

Fe-Ni-C합금의 고온물성에 미치는 가공열처리의 영향

安幸根·李圭福·金學信

전북대학교 공과대학 신소재공학부, 신소재개발연구소

The Effect of Thermomechanical Treatment on the High Temperature Properties in Fe-Ni-C Alloy

H.K. Ahn, K.B. Lee and H.S. Kim

Faculty of New Materials Engineering & Research Institute of Advanced Materials Development,
Chonbuk National University, Chonju, 561-756

ABSTRACT

The effect of thermomechanical treatment on thermal expansion and melting point of Fe-30%Ni-0.35%C alloy was investigated. The dimension changes of the ausformed martensite and the marformed martensite were decreased with increasing deformation degree in the range of 25~350°C prior to reverse transformation but became larger in the range of 500~800°C after the reverse transformation. The dimension change and the thermal expansion coefficient were reduced in the order of the deformed austenite, the marformed martensite and the ausformed martensite in the range of 25~800°C. Therefore, the ausforming treatment is more effective than the marforming treatment in improving the heat-resistance. The melting points of the deformed austenite, the ausformed martensite and the marformed martensite were lowered as either the heating rate or the degree of deformation was increased.

1. 서 론

철강재료의 특성과 용도개발은 지대한 발전을 거듭하여 정밀기계공업, 중화학공업등 주요산업발달의 중추적 역할을 담당하고 있다. 그러나 산업의 발달과 더불어 재료의 사용환경이 가혹해짐에 따라 철강재료는 인성 및 내열성의 면에서 그 이용에 한계가 있다¹⁾. 내열재료에 요구되는 중요한 기계적특성은 내크리프성, 내고온피로성, 내산화성, 고용용점등이며, 물리적 특성으로는 저열팽창성, 고열전도성 및 탄성등이 요구된다²⁾. 그러나 이들 제성질을 만족시키는 재료를

개발하는 것은 대단히 곤란하므로 몇가지 중요특성을 고려하여 개발을 시도하고 있다. 종래의 내열합금은 모두 특수원소의 조절이나 제조방법의 개선을 통하여 적극적으로 내열성 개선을 도모한 합금이다. 그러나 최근에는 내열합금의 제조에 있어서 어떤 제조법에 맞추어 적당한 합금을 설계하는 방법뿐만 아니라 적정조성의 합금에 여러 가지 제조법을 적용하여 내열합금의 연구를 수행하고 있다³⁾.

이러한 관점으로부터 고강도-고인성재료 개발의 필요성에 의해 개발된 가공열처리법(thermomechanical treatment)이 재료의 고온물성에 미치는 영향

을 검토하는 것도 큰 의미가 있다고 생각된다. 가공 열처리의 최대특징은 소성가공과 열처리만으로 미세하고 균일한 재료조직이나 필요로하는 집합조직을 얻는다는 점에 있다. 금속에 외력을 가하여 변형시키면 변형에 의하여 아결정립의 형성이나 방위화전등 금속 내부의 구조변화가 생기는데, 그 결과 외력에 대한 저항이 증가하고 내부의 전위에 작용하는 유효응력은 감소한다. 이것은 금속이 고온에서 응력이라고 하는 환경에 적응하여 변형하기 어려운 내부구조로 변화된 것이라고 볼 수 있다. 이 적응반응은 고온에서 사용되는 재료의 크리프변형저항을 높이는 목적으로 사용될 수 있으며, 이와같은 금속의 환경적응반응을 적극적으로 이용하도록 설계된 신소재가 바로 가공열처리 기술이 추구하는 목적이기도 하다⁴⁾.

이상과 같은 배경으로부터 본 연구에서는 내열성이 우수한 재료개발을 목표로 한 하나의 기초단계로서, Fe-30%Ni-0.35%C 구조용합금에 대하여 가공열처리 방법중 오스포오밍처리 및 마르포오밍처리를 실시하고, 가공 오스테나이트(deformed austenite, DA), 오스포오밍처리한 마르텐사이트(ausformed martensite, AM) 및 마르포오밍처리한 마르텐사이트(marformed martensite, MM)조직을 얻은 다음, 가공열처리방법, 가공도 및 가열속도에 따른 이들 조직의 고온열팽창특성 및 용융점을 측정·비교함으로써 가공열처리가 합금의 고온물성에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금은 진공고주파유도로에서 전해철, 전해니켈, 탄소분말 및 Fe-Si, Ca-Si등의 탈산제를 이용하여 주조하였다. 주조된 합금의 화학 조성 및 Ms점은 Table 1과 같다. 여기서 Ms점은 액체질소를 사용하여 계단냉각법에 의한 표변기록의 관찰로 측정하였다.

