單結晶의 경우 磁化되기 쉬운 方位의 것과 磁化되기 어려운 方位의 것이 있다. 그림 5는 Fe 단결정의 磁化曲線을 나타낸 것이다. 單結晶 혹은 再結晶 集合組織을 갖는 재료를 磁性體로 하여 사용하고자 하는 경우는 그의 結晶方位를 적당히 선택하지 않으면 안된다. 實用磁性 材料는 軟磁性材料와 硬磁性材料로 人別된다. 前者는 外部磁場에 대하여 민감하게 磁區의 변화가 순응하는 재료이고 이것은 기계적으로도 軟한 재료이어야 한다. 後者는 외부자장을 강하게 하여도 좀처럼 磁區의 변화가 순응하지 않지만 일단 強磁性體로 되면 다음에 外部磁場을 제거해도 혹은 逆方向으로 자장을 걸어도 변화하지 않고 強磁性을 유지할 수 있는 재료이다. 磁氣變形 현상을 고려하면 분명해지는 바와 같이 硬한 재질의 것은 磁壁의 이동이 일어나지 않는다. 따라서 磁氣적으로도 強하다. 前者는 磁心등에 사용되며,

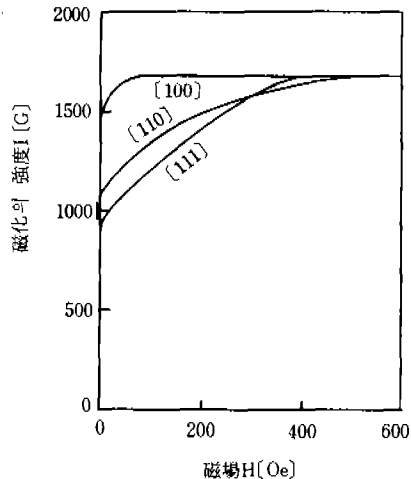
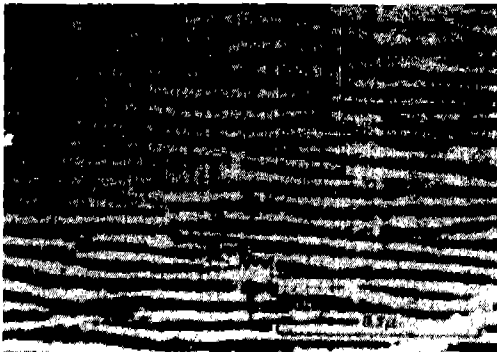


그림 5. Fe 單結晶의 磁化曲線

후자는 永久磁石으로 사용된다. 그래서 우수한 永久磁石재료를 개발하는 기본적인 사고 방식은 高硬度재료를 개발하는 경우와 공통적인 것이 많다. 다음에 대표적인 金屬磁性材料를 나타내 보기로 한다.

- |       |   |  |
|-------|---|--|
| 軟磁性材料 | { | 순금속 : Fe   |
|       |   | 固溶體 : Fe-Al, Fe-Si, Fe-Co, Fe-Co-Ni, Ni-Co 등 (규칙격자를 함유한 경우가 많다)  |
| 硬磁性材料 | { | 格子變態硬化型 : W강, Cr강, Mo강, Fe-Co-W합금, Fe-Co-V합금 등   |
|       |   | 析出硬化型 : Mk강 (Fe-Ni-Al), Alnico (Al-Ni-Co-Cu-Fe), silmal (Ag-Mn-Al), Cu-nife (Cu-Ni-Fe), Cu-nico (Cu-Ni-Co) |

그림6은 Alnico 磁石合金(24% Co, 14% Ni, 8% Al, 3% Cu, 나머지 Fe)의 組織을 나타낸 것이다.



Alnico 5合金을 磁場中冷却한 후, 600℃ × 1hr 時効처리한 組織, 白色部分 α相 (Fe, Co基), 黑色部分 α<sub>2</sub>相 (Ni, Al基)

그림6. Alnico 磁石의 2相分離組織

#### 4. 金屬의 組織과 耐蝕性

純金屬 그것 자체의 化學적 성질은 原子의 電子構造에 따라 결정되는 부분이 많지만 또 組織에 의존하는 것도 있다. 後者에 대해 몇개의 예

를 들어 보기로 한다. 실제로 完全無欠한 金屬이란 존재하지 않는다. 결정입계, 轉位 등의 格子欠陥, 표면의 요철, 불순물의 偏析 介在物과 析出相, 표면의 酸化被膜과 吸着層의 不均質 등의 여러 因子는 모두 電氣化學的으로 賤한 (less noble) 부분과 貴 (noble) 한 부분을 형성한다. 前者는 後者에 비하여 ion이 되기 쉽다. 결국 賤한 부분이 우선적으로 腐蝕된다. 이와같이 材質이 不均一하기 때문에 金屬의 부식 기구는 그림7과 같이 전지의 개념을 가지고서 생각할 수가 있다. 즉, 賤한 부분이 陽ion을 방출하게 되면 (부식한다) 電子가 과잉상태로 되기 때문에 이들이 貴한 부분에 供給된다. 貴한 부분은 負로 帶電하기 때문에 溶液中에서 陽ion, 예를 들면 H<sup>+</sup>을 빨아 당겨 放電하게 됨으로써, H가 된다. 이와같이 하여 腐蝕이 진행되는 것이지만 耐蝕性을 향상하고자 할 때에는 다음과 같은 方策을 생각할 수 있다.

