技術토픽

다성분 강의 Ms 온도계산 방법 및 열처리에서의 응용

이 인 우 譯
수원 전문대학 열처리과

A Method for Calculating Ms in Multicomponent Steels and its Application to Heat Treatment

요 약

Gas침탄질화처리 후 20 Cr−2 Ni−4 A, 25 Mn−Ti−B−Re, 20 Cr−Mn−Ti 3가지 다성분강에서의 Ms온도를 계산하는 방법이 개발되어 왔으며, 결과적으로 각각의 gas 침탄질화층에 있는 잔류 austenite의 양이 계산될 수 있다. 이렇게 계산된 결과는 전형적인 실험 결과와 좋은 일치를 보이며, 그 예로서 En 354 강에서의 침탄층을 통한 Ms 온도 분포가 계산되어진다.

1. 서 론

Gas침탄처리 후 다성분강의 경화에 있어 농도구배가 존재한다. 결과적으로 각각의 층의 Ms온도는 화학성분에 따라 변하고, 팽창 측정기와 현미경과 같은 일반적인 조사방법으로 얻어진다. 자력계 측정방법은 어떤 층의 특성 Ms온도는 아닐 것이다. 우리가 경화 상태의 평균값으로서 일반적인 방법에 의해 결정된 Ms온도를 택한다면, 어떠한 물리적인 의미도 없을 것이다. bulk상태의 합금강 시편에서 Ms계산을 위한 실험적 공식을 표면처리한 강에 적용하는 것은 의미가 없을 것이다. 따라서 어떤 특정한 경화층에 있어 Ms온도를 계산하려는 접근이 있어야 한다.

최근에 한 학자가 Fe−C[1], Fe−X[2] 그리고 Fe−X−C[3]에서의 마르텐사이트 변태의 구동력과 Ms 온도 계산을 위한 공식을 제시하였고, 계산된 Ms온도는 전형적인 실험결과와 잘 맞고 계산된 구동력 또한 실제값과 잘 일치한다[4,5,6].

fcc→bct로의 마르텐사이트 변태에 수반되는 Gibb's자유에너지 변화는 다음과 같이 표현 될 수 있다.

$$\Delta G^{\gamma\to M}=\Delta G^{\gamma\to\alpha}+\Delta G^{\alpha\to M}$$

그리고 Ms는 다음식에서의 온도로서 정의된다.

$$\Delta G^{\gamma\to M}=\Delta G^{\gamma\to\alpha}+\Delta G^{\alpha\to M}=0 \quad \cdots\cdots(1)$$

$\Delta G^{\gamma\to\alpha}$: 변태 구동력

$\Delta G^{\gamma\to M}$: 변태에 필요한 비화학적 자유에너지

회석 고용체로서 Fe−X−C합금을 취하였을 때는 Hsu[3]는 다음과 같이 제시했다.

$$\Delta G^{\gamma\to\alpha}=X_{Fe}\Delta G_{Fe}^{\gamma\to\alpha}+X_C RT\ \ln(\gamma_c^{\alpha}/\gamma_c^{\gamma})+X_i\Delta G_i^{\gamma\to\alpha}+X_i(1-X_i)(B-A) \quad (2)$$

γ_c^{α} 와 γ_c^{α}는 Fe−X−C 고용체 α와 β에 있어 탄소의 활동도 계수이고 B와 A는 각각 고용체 α와 γ에서의 합금원소 i와 Fe의 상호작용계수이다. $\Delta G_i^{\gamma\to\alpha}$는 성분 i의 $\gamma\to\alpha$반응과 관련된 자유에너지 변화로 간주된다. 만약 합금 성분이 냉각에 따른 $\gamma\to\alpha$변태를 거치지 않는다면

$\Delta G_i^{\gamma\to\alpha}$는 이론적으로 구해질 것이다. 오늘날의 학자들은 저합금 다성분강에서의 $\Delta G^{\gamma\to\alpha}$의 계산을 위한 방정식을 다음과 같이 제시해 왔다[1~8].

