

論文

Fe-Ni合金의 마르텐사이트變態溫度(Ms)와 逆變態溫度(As)에 미치는 塑性加工의 影響

손인진* · 남기석**

*전북대학교 공과대학 재료공학과

**한국기계연구소 열처리공학실

Effect of Prior Deformation on the Martensitic Transformation
Temperature(Ms) and Reversed Martensitic Transformation
Temperature(As) in Fe-Ni Alloy.

In-Jin Shon*, Kee-Seok Nam**

*Dept. of Material Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756

**Heat Treating Lab., Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon 641-010

ABSTRACT

This research has been performed in order to investigate the effect of prior deformation on the Ms temperature and reversed As of Fe-Ni alloy.

The Ms temperatue rose with increment of strain to 30% but lowered over 50%. It can be analysed that martensitic transformation was promoted by partial dislocation in low strain, but suppressed by dislocation cell structures in high strain.

The As temperature was substantially increased with higher deformation to 20% but slowly above 50%. It may be caused that as the transition bands formed by deformation constrained shear strain, therefore austenitic transformation was hindered.

1. 서 론

鐵基形狀記憶合金 및 高張力鋼을 개발하기 위한 합금설계시 우선 고려하여야 할 점은 마르텐사이트變態溫度(Ms)와 逆變態溫度(As)이다. 그 이유는 첫째로 Ms點에 따라 마르텐사이트의 형태가 lath, butterfly, lenticular 및 thin plate로 변화되므로서 形狀記憶能과 機械的性質에 크게 영향을 미치게 된다. 그리고 둘째로 鐵基形狀記憶合金은 Ms點 直上에서 변형을 가한 후 As

點 以上으로 加熱하여야 원래의 形狀으로 回復되므로서 精確한 變態點의 예측이 대단히 중요하다^{1,2)}.

現在 합금설계시 Ms點을 예측하기 위해 Andrew가 제시한 式을 많이 사용하고 있다³⁾. 그러나 다른 연구자들에 의하면 동일 합금조성에서도 加工 및 熱處理條件이 변함에 따라 Ms點이 약 150℃ 정도까지 差異를 가져올 수 있는 것으로 보고되고 있으며, 이와같은 원인은 加工시 도입되는 空孔, 轉位, 結晶粒度變化 등이 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다. Ms點에 미치는

공극 및 結晶粒度的 영향에 관해서는 본인에 의해서 발표된 바 있다⁴⁾.

그리고 加工度가 Ms 및 As점에 미치는 영향에 대해서는 매우 많은 연구결과가 보고되고 있으며, 이들의 결과를 살펴보면 다음과 같다. Gooch, Wollmann 및 Tamura는 加工度가 증가할수록 Ms점이 상승한다는 결과를 발표하였다^{5,6,7)}. Mcllin과 Cohen은 加工도를 약 40%까지 변화시켜 Ms점을 조사한 결과 加工度가 증가할수록 상승하였으며, 이에 대한 원인을 가공에 의해 발생된 內部應力이 마르텐사이트의 核生成을 촉진함에 기인한 것으로 설명하였다⁸⁾. 또한 Breiman과 Asell의 보고에 의하면 가공도가 클수록 Ms점은 낮아지며, 그 이유는 항복강도 증가에 따른 剪斷變形억제에 기인하는 것으로 해석하였다⁹⁾. Choi와 Moon의 연구 결과에 의하면 초기 약 30%까지 加工度 증가에 따라 Ms점이 급격히 상승하여, 30~50%에서 最大值를 보인 다음 80%에 이르러서는 다소 감소하였다. 전술한 바와 같이 加工度가 Ms점에 미치는 영향은 발표된 연구결과마다 다르며, 同一 현상에 대한 해석도 일치하지 않고 있다.

한편, As점에 미치는 加工度の 영향에 관해서는 Moon, Choi 및 Pope의 보고가 있으며, 이들의 결과에 의하면 加工度가 클수록 마르텐사이트의 加工硬化에 의해 逆變態시 核成長이 억제되기 때문에 As점이 上昇하는 것으로 결론지었으나^{11,12)} 마르텐사이트의 加工硬化시 導入되는 遷移밴드와 轉位密度 증가가 As점에 어떠한 영향을 미치는가에 대해서도 조사할 필요가 있다.

본 研究에서는 加工시 수반되는 亞結晶粒, 轉位 및 公孔이 Ms 및 As점에 미치는 영향을 조사하여 이들을 정확하게 예측하기 위한 기초 자료로 활용하고자 한다.

2. 實驗方法

Ms점이 常溫 以下이고 As점이 常溫 以上이 되도록 高周波 유도로에 의해 Fe-33%Ni 합금을 용해한 다음 금형구조로 강괴를 제조하였으며, Table 1은 試料의 화학성분을 나타낸 것이다. 강괴를 1200°C에서 48시간 동안 均質化處理한 후 熱間鍛造 및 壓延을 거쳐 丸鋒을 제작하였으며, 壓延率을 0, 20, 30, 50, 70, 90%로 하였을 때 최종두께가 2mm가 되도록 板狀試片을 제작하였다. 同 試片을 1050°C에서 2시간 加熱한 후 急冷 및 徐冷에 따른 公孔의 導入 및 消滅防止를 위해 적당한 냉각속도

를 가진 알콜 중에 냉각하였다.

Table 1. Chemical composition of the alloy used (Wt %)

Ni	C	Si	Mn	Fe
32.6	0.008	0.004	0.008	bal.

加工度가 Ms점에 미치는 영향은 熱處理된 시편들을 Md점 直上인 200°C에서 目標加工度로 압연한 다음 X-선 回折試驗을 이용 완전한 오스테나이트조직 및 塑性 유기마르텐사이트의 生成與否를 分析한 후 조사하였다. 試片의 연마는 應力이 導入되지 않도록 HNO₃ (50 ml) + H₂O (50 ml) 용액 중에서 화학연마하였으며 Ms變態點의 측정은 액체질소와 알콜을 혼합한 용액중에 시편을 담고 1°C의 간격으로 溫度를 변화시켜 表面起伏의 발생 여부를 조사하였다. 加工度에 따른 As점의 측정은 熱處理試片을 액체질소에서 2시간 동안 심냉처리한 다음 Ad점 以下인 常溫에서 目標加工度로 압연 시차열분석시험법을 이용하여 분석하였다. 이때의 조건은 加熱速度 10°C/min, 標準試片은 純銅, 시편의 무게는 120 mg으로 하여 아르곤 분위기 중에서 수행하였다.

