

Fe-27%Ni-0.27%C 합금의 마르텐사이트 변태온도와 형태에 관한 연구

손인진 · 김환철 · 김학신
전북대학교 공과대학 재료공학과

Study on the Martensitic Transformation Temperature and Morphology
in Fe-27%Ni-0.27%C Alloy

In-Jin Shon, Hwan-Cheol Kim and Hak-Shin Kim

Department of Materials Engineering, Chonbuk National University.

ABSTRACT

This work was carried out in order to investigate the effect of grain size on martensitic transformation temperature and morphology of Fe-27%Ni-0.27%C alloy. The martensitic transformation temperature was raised with increasing the austenitizing temperature within the range from 750°C to 1200°C, owing to the grain growth, vacancy concentration. It was observed that the larger was the austenite grain, the higher was the martensitic transformation temperature. The influence of the austenite grain size was similar to that of the austenitizing temperature. The morphology of martensite in Fe-27%Ni-0.27%C alloy changed from lath to lenticular with the variation of grain size. From the above results, it was concluded that the martensitic transformation temperature and morphology was mainly dependent upon the austenite grain size.

1. 서론

철기 고장력강과 형상기억합금을 개발하기 위한 재료 설계시 첫번째로 중요한 것은 마르텐사이트 변태 개시온도(Ms)이다. 이 이유로는 마르텐사이트 형태가 마르텐사이트 변태온도에 따라 래스(lath), 나비형(butterfly), 렌즈형(lenticular) 및 박판상(thin

plate)으로 변화되는데⁽¹⁾, 이러한 미세조직에 따라 재료의 강도와 인성 그리고 형상기억효과가 크게 달라지기 때문이다. 재료 설계할 때 마르텐사이트 변태 온도를 예측하는 데는 조성과 마르텐사이트 변태온도의 관계를 나타낸 Andrew식⁽²⁾을 많이 사용하고 있다. 그러나 이 식은 마르텐사이트 변태온도에 미치는 화학적 에너지만을 계산하였지 비화학적 에너지는 고

려하지 않았기 때문에 마르텐사이트 변태온도에 대한 정확한 예측은 어렵다. 다른 연구자들의 연구결과에서도 동일합금의 조성임에도 불구하고 열처리온도에 따라 마르텐사이트 변태온도가 약 150℃ 정도까지 차이가 있을 수 있다고 발표되고 있다⁽³⁾. 그리고 지금까지 여러 연구결과⁽³⁻⁵⁾에 의하면 일반적으로 가열온도가 낮아질수록 마르텐사이트 변태온도가 저하되는 것으로 보고되고 있다. 이러한 원인에 대하여, Tamura⁽³⁾는 가열온도가 낮아짐에 따른 오스테나이트상의 안정화현상으로, 그리고 Ansell⁽⁴⁾과 West⁽⁵⁾는 결정립의 크기가 작아짐에 기인한 것으로 설명하고 있다. 그러나 가열온도가 상승하면 결정립도가 커질 뿐만 아니라 공공의 농도도 증가하고, 공공과 탄소원자가 마르텐사이트 핵생성 장소가 되는 부분전위⁽⁶⁾와의 상호작용도 달라지게 된다. 그러므로 마르텐사이트 변태온도에 미치는 결정립도, 공공농도, 공공 및 탄소에 의한 Cottrell 분위기의 영향에 대해서 분리하여 고찰할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 열처리온도에 따른 마르텐사이트 변태온도를 측정 한 후, 적당한 열처리조건을 선택하여 일정한 공공의 농도 그리고 공공과 탄소의 Cottrell 분위기하에서 단지 결정립도가 마르텐사이트 변태온도에 미치는 영향을 조사함으로써 결정립도, 공공 및 Cottrell 분위기가 마르텐사이트 변태온도에 어느정도 영향을 미치는지를 평가하고자 한다. 또한 마르텐사이트 변태온도가 결정립 크기에 따라 크게 변할 것이므로 결정립도에 따른 마르텐사이트 형태를 조사하고자 한다.