$$\Delta G^{\gamma\to\alpha}_{Fe-\Sigma x-C}=X_{Fe}\Delta G_{Fe}^{\gamma\to\alpha}+X_C RT\ \ln(\gamma_c^{\alpha}/\gamma_c^{\gamma})+\Sigma X_i\Delta G_i^{\gamma\to\alpha} \quad \cdots\cdots(3)$$

gas침탄질화처리한 강에서의 $\Delta G^{\gamma\to\alpha}$의 계산에 있어, 질소의 활성도 영향이 고려되어야 하고, 따라서 하나의 항이 식 (3)에 추가되어야 한다. 즉,

$$\Delta G^{\gamma\to\alpha}_{Fe-\Sigma X-C-N}=X_{Fe}\Delta G_{Fe}^{\gamma\to\alpha}+X_C RT\ \ln(\gamma_c^{\alpha}/\gamma_c^{\gamma})+X_N RT\ \ln(\gamma_N^{\alpha}/\gamma_N^{\gamma})+\Sigma X_i\Delta G_i^{\gamma\to\alpha} \quad \cdots\cdots(4)$$

위의 식에서 사용된 기호의 물리적 의미는 Appendix에 나타내었다. 우리는 강의 조성을 원자 분율의 함수로서 Ms온도 계산을 위한 방정식 (1), (4) 그리고 (5) 또는 (6)을 얻었다. Hsu는 Fe−C, Fe−X, Fe−X−C 그리고 저합금 다성분강에서의 $\Delta G^{\gamma\to M}$을 다음과 같이 설정하였다[1~8].

$$\Delta G^{\alpha\to M}=2.1\,\sigma+900 \quad J/mol \quad \cdots\cdots(5)$$

또는

$$\Delta G^{\alpha\to M}=5\,\sigma+217 \quad J/mol \quad \cdots\cdots(6)$$

단, σ는 Ms점에 있어서 austenite의 항복 강도를 말한다. ΔG가 J/mol단위일 때, σ는 MN/m^2단위이고, ΔG가 cal/mol단위일 때, σ는 kg f/mm^2단위이다. 식 (5) 또는 (6)에서 오른쪽의 첫번째 항은 변태의 시작에 필요한 전단 응력을 말하며, 두번째 항은 전위나 쌍정 경계등을 형성하는데 필요한 에너지를 말한다. 식 (5) 또는 (6) 그리고 식 (3) 또는 (4)를 식 (1)에 대입하면, 한정된 조성을 가진 강의 Ms온도를 얻을 수 있다. 잔류 austenite의 양(γ_R)과, Ms와 Tg(냉각매체의 온도)의 차이의 실험적 관계를 응용하여[9], 침질화 처리된 시편의 각각 층에서의 γ_R또한 알 수 있다. 따라서, 각각 처리된 층에서의 Ms와 γ_R을 예견할 수 있을 것이다.

2. 3종류 침탄질화 강에서 Ms의 계산을 위한 방정식의 설정과 열역학적 값의 선택

Ms계산을 위한 방정식을 설정하기 위하여, 적절한 열역학 계수가 선택되어져야 하고, Ms점에서의 austenite의 항복강도가 잘 설정되어야 한다[10].

Kaufman등에 의해 $\Delta G_{Fe}^{\gamma\to\alpha}$는 다음과 같다[11].

$$-(1202-2.63\times10^{-3}T^2+1.54\times10_{-6}T^3)\ cal/mol$$

$\Delta G_i^{\gamma\to\alpha}$는 아래와 같이 선택된다.

