

개량형 인바합금의 미세조직에 미치는 열처리 및 Ti 첨가 영향

허민선 · 이정환 · 이찬규 · 이재현
창원대학교 금속재료공학과

Effects of Heat Treatment and Ti addition on Microstructures in Modified Invar Alloys

Min-Sun Huh, Jung-Han Lee, Chan-Gyu Lee and Jae-Hyun Lee

Department of Metallurgy & Materials Science, Changwon National University, Kyoung-Nam 641-773

Abstract There has been a considerable attention on Invar alloys due to its low thermal expansion property. A low thermal expansion property of Invar alloys, lower than 10^{-6} near the room temperature, is attractive for electric transmission lines and precision machine tools. However, the expansion property of Invar alloys is limited below about 520K, and mechanical properties are relatively low to apply to electric transmission line. In order to improve mechanical properties in this alloy, Ti alloying element was added to the $Ni_{38}Mo_2Cr_1Fe$ invar alloy. The microstructure Ti added alloy showed finer than that of the unalloyed one. It was found that the (Mo, Ti), Mo carbide formed by Ti addition obstructed grain growth by pinning effect and supplied recrystallization sites during heat-treatment. Optimum heat-treatment conditions with Ti addition were also discussed in the modified Invar alloy.

(Received November 8, 2000)

Key words: Invar alloy, Thermal expansion coefficient, Carbide, Pinning effect, Recrystallization

1. 서 론

인바합금(Invar alloy)은 1896년 Guillaume가 Fe-36%Ni 합금이 상온부근에서 약 1.2×10^{-6} 이하의 작은 열팽창계수를 나타내는 특성을[1-2] 발견한 이래 정밀계측기, 낮은 열팽창이 요구되는 전자 부품, 송전선 등 다양한 분야에 적용이 시도되고 있다[3]. 특히 송전선용 인바합금은 최근 대도시 근교에 전력수요가 눈에 띄게 증가하면서 가공송전선로의 증설의 필요성이 대두되고 있으나 새로운 루트의 개발이나 철탑의 신설은 주변부의 주택단지화, 공장입주 등으로 인한 용지난 및 땅값 상승에 의한 문제점등의 아주 어려운 상황을 해결하는데 아주 유용한 재료이다.

송전선에 대용량의 전류를 흘려주면 통전시 고온에서 전선의 처짐현상이 발생하는데 이는 송전선의 심선부에 인바합금 강선을, 도체부에는 초내열 알루미늄 합금선을 이용함으로써 전선의 처짐현상을 해결할 수 있다[4]. 또한 인바합금은 정밀 공작기계의 CNC M/C의 spindle housing, wire cutting M/C의 arm, CNC machine에 장착된 main spindle, head stock body 등 기계 가공의 정밀도에 직접적인 영향을 주는 부품에 사용되고

있다[5-6]. 그러나 Fe-Ni계 인바합금은 단조, 압연, 인발 등의 가공성이 우수한 반면, 강도가 낮고, 절삭가공성, 용접성이 좋지 않은 단점이 있으며, 더욱이 이 합금은 자기변태점이 낮아서 약 520K이상의 온도에서는 인바효과가 없어져서 고온 응용에 큰 제약이 있다[7-8]. 그래서 이러한 단점을 개선하기 위하여 다양한 합금원소 첨가, 열처리 및 제조공정 개발에 관한 새로운 연구가 진행중이다.

따라서 본 연구에서는 이미 개발 완료한 인바합금[9-10]에 탄화물 형성원소인 Ti를 첨가하고 열처리를 하여, Ti 탄화물을 석출시켜 인바합금의 기계적 특성을 향상시키고자 하였다. 미세조직이 기계적 성질에 큰 영향을 미치기 때문에 본 연구에서는 주로 Ti 첨가합금과 Ti 무첨가합금의 열처리에 따른 미세조직의 변화 및 탄화물의 분포와 형상을 고찰하는데 중점을 두었다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 시료의 화학조성은 Table 1과 같다. 합금의 제조는 99.9%의 순도의 Fe, Ni, Co, Mo, C, Cr, Mn, Ti를 원재료로 하여 진공용도용해로

