

일반탄소강의 상변태 중 발열 특성 해석

이경종* · 한흥남 · 이재곤 · 강기봉 · 권오준

Characteristics of Heat Generation during Transformation in Carbon Steels

K.J. Lee, H.N. Han, J.K. Lee, K.B. Kang and O.J. Kwon

Abstract

A thermodynamic model was developed to analyze the characteristics of the heat generation during transformation of austenite in 0.186wt% and 0.458 wt% carbon steels. The heat capacity and the heat evolved during transformation were formulated as functions of temperature and chemical composition for ferrite, bainite and pearlite. In addition, using the transformation dilatometer, the transformation heat evolved during cooling was measured and the transformation behavior was observed. It was found that the heat capacity of ferrite was similar to those of pearlite and bainite. The heat capacity of ferrite was greater than that of bainite, which was greater than that of pearlite. The molar heat of transformation to pearlite was greater than that to bainite, which was greater than that to ferrite. The heats were found to be increased with decreased temperature and increasing the carbon content. It was also observed that the experimentally determined transformation heats were in good agreement with those calculated from the thermodynamic model. The heat of transformation in the higher carbon steel was greater than that in the lower carbon one. This was attributed to the lower transformation temperature and the greater amount of transformed pearlite in the higher carbon steel.

Key Words : Steel, Transformation, Modelling, Transformation Heat, Ferrite, Pearlite, Bainite

1. 서 론

열간압연재의 형상, 치수 및 기계적 성질 해석은 냉각대의 냉각 조건에 따라 상당히 변화한다. 이러한

해석시 어려움은 냉각전 오스테나이트상으로 존재하는 강재가 페라이트, 펄라이트, 베이나이트 및 마르텐사이트로 변화하면서 발생한다. 이 때 발생하는 열을 변태 발열이라 하며 발열량이 상당히 큰 경우 공냉 중에도

* 한양대학교재료공학부

Table 1 Chemical composition and equilibrium temperatures of steels used

Specimen	composition(wt.%)						temperature(°C)			
	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Ae ₃	Ae ₁
Steel-1	0.186	0.74	0.01	0.006	0.004	0.029	-	-	807	713
Steel-2	0.458	0.74	0.01	0.012	0.005	0.032	-	-	749	709
SUS 304	0.045	1.33	0.37	0.004	0.005	0.042	17.2	7.3	-	-

냉각 곡선이 역으로 상승하는 현상을 나타내기도 한다. 실제 기지 조직이 펄라이트인 고탄소강의 제조 중에 상기의 현상은 자주 발생하여 코일의 형상을 해치거나 냉각제어를 어렵게 만들고 있다. 상당히 많은 모델들이 냉각 중의 강재의 온도 분포 및 변화를 해석하고 있지만 대부분 상변태에 의한 발열현상은 고려하고 있지 않다. Yada⁽¹⁾는 0.5% C 강에서 상변태에 따른 온도의 변화를 예측하였다. 변태발열량에 대한 부분은 모호하게 계산된 것으로 생각된다. Kumar et al.⁽²⁾은 비열만을 이용하여 발열량을 고려하고 상변태에 따른 온도 변화를 예측하였다. 본 연구에서는 먼저 발열량 및 비열을 상(오스테나이트, 페라이트, 베이나이트), 온도 및 성분의 함수로 수식화하고 실험에 의해 측정된 발열량과 비교검토하였다.

2. 실험방법

온도 변화, 변태속도 및 발열량은 Bahr-Geratebau GmbH에서 제조된 transformation dilatometer로 측정하였다. 실험에 사용한 화학성분은 표 1에 나타내었다. 304 스테인레스강은 본 실험 온도 구역에서 상변태가 없는 오스테나이트 강종이므로 상변태가 없는 온도 곡선의 표준으로 잡았다. 시편은 두께 4.5mm, 폭 2.0mm, 길이 10mm로 결정하여 준비하였다. 시편은 940°C까지 10°C/sec로 가열한 후 5분 유지 후 상온까지 공냉하였다. 냉각 중 온도 변화 및 길이 변화를 시간에 따라 dilatometer를 이용하여 측정하였다. 길이의 변화는 상변태 분율로 환산하였다.