透過電子顯微鏡시편은 acetic acid (90 ml) + perchloric (10 ml) 혼합용액 중에서 Z-polisher를 이용하여 製作하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. 마르텐사이트變態點(Ms)에 미치는 加工度の影響

Fig.1은 加工度の 영향을 알아보기 위하여 公孔의 濃度와 結晶粒의 크기를 일정하게 유지한 후 Ms점을 조사한 것이다. 그 결과를 보면 30%의 加工度까지 Ms점이 增加한 다음 그 以上에서는 감소함을 볼 수 있다. 이에 대한 원인은 다음과 같이 說明할 수 있다.

오스테나이트와 마르텐사이트相 사이의 化學的 自由에너지-溫度關係는 Fig.2와 같이 圖式的으로 나타낼 수 있다. 마르텐사이트변태는 오스테나이트와 마르텐사이트相의 化學的 自由에너지가 同一한 溫度인 To에서 일어나지 않고 그 以下の 溫度인 즉 두相의 化學的 自由에너지와 非化學的 에너지의 合인 全體에너지가 同一한 Ms點에서 시작된다. 이러한 理由는 오스테나이트가 마르텐사이트로 變態될 때 극복해야 할 非化學的 自由에너지가 존재하기 때문이다.

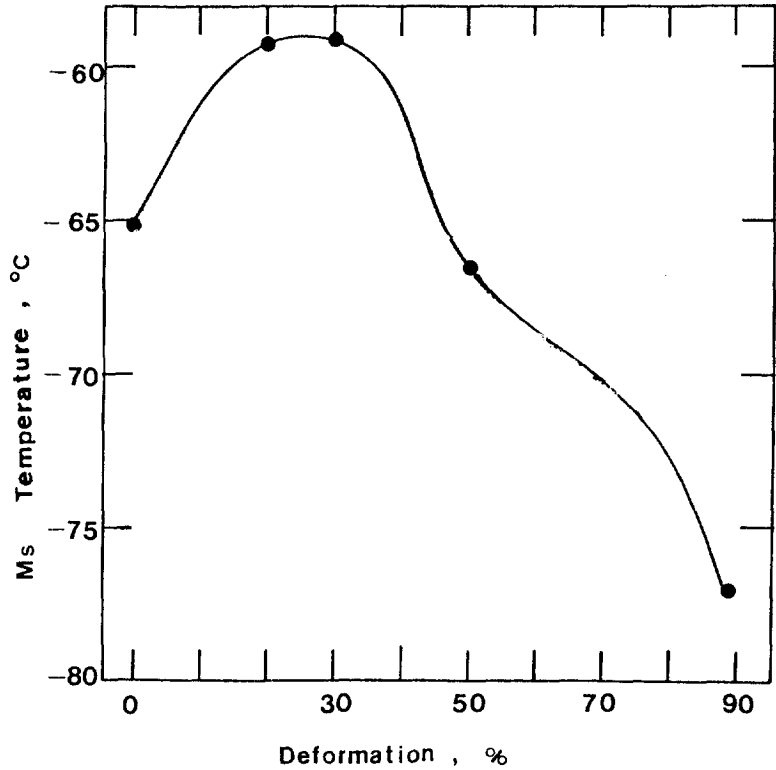


Fig.1. Variation of Ms temperature with deformation of austenite.

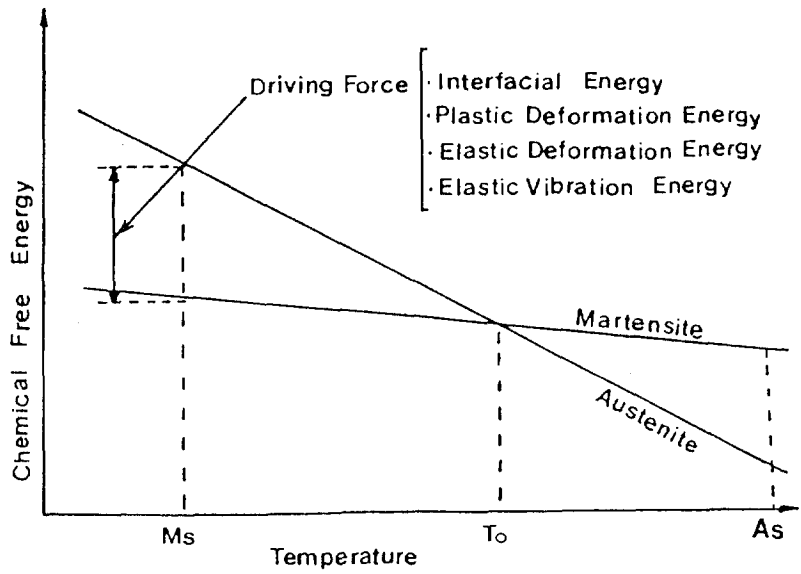


Fig.2. Schematic representation of the Chemical free energy of Austenite and martensite as a function of temperature.

非化學的 自由에너지는 첫째 母相과 마르텐사이트相의 界面에너지, 둘째 변태시 발생하는 彈性振動에너지, 셋째 변태시 수반되는 體積膨脹과 관련된 變形에너지로 볼 수 있다. Ms點에 미치는 加工度의 영향을 考察하기 위해서는 마르텐사이트 변태시 加工에 의한 미세조직변화가 上述한 項目에 어떻게 作用하는가를 고려하여야 할 것이다.

