

인바합금의 미세조직에 미치는 열처리 및 Ti 첨가 영향

허민선, 이정환, 이재현, 이찬규
창원대학교 재료공학과

Effects of Heat Treatment and Ti addition on Microstructure of Invar Alloys

Min-Sun Hur, Jung-Han Lee, Je-Hyun Lee and Chan-Gyu Lee
Department of Material Science, Changwon National University

Abstract

There has been a considerable attention in Invar alloys because of its low thermal expansion property. A low thermal expansion property of Invar alloys, lower than 10^{-6} near the room temperature, is attractive for precision machine tools. However, the expansion property of Invar alloys is limited below about 520°K, and mechanical properties are relatively low to apply to machine tools. In order to improve mechanical properties in this alloy, Ti alloy element was added to an invar alloy. Microstructure changes and optimum heat-treatment conditions according to Ti addition were discussed in the Ni38-Mo2-Cr1-Fe Invar alloy.

1. 서론

인바합금은 1896년 Guillaume가 Fe-36%Ni 합금이 상온부근에서 약 1.2×10^{-6} 이하의 작은 열팽창계수(α)를 나타내는 특성을¹⁾ 발견한 이래 정밀계측기, 저열팽창이 요구되는 전자 부품, 송전선 등 다양한 적용이 시도되고 있다. 특히 정밀기계 분야에서 기계 가공의 정밀도를 향상하기 위하여 공작기계 부품에 열팽창이 낮은 인바합금을 적용하는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 정밀 공작기계의 CNC M/C의 spindle housing, wire cutting의 M/C의 arm, CNC Machine에 장착된 Main spindle, head stock body 등 기계 가공의 정밀도

에 직접적인 영향을 주는 부품에 인바합금이 적용되고 있다^{2,3)}.

Fe-Ni계 인바합금은 단조, 압연, 인발 등의 기계가공성이 풍부한 반면, 기계적 강도가 낮고, 절삭가공성, 용접성이 좋지 않은 단점이 있고, 더욱이 이 합금은 자기변태점이 낮아 약 520K이상의 온도에서는 인바효과가 없어져서 고온에서의 응용에 큰 제약이 있다. 그래서 앞의 각종 단점을 개선할 목적으로, 특히 첨가원소를 중심으로 하는 새로운 인바합금의 탐색과 열처리 조건의 검토가 계속되고 있다^{4~8)}.

따라서 본 연구에서는 기존에 일반적으로 이용되고 있던 인바합금의 조성에 Ti를 첨가하고 열처리를 함으로써, Ti 탄화물을 형성시켜 인바합금의 응용상에 문제가 되고 있는 기계적 강도를 향상시키고자 하였다. 이에 따라 Ti 첨가합금과 Ti 무첨가합금의 열처리에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였으며, 각 열처리 온도에서 탄화물의 분포와 형태 등 석출 거동을 고찰하였다.

3. 실험방법

본 연구에서 사용된 시료의 화학조성은 Table 1과 같다. 이 합금의 제조는 99.9%의 순도를 가진 Fe, Ni, Co, Mo, C, Cr, Mn, Ti 등을 원재료로 하여 진공유도용해로에서 90mm×90mm×190mm 크기를 가진 약 10kg중량의 Ingot를 제조하였다.

제조된 Ingot는 1100°C까지 가열한 후 열간단조를 행하여 50mm이하×50mm이하×750mm이상

Table 1. Chemical Compositions of the Invar Alloys(wt.%)

종류 \ 조성	C	Ni	Co	Mo	Cr	Mn	Si	S	Ti	Fe
Ti 첨가	0.35	38	0.5	2	1	0.27	0.48	<5	0.1	Bal
Ti 무첨가	0.35	38	0.5	2	1	0.27	0.48	<5	-	Bal