3. 열역학 모델

오스테나이트로부터 페라이트, 펄라이트 및 베이나

이트로의 변태시 발생하는 열량(H)은 및 각 상의 비열(C_p)을 화학 조성 및 온도에 따라 구하였다. 열역학 분석은 Fe-C-Mn계에 대하여 2개의 부격자 모델, (Fe,Mn)(C,Va)_{c/a},을 이용하여 행하였는데 여기서 Va는 공공(vacancy)을 나타내며, c/a는 치환형 격자수대 침입형 격자수의 비를 의미한다. 이 부격자 모델은 Hillert와 Staffansson⁽³⁾에 의해 제안되었다. 본 연구에서는 γ(오스테나이트), α(페라이트) 및 (Fe,Mn)₃C(세멘타이트)가 고려되었으며, 각 상의 몰당 자유에너지(G_m)는 다음과 같이 표현하였다.

$$\begin{aligned}
 G_m = & (1-X_C)[Y_{Va}Y_{Fe}^{\circ}G_{Fe} + Y_{Va}Y_{Mn}^{\circ}G_{Mn} \\
 & + Y_CY_{Fe}^{\circ}G_{FeC} + Y_CY_{Mn}^{\circ}G_{MnC} \\
 & + RT(Y_{Fe}\ln Y_{Fe} + Y_{Mn}\ln Y_{Mn}) \\
 & + c/a RT(Y_C\ln Y_C + Y_{Va}\ln Y_{Va}) \\
 & + Y_{Va}Y_{Fe}Y_{Mn} L_{FeMn} \\
 & + Y_CY_{Fe}Y_{Mn} L_{FeMnC} \\
 & + c/a Y_{Fe}Y_{Va}Y_C L_{FeC} \\
 & + c/a Y_{Mn}Y_{Va}Y_C L_{MnC}] + G_{mag} \quad (1)
 \end{aligned}$$

상기 식에서 R은 기체상수이며(8.314 J/mol K), T는 온도(K), X_i는 성분 i의 원자분율, Y_i는 성분 i의 격자분율, °G_i는 성분 i의 순수상태에서의 자유에너지를 나타내며, °G_{FeC}는 모든 침입형 격자가 탄소로 차있을 때의 가상적인 자유에너지이며, L_{ij}는 성분 i-j 이성분계의 상호 결합인자(interaction parameter), L_{ijk}는 i-k-j 삼성분계의 상호 결합인자이다. G_{mag}는 자기변태에 의한 자유에너지 변화이며, 이 값은 Curie 온도(T_c)와 자기모멘트(β)에 의해 다음과 같이 표현된다.⁽⁴⁾

$$G_{mag} = RT \ln(\beta+1) f(\tau) \quad (2)$$

여기서 τ 는 T/T_C 이며 $f(\tau)$ 는 Hillert and Jarl⁽⁴⁾에 의해 정의된 인자이다.

식 (1)에서 결합인자 L 은 Redlich-Kister 다항식의 1차항 만을 사용하여 다음과 같이 표현하였다;

$$\begin{aligned} L_{FeMn} &= {}^0L_{FeMn} + {}^1L_{FeMn}(Y_{Fe} - Y_{Mn}) \\ L_{FeMnC} &= {}^0L_{FeMnC} + {}^1L_{FeMnC}(Y_{Fe} - Y_{Mn}) \\ L_{FeC} &= {}^0L_{FeC} + {}^1L_{FeC}(Y_{Va} - Y_C) \\ L_{MnC} &= {}^0L_{MnC} + {}^1L_{MnC}(Y_{Va} - Y_C) \end{aligned} \quad (3)$$

세멘타이트(Fe,Mn)₃C는 탄소량에 따라 변화가 없는 stoichiometric 상으로 다음과 같이 취급하였다.

$$\begin{aligned} G_{(FeMn)_3C} &= Y_{Fe} {}^0G_{Fe_3C} + Y_{Mn} {}^0G_{Mn_3C} \\ &\quad + RT(Y_{Fe} \ln Y_{Fe} + Y_{Mn} \ln Y_{Mn}) \\ &\quad + Y_{Mn} Y_{Fe} {}^{cem}L_{FeMn} \end{aligned} \quad (4)$$

계산에 필요한 열역학 데이터는 B.J. Lee 및 D.N. Lee⁽⁵⁾와 W. Huang⁽⁶⁾의 Fe-C-Mn 계에 대하여 수집된 값을 이용하였다.