Fig.3은 加工度에 따른 오스테나이트의 硬度變化를 나타낸 것으로 20%의 加工度까지 급격히 增加한 다음 그 以上에서는 완만하게 增加하였다. Photo.1은 광학 현미경조직을 나타낸 것으로 30% 加工度까지는 결정입계를 구분할 수 있으나 50% 이상인 경우는 결정입계를 거의 구분할 수 없을 정도이며 加工方向을 따라 길게 늘어난 섬유상조직을 나타내었다. 그리고 Photo.2는 투과전자현미경 조직을 보인 것으로 50% 以上の 加工度에서는 셀구조가 형성되어 있으며 加工度가 增加할수록 셀벽은 두껍고 셀의 크기가 작음을 알 수 있다. 이

러한 미세조직의 변화가 오스테나이트相의 強化에 기여할 것으로 사료된다.

한편, 미세조직변화가 마르텐사이트 변태에 미치는 영향을 조사하여 보면 다음과 같다. 오스테나이트相 內에 존재하는 空孔 및 轉位는 마르텐사이트 변태시 그대로 도입되므로 이들에 의한 오스테나이트相의 非化學的 自由에너지의 변화는 기대할 수 없으며, Ms점도 마찬가지이다. 그리고 母相과 마르텐사이트相의 全體界面에너지는 非界面에너지와 全體界面積의 곱으로 表示할 수 있다.

또한 空孔, 結晶粒, 및 轉位는 마르텐사이트의 변태 기구에 영향을 미치지 못하므로 非界面에너지는 일정하다고 볼 수 있다. Photo.3은 加工된 試片을 마르텐사이트 변태시킨 것으로 50% 以上の 加工도에서는 미세한 마르텐사이트 결정립이 생성됨을 볼 수 있다. 그러나 오스테나이트의 安定化에 기인하여 잔류오스테나이트량이 증가되므로서 界面積에너지는 약 $1.2 \times 10^{-6} \text{cal/cm}^2$

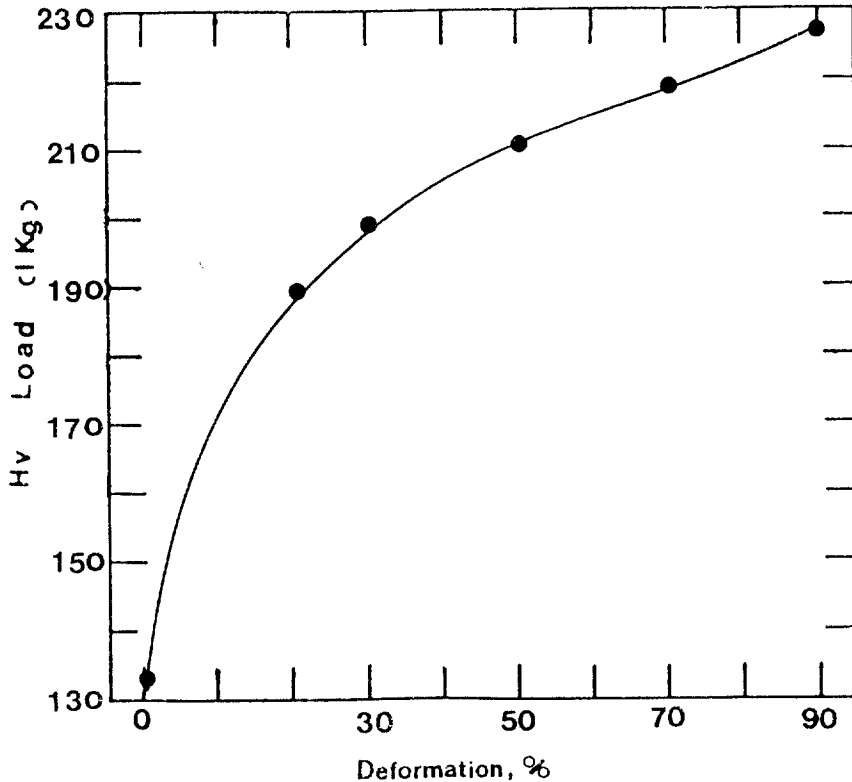


Fig. 3. Variation of hardness with deformation of austenite.