2. 실험방법

마르텐사이트 변태개시온도(Ms)가 열처리온도에

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

Ni	C	Si	Mn	Fe
27	0.27	0.004	0.007	bal.

따라 상온 이상과 상온 이하가 될 수 있는 Fe-27%Ni-0.27%C 합금을 고주파용해로에서 진공용해한 다음 금형 주조에 의해 강괴를 만들었다. Table 1은 시료의 화학성분을 나타낸 것이다. 제조된 강괴를 1200℃에서 48시간 동안 균질화처리 하였으며, 열간단조 및 압연에 의해 약 3mm 두께의 판상 시편을 제작하였다. 열간단조 및 압연하는 동안 발생할 수 있는 탈탄층을 제거하기 위해서 양면을 평행하게 연마하여 두께 2mm의 판상시편을 제작하였다. 동시편을 약 10⁻³torr의 진공관상로 중에서 750~1200℃의 여러 온도에서 2시간 동안 가열한 직후 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)를 측정하였다. 시편을 가열한 후 냉각할 때는 급냉 및 서냉에 의한 열응력도입 및 공공의 소멸방지를 위해 적당한 냉각속도를 가진 알콜 중에 냉각하였다⁽⁷⁾. 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)에 미치는 공공의 농도, 공공과 탄소에 의한 Cottrell 분위기 영향을 배제하고 단지 결정립도의 영향만을 조사하기 위해서, 800℃ 이상 온도에서 가열한 시편 모두를 750℃에서 공공이 평형농도에 도달하기에 충분한 2시간 동안⁽⁷⁾ 다시 가열한 다음 즉시 마르텐사이트 변태온도를 조사하였다.

한편 열처리한 모든 시편의 미세조직은 10% nital 액으로 부식시킨 후 광학현미경으로 조사하였으며, X-선 회절시험으로 마르텐사이트 상과 오스테나이트 상을 확인하였다. 열처리한 모든 시편의 결정립도는 linear-intercept 방법으로 측정하였다⁽⁸⁾. 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)의 측정은 연마시 시편에 응력이 도입되지 않도록 HNO₃(50ml)+H₂O(50ml)의 용액중에서 시편을 화학연마한 후, 액체질소와 알콜을 혼합하여 1℃ 간격의 여러 온도로 유지된 용액에 냉각시켰을 때의 시편표면에 나타나는 표면기복현상을 관찰하여 조사하였다.

3. 연구결과 및 고찰

본 연구에서 조사한 Fe-27%Ni-0.27%C 합금의 마르텐사이트 변태시 오스테나이트화 온도에 따른 마

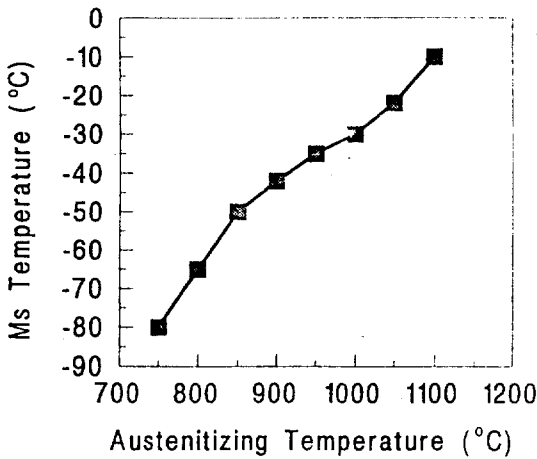


Fig. 1 Variations of Ms temperature with austenitizing temperatures.

르텐사이트 변태개시온도(Ms)의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 마르텐사이트 변태온도는 750~1200℃ 구간에서 가열온도가 증가함에 따라 상승함을 볼 수 있다. 이 때 750℃로 가열된 시편의 마르텐사이트 변태개시온도는 -80℃, 1100℃의 경우는 -10℃이었고, 1150℃ 이상에서는 상온 이상이었다. 이와 같은 결과의 상승폭은 다소 차이는 있지만 Ansell⁽⁴⁾, West⁽⁵⁾, Tamura⁽³⁾ 및 Shon⁽⁷⁾ 등의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 한편 이러한 결과에는 결정립의 크기.