의 입방형으로 가공한 후 가공된 재료의 표면결함을 제거하기 위해 연삭을 행하였으며, 이 재료를 다시 1100℃까지 가열한 후 열간 압연을 통하여 12φ의 선재를 만들었다. 이렇게 만들어진 시편들을 1100, 1200, 1300℃에서 각각 1시간씩 용체화 처리를 한 후 500, 600, 700, 800℃에서 각각 2시간씩 시효처리를 하였다. 미세조직은 100ml 염산, 7g 염화철, 2g 염화구리, 5ml 질산, 200ml 메탄올, 100ml 증류수를 혼합한 에칭액으로 부식시켜 광학현미경, 주사전자현미경(Hitachi S-2400), 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi S-4200)으로 관찰하였으며, 탄화물의 형상과 종류를 파악하기 위해 투과전자현미경(H-9000NAR)으로 관찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

광학현미경 관찰

1100℃에서 1시간동안 용체화 처리를 한 후 500, 600, 700, 800℃에서 각각 2시간씩 시효처리했을 때의 미세조직의 변화를 Fig.1에 나타내었다. Fig.1에서 알 수 있듯이 Ti 첨가시편이 Ti 무첨가 시편보다 결정립이 훨씬 미세해졌음을 알 수 있는데, 이는 Ti계 탄화물이 미세하게 석출되어 pinning 효과가 일어남으로써 인바합금의 단상 오스테나이트의 결정립 성장을 방해하기 때문인 것으로 생각된다⁹⁾. 또한 Ti 첨가시편의 경우에는 재결정이 일어난 것이 관찰되었는데, 이는 Ti계 탄화물이 핵생성 site가 됨으로써 재결정이 일어나 결정립 미세화가 이루어진 것으로 생각된다. Ti 무첨가 시편의 경우에는 시효온도에 따라 결정립 크기의 변화가 없는데, 이는 Ti 첨가시편과는 달리 Ti계 탄화물이 생성되지 않음으로써 시효처리의 효과가 전혀 없었기 때문으로 생각된다.

1200, 1300℃에서 각각 1시간 용체화 처리 후

500, 600, 700, 800℃에서 각각 2시간 시효 처리하여 용체화 처리 온도에 따른 미세조직의 변화를 관찰한 결과 용체화 처리 온도의 증가에 따라 1100℃ 용체화 처리에 비해 결정립 크기가 증가되는 현상을 보여주었다.

주사전자현미경 관찰

OM 사진에서 크기가 미세해서 볼 수 없었던 탄화물의 전체적인 분포를 보기 위해 SEM 관찰을 했다. 1100℃ 용체화 처리후 각각 500, 600, 700, 800℃에서 각각 시효 처리한 시료를 대상으로 하여 그것을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 SEM 사진을 보면 Ti 첨가시편이 Ti 무첨가 시편보다 탄화물들이 입계와 입내에 골고루 분포하는 것을 볼 수 있으며, Ti 첨가시편의 경우에는 시효처리온도가 증가할수록 탄화물들이 입계로 이동하였다. 특히 800℃ 시효처리 시료의 경우에는 입계로 탄화물들이 많이 이동한 것을 알 수 있다. 이는 시효처리 온도가 증가함에 따라 입내에 있던 탄화물들이 불안정한 입계로 이동했기 때문인 것으로 생각된다. Ti 무첨가 시편의 경우에는 탄화물을 관찰할 수 없었다.

Ti 첨가시편이나 Ti 무첨가 시편 모두 입내와 입계에 약 2~4μm 크기의 용체화 처리시 미용해된 편석물을 관찰할 수 있었다. 이것은 용체화 처리온도가 1200, 1300℃로 증가함에 따라 편석물이 기지에 용해됨으로써 그 양이 감소하였으나 완전히 제거되지는 않았다.

1200, 1300℃에서 각각 1시간 용체화처리 후, 500, 600, 700, 800℃ 각각 2시간 시효처리한 시편의 SEM사진도 1100℃의 경우와 매우 유사한 경향을 나타내었다.

