

가공열처리한 Fe-30%Ni-0.35%C합금의 역변태거동

安幸根 · 柳正熙 · 金學信
 전북대학교 공과대학 신소재공학부, 신소재개발연구소

Reverse Transformation Behavior in Thermomechanically Processed Fe-30%Ni-0.35%C Alloy

H. K. Ahn, C. H. Yu and H. S. Kim
 Faculty of New Materials Engineering & Research Institute of Advanced Materials
 Development, Chonbuk National University Chonju, 561-756

ABSTRACT The reverse transformation behavior was investigated by DSC analysis in thermomechanically processed Fe-30%Ni-0.35%C alloy. Upon increasing the heating rate from 5°C/min to 80°C/min, the A_s point of the ausformed martensite was not changed and the A_s point of the marformed martensite decreased at reverse transformation. The A_f points showed to be constant with increasing the heating rate both in the ausformed martensite and in the marformed martensite. With increasing the deformation degree, the A_s points of the ausformed martensite and the marformed martensite increased and the A_f points appeared to be constant, structures. The enthalpy changes increased with increasing the heating rate, but decreased with increasing the deformation degree in both structures.

Key words : *Thermomechanical process, Ausformed martensite, Marformed martensite, Reverse transformation.*

1. 서 론

산업의 발달과 더불어 재료의 사용환경이 가혹해짐에 따라 기존의 재료가 가지는 기능 이상의 고기능, 고성능 재료개발이 끊임없이 요구되고 있다. 철강재료는 특수한 용도로서의 이용에 한계가 있음에도 불구하고, 구조재료로서 갖추어야 할 기본 특성인 우수한 강도와 인성을 가지고 있기 때문에, 그 특성과 용도개발에 있어서 지대한 발전을 거듭하여 정밀기계공업, 중화학공업등 주요산업발달의 중추적 역할을 담당하고 있다.

Fe-Ni-C 합금은 열처리특성이 우수한 철강재료로서 정밀기계공업 등에 이용되는 대표적인 구조재료중의 하나이다. 지금까지 본 합금에 대하여는

주로 강도나 인성등 기계적특성을 향상시키는 방법에 대한 연구를 수행하여 왔으나^{1),2)}, 본 연구에서는 고강도-고인성재료개발의 필요성에 의해 제안된^{3),4)} 가공열처리법(thermomechanical treatment)으로 강화시킨 Fe-Ni-C합금의 역변태거동을 검토함으로써 고온환경특성에 대한 기초자료를 얻고자 한다.

가공열처리의 최대특징은 소성가공과 열처리를 병행하여 미세하고 균일한 재료조직이나, 필요로 하는 집합조직을 얻는다는 점에 있다. 금속에 외력을 가하여 변형시키면 아결정립의 형성이나 방위회전등 금속내부의 구조변화가 생기는데, 그 결과 외력에 대한 저항이 증가하고 내부의 전위에 작용하는 유효응력은 감소한다⁵⁾. 이것은 고온에서 응력

이라고 하는 환경에 적응하여 변형하기 어려운 내부구조로 변화된 것이라고 볼 수 있다. 이 적응반응은 고온에서 사용되는 재료의 크리이프변형저항을 높이는 목적으로 사용될 수 있으며, 이와같은 금속의 환경적응반응을 적극적으로 도모하는 것이 바로 가공열처리기술이 추구하는 목적이기도 하다.

따라서 본 연구에서는 Fe-30%Ni-0.35%C합금에 대하여 가공열처리방법중 오스포밍처리(ausforming treatment) 및 마르포밍처리(marfforming treatment)를 실시하여 오스포밍처리한 마르텐사이트(ausformed martensite, AM) 및 마르포밍처리한 마르텐사이트(marfformed martensite, MM)조직을 얻은다음, 가공열처리방법, 가공도 및 가열속도에 따른 이들 조직의 역변태온도, 엔탈피변화등 고온환경에서의 변태거동을 검토하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금은 진공고주파유도로에서 전해철과 전해니켈을 용락시킨 다음, 가탄제로서 적당량의 탄소분말을 첨가하고 Fe-Si 및 Ca-Si으로 2차례 탈산시켜 주조하였다. 주조된 합금의 화학조성 및 Ms점은 Table 1과 같으며, 여기서 Ms점은 계단냉각법에 의한 표면기록의 관찰로 결정하였다. 주조합금의 편석을 제거하기 위하여 Ar가스분위기의 관상로에서 1100°C×24hr 균질화처리한 후, 1050~1100°C 범위에서 열간압연에 의하여 각 가공도별 시료의 두께를 조절하여 가공하였다. 열간압연이 완료된 시료는 Ar가스분위기의 관상로에서 1150°C×3hr 유지한 후 수냉하여 용체화처리하였다. 용체화처리에 의하여 균일한 오스테나이트 조직으로 된 시료 중의 일부는 실온에서 여러 가