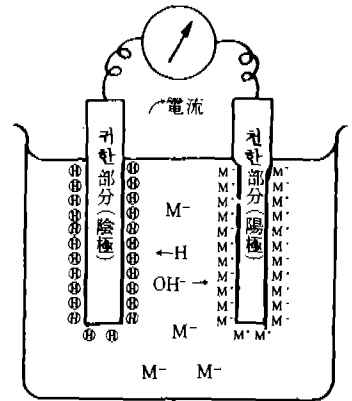


그림7. 陰極 및 陰極에 있어서의 分極說明書

#### (1) 陽極部의 改善;

① 양극부를 가능한한 貴하게 한다. 즉 ion으로 되기 힘든 (ion화 경향이 작은) 金屬, 예를 들면 貴金屬을 合金한다. 지금 Cu에 여러 가지 비율로 Au를 첨가한 合金을 만들어서 HNO<sub>3</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 液中에 침지하여 合金中の Cu가 溶解하는 비율과 조성의 관계를 구하였던 바 그림8과 같은 결과를 얻었다. 일반적으로 貴金屬의 첨가량이 증가

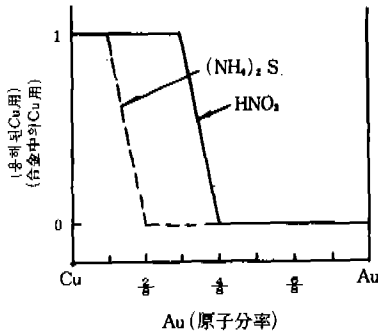


그림8. Cu-Au 합금의 作用限

함에 따라 차츰 耐蝕性이 向上하지만 이 例에서와 같이 固溶體合金의 耐蝕性은 어느 조성에서 비약적으로 改善될 수 있는데 이것을 作用限 이라고 부른다. 이와같은 作用限이 나타나는 곳에서는 規則格子가 존재하는 경우가 많다.

② 陽極分極性을 높인다. 양극에서 陽ion이 녹아 나오면 이들이 陽極의 근방에 축적되어서 다시는 陽ion이 녹아 나오지 않게 된다. 이와 같은 현상을 陽極分極이라는데 Fe에 Ni와 Mo를 固溶시키면 陽極分極性이 커져서 耐蝕性이 향상된다.

③ 不動態狀態로 한다. 그림7에 있어서 陽極部는 금속ion을 放出하는 경향이 있지만 동시에 溶液中的 OH<sup>-</sup>를 빨아 당기는 성질이 있다. OH<sup>-</sup>가 陽極에서 방전하면 2OH<sup>-</sup>→H<sub>2</sub>O+O로 되어 原子狀 산소가 된다. 陽極部가 O와 親和力이 강한 금속일 경우에는 강한 酸素吸着層, 혹은 溶液에 不溶性의 치밀하고 안전한 산소피막이 형성되어 金屬 그것 자체는 溶液에 접촉하지 않게된다. 결국 부식의 진행은 거의 停止하게 된다. 이와 같은 상태를 不動態(passive state)라 한다. 이에 대하여 금속 자체의 표면이 溶液에 접촉하여 있는 상태를 活性狀態라 한다. 대표적인 耐蝕合金인 stainless 鋼에서는 通常 13%이상으로 Cr을 첨가하는데 이것은 不動態로 되기 쉽기 때문이다.

④ 陽極面積을 적게 한다. 이것은 설명할 것도 없지만 金屬을 잘 精製한다든가, 内部應力을 제거하기 위해서 잘 소둔한다든가 하는 것이 有効하다.