FEG-주사전자현미경 관찰

일반적인 주사전자현미경 관찰에 의해서 탄화

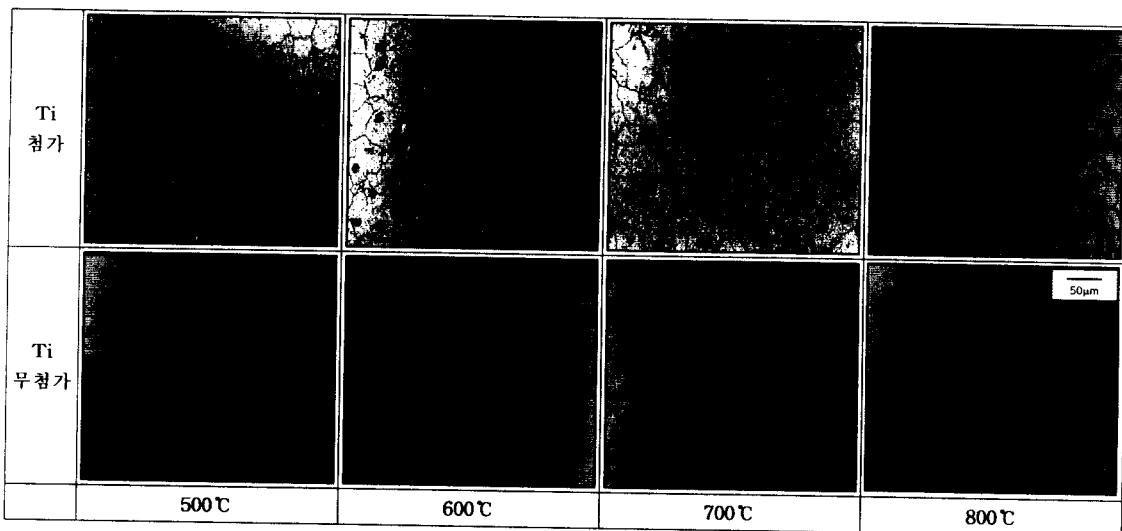


Fig. 1. Optical micrographs of invar alloys obtained by aging treatment with various temperatures for 2 hours after solution treatment at 1100 °C for 1 hours

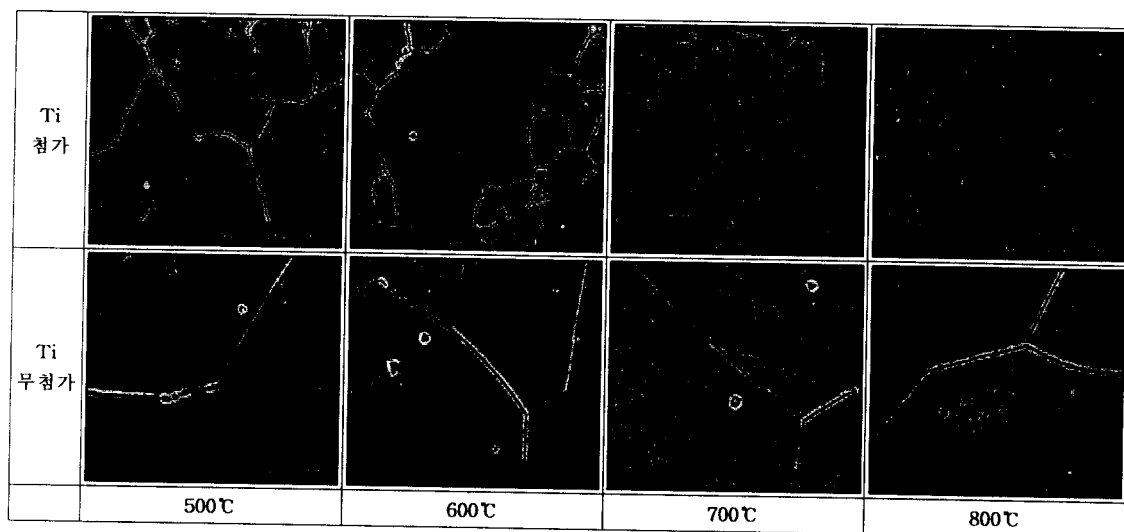


Fig. 2. SEM micrographs of invar alloys obtained by aging treatment with various temperatures for 2 hours after solution treatment at 1100°C for 1 hours

물의 전체적인 분포를 볼 수는 있었으나, 탄화물들의 형상과 크기를 자세히 관찰할 수는 없었다. 따라서 분해능이 우수한 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM)으로 1100°C에서 1시간 용체화 처리 후 600, 800°C에서 각각 2시간씩 시효처리 한 시편의 FEG-SEM 사진이 Fig. 3에 보여지고 있다.