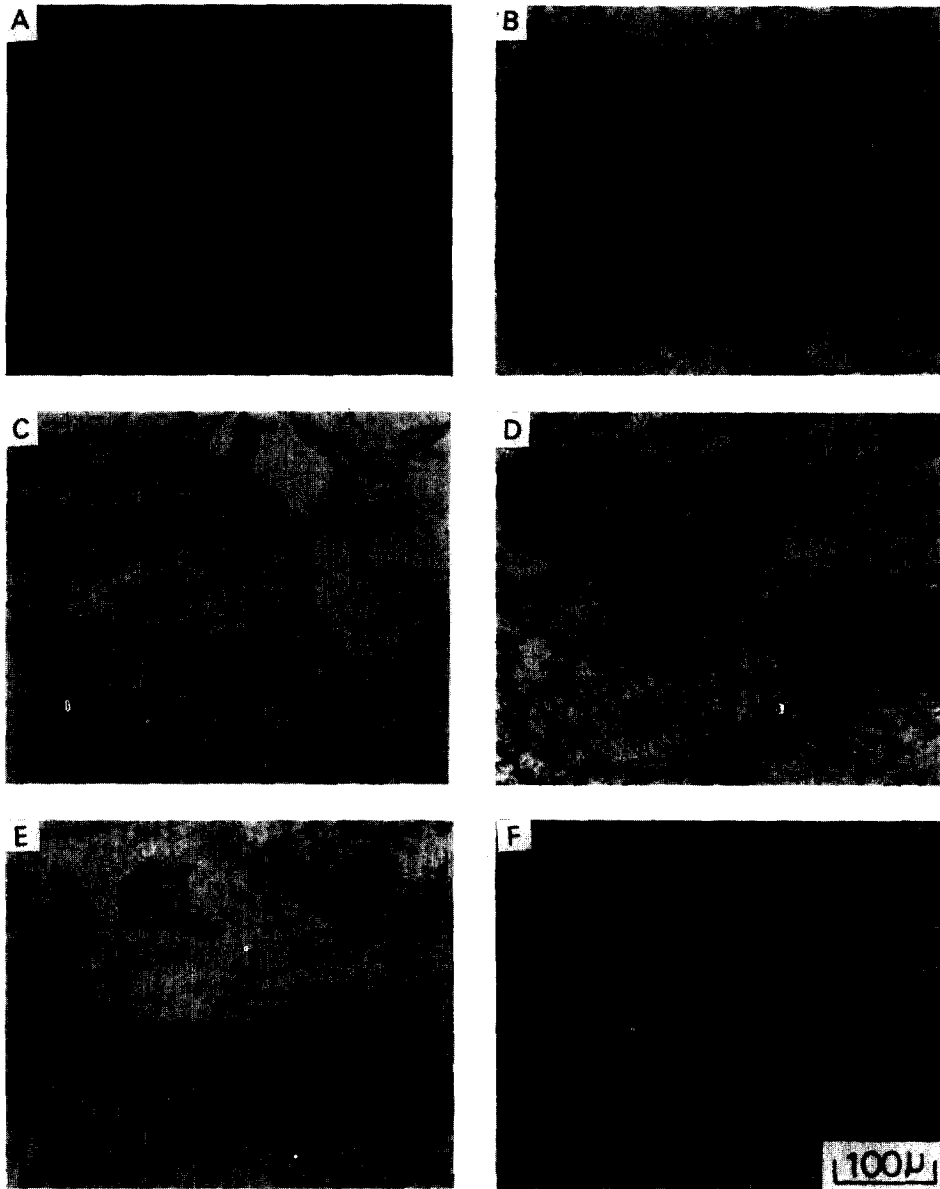


Photo. 1. Optical microstructures of Cold rolled austenite. (A) 0% (B) 20% (C) 30% (D) 50% (E) 70% (F) 90%

로 매우 적기 때문에 전체 계면 에너지에 미치는 加工度의 영향은 고려하지 않아도 될 것이다¹³⁾. 또한, 변태시 발생하는 彈性振動에너지도 극히 적으므로 크게 영향을 미치지 못할 것이다¹⁴⁾.

그리고, 마르텐사이트 변태시 발생하는 변형에너지의

영향에 관해 論議해 보면 다음과 같다. 최근의 연구결과에 의하면 非熱彈性 마르텐사이트 변태를 일으키는 Fe-Ni合金의 경우 마르텐사이트 변태에 필요한 구동력인 化學自由에너지차는 약 300 cal/mole로 보고되고 있으며¹³⁾, 彈性變形에너지는 약 10~30 cal/mole로 알려져

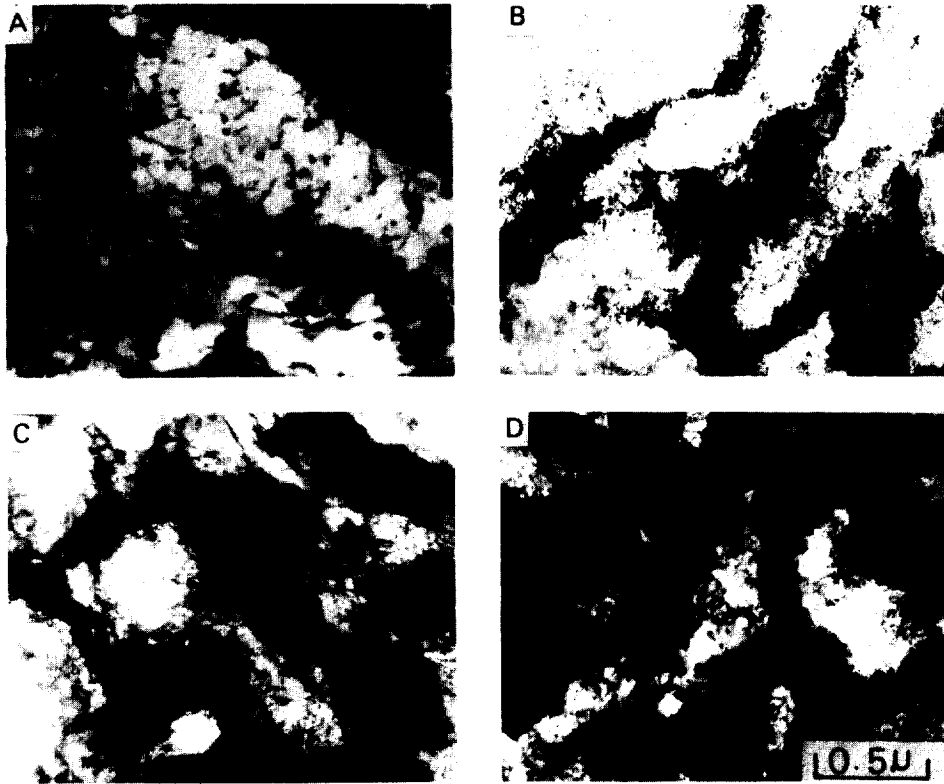


Photo. 2. TEM of Cold rolled austenite. (A) 20% (B) 50% (C) 70% (D) 90%

있다¹⁵⁾. 그러나, 塑性變形에너지는 구동력의 60%를 차지할 만큼 큰값을 갖는다¹⁶⁾. 따라서, M_s 점에 미치는 加工度의 영향은 전위의 분포상태가 마르텐사이트 변태시 수반되는 변형에너지가 어떻게 작용하는가에 의해 결정된다.

전술한 관점에서 M_s 점에 미치는 오스테나이트 내에 존재하는 轉位分布의 영향을 기술해 보면 다음과 같다. 심한 加工을 받으면 Photo.2에서와 같이 集積된 不動 轉位の 셀벽을 가진 미세한 셀구조가 형성되며 이러한 셀벽은 結晶粒과 같이 剪斷變形을 저지할 것으로 생각된다. 한편 加工도가 증가할수록 셀벽은 두꺼워지고 셀의 크기는 작아지므로 進단변형은 더욱 더 어려워지게 되고 塑性變形에너지는 커지게 되므로 M_s 점이 낮아지는 것으로 생각된다. Photo.3은 加工된 試片의 마르텐사이트 조직을 나타낸 것으로 30%의 가공까지는 마르텐사이트 결정립의 크기가 변화되지 않지만 50% 이상에서는 가공도가 증가할수록 미세화 됨을 볼 수 있으

며, 이것은 셀벽이 結晶粒과 같은 역할을 할 수 있을 것이라는 사실을 뒷받침해 준다.