주조합금의 편석을 제거하기 위하여 Ar가스분위기에서 1,100°C × 24hr 균질화처리한 후, 1,050~1,

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

100°C에서 열간압연에 의해서 각 가공도별 시편의 두께를 조절하고, Ar가스분위기에서 1,150°C × 1/3hr 유지한 후 수냉하여 용체화처리 하였다. 용체화 처리에 의하여 균일한 오스테나이트조직으로 된 시료 중, 일부는 실온에서 각종 가공도(0% 16% 42% 58%)로 압연하여 가공 오스테나이트조직으로 한 다음 액체질소(-196°C)중에 1hr동안 유지시켜 오스포오밍처리한 마르텐사이트조직을 얻었다.

또 나머지 오스테나이트 조직시료는 액체질소 중에 1hr동안 유지시켜 처녀 마르텐사이트(virgin martensite, VM)로 한 다음 실온에서 각종 가공도(0% 16% 42% 60%)로 압연하여 마르포오밍처리한 마르텐사이트조직으로 하였다.

이들 여러 가지 조직시편의 각 가공도별 열팽창곡선은 TMA(thermomechanical analyzer, Du Pont 9900)를 사용, Table 2에 나타낸 시험조건으로 구하였으며, 이들 열팽창곡선으로부터 식 (1)에 의해서 선팽창계수(α)를 계산하였다⁵⁾.

$$\alpha = \frac{\Delta L \times K}{\Delta T \times L} \quad (1)$$

여기서 L은 시편길이(m), ΔL 은 시편길이의 변화(μ m), ΔT 는 온도변화(°C), K는 Y축보정계수를 나타낸다.

각 조직시편의 가공도와 가열속도에 따른 용융점은 DAT(high temp. differential thermal analyzer, Du Pont 9900)를 사용, Table 3과 같은 조건으로 시험하여 얻은 흡열피크로부터 구하였다.

Table 2. Test conditions of TMA for the measurement of thermal expansion coefficient.

Articles	Test conditions
Sample size	2×2×3(mm)
Heating rate	5°C/min
Heating range	25~850°C
Load	5gr.
Probe	Microexpansion Probe
Atmosphere	Ar gas at 2 ℓ /min
Sampling interval	0.4sec/point
Standard specimen	Aluminum

Table 3. Test conditions of DTA for the measurement of melting point.

Articles	Test conditions
Sample size	20~30mg
Heating rate	10°C/min, 20°C/min, 30°C/min
Heating range	1,380~1,550°C
Sampling interval	0.4sec/point
Atmosphere	Ar gas at 200ml/min
Standard Sample	Zn(99.999%), Ag(99.999%)
Reference material	Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃)

3. 결과 및 고찰

3.1. 고온열팽창

Fig. 1은 각 가공도별 가공 오스테나이트 조직시편의 열팽창곡선이다. 상온에서 200°C 부근까지 온도 상승에 따라 비교적 완만한 팽창을 하지만 200°C 이상에서는 직선적으로 급격히 팽창한다. 열팽창곡선의 변화양상은 모든 가공도에서 유사하지만 가공도가 클수록 열팽창이 적은 것을 알 수 있다. 이것은 가공도가 증가할수록 오스테나이트의 조직의 왜곡이 커지고, 심하게 왜곡된 오스테나이트의 결정학적구조가 열팽창을 억제하는 역할을 하기 때문이라고 생각되

며, 이것은 Fe-32%Ni 합금에 대한 Yosiaki⁶⁾ 등의 연구결과와도 일치하고 있다.

Fig. 2는 열팽창곡선으로부터 구한 각 가공도별 가공 오스테나이트 조직의 온도상승에 따른 팽창계수 변화를 나타낸다. 전 온도구간에 걸쳐 각 가공도별 가공 오스테나이트의 열팽창계수의 증가양상은 유사하며, 가공도가 클수록 전 온도구간에 걸쳐서 팽창계수가 작은 것을 알 수 있다.