Table 1. Chemical composition of alloy used. (wt.%)

C	Ni	Si	P	S	Mn	Fe	Ms(°C)
0.35	30.1	0.001	0.003	0.0017	Tr.	Bal.	-138

지 가공도(0%, 16%, 42%, 58%)로 냉간압연하여 가공 오스테나이트 조직으로 한 다음, 액체질소(-196°C)중에 1hr동안 유지시켜 오스포드 마르텐사이트조직을 얻었다. 또 균일한 오스테나이트조직으로 된 시료중의 나머지 일부는 먼저 액체질소 중에 1hr동안 유지시켜 처녀 마르텐사이트(virgin martensite, VM)로 한 다음, 실온에서 여러 가지 가공도(0%, 16%, 42%, 60%)로 냉간압연하여 마르포드 마르텐사이트 조직으로 하였다.

이들 각 가공도별 조직시편이 재가열처리(reheating treatment)에 의하여 오스테나이트로 역변태할 때 가공도와 가열속도에 따른 As점, Af점 및 엔탈피변화는 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Du Pont 9900)를 사용하여 Table 2와 같은 시험조건으로 측정하였다. DSC시험에서 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시에 얻은 흡열피크로부터 As점은 기선(base line)과 변태가 시작되는 부분의 곡선의 기울기가 상호교차되는 점의 온도로 결정하였고, Af점은 변태가 완료됨을 나타내는 곡선의 변곡점으로서, 이것은 Y축의 heat flow를 X축의 온도로 미분한 곡선의 극소점으로 결정

Table 2. Test conditions of DSC for them-easurement of As, Af point and enthalpy change.

Articles	Test conditions
Sampl size	6-8mg
Heating rate	5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min, 80°C/min
Heating range	300~550°C
Sampling interval	0.4sec/point
Atmosphere	N ₂ at 20 ml/min
Standard sample	Indium (99.999%), Zinc (99.999%),
Differential thermocouple	Chromel-Constantan
Sample thermocouple	Chromel-Alumel
Control thermocouple	Platinel

하였다. 또한 엔탈피변화는 기선과 흡열피크로 닫힌 부분의 면적을 계산하여 식(1)에 의하여 결정하였다⁶⁾.

$$\Delta H = \frac{A}{m} (60BE \Delta qs) \quad (1)$$

- ΔH : Enthalpy change(J/g)
- B : Time base scaling (min/cm)
- A : Peak area (cm)
- E : Cell calibration coefficient
- m : Sample mass(mg)
- Δqs : Y-axis scaling (mw/cm)

여기서 (60BE Δqs)의 값은 실험조건이 주어지면 일정한 상수가 되기 때문에 엔탈피변화는 피크의 면적을 구함으로써 직접 결정된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 As점 및 Af점의 변화

Fe-30%Ni-0.35%C합금에서 마르텐사이트조직으로부터 모상인 오스테나이트로 역변태될 때, 가열 속도 및 가공도가 As점, Af점 및 변태열에 미치는 영향을 조사하기 위하여 여러 가지 가열속도에서 각 가공도별 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트조직 시편의 As점, Af점 및 엔탈피변화를 측정하였다.