Ti 첨가시편의 경우에 나타나는 탄화물들은 시효처리 온도가 600°C 일 때 구상의 탄화물들이 서로 독립적으로 떨어져서 존재하는 것을 볼 수

있으나, 온도가 800°C로 증가함에 따라 탄화물들이 서로 뭉쳐져서 커지는 과시효 현상이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 앞의 Fig. 2에서 시효처리 온도가 증가함에 따라 탄화물들의 양이 증가하여 800°C에서는 탄화물의 크기가 커져 보이는 것과 일치하고 있다.

무첨가 시편의 경우에는 탄화물이 빠져나간 것으로 추측되는 자리들만이 남아있는데, 이는 인바합금의 오스테나이트 기지와 탄화물간의 결합력

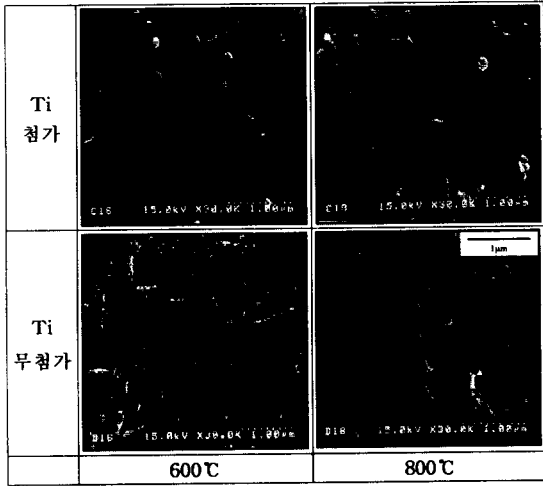


Fig. 3. FEG-SEM micrographs of invar alloys obtained by aging treatment with various temperatures for 2hours after solution treatment at 1100°C for 1 hours.

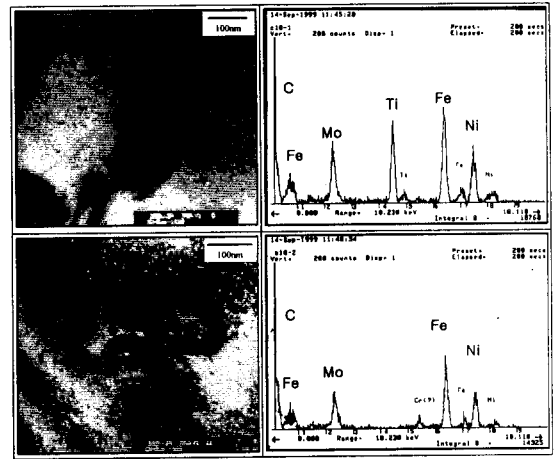


Fig. 5. TEM images and EDS elemental profiles of precipitation of invar alloy obtained by aging treatment at 800°C for 2 hours after solution treatment at 1100°C for 1 hours

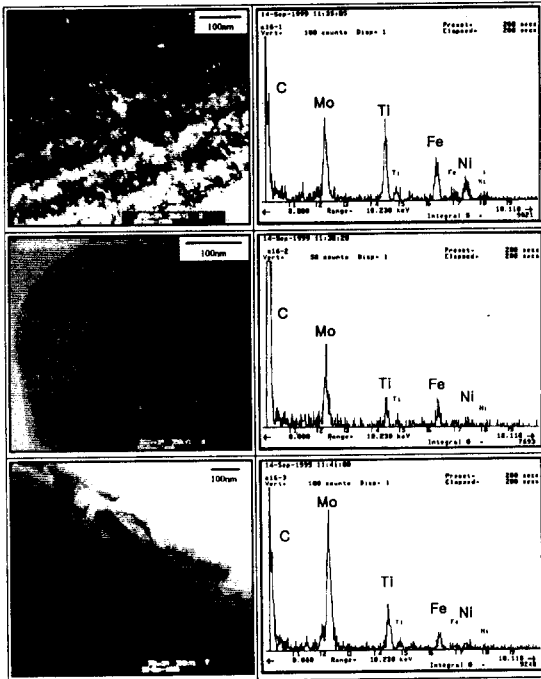


Fig. 4. TEM images and EDS elemental profiles of precipitation of invar alloy obtained by aging treatment at 600°C for 2 hours after solution treatment at 1100°C for 1 hours

약해서 에칭시 탄화물들이 빠져나갔기 때문으로 생각된다.