加工도가 30% 이하인 경우 M_s 점이 가공도와 더불어 증가하는 것은 낮은 加工에 의해 b.c.c.와 유사한 구조를 가지며 우선 核生成處로 작용하는 부분전위의 다량 생성에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 마르텐사이트 구조는 b.c.c.이며 적은 에너지를 가해도 쉽게 이러한 부분전위를 다량 포함하고 있는 오스테나이트는 마르텐사이트로 변태될 것이다. 이와 같은 實驗結果는 Choi, Moon, Wallman¹⁰⁾ 및 Guimaraes⁶⁾의 보고와 잘 일치하나 加工도가 증가할수록 M_s 점이 상승한다는 Gooh⁵⁾, Tamura⁷⁾의 연구결과와는 일치하지 않는다.

3.2. A_s 점에 미치는 加工度の 영향

Fig.4는 加工도에 따른 A_s 점의 변화를 나타낸 것으로 30%가공도까지는 A_s 점이 급격히 상승하나 그 이상의 加工度에서는 서서히 증가함을 볼 수 있다. 이러한

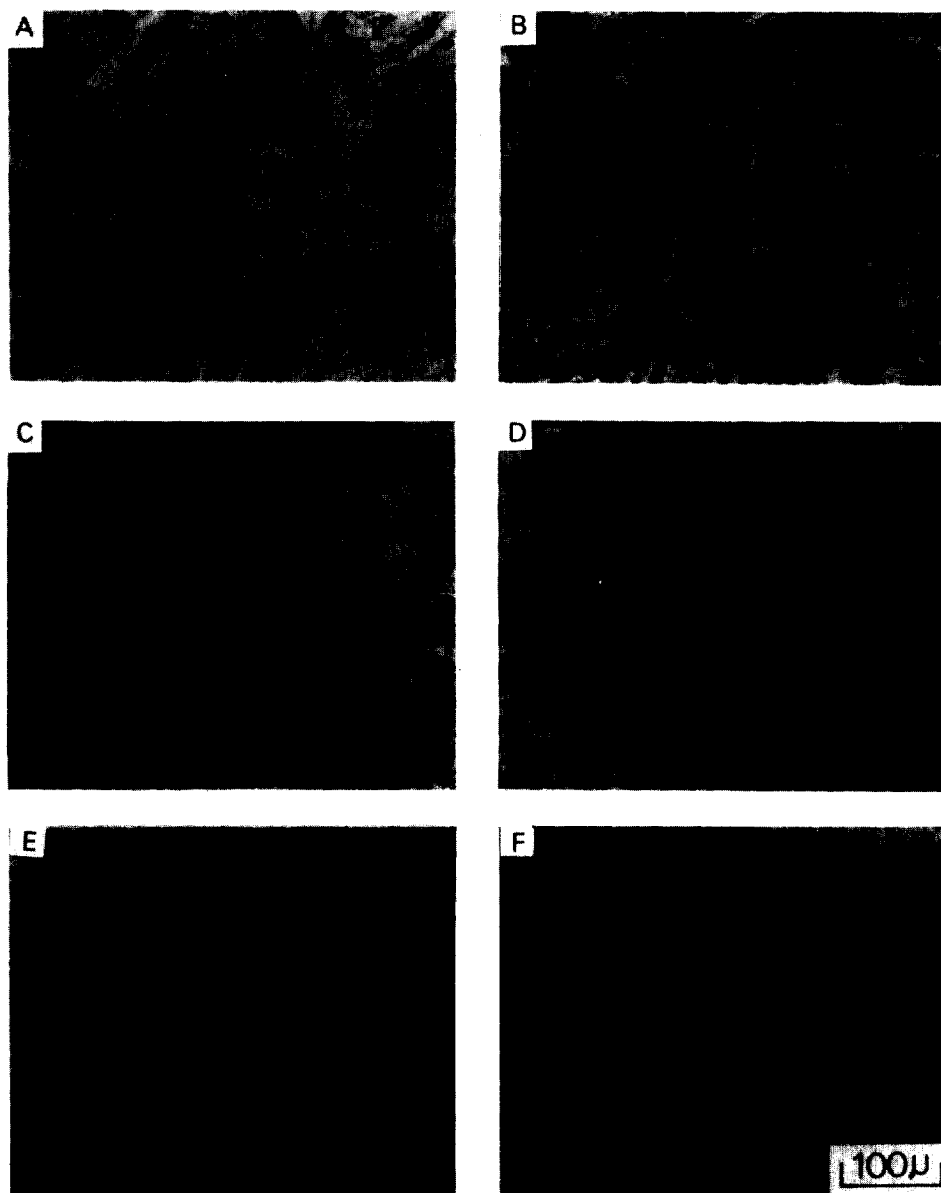


Photo. 3. Optical microstructures of martensite transformed from deformed austenite. (A) 0% (B) 20% (C) 30% (D) 50% (E) 70% (F) 90%

결과는 Moon, Choi¹¹⁾ 및 Pope¹²⁾ 등의 보고와 잘 일치하고 있으며 다음과 같이 설명할 수 있다.