Fig. 1은 가열속도에 따른 각 가공도별 오스폼드 마르텐사이트의 As점 및 Af점의 변화를 나타낸다. 오스폼드 마르텐사이트의 As점 및 Af점은 가열속도의 증가에 관계없이 거의 일정하다. 일반적으로 확산변태의 경우, 그 변태점은 가열속도의 증가와 더불어 상승하게 된다. 급가열로 인하여 확산에 필요한 시간이 주어지지 않기 때문이다. 그런데 무확산전단변태의 경우는 냉각 또는 가열속도에 관계없이 일정한 온도에서 변태가 일어나게 된다. 따라서 Fig. 1에서 역변태온도가 가열속도에 관계없이 일정한 것은 전단형변태에 의해서 변태가 일어나기 때문이라고 생각된다. Fig. 1에서 오스폼드 마르텐사이트의 As점은 가공도의 증가에 따라 상승하

고 있으며 가공도가 0%에서 58%로 증가함에 따라 6~75°C상승하고 있다. Af점은 가공도의 증가에 따라 큰 변화없이 거의 일정하다. 가공도가 증가함에 따라 As점이 상승하는 것은 가공에 의해 도입된 전위밀도의 증가로 인해서 가공도와 더불어 기지의 강화가 일어남으로써 마르텐사이트→오스테나이트의 전단형역변태가 일어나기 어렵게 되기 때문이라고 생각되며, Af점이 가공도의 증가에도 불구하고 거의 일정한 것은 가공에 의해 증가된 전위등의 역변태에 미치는 영향이 As점 이상의 높은 온도에서 변태가 진행되는 동안 해소되어 사라지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 2는 가열속도에 따른 각 가공도별 마르폼드 마르텐사이트의 As점 및 Af점의 변화를 나타낸다. As점은 처너 마르텐사이트의 경우를 제외하고는 모든 가공도에서 가열속도의 증가에 따라 크게 저하하여, 가열속도가 5°C/min.으로부터 80°C/min.으로 증가할 때 약 16~20°C정도 저하하고 있다. Af점은 오스폼드 마르텐사이트의 경우와 마찬가지로 크게 변화하지 않고 있다. 본 연구에 사용된 합금은

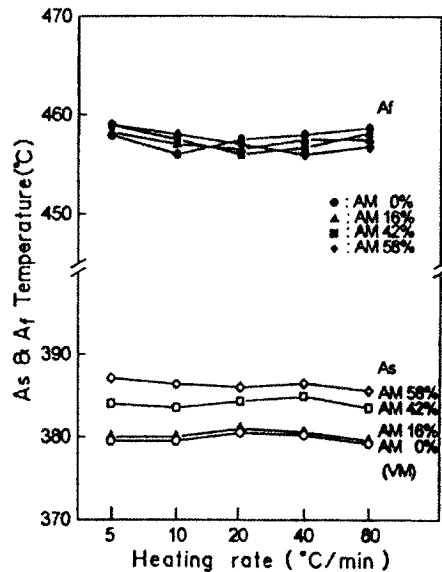


Fig. 1. The changes in As and Af point with the heating rate for ausformed martensite.

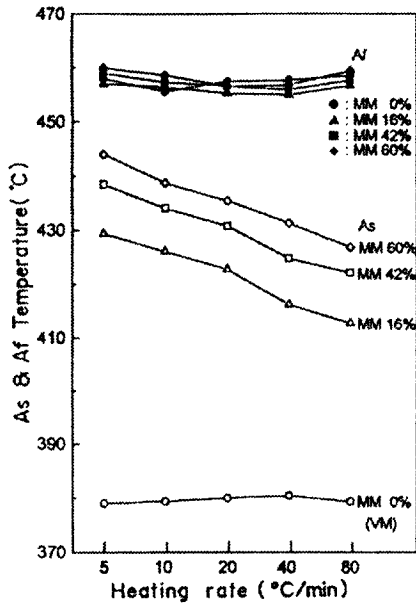


Fig. 2. The changes in As and Af point with the heating rate for marformed martensite.

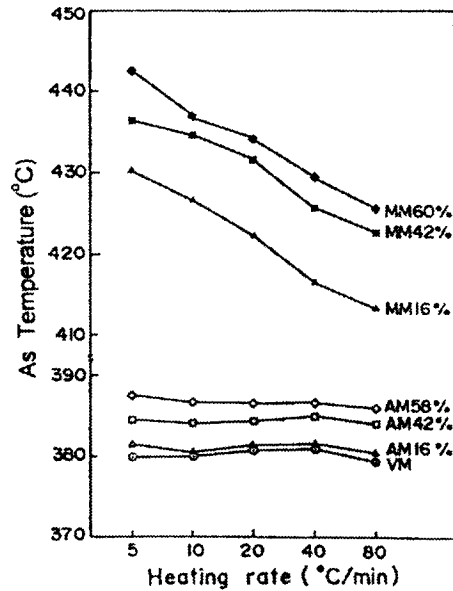


Fig. 3. The changes in As point with the heating rate for ausformed martensite and marformed mar- tensite.