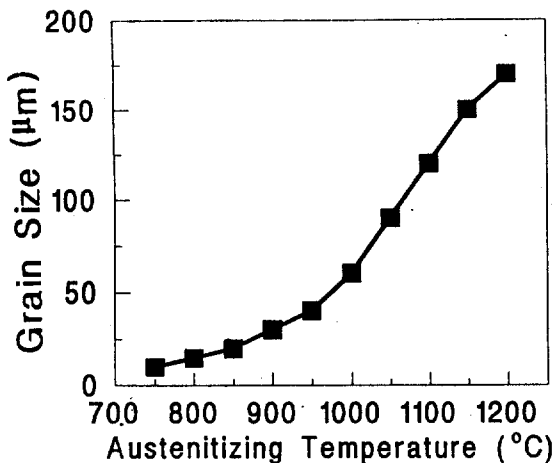


Fig. 2 Variations of grain sizes with austenitizing temperatures.

공공의 농도, 공공 및 탄소에 의한 Cottrell 분위기의 영향을 포함하고 있다. 그리고 Fig. 2는 각 온도에서 처리된 시편의 결정립 크기를 나타낸 것으로 750℃에서는 약 10μm이었고 가열온도가 증가할수록 결정립이 커져서 1200℃에서는 매우 조대한 약 170μm이었고, Photo 1은 이들의 광학현미경조직을 나타낸 것이다. 1050℃ 이하로 열처리된 시편은 많은 쌍정을 함유하고 있는 오스테나이트 조직을 나타내고, 1150℃로 열처리된 시편은 부분적으로 오스테나이트에서 래스 마르텐사이트로 변태된 부분이 관찰되고, 1200℃로 열처리된 시편은 대부분의 래스 마르텐사이트와 부분적으로 버터플라이형 마르텐사이트(↑부분)가 관찰된다. 이 오스테나이트 상과 마르텐사이트 상은 X-선 회절분석으로 확인하였다. 공공의 농도, 공공과 탄소에 의한 Cottrell 분위기가 마르텐사이트 변태온도에 미치는 영향을 배제하고 단지 오스테나이트의 결정립 크기가 마르텐사이트 변태온도에 미치는 영향을 조사하기 위해, 위와 같이 여러 온도로 열처리된 시편들은 750℃에서 2시간 동안 유지시켜 공공의 농도와 Cottrell 분위기를 일정하게 하였다. 공공의 농도와 Cottrell 분위기를 일정하게 처리한 다음 결정립 크기에 따른 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며 결정립이 커짐에 따라

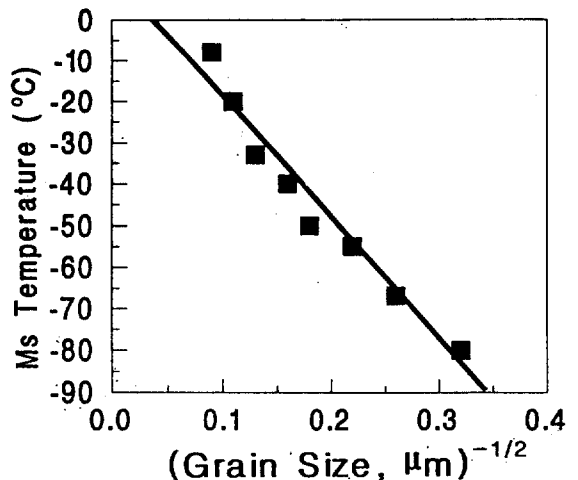


Fig. 3 Variations of Ms temperatures with austenite grain sizes.