각 상의 발열량(H) 및 비열(C_p)은 각 성분이 $T=298.15K$ 에서 가장 안정한 상태를 기준으로 자유에너지를 표현하여 구하였다.

$$\begin{aligned} {}^0G_{Fe}(\gamma) - H_{Fe}(SER) &= -237.57 + 132.416T - 24.6643T \ln T \\ &\quad - 0.00375752T^2 - 5.89269 \times 10^{-8}T^3 \\ &\quad + 77358.5/T \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} {}^0G_{Mn}(\gamma) - H_{Mn}(SER) &= -9579.50 + 182.40 T - 31.151 T \ln T \\ &\quad - 0.0043987T^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} {}^0G_C(Gr) - H_C(SER) &= 17369 + 170.73T - 24.3T \ln T - 4.723 \times 10^{-4}T^2 \\ &\quad + 2562600/T - 2.643 \times 10^8 T^{-2} \\ &\quad + 1.2 \times 10^9 T^{-3} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} {}^0G_{FeC(1/3)} - H_{FeC}(SER) - H_C(SER)/3 &= -9606.84 + 292.86T - 48.608T \ln T \\ &\quad + 0.0057894T^2 - 5.89269 \times 10^{-8}T^3 \\ &\quad + 931558.5/T - 8.8 \times 10^7 T^{-2} \\ &\quad + 4.0 \times 10^9 T^{-3} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} {}^0G_{MnC(1/3)} - H_{MnC}(SER) - H_C(SER)/3 &= -31997.37 + 257.17T - 42.289T \ln T \\ &\quad - 0.0020927T^2 + 1064472/T - 8.8 \times 10^7 T^{-2} \\ &\quad + 4.0 \times 10^9 T^{-3} \end{aligned} \quad (9)$$

각 상의 자유에너지와 발열량(H) 및 비열(C_p)의 관계는 다음 식으로 주어진다.

$$H = -T^2 d(G/T)/dT \quad (10)$$

$$C_p = dH/dT \quad (11)$$

각 성분의 화학 구동력(μ_i)은 자유에너지와 각 성분의 원자분율(X_i) 및 격자 분율(Y_i)로 표현된다.

$$\begin{aligned} \mu_{Fe} &= G_m - X_{Mn} \partial G_m / \partial X_{Mn} - X_C \partial G_m / \partial X_C \\ &= G - Y_{Mn} \partial G / \partial Y_{Mn} - Y_C \partial G / \partial Y_C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{Mn} &= G_m + (1 - X_{Mn}) \partial G_m / \partial X_{Mn} - X_C \partial G_m / \partial X_C \\ &= G + (1 - Y_{Mn}) \partial G / \partial Y_{Mn} - Y_C \partial G / \partial Y_C \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_C &= G_m - X_{Mn} \partial G_m / \partial X_{Mn} - (1 - X_C) \partial G_m / \partial X_C \\ &= a/c \partial G / \partial X_C \end{aligned} \quad (12)$$

여기서 G 는 $G_m/(1 - X_C)$ 이다. 평형조건은 실제 조건에 가까운 para평형을 가정하였으며 두 고상(γ, α) 간의 para평형 조건은 다음과 같이 표현된다.

$$\mu_C(\gamma) = \mu_C(\alpha)$$

$$\begin{aligned} &[\mu_{Fe}(\gamma) - \mu_{Fe}(\alpha)] \\ &+ X_{Mn} / X_{Fe} [\mu_{Mn}(\gamma) - \mu_{Mn}(\alpha)] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{Mn}(\gamma)/X_{Fe}(\alpha) &= X_{Mn}(\gamma)/X_{Fe}(\alpha) \\ &= {}^0X_{Mn} / {}^0X_{Fe} \end{aligned} \quad (13)$$