낮은 가열속도에서는 마르텐사이트가 확산변태에 의해서 오스테나이트로 역변태하고 높은 가열속도에서는 무확산변태에 의해서 역변태한다. 이때 확산에 의한 변태온도가 무확산변태에 의한 변태온도보다 높은 것으로 알려져 있다^(7,8). 따라서 가열속도가 증가할수록 마르폼드 마르텐사이트의 As점이 낮아지는 이유는 낮은 가열속도에서는 모상으로의 역변태가 확산변태에 의하여 지배되고 높은 가열속도에서는 무확산전단변태에 의해서 지배되기 때문이라고 생각된다. 가공도의 증가에 따른 마르폼드 마르텐사이트의 As점은 오스폼드 마르텐사이트와 마찬가지로 가공도의 증가에 따라 크게 상승하고 있으며, 가공도 0%로부터 가공도 60%로 증가할때 46~62°C 정도 상승하고 있다. Af점은 가공도에 따라 거의 변화없이 일정하여, 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 Af점은 가열속도 및 가공도에 따라 거의 변화하지 않고 모두 456~459°C로 일정하다.

Fig. 3은 가열속도에 따른 각 가공도별 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 As점

변화를 나타낸다. 앞에서 언급한 바와 같이 가열속도의 증가에 따라서 오스폼드 마르텐사이트의 As점은 거의 일정한데 비하여 마르폼드 마르텐사이트의 As점은 가열속도가 증가함에 따라 크게 저하하고 있다. 또한 동일 가공도에서 마르폼드 마르텐사이트의 역변태 온도가 오스폼드 마르텐사이트의 역변태 온도보다 높게 나타나고 있는 것은 전자는 확산변태와 무확산변태의 혼합에 의해 변태가 일어나고 후자는 주로 전단변태에 의해서 역변태가 일어나기 때문이라고 생각된다.

3.2 역변태시의 엔탈피변화

Fig. 4는 가열속도에 따른 각 가공도별 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 엔탈피변화를 나타낸다. 오스폼드 마르텐사이트나 마르폼드 마르텐사이트 모두 가열속도가 증가함에 따라 엔탈피가 증가하고 있으며, 마르폼드 마르텐사이트의 증가폭이 다소 커서 가열속도가 5°C/min.에서 80°C/min.으로 증가할 때, 오스폼드 마르텐사이트의

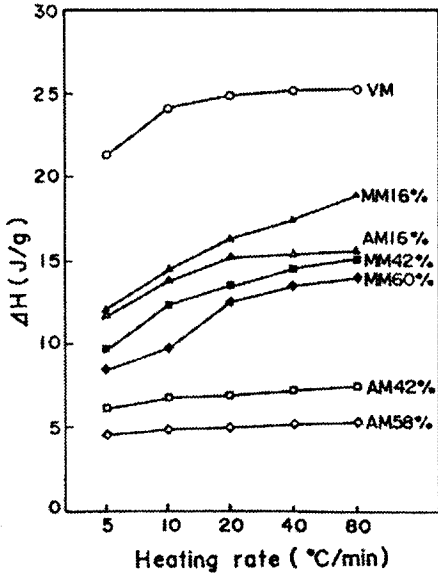


Fig. 4. The changes in ΔH with the heating rate for ausformed martensite and marformed martensite.

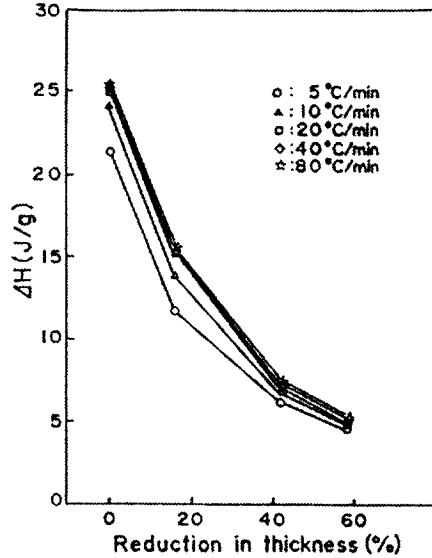


Fig. 5. The change in ΔH with the deformation degree for ausformed martensite.