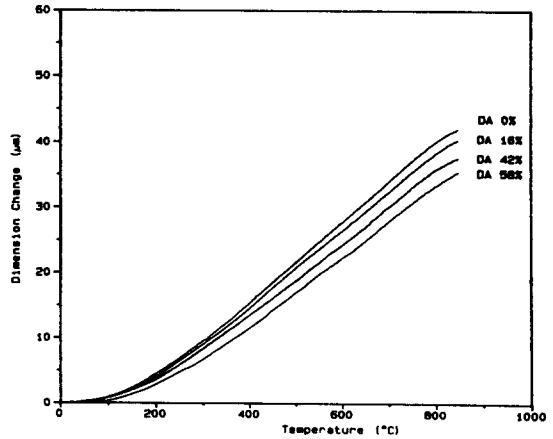


Fig. 1 Thermal expansion curves of DA.

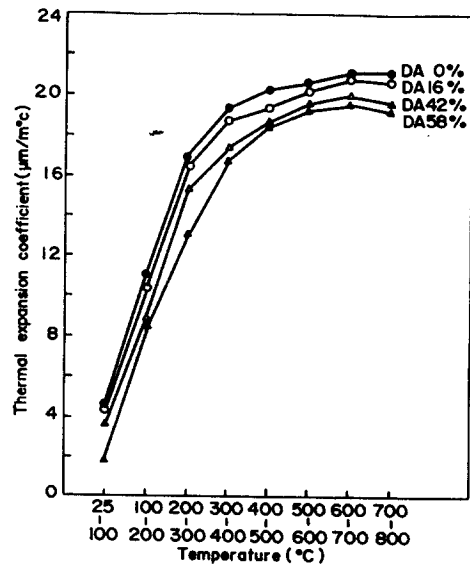


Fig. 2 The changes of thermal expansion coefficient of DA.

Fig. 3은 여러가지 가공도로 오스포밍처리하여 얻은 오스포밍처리한 마르텐사이트 조직시편의 열팽창곡선이다. 온도상승에 따른 팽창곡선의 변화양상은 모든 가공도에서 유사하다. 상온으로부터 370℃ 부근의 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시온도(A_s 점)까지는 온도상승에 따라 완만한 팽창을 보이다가 A_s 점에 이르러 역변태로 인하여 급격히 수축하고, 역변태종료온도(A_f 점)인 450℃ 부근으로부터 역변태오스테나이트의 체적은 계속적으로 팽창해 간다. 가공도에 따른 팽창량은 역변태개시 이전의 온도와 역변태완료 이후의 온도에서 상반되는 결과를 보이고 있다. 즉 A_s 점 이하의 온도에서는 가공도가 클수록 팽창이 적고, A_f 점 이상의 온도에서는 가공도가 클수록 팽창이 크다. 이것은 역변태시에 가공도에 따른 시편의 수축량 차이에 의한 것임이 명백하다. 수축량에 차이가 생기는 이유는 서브제로처리에 의한 오스테나이트→마르텐사이트변태시 잔류오스테나이트의 양은 가공도가 클수록 크게 증가하며⁷⁾, 결국 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시에 상대적으로 수축이 적게 일어난다고 생각된다. Fig. 3의 팽창곡선으로부터 구한 열팽창계수의 변화는, A_f 점 이상에서는 가공도의 증가에 따라 다소 작거나 비슷한 팽창계수를 보였다.

Fig. 4는 여러가지 가공도로 마르포밍처리하여 얻은 마르포밍처리한 마르텐사이트 조직시편의 열팽

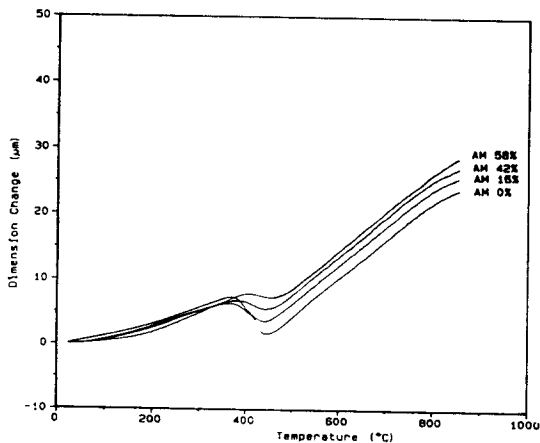


Fig. 3 Thermal expansion curves of AM.