Fig.5는 가공도에 따른 마르텐사이트相의 硬度變化를 나타낸 것으로 가공도가 증가함에 따라 거의 直線的으로 증가함을 볼 수 있다. 그리고 Photo.4는 가공도에

따른 마르텐사이트의 광학현미경조직을 나타낸 것이며 50%의 가공도까지는 결정립계를 확인할 수 있으나 70% 이상의 가공도에서는 마르텐사이트의 結晶粒界를 구분할 수 없고 섬유상조직을 나타내었다. 또한 Photo.5의 투과전자현미경조직을 살펴보면 加工하지 않

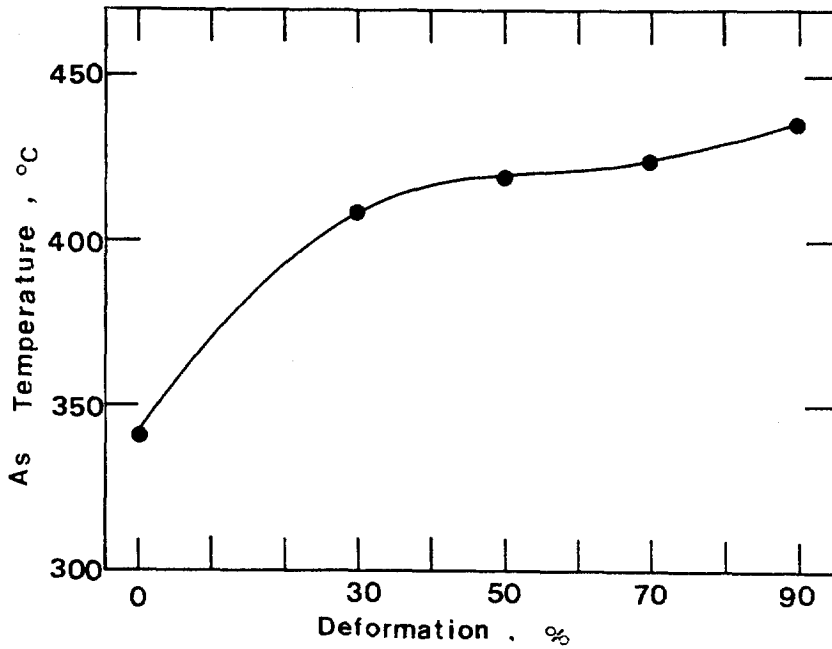


Fig.4. Variation of A_s temperature with deformation of martensite.

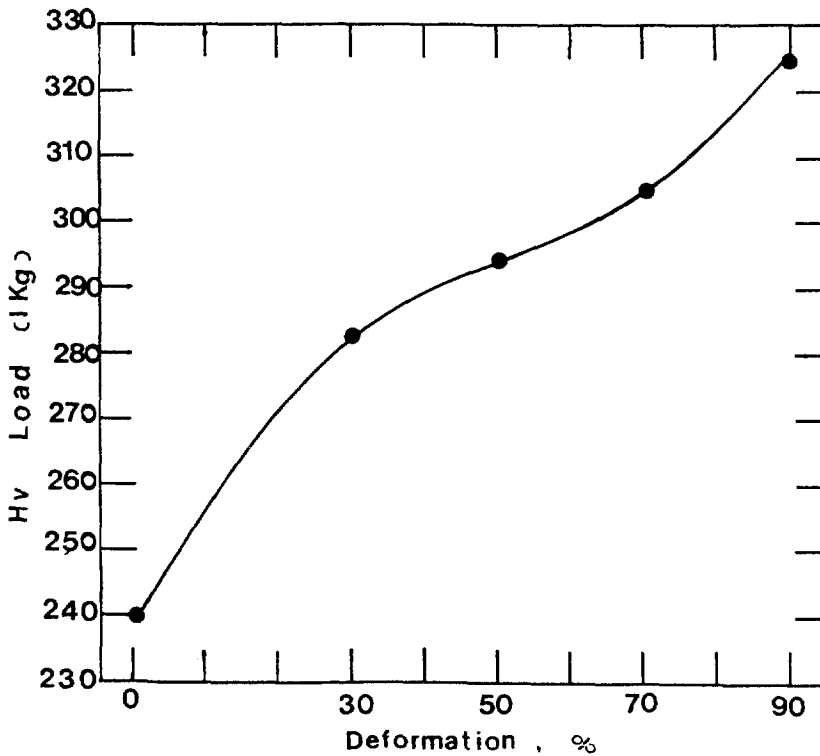


Fig.5. Variation of hardness with deformation of martensite.