$$\Delta G_{Mn}^{\gamma\to\alpha}=430-0.305\,T \quad cal/mol[12],$$

$$\Delta G_{Ni}^{\gamma\to\alpha}=1350+0.8\,T \quad cal/mol[13],$$

고농도의 Cr(Xcr≒0.015)강에서 $\Delta G_{cr}^{\gamma\to\alpha}=-(4356-1.716\,T)$ cal/mol이고[14], 낮은 농도의 Cr(Xcr≒0.01) 강에서의 $\Delta G_{cr}^{\gamma\to\alpha}=-(2500+0.15\,T)$ cal/mol[13]이며 Ti와 Si에서의 $\Delta G^{\gamma\to\alpha}$는 고려되지 않았다. austenite에서 용해된 합금원소 Ti, Si, Cr, Ni, C 그리고 N의 원자분율의 강화 효과는 각각 7[15], 4[10], 5[10], 28[16], 90.4[17] MN/m^2이다. 900 J/mol(또는 217 cal/mol)항이 온도와 조성에 민감하지 않기 때문에, 저합금강에서 또한 900 J/mol로 가정할 수 있을 것이다[2,3,8]. 높은 성분의 Cr과 Ni을 함유한 강에 있어, 합금원소와 철사이의 상호작용이 무시되어져서는 안되고 $\Delta G^{\gamma\to\alpha}$항은 20 cal/mol로 유도된 $X_{Fe}RT\ln(A^{\alpha}_{Fe}/A^{\gamma}_{Fe})$로서 Fe의 활동도 변화를 포함한다[10].

표준상태에 대해서 $RT\ln(\gamma_c^{\alpha}/\gamma_c^{\gamma})$를 (9320−2.71T)로 그리고 $RT\ln(\gamma_N^{\alpha}/\gamma_N^{\gamma})$를 (−2100+8.608 T)로 취한다[10,18]. 위의 값으로 항을 치환하면 침탄질화한 3가지의 다성분강에서의 Ms의 계산을 위한 방정식은 아래와 같이 유도된다.

(1) 25 MnTiBRe steel

$$-1.54\times10^{-6}X_{Fe}T^3+2.63\times10^{-3}X_{Fe}T^2+(0.305\,X_{Mn}-2.71\,X_C+8.608\,X_N-0.1)\,T+10720\,X_C-1202\,X_{Fe}+2420\,X_N-180\,X_{Mn}+350\,X_{Si}+600\,X_{Ri}+364.5=0 \quad \cdots\cdots(7)$$

(2) 20 Cr 2 Ni 4 A steel

$$-1.54\times10^{-6}X_{Fe}T^3+2.63\times10^{-3}X_{Fe}T^2+(8.608\,X_N-2.71\,X_C+0.8\,X_{Ni}+1.716\,X_{Cr}-0.1)\,T+10720\,X_C-1202\,X_{Fe}+2420\,X_N-1150\,X_{Ni}-415\,X_{Cr}+350\,X_{Si}+250\,X_{Mn}+384.5=0 \quad \cdots\cdots(8)$$

(3) 20 CrMnTi steel

$$-1.54\times10^{-6}X_{Fe}T^3+2.63\times10^{-3}X_{Fe}T^2+(0.305\,X_{Mn}-$$

$$0.15X_{Cr}-2.71X_C+8.608X_N-0.1)T+10720X_C-1202X_{Fe}+2420X_N-2300X_{cr}-180X_{Nn}+600X_{Ri}+350X_{Si}+364.5=0 \quad \cdots\cdots(9)$$

En 354 강에 있어 Bradley등에 의해 austenite안의 탄소의 활동도 A_c^γ을 $\ln(A_c/y_c)=(9167y_c+5039)/T-1.867$

단 $y_c=Nc/N_{Fe}$로 취하고 Lobo와 Geiger[20]에 의해 A_c^γ를

$$\ln\gamma_c^\alpha=24700/RT-10.315/R$$

로 열역학적인 값을 택한다. 이들 값을 식(1)에 치환하면 질화처리된 En 354 강에서의 Ms점 계산을 위한 공식을 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$-1.54\times10^{-6}X_{Fe}T^3+2.63\times10^{-3}X_{Fe}T^2+(X_CR\ \ln X_C/y_c+1.867RX_C-10.315X_C+6.305X_{Mn}-0.8X_{Ni}+1.0X_{Cr}-0.1)T+26100X_C-9167RX_Cy_c-5093RX_C-1202X_{Fe}-180X_{Mn}-1100X_{Ni}-260X_{Cr}+350X_{Si}+300X_{Mo}+364.5=0 \quad \cdots\cdots(10)$$