창곡선이다. 마르텐사이트→오스테나이트 역변태개시 이전의 온도에서 가공도 0%인 처녀 마르텐사이트 (MM 0%)의 팽창은 Fig. 3에서 이미 관찰한 바와 같이 온도상승에 따라 완만한 팽창을 보이는 반면에 가공도 16~60%의 MM조직시편은 상대적으로 급격한 팽창을 나타내고 있다. 또한 역변태시의 수축량에 있어서는 가공도에 따라 현저한 차이를 나타내고 있어서 MM 0%의 경우는 약 6 μ m의 수축을 보이지만, 가공도 16%의 경우 약 1 μ m밖에 수축되지 않으며 가공도 60%에서는 역변태구간에서도 계속적인 팽창을 나타내고 있다. 이것은 가공도가 증가할수록 결정조직의 왜곡과 강화가 커져서 전단형 역변태가 어렵게 되기 때문에 A_s 점도 상승하고 역변태시 일어나는 수축도 작아지는 것으로 생각된다. A_f 점 이상의 온도에서는 각 가공도에 있어서 팽창곡선의 변화양상은 비슷하나 가공도가 클수록 팽창곡선의 기울기가 다소 증가함을 알 수 있다. 따라서 팽창곡선으로부터 구한 마르포밍처리한 마르텐사이트조직의 열팽창계수는 A_s 점 이하에서는 가공도의 증가에 따라 크거나 같고, A_s 점 이상에서는 가공도가 클수록 크게 나타났다. 결과적으로 오스포밍처리한 마르텐사이트의 팽창계수는 전 온도구간에서 가공도가 클수록 작지만, 마르포밍처리한 마르텐사이트의 팽창계수는 등온집온도 부근인 A_s 점 이상에서 가공도가 클수록 열팽창계수가 크기 때문에 고온내열성의 면에서 불리

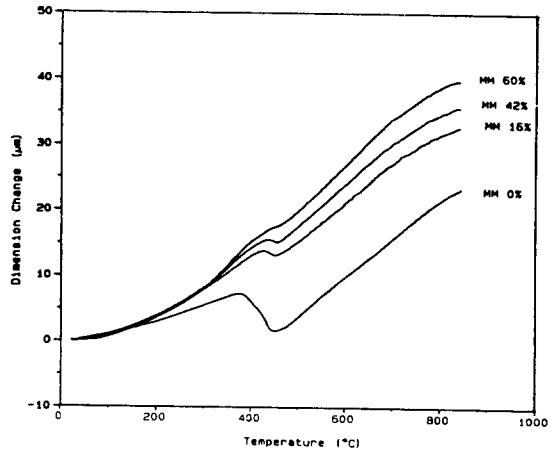


Fig. 4 Thermal expansion curves of MM.

함을 알 수 있다.

Fig. 5는 가공도가 각각 16%인 가공 오스테나이트, 오스포밍처리한 마르텐사이트 및 마르포밍처리한 마르텐사이트 조직시편의 열팽창곡선을 비교하여 도시한 것이다. 모든 온도구간에 걸쳐서 오스포밍처리한 마르텐사이트, 마르포밍처리한 마르텐사이트, 가공 오스테나이트 순으로 팽창이 더 크게 일어나고 곡선의 기울기도 더 크다. 마르텐사이트→오스테나이트 역변태시에는 가공 마르텐사이트가 오스포밍처리한 마르텐사이트보다 수축량이 작다. 350℃에서의 AM 16%, MM 16%, DA 16% 조직시편의 팽창량은 각각 5.5 μ m, 10 μ m, 11.5 μ m이며, 800℃에서는 각각 23.5 μ m, 38.5 μ m 및 41 μ m로 증가하고 있다.

Fig. 6은 각 가공도별 오스포밍처리한 마르텐사이트 및 마르포밍처리한 마르텐사이트 조직시편의 열팽창곡선을 종합하여 나타낸 것이다. 가공도에 관계없이 모든 온도구간에 걸쳐서 오스포밍처리한 마르텐사이트조직이 마르포밍처리한 마르텐사이트조직보다 열팽창치수변화가 적다. 따라서 열팽창특성의 면에서 마르포오밍처리보다는 오스포오밍처리가 우수한 내열성을 나타낸다고 결론지을 수 있다.