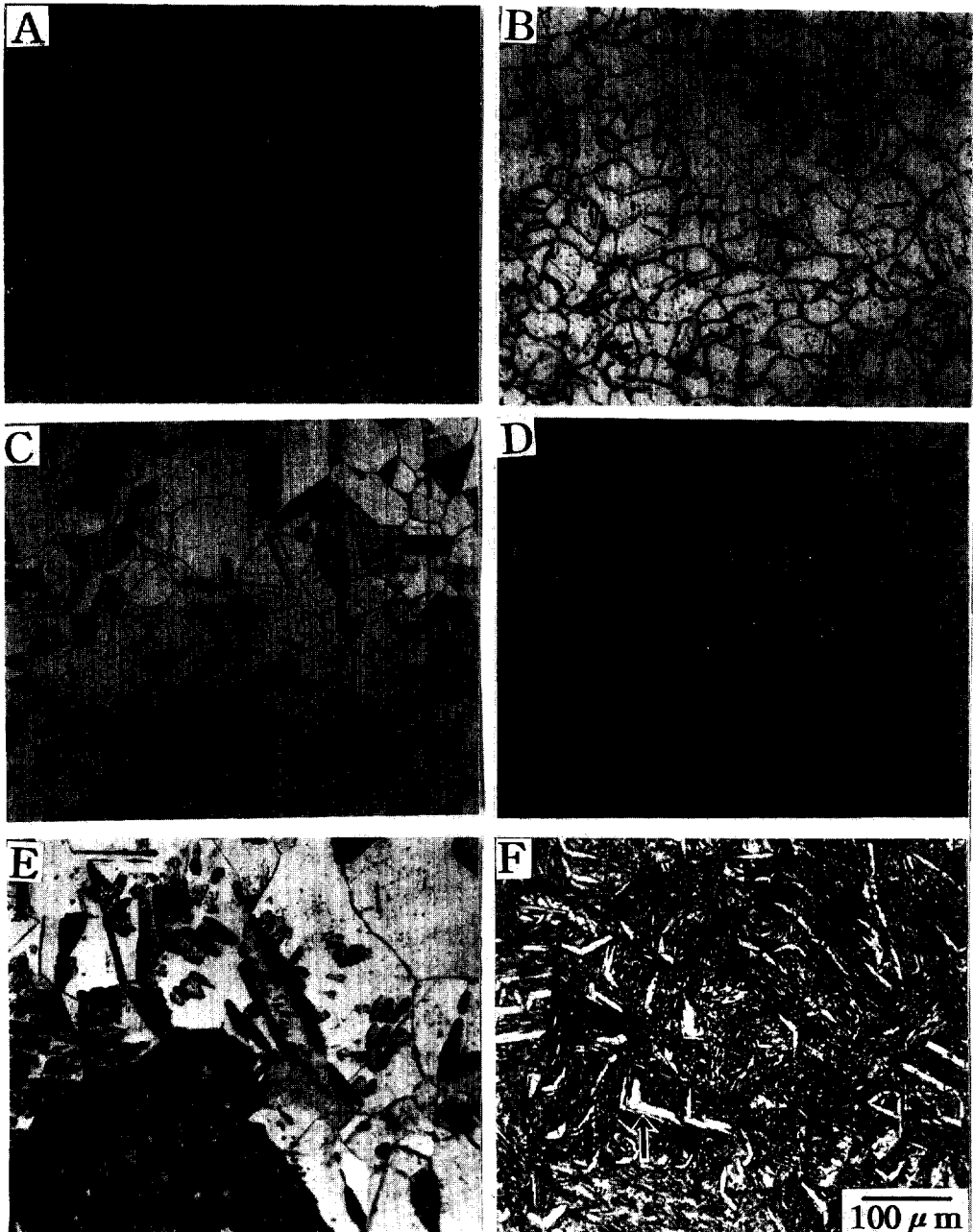


Photo 1. Optical micrographs of Fe-27%Ni-0.27%C alloy heated at various temperature for 2 hr (A)750℃ (B)850℃ (C)950℃ (D)1050℃ (E)1150℃ (F)1200℃

마르텐사이트 변태온도는 상승하였다. 이러한 경향은 Fig. 1의 결정립도, 공공 농도 및 Cottrell 분위기의 영향을 포함한 가열온도에 따른 마르텐사이트 변태온도의 변화와 유사함을 관찰할 수 있다.