Table 1. Chemical Compositions of the Invar Alloys (wt.%)

시료종류 \ 화학조성	C	Ni	Co	Mo	Cr	Mn	Si	S	Ti	Fe
Ti 첨가	0.35	38	0.5	2	1	0.27	0.48	<5	0.1	Bal
Ti 무첨가	0.35	38	0.5	2	1	0.27	0.48	<5	-	Bal

(Vacumm Induction Melting Furnace)에서 90 mm × 90 mm × 190 mm 크기를 가진 약 10 kg 중량의 잉곳트(ingot)를 각각 제조하였다.

제조된 잉곳트는 1100°C까지 가열한 후 열간단조하여 50 mm이하×50 mm이하×750 mm이상의 입방형으로 가공한 후, 가공된 재료의 표면결함을 제거하기 위해 표면을 연삭가공하였다. 그리고 이 재료를 다시 1100°C까지 가열한 후 열간 압연하여 12 mmφ의 봉재를 만들었다.

시편의 상분석을 하기 위하여 미세한 분말로 만든 후 XRD(Philips, X'pert MPD) 회절실험을 하였으며, 또한 열처리에 따른 미세조직의 거동을 관찰하기 위하여 1100, 1200, 1300°C에서 각각 1시간씩 용체화처리를 한 후 500, 600, 700, 800°C에서 각각 2시간씩 시효처리를 하였다. 미세조직은 염산100 ml, 염화철 7g, 염화구리 2g, 질산 5 ml, 메탄올 200 ml, 증류수 100 ml를 혼합한 에칭액으로 부식시켜 광학현미경(Nikon Epiphot), 주사전자현미경(Hitachi S-2400), 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi S-4200)으로 관찰하였다. 또한 미세 탄화물의 형상을 관찰하기 위해 투과전자현미경(Hitachi-9000NAR)으로 관찰하였으며, 탄화물의 종류를 분석하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

Fe-Ni계 합금은 약 30%Ni을 경계로 하여 그 이상에서는 α상(BCC) → γ상(FCC) 변태가 상온에서 일어나 모든 상들이 γ상을 형성하므로 인바합금 특유의 열팽창계수, 격자상수, 자성, 탄성을, 비열, 밀도 및 전기저항 등 여러 물리적 성질들의 이상현상(anomaly)이 나타나게 된다[7-8].

Fig. 1의 XRD 회절실험의 결과에서 보여지듯이 Ti 첨가시편과 무첨가시편 모두 단지 γ상의 회절피크만 나타났는데, 이러한 결과를 통하여 본 연구에서 사용된 인바합금은 완전한 γ상의 시료임을 확인할 수 있었다.

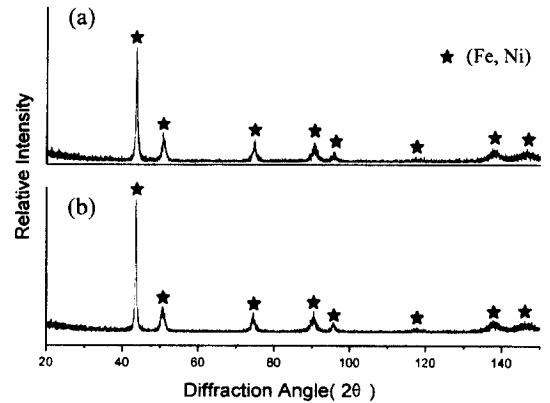


Fig. 1. XRD patterns of Invar alloys; (a) Ti addition, (b) no Ti addition.

3.2. 광학현미경 분석

결정립 미세화에 의해 합금의 인성과 강도를 동시에 향상시킬 수 있는데, 결정립 크기를 제어하는 방법으로는 결정립 성장을 억제하거나 재결정에 의해서 입자 미세화를 이루는 방법이 있다. 본 연구의 인바합금의 경우에는 Ni을 30at.% 이상 첨가함으로써 상온에서 오스테나이트 단상조직이 나타나는데, 이러한 오스테나이트 조직의 결정립 성장을 Ti 석출물을 이용하여 억제시켜 입자를 미세화시킴으로써 인성과 강도를 동시에 향상시킬 수 있다[11-12].