잔류 austenite γ_R의 양이 $(Ms-T_q)$의 함수라는 것을 유의하면[9]

$$\gamma_R=\exp\{-(M_s-M_q)\} \quad \cdots\cdots(11)$$

단 α : 일반적인 경우로서 -0.011의 값과 일치

T_q : 냉각매체의 온도

식(11)을 통해 침질화 층에서의 γ_R이 평가될 수 있다.

3. 실험치와 계산치와의 비교

20 Cr 2 Ni 4 A, 25 MnTiBRe 그리고 20 CrMnTi의 초기조성을 각각 표 1~3에 나타내었고 열처리 과정과 경화부위의 C, N 농도도 아래에 기술하였다. 20 CrMnTi의 초기조성은 참고문헌 23에 나타나지 않았다. 표 3에 있어 참고문헌 24에 열거된 조성의 평균치를 취하였다. 식(7)~(9)에 합금원소인 C, N의 농도를 mole분율로서 치환하면 여러가지 재료에 있어서의 표면경화층의 Ms온도가 구해진다. 잔류 austenite는 식(1)에 Ms와 T_q를 치환함으로써 구해진다. 측정된 γ_R뿐만 아니고 계산된 Ms와 γ_q은 표 4에 나타내었고 현미경 조직상으로 결정된 잔류 austenite양이 volume percent(체적백분율)로 환산되어졌다[25].

표 1. 20 Cr 2 Ni 4 A강(AISI 3325와 비슷)의 화학조성[21]

Element	C	Si	Mn	Ni	Cr
Wt Pct	0.28	0.26	0.26	3.4	1.48

*열처리 : 820℃에서 gas침탄질화 후 여러가지 온도(T_q=26, 0, −40, −80℃)의 냉각매체에 급냉. 경화층에서의 C, N 농도는 각각 1.11과 0.24 pct.

표 2. 25 MnTiBRe강 (ISB 27과 비슷)의 화학조성[22]

Element	C	Mn	Si	S	P	Ti	B	Re
Wt Pct	0.24	1.50	0.37	0.014	0.012	0.016	0.0026	0.0056

*열처리 : 850℃에서 gas침탄질화 후 유냉(T_q=40℃) 그리고 180℃템퍼링. 경화부위의 C, N농도는 각각 0.89와 0.25 pct.

표 3. 20 CrMnTi강의 화학조성[24]

Element	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ti
WtP ct	0.17 to 0.24	0.8 to 1.0	0.2 to 0.4	≤ 0.004	≤ 0.004	≤ 0.30	1.0 to 1.3	0.06 to 0.09

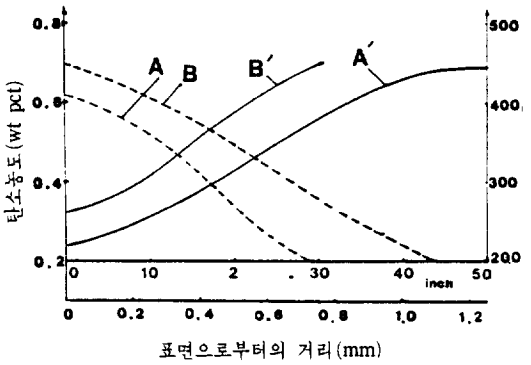
*열처리 : 880℃에서 gas침탄질화 후 T_a=38℃ 그리고 180℃ 템퍼링. 경화부위의 C, N농도는 각각 0.85와 0.24 pct.