마르텐사이트 변태는 오스테나이트 상과 마르텐사이트 상의 화학적 에너지가 동일한 온도에서 일어나지 않고, 그 이하의 온도 즉 두 상의 화학적 에너지와 비화학적 에너지의 합인 전체 에너지가 동일한 온도에서 시작된다. 이와 같은 이유는 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태될 때 극복해야 할 비화학적 에너지가 존재하기 때문이다. 비화학적 에너지는 첫째 모상과 마르텐사이트 상의 계면에너지, 둘째 변태시 발생하는 탄성진동 에너지, 셋째 변태시 수반되는 체적 팽창과 관련된 소성변형 에너지 및 탄성변형 에너지로 구성된다고 생각할 수 있다. 그러므로 마르텐사이트 변태온도에 미치는 결정립, 공공농도, 공공 및 탄소에 의한 Cottrell 분위기의 영향을 고찰하기 위해서는 마르텐사이트 변태시 이들이 앞에 언급한 세 항목의 비화학적 에너지에 어떻게 작용하는가를 고찰하여야 할 것이다. 여러 연구자들의 연구결과에 의하면^(9~12) Fe-Ni 합금계에서 마르텐사이트 변태시 수반되는 계면에너지, 탄성진동에너지 및 탄성변형에너지는 매우 작고, 소성변형에너지는 변태에 필요한 구동력의 60% 이상 차지할 만큼 큰 값을 갖는다고 보고하고 있다. 따라서 마르텐사이트 변태온도에 미치는 결정립도, 공공농도, 공공 및 탄소에 의한 Cottrell 분위기의 영향은 이들이 마르텐사이트 변태시 수반되는 변형에너지에 어떻게 작용하는가에 의해 결정된다고 생각할 수 있다. 마르텐사이트 변태온도에 미치는 오스테나이트 결정립 크기의 영향을 살펴보면 다음과 같다. 마르텐사이트 변태는 전단변형에 의해 이루어지며, 이 때 필요한 변형에너지는 결정립이 작을수록 Hall-Petch식⁽¹³⁾에 의해 모상이 강화되므로 전단 변형이 어렵기 때문에 커지게 된다. 따라서 마르텐사이트 변태를 일으키기 위해서는 이를 극복하기 위한 구동력 즉, 두상간의 화학적 에너지차가 필요하므로 마르텐사이트 변태온도는 감소되는 것으로 생각된다.

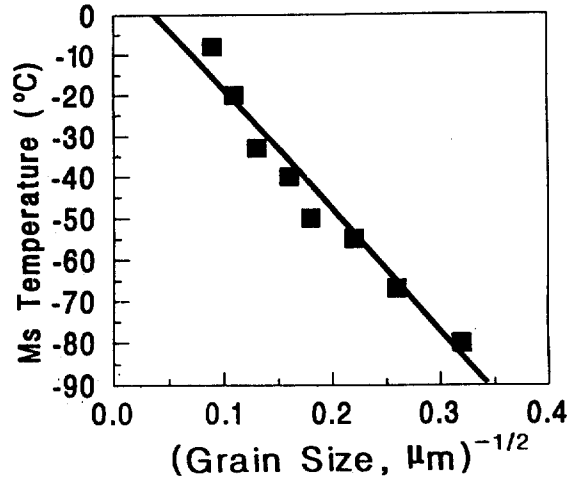


Fig. 4 Relationship between Ms temperature and reciprocal square root of austenite grain sizes.