여기서 0X_i 는 성분 i 의 초기값이다. 변태 중에 고려하여야 할 상은 오스테나이트(γ), 페라이트(α), 펄라이트 및 베이나이트로 분류하였다. 베이나이트의 형성은 통상적으로 전단 변태를 수반하는데 이 전단변태에 의한 자유에너지 변화(ΔG_b)는 Nanba et al.⁽⁷⁾에 의해 결정된 600 J/mol을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 비열의 열역학적 분석

열역학적 분석 및 최종 조직분석으로 부터 steel-1의 기지조직은 페라이트이며, steel-2의 기지조직은 펄라이트였다. 그림 1은 두 강에 대하여 열역학 모델을 이용하여 계산된 온도에 따른 페라이트의 최대 부피 분율을 나타낸 것이다. 페라이트의 최대 부피 분율은 온도가 낮아짐에 따라 증가하다가 공석온도(A_{c1})에서 최대 값을 보이고 그 온도 이하에서는 감소한다 이러한 경향은 페라이트의 부피분율이 공석온도 이상에서는 $\alpha/(a+\gamma)$ 와 $(a+\gamma)/\gamma$ 의 상경계를 이용하여 lever rule에 의해 결정되며, 공석온도 이하에서는 $\alpha/(a+\gamma)$ 와 $\gamma/(Cm+\gamma)$ 의 상경계를 이용하여 lever rule에 의해 결정되기 때문이다. 페라이트의 최대 부피 분율은 조성에 따라 상당히 변화한다. 탄소의 함량이 증가하면 페라이트의 형성 가능성은 평형적으로 점차 감소한다. 예를 들어 steel-2에서는 냉각중 변태를 600°C까지 억제하면 페라이트가 생성될 수 없다는 것을 시사한다. Steel-1과 steel-2에서 각 상의 비열을 온도의 변화에 따라 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 페라이트와 베이나이트 및 펄라이트의 비열은 거의 유사하며 오스테나이트의 비열보다 크다. steel-1의 페라이트와 베이나이트의 비열은 자기변태에 의해 Curie온도에서 최대를 보이는 반면, steel-2는 평균 페라이트 변태 온도(A_{c3})가 Curie 온도보다 낮기 때문에 이러한 현상이 나타나지 않는다. 페라이트와 베이나이트 및 펄라이트의 비열은 상당히 유사하지만 베이나이트의 비열이 페라이트의 비열 보다 항상 크다. 이것은 저온 변태 조직인 베이나이트 내의 탄소 함량이 페라이트내의 탄소함량보다 크기 때문이다. 펄라이트 비열은 페라이트와 세멘타이트 비열의 부분적 합으로 표현되나,

주로 고려되고 있는 강에서는 주로 페라이트의 비열에 더 의존한다. 펄라이트의 비열은 베이나이트의 비열보다 항상 작는데 이것은 세멘타이트의 영향으로 생각된다. 오스테나이트의 비열은 고려된 상 중에서 가장 낮은 값을 나타낸다.

그림 2와 그림 3의 상호 비교로 탄소 함량에 따라 각 상의 비열의 변화를 알 수 있는데 오스테나이트의 비열은 큰 차이는 보이지 않으나 탄소 함량이 증가할수록 감소하는 현상을 나타내고 있다. 탄소함량이 증가함에 따라 페라이트의 비열은 거의 변화가 없으며 베이나이트의 비열과 펄라이트의 비열은 감소하나 펄라이트의 비열의 탄소함량에 따른 변화가 큰 것으로 나타났다.