표 4. 계산된 Ms와 γ_R과 측정된 γ_R

재료	경화층의 C와 N의 농도 pct	M_s℃	T_q℃	계산 γ_R.%	측정γ_R. pct
20 Cr 2 Ni 4 A	1.11 Ci	137	26	29	27
	0.240 N	137	0	22	21
		137	−40	14.3	12
		137	−80	9.3	10
25 MnTiBRe	0.89 C : 0.257 N	167	40	25	25
20 CrMnTi	0.85 C : 0.240 N	182	38	21	25

표 4에서, 대부분의 계산된 값은 실험값과 잘 일치하고 있으나, 단지 20 CrMnTi강에 있어서 γ_R계산치가 약간 낮다. 이와같은 편차는 참고문헌 24에서의 강과 여기서 실험한 강의 조성에서의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. gas침탄질화 처리된 저합금강에서 γ_R은 T_q가 10 K씩 감소함에 따라 약 1~2.5%씩 낮아질 것이다. 분명히 이 연구에서 제시된 gas침탄질화처리된 다성분강의 경화층에서 Ms와 γ_R의 계산방법이 실제 열처리 작업에서도 응용될 수 있다.

그림 1(a)와 (b)에서 보여진 것처럼 En 354 강의 침탄



------- A, B : 탄소농도

——— A′, B′ : 이에 따른 Ms분포

그림 1. En 354강의 침탄층에서의 탄소 농도와 이에 따른 Ms의 분포

표면층에서의 탄소 분포곡선으로부터, 대응하는 층에서의 식(10)을 통하여 계산된 Ms값이 그림 1(a′)와 (b′)에 보여진 것처럼 구해질 수 있다[26]. latom%C가 Ms온도를 90 K를 낮춘다는 것은 Andrews의 실험결과와 일치하고[27,28], 또 X_{cr}=0.032 를 가진 Fe−Cr−C합금에 있어서의 Hsu의 계산치와도 일치한다[3].

4. 결 론

1. 다성분강의 마르텐사이트 변태를 위한 열역학적 공식{식(1), (3)～(6)}의 응용에 의해, gas침탄질화(또는 침탄)처리 후의 저합금강의 Ms가 예견될 수 있고, 잔류 austenite양이 식(7)을 통해 평가될 수 있다.

2. 잔류 austenite양을 냉각 매체의 온도가 10 K씩 감소함에 따라 약 1～2.5 pct씩 감소한다.

3. Cr과 Ni을 함유한 저합금강에 있어서, 1 atm%C가 Ms를 약 90 K감소시킨다.

5. APPENDIX

$\Delta G^{\gamma\to\alpha}$: $\gamma\to\alpha$변태에 관련된 Gibb's 자유에너지 변화량, 또는 변태의 구동력

$\Delta G_i^{\gamma\to\alpha}$: $\gamma\to\alpha$변태에 수반된 성분 i원소의 Gibb's 자유에너지 변화량

$\Delta G^{\alpha\to M}$: bcc$\alpha\to$martensite변태에 관련된 Gibb's 자유에너지 변화

$\Delta G^{\gamma\to M}$: austenite→martensite변태에 관련된 Gibb's 자유에너지 변화

X_i : 합금 성분 i의 원자 분율

A_c^{α} : α에서의 탄소의 활동도

A_c^{γ} : γ에서의 탄소의 활동도

A_N^{α} : α에서의 질소의 활동도

A_N^{α} : γ에서의 질소의 활동도

γ_c^{α} : α에서의 탄소의 활동도계수

γ_c^{γ} : γ에서의 탄소의 활동도계수

σ : Ms에서의 austenite의 항복 강도

R : 기체상수

B : α고용체에서의 Fe와 합금성분 i의 상호작용계수

A : γ고용체에서의 Fe와 합금성분 i의 상호작용계수

N_c : 합금에서의 탄소의 g atom의 수

N_{Fe} : 합금에서의 Fe의 g atom의 수

표 5. En 354강의 화학 조성.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
WtPct	0.2	0.35	0.5 to 1.0	≤ 0.05	≤ 0.05	0.75 to 1.25	1.5 to 2.0	0.1 to 0.2