Fig. 4는 결정립의 크기에 $-1/2$ 승을 취하여 그에 따른 마르텐사이트 변태개시온도(Ms)의 변화는 서로 직선적인 관계에 있음을 알 수 있으며, 이 결과는 위 설명을 잘 뒷받침해 준다. 공공과 탄소에 의한 Cottrell 분위기가 마르텐사이트 변태온도에 미치는 영향은 다음과 같이 평가할 수 있다. 마르텐사이트 변태는 오스테나이트 상내에 존재하는 부분전위의 이동에 의해 이루어지며⁽⁶⁾, 이 부분전위는 공공, 탄소와의 상호작용으로 Cottrell 분위기를 형성하게 된다. Cottrell 분위기의 고착효과는 온도가 높아짐에 따라 작아져서 부분전위의 이동이 용이하게 된다. 즉, 이것은 적은 소성변형에너지로도 변태가 진행될 수 있으므로 마르텐사이트 변태온도는 상승한다고 생각할 수 있다. 또한 일정온도 이상에서 다량으로 생성된 공공들이 합체되어 이들이 부분전위를 오히려 강하게 고착하여 전위이동을 방해함으로써 소성변형에너지를 증가시켜 마르텐사이트 변태온도를 저하시키는 효과도 있다⁽⁷⁾. 이와 같이 공공의 농도와 공공 및 탄소의 Cottrell 분위기가 마르텐사이트 변태온도에 영향을 미치지만 두 효과는 가열온도가 증가함에 따라 공공의 농도가 증가하고 Cottrell 분위기도 달라지기 때문에 분리해서 평가한다는 것은 매우 어렵다. 그러나 탄소가 첨

가되지 않은 Fe-Ni합금에서 공공이 마르텐사이트 변태온도에 미치는 영향을 조사한 결과, 750~1150℃에서 약 5℃ 정도 변화하였다⁽⁷⁾. 또한 결정립도, 공공농도, 공공 및 탄소의 Cottrell 분위기의 영향을 모두 포함한 가열온도에 따른 마르텐사이트 변태온도의 변화를 나타낸 Fig. 1과 단지 결정립도만이 마르텐사이트 변태온도에 미치는 결과를 나타낸 Fig. 3을 비교하면, 변태온도 차이는 10℃ 이내이었다. 따라서 750~1200℃ 사이에서 온도에 따른 공공과 탄소의 Cottrell 분위기가 마르텐사이트 변태온도에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 평가할 수 있다. 결정립의 크기는 마르텐사이트 변태온도에 크게 영향을 미쳐서 결정립이 약 10 μm 일 때는 -80℃이었고, 결정립이 약 170 μm 일 때는 상온 이상이었다. 이 두 결정립을 가진 시편을 액체질소에 심냉처리한 후 미세조직을 관찰하여 Photo 2에 나타내었다. 결정립이 약 10 μm 인 경우는 렌즈(lenticular)형 마르텐사이트, 그리고 결정립이 약 170 μm 인 경우는 래스(lath)형 마르텐사이트에 부분적으로 버터플라이(butterfly)형 마르텐사이트를 나타내었다. 이와 같이 동일합금에서 결정립도에 따라 미세조직이 다른 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 일반적으로 무확산변태는 격자변형(1차변형)과

격자불변변형(2차변형)에 의해서 일어난다. 격자불변변형은 저온에서 쌍정변형에 의해서 그리고 고온에서는 슬립변형에 의해서 일어난다. 전자의 경우 무확산변태 생성물의 하부조직은 주로 내부쌍정으로 되어 있고, 후자의 경우는 주로 전위로 되어 있다. 그런데 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변태시 결정립이 작은 경우는 마르텐사이트 변태온도가 약 -80℃ 정도로 낮기 때문에 쌍정변형에 의해 이루어지므로 렌즈(lenticular)형 마르텐사이트가 형성되고, 결정립이 큰 경우는 마르텐사이트 변태온도가 상온 이상으로 높기 때문에 주로 슬립변형에 의해 이루어지므로 래스(lath)형 마르텐사이트가 형성된 것으로 생각된다.

4. 결론

Fe-27%Ni-0.27%C 합금의 마르텐사이트 변태온도와 형태에 관해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) Fe-27%Ni-0.27%C 합금의 마르텐사이트 변태개시온도는 가열온도가 증가함에 따라 상승하였다. 이 변태온도의 상승은 주로 결정립 크기의 커짐에 기인하였다.