3.2. 용융점의 변화

Fe-30%Ni-0.35%C합금에서 가공열처리에 의

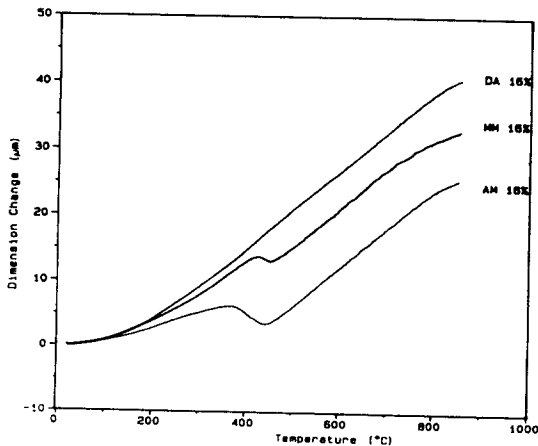


Fig. 5 Thermal expansion curves of DA, AM and MM of deformation degree 16%.

해 얻은 상이한 조직들에 있어서 용융점의 변화, 즉 동일조성의 합금에서 냉간가공도 또는 가열속도에 따른 용융점의 변화를 검토하기 위하여 고온 DAT시험을 실시하여 용융점을 측정·비교하였다.

Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9는 각각 가공 오스테나이트, 오스포밍처리한 마르텐사이트 및 마르포밍처리한 마르텐사이트 조직시편에 있어서 가공도 및 가열속도에 따른 용융점의 변화를 나타낸다. 가열속도가 10℃/min에서 30℃/min으로 증가함에 따라 가공 오스테나이트의 용융점은 약 5℃, 오스포밍처리한 마르텐사이트의 용융점은 약 5~20℃, 마르포밍처리한

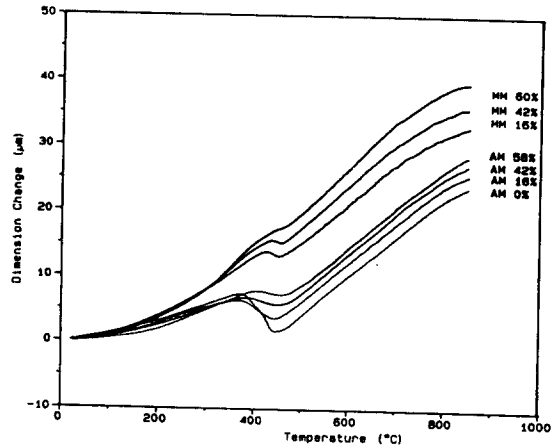


Fig. 6 Thermal expansion curves of AM and MM.

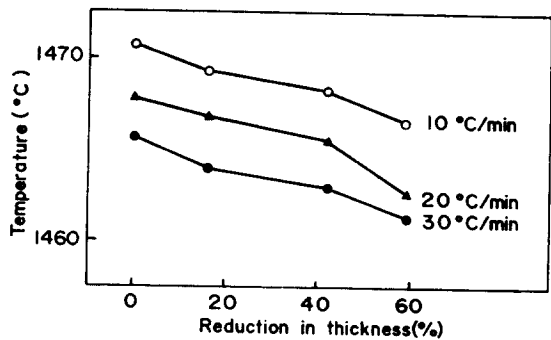


Fig. 7 The changes of melting points with deformation degree in DA.

마르텐사이트의 용융점은 약 5~13°C 정도 크게 저하하고 있으며, 특히 가공도가 클 경우 그 저하가 크다. 일반적으로 가공을 받지 않은 순수한 고체금속은 가열속도를 증가시키면 용융점이 다소 상승하는 경향이 있다. 그러나 재료에 가공을 가한 경우에는 위의 일반적인 사실과 상반되는 결과를 가져올 수 있다. 즉 가공에 의해서 재료내에 도입된 전위 및 공공의 존재는 용융점을 저하시키는 역할을 하게 되는데, 가열속도가 큰 경우에는 이러한 결함이 가열도중에 소멸되지 않고 그대로 존재하기 때문에 보다 저온에서

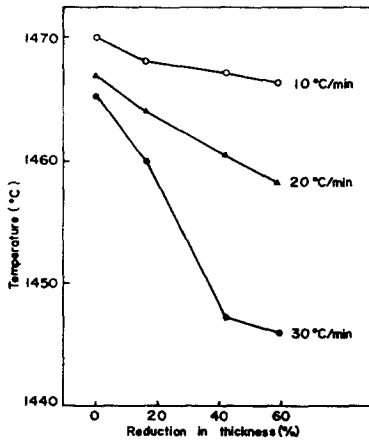


Fig. 8 The changes of melting points with deformation degree in AM.