투과전자현미경 관찰

Ti 첨가시편의 FEG-SEM에서 관찰되어지는 60~90nm 정도의 구상 탄화물들의 종류를 분석하기 위해 1100°C 1시간 용체화처리 후 600, 800°C에서 각각 2시간씩 시효처리한 시편의 투과전자현미경(TEM) 사진과 EDS 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다. TEM 분석결과 시효처리에 온도에 따라 여러 가지 탄화물들이 발견되었는데, 시효처리 온도가 600°C인 Ti 첨가시편의 경우에는 구형과 판형의 탄화물들이 관찰되었으며, 이것들의 EDS 분석결과 Mo과 Ti의 비율이 각각 다른 (Mo, Ti)계 탄화물임이 확인되었다. 또한 시효처리온도가 800°C인 시료의 경우에도 구형과 판형의 탄화물이 발견되었는데, 구형의 탄화물 경우에는 EDS 분석결과 600°C 시효 처리한 시료와 동일한 (Mo, Ti)계 탄화물임을 확인할 수 있었으며, 판형의 탄화물의 경우에는 EDS 분석결과 앞의 경우와는 달리 Mo계 탄화물을 확인할 수 있었다.

5. 결론

본 연구에서는 기존에 이용되고 있는 인바합금의 기계적 강도가 작다는 단점을 해결하기 위해 Ti 합금원소를 첨가하여 Ti계 탄화물을 형성시킴으로써, 이에 따른 미세조직의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti 첨가합금의 경우 Ti계 탄화물의 pinning 효과에 의한 결정립 성장 방해와 Ti계 탄화물이 재결정 site 역할을 함으로써, Ti 무첨가합금보다 결정립의 크기가 미세해졌다.

2) Ti 첨가합금의 경우 용체화처리 후, 시효처리 온도가 증가할수록 탄화물들의 양이 증가하여, 1100°C 1시간 용체화 처리 후, 800°C에서 2시간 시효처리한 시편 경우에는 과시효 현상으로 인하여 탄화물들이 서로 결합하여 크기가 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 Ti 무첨가 시편의 경우에는 탄화물을 관찰할 수 없었으며, 탄화물들이 에칭에 의해서 빠져나간 자리인 듯한 흔적을 관찰할 수 있었다.

3) Ti 첨가합금에서 나타나는 탄화물들의 TEM 분석결과 1100°C 1시간 용체화 처리 후, 600°C에서 2시간 시효처리한 시편의 경우에는 조성이 다른 3종류의 탄화물들이 관찰되었는데, 이것들의 EDS 분석결과 Mo과 Ti의 비율이 각각 다른 (Mo,Ti)계 탄화물임을 알 수 있었고, 같은 온도에서 용체화 처리 후 800°C에서 시효처리한 시편의 경우에는 2종류의 탄화물들이 관찰되었는데, 이것들의 EDS 분석결과 Mo, (Mo, Ti)계 탄화물임을 알 수 있었다.

6. 후기

본 연구는 한국과학재단의 지역협력연구센터인 창원대학교 공작기계기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C. E. Guillaume : Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 124 (1987) 1515
2. 문병문 : 대한금속학회지, Vol. 12, No. 2 (1999) 245
3. 岸田紀雄 : Materia Japan, Vol. 36, No. 11

- (1997) 1080
4. 齊藤英夫 : 應用物理學大系 8, 誠文堂新光社, 東京, (1965), 360
5. Physics and Applications of Invar Alloys, Ed. by H. Saito, Maruzen, Tokyo, (1978), 3.
6. K. Fukamichi, M. Kikuchi, H. Hiroyoshi and T. Masumoto : Sci. Rep. RITU, A Suppl (1978), 199
7. 菊地紀雄, 深道和明 : 日本金屬學會會報, 20 (1981), 1004
8. 岸田紀雄, 渡邊清 : 熱處理, 33(1993), 165
9. C.S.Smith : Trans, AIME, 175, (1948) 15