엔탈피변화는 0.8~4J/g정도 증가하는데 비하여 마르폼드 마르텐사이트의 엔탈피변화는 4~7J/g정도 증가하고 있다.

어떤 계에서 반응의 발열 또는 흡열량은 그 반응량에 비례하여 나타나며, 정압하에서 엔탈피변화는 흡수된 열량과 방출된 열량과의 차이에 의하여 결정된다. 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시 발열효과를 나타내는 요소로서는 탄화물형성, 전위 등 내부결함의 소멸에 따른 축적에너지의 방출⁹⁾ 등을 들 수 있다. 역변태시 탄화물의 형성은 높은 가열속도에서 보다는 낮은 가열속도에서 더 많이 석출하기 때문에 가열속도가 증가할수록 탄화물 형성에 의한 발열효과는 감소한다. 또 전위 등 내부결함의 소멸은 낮은 가열속도에서 보다는 높은 가열속도에서 훨씬 적어서 가열속도가 증가할수록 내부결함의 소멸에 의한 발열효과는 감소한다. Apple과 Krauss¹⁰⁾의 연구결과에서도 Fe-Ni-C합금에서 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시 높은 가열속도에서 형성된 오스테나이트는 낮은 가열속도에서 형성된 오스테나이트에 비하여 훨씬 높은 전위밀도를 나타낸다고 하였다. 결과적으로 기지의 마르

텐사이트가 오스테나이트로 역변태할 때 흡수한 열량과 위에서 언급한 발열량이 복합적으로 작용함으로써 가열속도의 증가에 따라 엔탈피변화(ΔH)량이 커진다고 생각된다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 각각 가공도에 따른 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 엔탈피변화를 나타낸다. 오스폼드 마르텐사이트의 엔탈피변화는 가공도가 0%로부터 58%로 증가함에 따라 16.5~20J/g정도의 감소를 보이고 있으며, 마르폼드 마르텐사이트의 엔탈피변화도 가공도가 0%로부터 60%로 증가할 때 11~14J/g정도 감소하고 있다. 가공도가 증가함에 따라 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시 엔탈피변화(흡열량)가 감소하는 것은 가공도가 증가할수록 발열효과를 나타내는 탄화물형성, 전위 등 내부결함의 소멸, 가공에 의해 축적된 에너지의 방출등이 증가하기 때문이다^{9),11)}.

오스폼드 마르텐사이트의 경우가 가공도의 증가에 따라 엔탈피변화량의 감소가 더 큰 이유는 잔류 오스테나이트의 양에 관련된 것으로 생각할 수 있다. Fe-Ni-C합금에서 오스포밍처리 및 마르포밍처리에 의하여 얻게되는 오스폼드 마르텐사이트 및

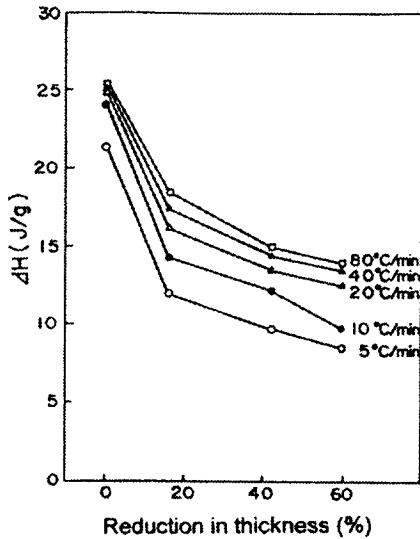


Fig. 6. The change in ΔH with the deformation degree for marformed martensite.