6. 참고문헌

1. Xu Zuyao(T.Y.Hsu) : Acta Metall. Sinica, 1979, vol. 15, pp.329−38.
2. Xu Zuyao(T.Y.Hsu) : Acta Metall. Sinica, 1980, vol. 16, pp.420−25.
3. Xu Zuyao(T.Y.Hsu) : Acta Metall. Sinica, 1980, vol. 16, pp.426−29.
4. Xu Zuyao(T.Y. Hsu), Chang Hongbing, and Luo Shoufu : ibid., 1984, vol.20, pp.A 151−61.
5. T.Y. Hsu (Xu Zuyao), Chang hongbing, and Luo Shoufu : J. Materials Science, 1980, vol.18, pp.3206−12.
6. T.Y. Hsu (Xu Zuyao) and Chang hongbing : Acta Metall., 1984, vol. 32, pp.343−48.
7. T.Y. Hsu (Xu Zuyao) : J. Materials Science, 1985, vol. 20, pp.23−31.

8. Li Lin and Xu Zuyao (T.Y. Hsu) : Acta Metall. Sinica, 1984, vol. 12, pp.A 112-17.
9. D.P. Koistinen and R.E. Marburger : Acta Metall., 1959, vol. 4, pp.59-60.
10. Xu Zuyao (T.Y. Hsu) : Martensitic Transformation and Matensite Science Press, Beijing, 1980, pp.254, 258, 262, 273, and 277.
11. L. Kaufman, E.V. Clougherty, and R.J. Weiss : Acta Metall., 1985, vol. 11, pp.323-35.
12. R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, and K.K. Kelley : Selective Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley and Sons, Inc., 1963, p.171.
13. L. Kaufman : Phase Stability in Metals and Alloys, P.S. Rudmadet et al., eds., McGraw-Hill, New York, NY, 1967, p.125.
14. J. Chipman : Metall. Trans., 1974, vol. 5, pp.521-523.
15. G.V. Smith : Properties of Metals at Elevated Temperatures, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 1950, p.75.
16. R.G. Davies and C.L. Magee : Metall. Trans., 1971. vol. pp.1939-47.
17. Japan Society for Promotion of Academy. 19th Steel Making Committee, Alloying Elements in Iron and Steel. SeiBenDoShinKosha (in Japanese), 1966. p.670.
18. J.F. Elliott, M. Geiser, and V. Ramakrishna : Thermochemistry for Steelmaking, Addison-Wesley Pub. Co., Inc., 1963, p.405.
19. D.J. Bradley, J.M. Leitnaker, and F.H. Home : High Temperature Science, 1980. vol.12, pp.1-10.
20. J.A. Lodo and G.H. Geiger : Metall. Trans. A, 1976, vol.7A, pp.1347-1357.
21. Dong Jiaxiang, Fang Ronfu, and Han Lianxing : Heat Treatment of Metals (in Chinese), 1983, No.9, pp.32-36.
22. Institute of Metallic Materials and Strength of Xian Jiao Tong University et al., Agricultural Machine Gear (in Chinese), 1979, No.1, p.5.
23. Wang Dinghui and Li Kailin : Heat Treatment of Metals (in Chinese), 1979, No. 7, pp.51-53.
24. Shanghai Research Institute of Materials, Handbook of Heat Treatment (in Chinese), Mechanical Industry Press, Beijing, 1978, Part 4, Appendix 44.
25. Chang Chun Research Institute of Automobile, presented at National Conference on Gear Strength, 1982, p.2.
26. C. Dawes and D.F. Tranter : Heat Treatment of Metals, 1977, Vol.4, p.121.
27. K.W. Andrews : J. Iron Steel Inst. (London), 1965, vol.203, pp.721-727.