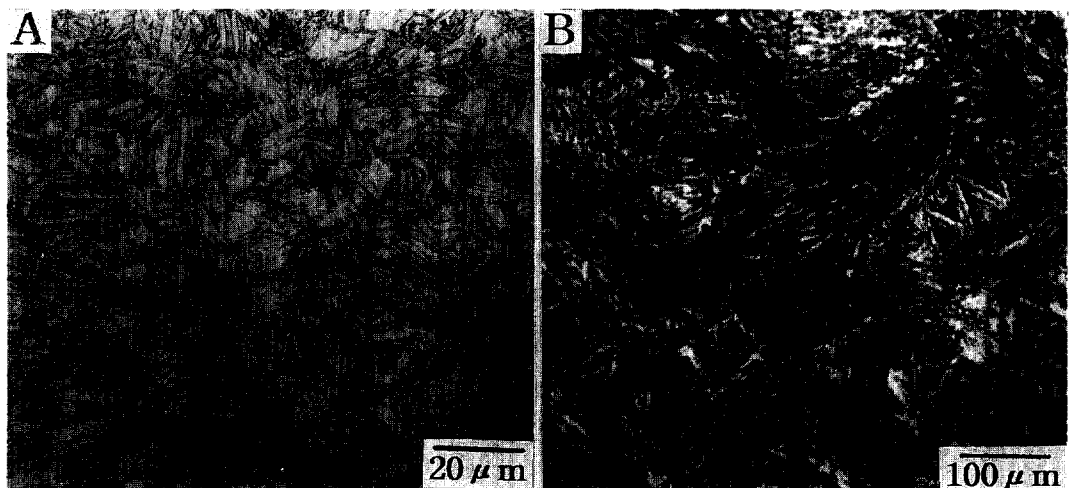


Photo 2. Optical micrographs of martensites with different prior austenite grain size in Fe-27%Ni-0.27%C alloy subjected to cooling at -196℃. Prior austenite grain size: (A)10 μm (B)170 μm

- (2) 마르텐사이트 변태개시온도는 오스테나이트 결정립크기가 커질수록 증가됨으로써 가열온도에 의한 양상과 동일한 경향을 보였다. 그리고 마르텐사이트 변태개시온도와 결정립크기의 $-1/2$ 승과는 직선적 관계가 있다.
- (3) Fe-27%Ni-0.27%C 합금의 마르텐사이트 형태는 마르텐사이트 개시온도 즉 결정립크기에 따라 변하였다. 결정립이 $170\mu\text{m}$ 인 경우는 래스형 마르텐사이트를 나타냈고 결정립이 $10\mu\text{m}$ 인 경우는 렌즈형 마르텐사이트를 나타냈다.

후 기

이 논문은 전북대학교 공업기술연구소 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고문헌

1. T. Maki and I. Tamura: Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations (1986) 963.
2. R. Honeycombe: Steels Microstructure and Properties, Edward Arnold, London (1981) 94.
3. T. Maki, S. Shimooka and I. Tamura: Metall. Trans., 2 (1971) 2944.
4. P. J. Brofman and Ansell: Metall. Trans., 14A (1983) 1929.
5. A. S. Sastri and K. R. F. West: Journal of the Iron and Steel Institute, 203 (1965) 138.
6. G. B. Olson and M. Cohen: Metall. Trans., 7A (1976) 1897.
7. 손인진, 남기석: 대한금속학회지, 28, 7 (1990) 574.
8. M. I. Mendelson: J. Amer. Ceram. Soc., 52 (1969) 443.
9. Z. Nishiyama: Martensitic Transformation, Academic Press, New York (1978) 216.
10. Z. Nishiyama: Martensitic Transformation, Academic Press, New York (1978) 218.
11. Z. Nishiyama: Martensitic Transformation, Academic Press, New York (1978) 217.
12. E. M. Breinan and G. S. Ansell: Metall. Trans., 1(1970) 1513.
13. R. Honeycombe: Steels Microstructure and Properties, Edward Arnold, London (1981) 22.