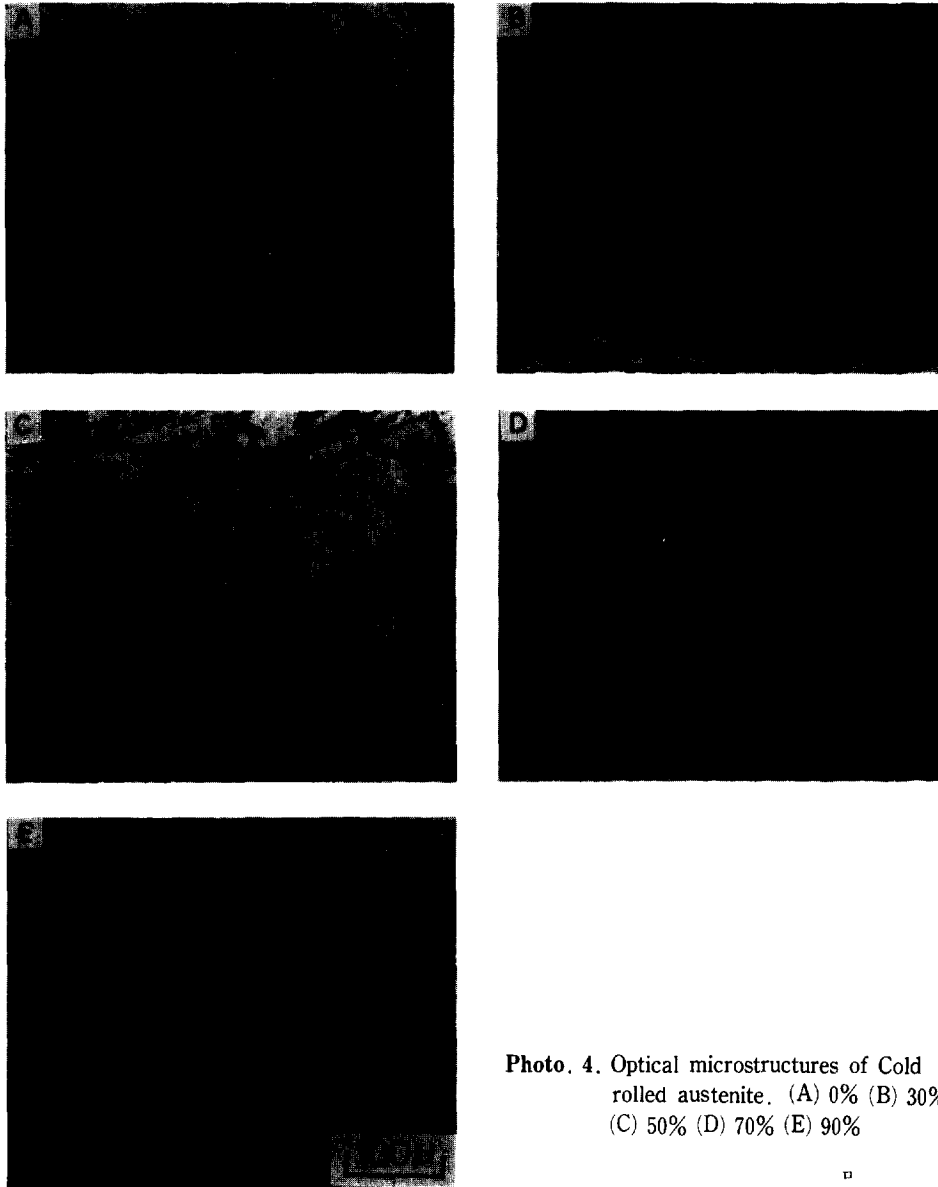


Photo. 4. Optical microstructures of Cold rolled austenite. (A) 0% (B) 30% (C) 50% (D) 70% (E) 90%

은 경우는 미세한 쌍정으로 구성되어 있고, 30% 이상의 加工度에서는 遷移밴드(transition band)²⁾가 형성됨을 볼 수 있으며 이것은 미세조직변화에 기인하는 것으로 사료된다.

마르텐사이트相 內에 존재하는 空孔 및 轉位는 無擴散變態인 逆變態 오스테나이트시 그대로 도입되므로 이들에 의한 非化學的에너지의 변화는 기대할 수 없으며, 또한 가공에 따른 界面에너지의 변화도 고려할 필요가

없을 것이다¹³⁾. 따라서 塑性에너지의 項目으로 說明할 수 있을 것이며 加工度에 따른 As점의 변화는 다음과 같이 既述할 수 있다. 마르텐사이트가 오스테나이트로 逆變態될 때는 마르텐사이트와 마찬가지로 剪斷變態로 진행된다. 이때 遷移밴드는 結晶粒界와 같이 剪斷變形을 억제시켜, 즉 큰 塑性變形에 에너지를 加해 주어야 하므로 As점이 증가하게 된다.

Photo.6은 逆變態 오스테나이트 조직을 나타낸 것으로 가공하지 않은 試片은 마르텐사이트의 조직형태를

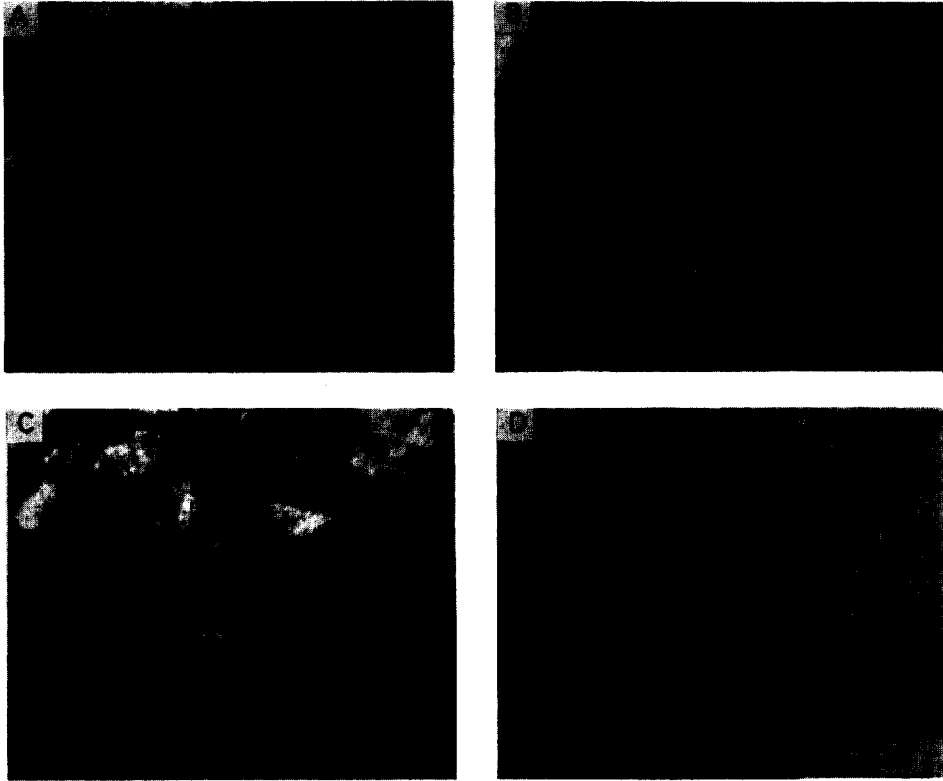


Photo. 5. TEM of Cold rolled martensite. (A) 0% (B) 30% (C) 70% (D) 90%

그대로 가지고 있는 고스트구조(gohst structure)를 가지고 있다. 그러나, 30% 이상의 加工度에서 逆變態된 오스테나이트의 조직은 미세화 되었음을 볼 수 있으며, 이것으로 부터 遷移밴드가 結晶粒界와 같은 역할을 할 수 있다는 설명으로 뒷받침해 준다.

4. 결 론

본 研究를 통해 Fe-Ni합금의 마르텐사이트변태 開始溫度(Ms)와 오스테나이트 逆變態 始作溫度(As)에 미치는 加工度의 영향을 조사하였으며 그 結果로 부터 아래와 같은 結論을 얻을 수 있었다.

첫째, Ms점은 30%加工度까지는 加工度가 증가할수록 상승하였으며, 50%이상에서는 감소하였다. 그 이유는 加工度가 낮을 경우 부분전위가 생성됨에 의해 적은량 塑性變形에너지를 加해도 쉽게 마르텐사이트 변태가 일어날 수 있으며, 그리고 加工度가 큰 경우는 加工에 의

해 셀이 형성되므로써 원자들의 協同的 운동인 剪斷變形을 억제하기 때문인 것으로 분석되었다.