4.2. 변태발열량의 분석

식 (10)을 이용하여 오스테나이트로 부터 페라이트, 펄라이트 및 베이나이트로의 상변태 시 몰 당 발열량을 계산할 수 있다. 그 결과를 steel-1과 steel-2에 대하여 그림 4와 그림 5에 각각 도식화하였다. 그림에 나타난 바와 같이 동일 온도에서 비교하면 펄라이트 변태 시의 발열량이 베이나이트 변태 시의 발열량 보다 크며 순차적으로 페라이트 변태시의 발열량보다 크다. 이것은 오스테나이트에서 펄라이트로의 변태가 가장 안정적인 반응이라는 것을 의미한다. 또한 베이나이트 변태시는 전단 변태가 나타나 발생된 열량의 일부가 변태에 소모되고 있음을 나타낸다. 발열량은 온도가 낮아짐에 따라 과냉도가 증가하므로 증가한다. 그림 4와 그림 5를 비교해 보면 두 상간(페라이트변태, 펄라이트 변태)의 발열량의 차이는 탄소 함량이 증가할수록 증가되고 있다. 이것은 베이나이트에 대해서도 마찬가지이며 따라서 페라이트, 펄라이트 및 베이나이트 변태 시의 발열량의 차이는 탄소 함량이 증가할수록 증가한다. 그러나 탄소함량이 증가할수록 펄라이트 변태시의 발열량은 약간 증가하고 있다. 페라이트 변태시의 발열량은 감소하고 있다. 이러한 감소 효과는 베이나이트 변태시에는 더욱 증가한다. 따라서 펄라이트 형성 시의 발열은 탄소 함량보다는 주로 온도에 의존하며 이에 반해 베이나이트와 페라이트 형성시의 발열은 초기 성분에 의존성이 매우 큰 것을 알 수 있다. 따라서 중탄소강에서는 냉각 중에 베이나이트를 형성시키면 펄라이트를 형성시킬 때 보다 변태발열량이 줄어들 것으로 생각된다.

4.3. 냉각실험으로부터의 변태 발열량 도출

304 스테인레스강과 함께 두 강종을 transformation dilatometer를 이용하여 기 결정된 냉각 조건을 이용하여 냉각실험을 하여 냉각 곡선 및 변태 곡선을 구하였다. Steel-1, steel-2와 SUS 304의 냉각 곡선은 그림 6에 나타내었다. SUS 304의 냉각은 변태를 포함하고 있지 않다. 변태가 개시되기 전의 steel-1과 steel-2의 냉각속도는 SUS 304의 냉각속도와 일치하였다. 변태가 진행됨에 따라 변태발열에 의해 steel-1과 steel-2의 냉각 속도는 감소하고 있다. steel-1에서는 냉각속도의 변화에 의한 기울기 감소효과가 나타난 반면 steel-2에서는 온도가 상승하는 효과가 나타났다. 이러한 효과를 상세히 분석하기 위해 그림 7에 두 강종의 변태 곡선을 표시하였다. 그림 6의 결과에서 유추할 수 있듯이 변태는 steel-1에서 steel-2보다 높은 온도에서 개시되고 있다. 그러나 steel-2는 steel-1 보다 변태가 빨리 완료되었다. 조직 분석 결과 steel-1은 80% 페라이트와 20% 펄라이트로 구성되어 있고 steel-2는 100% 펄라이트로 구성되어 있다.

이러한 변태 곡선과 냉각곡선으로부터 변태 발열량을 유추할 수 있다. 예를 들어 시간 t에서 온도를 T(t)라고 하고 미소시간 Δt가 경과한 후의 온도를 T(t+dt)라고, 이때 변태가 전혀 일어나지 않은 경우의 온도를 T'(t+dt)라고 가정하면 변태에 의한 온도 변화량(ΔT(t+dt))은 다음과 같이 표현된다.

$$dT(t+dt) = T(t+dt) - T'(t+dt) \quad (14)$$

위의 식으로부터 변태발열량(H)은 다음과 같이 유추할 수 있다.

$$\begin{aligned} HdX &= C_p d(T - T') = C_p d(\Delta T) \\ H &= C_p d(\Delta T) / dX \\ &= C_p [d(\Delta T)/dt] / [dX/dt] \end{aligned} \quad (15)$$