기지내에 분산되어 있는 석출물은 입계의 이동에 대한 장애물로서 작용하여 결정립성장을 억제하며, 석출물이 입계에 작용하는 힘은 Pinning force, 또는 Zener' drag force라고도 불리우는데, 보통 식(1)과 같이 나타내어진다.

$$P_z = \frac{3f\gamma_B}{2R} \quad (1)$$

여기서, f는 석출물의 부피 분율, γ_B는 입계 에너지, R은 석출물의 반경을 나타낸다. 즉 석출물이 입계의 이동을 방해하는 힘은 석출물의 부피분율에 비례하고 석출물의 반경에 반비례한다[13-15]. 용체속에 첨가된 Ti

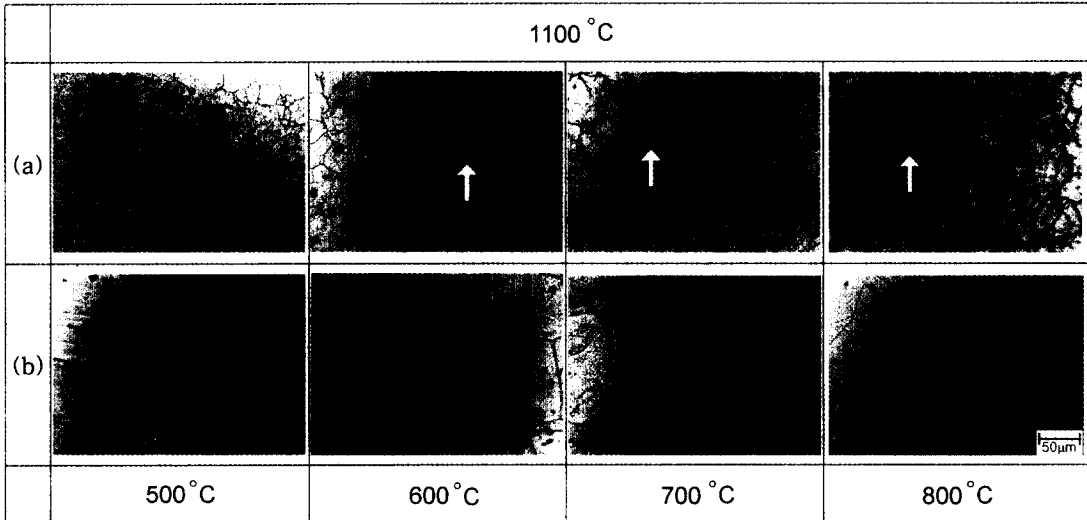


Fig. 2. Optical micrographs of invar alloys obtained by aging treatment with various temperatures for 2 hours after solution treatment at 1100°C for 1 hour; (a) Ti addition, (b) no Ti addition.

은 탄소, 질소와 결합하여 탄화물, 질화물, 탄질화물을 석출시키며 재결정온도, 용체화온도 변화에 따라 석출물의 평균크기, 분포 및 간격의 변화가 수반된다. 합금에 Ti를 미량 첨가하고 용체화온도와 시효온도를 조절하여 석출물의 크기, 분포, 간격이 Pinning force를 가장 극대화시킬 수 있도록 조절하면, 합금의 오스테나이트 입자성장을 최대한 억제시켜 인성과 강도를 동시에 증대시킬 수 있다.

Fig. 2에 1100°C에서 1시간동안 용체화 처리를 한 후 500, 600, 700, 800°C에서 각각 2시간씩 시효처리했을 때의 미세조직의 변화를 나타내었다. Fig. 2(a)에서 Ti 첨가시편은 결정립 크기가 대략 50 µm 정도로 무첨가 시편의 150 µm 정도보다 결정립이 훨씬 미세해지고 결정립계가 아주 불규칙한 모양을 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이는 Ti계 탄화물이 미세하게 석출되어 pinning 효과가 일어남으로써 인비합금 특유의 단상 오스테나이트의 결정립 성장을 방해했기 때문으로 생각된다.