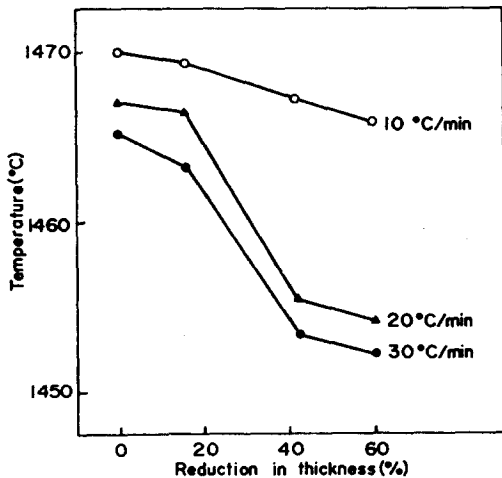


Fig. 9 The changes of melting points with deformation degree in MM.

용융되는 요인이 된다. 가열속도가 낮은 경우에는 이러한 결함들이 가열도중에 소멸되어 결과적으로 용융점이 높게 된다고 생각된다.

또한 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9에서 가공 오스테나이트, 오스포밍처리한 마르텐사이트 및 마르포밍처리한 마르텐사이트의 용융점은 가공도가 0%에서 58~60%로 증가함에 따라 각각 약 4~5°C, 4~19°C, 4~13°C 정도 저하하고 있다. 가공도와 더불어 용융점이 저하하는 이유는 가공에 의해 많은 전위 및 공공이 도입되기 때문에 원자간 결합력이 약화되며, 또한 재료의 내부에너지증가로 결국 자유에너지를 높게 하므로 가공도의 증가에 따라 고체재료는 불안정하게 되기 때문에 더 낮은 온도에서 녹게 되는 것으로 생각된다. 이와같은 결과에 의하면 동일조성의 합금일지라도 결정구조나 미세조직의 차이에 따라 용융점이 달라질 수 있음을 알 수 있으며, 특히 가공열처리방법에 관계없이 냉간가공을 크게 받은 시편에서 가열속도가 클 경우에 용융점 저하가 큰 사실로부터 오스포밍처리나 마르포밍처리는 본 재료의 내열성에 다소 불리한 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 내열성이 우수한 재료의 설계에 있어서는 재료의 사용목적과 사용환경에서 가장 중요하게 요구되는 특성을 균형있게 조합시키는 것이 필요하며, 그런 측면에서 가공열처리방법도 재료의 고온물성 개선에 효과적인 방법이 될 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

Fe-30%Ni-0.35%C합금의 고온열팽창특성 및 용융점에 미치는 가공열처리의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 25~800°C의 온도구간에서 가공 오스테나이트의 치수변화 및 열팽창계수는 가공도가 클수록 작다.
- (2) 오스포밍처리한 마르텐사이트의 치수변화는 역변태개시 이전의 온도에서는 가공도가 클수록 작지만 역변태 이후에는 가공도가 클수록 다소 크

고, 열팽창계수는 전 온도구간에서 가공도가 클수록 작다.

- (3) 마르포밍처리한 마르텐사이트의 치수변화 및 열팽창계수는 역변태개시 이전에는 가공도가 클수록 작지만 역변태 이후에는 가공도가 클수록 크다.
- (4) 동일 가공도에서 치수변화 및 열팽창계수는 전 온도구간에 걸쳐 가공 오스테나이트, 마르포밍처리한 마르텐사이트, 오스포밍처리한 마르텐사이트의 순으로 작아진다. 따라서 내열성 개선의 면에서 마르포오밍처리 보다는 오스포오밍처리가 효과적이다.
- (5) 가공 오스테나이트, 오스포밍처리한 마르텐사이트 및 마르포밍처리한 마르텐사이트의 용융점은 가열속도 또는 가공도가 증가함에 따라 저하하였다.

참고문헌

- 1. 日本工業新聞 編輯局刊：最先端技術への挑戦 (1985), 9.
- 2. 科學技術廳 金屬材料技術研究所編：金屬系新素材, 日刊工業新聞社(1987), 170~275.
- 3. 複合加工研究會編：複合加工技術(1982), 23.
- 4. 渡邊治：先端加工技術, No. 3 (1983-7), 36.
- 5. Du Pont Instrument System : Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Wilmington, New York, E-00972.
- 6. Y. Tino and H. Kagawa : J. Phys. Soc. Japan, 28(1970), 1445.
- 7. H. K. Ahn : On the Mechanical Properties by Ausforming Treatment and Marforming Treatment in Fe-30%Ni-0.1%C Alloy. Chonbuk Univ., M. thesis(1984).