위의 식에서 C_p는 오스테나이트 비열로서 열역학 모델을 이용하여 구할 수 있다. 변태가 진행되는 동안 온도 차(ΔT)와 변태분율 차(ΔX)는 시간의 함수로 표현되며 따라서 발열량을 시타낼 수 있다. 변태 발열이 없는 SUS304의 온도 곡선은 다음과 같이 회귀하여 사용하였다.

$$\begin{aligned} T_{sus} &= f_{sus}(t) \\ &= 699848.991 - 7579.62517 \times t \\ &\quad + 34.179713 \times t^2 - 0.0820349 \times t^3 \\ &\quad + 1.104646 \times 10^{-4} \times t^4 \\ &\quad - 7.910269 \times 10^{-8} \times t^5 \\ &\quad + 2.352998 \times 10^{-11} \times t^6 \\ (R^2 &= 99.97\%) \end{aligned} \quad (16)$$

냉각 곡선으로부터 결정된 발열량 및 열역학 모델에 의해 계산된 발열량을 그림 8과 그림 9에 각각 steel-1과 steel-2에 대하여 나타내었다. 냉각곡선으로부터의 발열량은 변태분율이 0.01 이상인 경우에 대하여서만 결정하였다. 그림 8과 그림 9에 나타난 바와 같이 두 방식에 의한 변태 발열량은 두 강종 모두에서 상당히 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 예상할 수 있듯이 steel-2의 발열량은 steel-1의 발열량 보다 큰 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 변태 온도의 차이와 형성된 상의 차이 및 변태 중 시간 등에 따라 좌우될 수 있다. steel-2의 경우 변태온도는 steel-1에 비해 낮았으며 조직은 펄라이트가 대부분이었다. 이 두가지 요인이 steel-2의 변태발열을 크게한 요인으로 생각된다.

5. 결 론

비열 및 변태 발열을 열역학 모델을 이용하여 온도, 성분 및 형성상에 따라 계산하였다. 그와 더불어 dilatometer 실험을 통해 변태 거동 및 냉각 거동을 조사하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 비열은 페라이트, 베이나이트, 펄라이트, 오스테나이트 순으로 감소한다. 페라이트, 베이나이트 및 펄라이트의 비열은 거의 유사하다. 비열은 또한 탄소량이 증가할수록 감소한다.
- (2) 몰당 변태 발열량은 순차적으로 펄라이트가 가장 높고, 베이나이트, 페라이트의 순으로 감소한다. 또한 온도가 낮아지면 변태상의 발열량은 증가하였다. 탄소함량이 증가하면 펄라이트의 발열량은 변화가 크지 않지만 페라이트 및 베이나이트의 변태 발열량은 감소한다.

(3) dilatometer를 이용하여 냉각 및 변태 실험을 통해 변태발열량을 유추할 수 있는 방법을 제시하였다. 실험적으로 측정된 변태 발열량은 열역학 모델을 이용하여 계산한 결과와 잘 일치하였다.

(4) 고탄소강의 변태 발열은 저탄소강의 변태 발열에 비해 높게 나타난다. 그 이유는 고탄소로 갈수록 펄라이트의 형성이 촉진되어 변태온도가 낮아짐에 기인한다.

6. 참고 문헌

- (1) H. Yada: Proc. Int. Symp. on 'Accelerated cooling of rolled steel', ed. G. Ruddle and A.F. Crawley, Winnipeg, Canada, (1987), 105.
- (2) A. Kumar, C. McCulloch, E.B. Howbolt, and I.V. Samarrasekera: Mat. Sci. and Tech., 7 (1991), 360
- (3) M. Hillert and L. Staffansson: Acta Chem. Scand., 24 (1970), 3618
- (4) M Hillert and M. Jarl: CALPHAD, 2 (1978), 227
- (5) B. J. Lee and D. N. Lee: CALPHAD, 13-4 (1989), 355
- (6) W. Huang: Met. Trans. A, 21 (1990), 2115
- (7) S. Nanba, M. Katsumata, T. Inoue, S. Nakajima, G. Anan, A. Hiramatsu, A. Moriya, T. Watanabe and M. Umemoto: CAMP-ISIJ, 3 (1990), 871