마르폼드 마르텐사이트조직의 잔류 오스테나이트 양은 동일가공도에서 오스폼드 마르텐사이트조직의 경우가 더 많다²⁾. 이것은 오스폼드 마르텐사이트의 경우, 균일한 오스테나이트조직을 상온가공할 때 가공도가 증가함에 따라 오스테나이트의 전위 밀도가 증가하게 되어, 오스테나이트의 서브제로처리시 전단변태인 마르텐사이트 변태가 어렵게 되기 때문에 잔류 오스테나이트 양은 가공도가 증가할수록 크게 증가하는데 비하여, 마르폼드 마르텐사이트의 경우는 일단 오스테나이트를 처너 마르텐사이트로 한 다음 상온가공하는 것이기 때문에 가공도가 증가하여도 잔류 오스테나이트 양은 처너 마르텐사이트의 잔류 오스테나이트 양과 일치하게 된다.

따라서 마르폼드 마르텐사이트의 경우는 가공도가 증가함에 따른 잔류 오스테나이트의 양에 변화가 없기 때문에 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시 흡열량의 감소가 없는 반면, 오스폼드 마르텐사이트의 경우는 가공도가 증가함에 따라서 잔류 오스테나이트 양이 증가하여 상대적으로 마르텐사이트의 분율이 감소함으로써 마르텐사이트→오스

테나이트 역변태시 흡열량이 감소하게 되어 결국 가공도가 증가함에 따라 엔탈피 감소가 큰 것으로 사료된다.

4. 결론

Fe-30%Ni-0.35%C합금에서 가공열처리에 의하여 생성된 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트조직의 가열속도 및 가공도에 따른 As점, Af점 및 엔탈피변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가열속도가 5°C/min.에서 80°C/min.으로 증가함에 따라 오스폼드 마르텐사이트의 As점은 전단형변태에 의해 변태가 지배되기 때문에 변함없이 거의 일정하나, 마르폼드 마르텐사이트의 경우는 가열속도가 증가함에 따라 확산변태로부터 무확산 변태로 이행하기 때문에 16~20°C저하하며, Af점은 두 조직에서 모두 거의 변함없이 일정하였다.

2)가공도에 따른 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 As점은 가공도가 0%에서 58%로 증가함에 따라 전위밀도의 증가로 인하여 전단형역변태가 일어나기 어렵게 되기 때문에 각각 6~7.5°C, 46~62°C상승하였으며, Af점은 가공에 의해 증가된 전위등의 영향이 고온에서 해소되기 때문에 두 조직에서 모두 거의 변함없이 일정하였다.

3)가열속도가 5°C/min.에서 80°C/min.으로 증가함에 따라 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 역변태시 엔탈피변화는 각각 0.8~4J/g, 4~7J/g 증가하였다.

4)가공도가 0%에서 58%로 증가함에 따라 오스폼드 마르텐사이트 및 마르폼드 마르텐사이트의 역변태시 엔탈피변화는 각각 16.5~20J/g, 11~14J/g정도 감소하였다. 이것은 역변태시 공공, 전위, 적층결함등과 같은 내부결함의 소멸, 또는 탄화물의 석출에 따라 발생하는 발열량이 가공도가 클수록 커지기 때문이다.

후 기

이 논문은 전북대학교 신소재개발연구소의 일부 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. L. E. Pope : Met. Trans., Vol. 3(1972), 2151.
2. T. J. Koppenaal and E. Gold : Met. Trans., Vol. 3(1972), 2965.
3. R. F. Harvey : Iron Age, Vol. 168, Dec. 27(1951), 20.
4. S.V. Radcliffe and E. B. Kula : Fundamentals of Deformation Processing, Syracuse Univ. Press(1964), 321.
5. 渡邊治 : 先端加工技術, No.3(1983-7), 36.
6. Du Pont Instrument Systems : Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Wilmington, New York(1989), E-00172.
7. B. Massalski : "Binary Alloy Phase Diagrams", ASM Metal Park, Ohio, 44073(1986), 1086.
8. M. Enomoto and E. Furubayashi : "Microduplex Structures Originating from Deformed Fe-Ni Martensite", Materials Science and Engineering, 24(1976), 123~129.
9. M. I. Pope : Differential Thermal Analysis, London, Heyden(1977), 30.
10. C.A. Apple and G. Krauss : Acta Met., vol. 20(1972), 849.
11. H. Hu: Recovery and Recrystallization in Metals, ed. L. Himmel, Interscience, New York(1963), 546.
12. 안행근 : Fe-30%Ni-0.1%C 합금에 있어서 Ausforming처리와 Marforming처리에 의한 기계적 성질에 대하여, 전북대학교, 석사학위논문(1984).