(2) 陰極部の 改善 ;

그림7에 나타낸 바와 같이 陰極部에는 H<sup>+</sup>이 放

電하여 H의 吸着層이 생기기 때문에 차츰 H<sup>+</sup>의 放電이 곤란하게 된다. 이와 같은 상태를 陰極分極이라 한다. 음극분극이 격심하게 되면 腐蝕電流가 작아진다. 결국 腐蝕이 진행하기 어렵게 된다. Fe에 As와 Sb를 첨가하면 음극 분극성이 크게 된다고 말하지만 일반적으로는 그렇게 사용되지 않고 있다. 실용적으로 중요한 것은 炭化物 등의 음극으로 되는 析出相을 감소시키는 일이다. 즉 陰極面積이 적으면 이 부분에서의 電流密度는 대단히 크게 되는데 이는 陰極分極을 촉진할 수 있기 때문이다. 18% Cr-8% Ni-Fe 합금, 소위 18-8 stainless 鋼을 例로 들어 합금의 組織과 耐蝕性의 관계를 생각해 보기로 한다. 그림 9는 10% HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, 溶液中에 있어서 Fe-Cr 합금의 腐蝕減량을 나타낸 것이 여기에서 보는 바와 같이 HNO<sub>3</sub>와 같은 酸化性이 있는 酸에 대하여 13%이상으로 Cr을 함유한 합금의 耐蝕性은 극히 양호하다. 그러나 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같이 酸化性이 弱하거나 혹은 酸化性이 없는 酸에 대하여는 Fe-Cr 합금은 오히려 腐蝕이 매우 심하다. Cr첨가에 의한 耐蝕性의 향상은 不動態가 安定하게 기능을 발휘하는 경우에 한한다. 그림 10은 Fe-Ni 합금의 10% HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl에

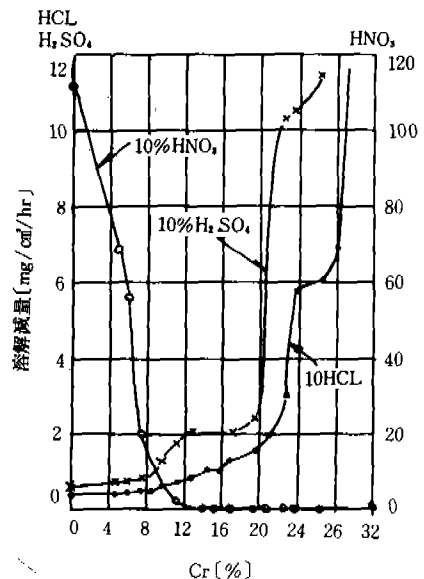


그림9. Fe-Cr 합금의 내식성

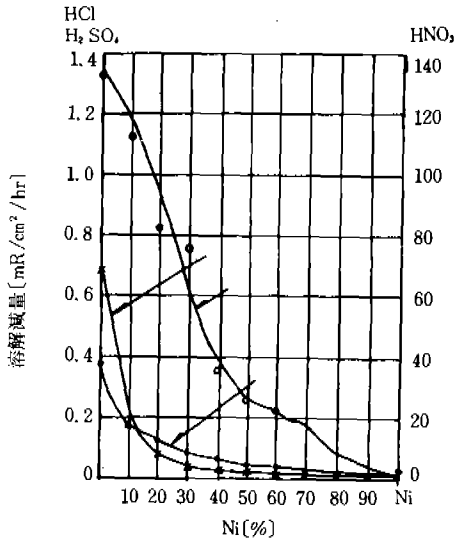
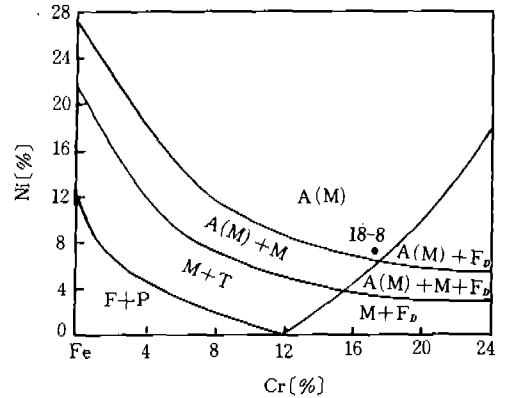


그림10. Fe-Ni 합금의 내산성

관한 耐酸性을 조사한 결과이다. 여기에서 Ni 은 어느 酸에 대하여도 效果를 나타내는 것을 알았는데 Ni은 Fe보다도 不動態化하기 쉽고 活性狀態에서도 耐蝕性 향상에 有效하게 작용한다. 내식성을 높이기 위해서는 單相인 것이 바람직하다. Fe에 Ni와 Cr를 동시에 첨가하여 단상으로 하기 위해서는 그림11에 나타낸 바와 같이 대략

18%Cr, 8%Ni인 것이 高價인 Ni을 절약하면서도 Cr의 不動態促進作用, Ni의 陽極分極 促進作用을 확보하면서 Austenite 단상으로 하기 위한 最적의 조성임을 알 수 있다. 이것이 바로 18-8 stainless鋼이다.



A(M) : 準安定[Austenite], M : Martensite,  
 F : Ferrite, F<sub>b</sub> : Ferrite,  
 T : troostite(pearlite) P : pearlite.

그림11. Fe-Cr-N 系 合金의 組織圖