둘째, As점은 20%의 加工度까지는 급격히 증가하며 30% 이상에서는 서서히 증가하였다. 이에 대한 원인은 加工에 의해 형성된 마르텐사이트조직 內의 遷移밴드가 剪斷變形을 억제시킴에 起因하는 것으로 해석되었다.

5. 후 기

본 研究는 '89年度 文敎部 尖端 工學 신소재 연구분야 연구비에 의해 수행된 一部로 심심한 감사를 표하는 바입니다.

6. 참고문헌

1. T. Maki and I. Tamura : Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations,

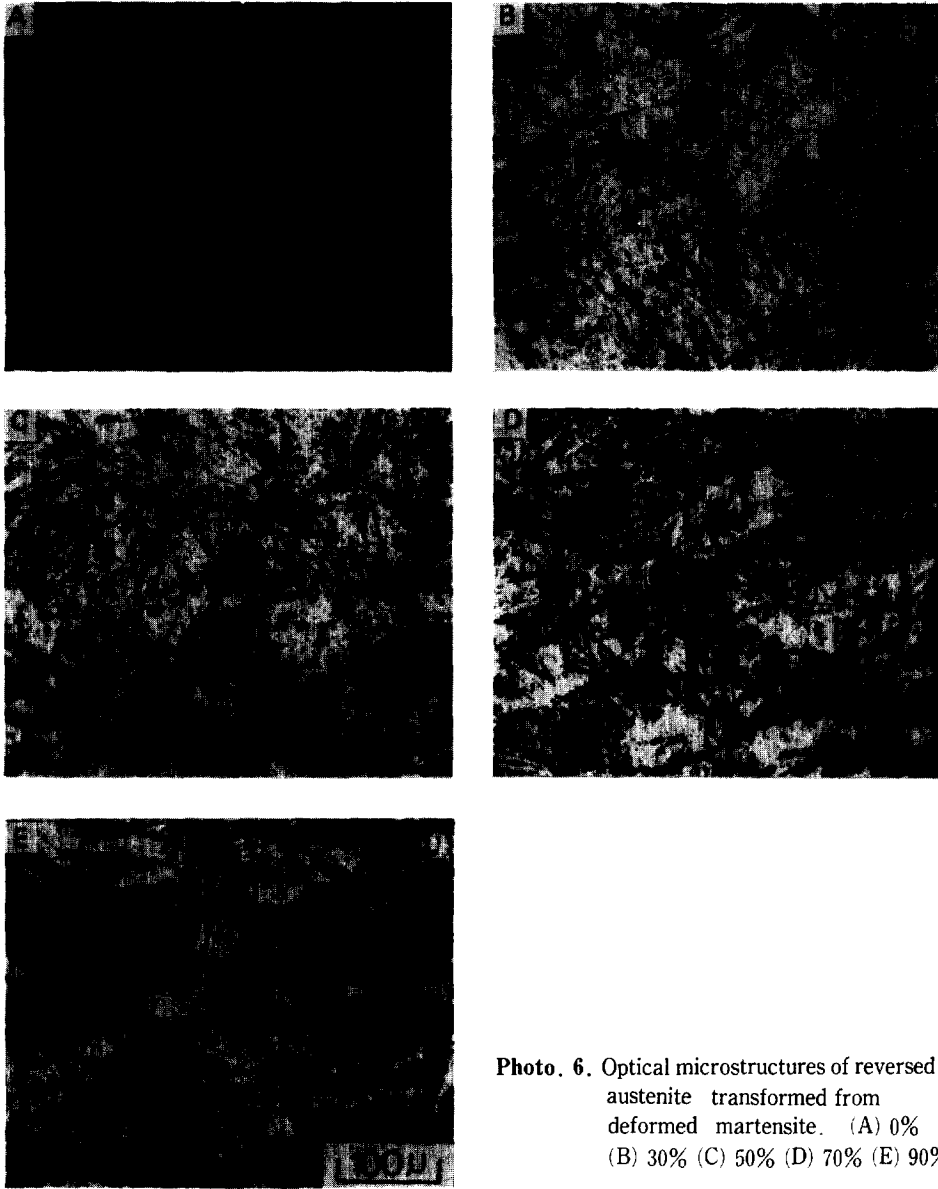


Photo. 6. Optical microstructures of reversed austenite transformed from deformed martensite. (A) 0% (B) 30% (C) 50% (D) 70% (E) 90%

- (1986) 963.
2. 손인진, 최종술 : 대한금속학회지, 25 (1987) 318.
3. R.Honeycomb : Steels Microstructure and Properties, Edward Arnold, London, (1981) 94.
4. 손인진, 남기석 : 대한금속학회지, 28(1990)
5. T.G. Gooch and D.R.F. West : J. Iron Steel Inst. 205 (1967) 555.
6. D.R. Wollmann and J.R.C. Guimaaes : Scripta Metallurgica, 7 (1973) 355.
7. I.Tamura, T.Maki, M.Nakanishi, and H.Oka : Suiyokaishi 17 (1970) 75.
8. E.S. Machlin and M.Cohen : TMS AZME, 201 (1951) 746.
9. E.M. Breinan and G.S. Ansell : Met. Trans. 1 (1970) 1513.
10. 문인기, 최종술 : 대한금속학회지 19 (1981)

11. 문인기, 최종술 : 대한금속학회지 14 (1976) 487
12. L.E.Pope : Met. Trans., 3 (1972) 2151.
13. Z.Nishiyama : Martensitic Transformation, Academic Press, New York, (1978) 216.
14. Z.Nishiyama : Martensitic Transformation, Academic Press, New York, (1978) 218.
15. Z.Nishiyama : Martensitic Transformation, Academic Press New York, (1978) 217.
16. E.M. Breinan and G.S. Ansell : Metall. Trans., 1 (1970) 1513.
17. G.B. Olson and M.Cohen : Metall. Trans., 7 A (1976) 1897.