또한 재결정이 일어난 것도 관찰되었는데, 이는 미세한 Ti계 탄화물과의 계면에서 많은 핵생성 자리를 형성함으로써 재결정을 통한 결정립 미세화가 이루어진 것으로 생각된다. 50Å이하의 미세한 석출물은 재결정 진행과정을 지연시키는데, 이것은 아결정립 형성을 억제하고 아결정립계에서의 전위소멸 과정을 지연시키기 때문

이다[16]. 따라서 용체속에 Ti를 첨가하여 적당한 크기의 석출물을 형성시키면 재결정 핵생성 자리로 작용하여 재결정을 촉진시킴과 동시에 pinning효과에 의해 결정립을 미세화시킴으로써 합금의 인성과 강도를 동시에 증대시킬 수 있다[17].

한편, Fig. 2(a)의 Ti 첨가시편은 시효처리 온도가 500°C에서는 재결정이 일어나지 않으나, 시효처리 온도가 증가할수록 재결정 분율이 계속해서 증가하여 800°C에서는 재결정된 결정립의 크기가 약 5 µm 정도로 전범위에 걸쳐 균일하게 나타나는 것을 볼 수 있다 (Fig. 2(a)의 화살표).

또한 Fig. 2(b)의 Ti 무첨가 시편에서는 시효온도에 따라 결정립 크기나 형상이 변화가 없는데, 이는 Ti 첨가시편과는 달리 Ti계 석출물이 생성되지 않음으로써 석출물에 의한 pinning 효과나 재결정 촉진효과가 전혀 없었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3에는 1200, 1300°C에서 각각 1시간 용체화 처리 후 500, 800°C에서 각각 2시간 시효 처리한 시편의 용체화 처리온도에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 용체화 처리온도가 증가함에 따라 Ti 첨가시편과 무첨가시편 모두 1100°C 용체화 처리에 비해 결정립 크기가 증가되었다. 그러나 Fig. 2의 1100°C 시편들에서 보여지는 결정립 경향과는 달리, Fig. 3의 1200, 1300°C에서는 Ti 첨가시편과 무첨가 시편간에

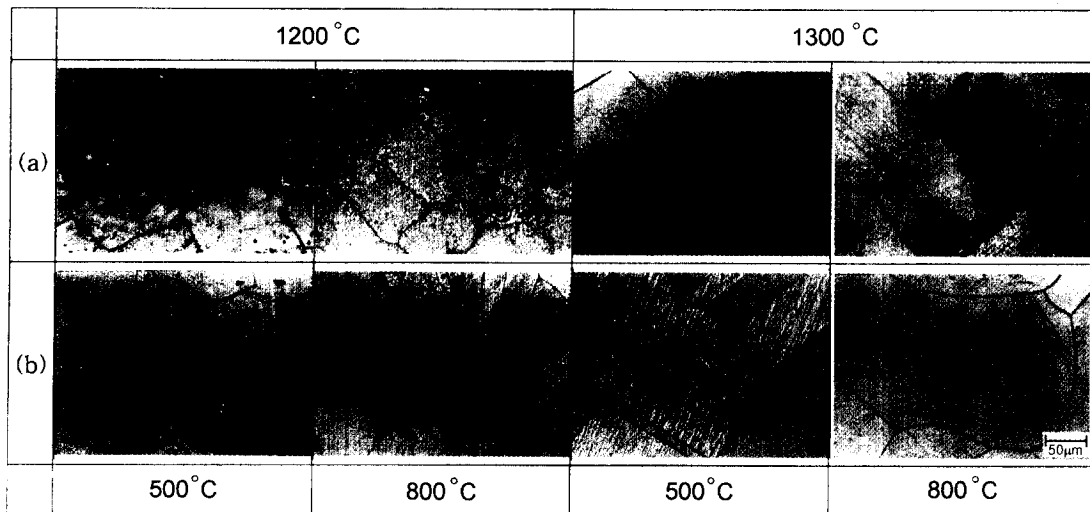


Fig. 3. Optical micrographs of invar alloys obtained by aging treatment with various temperatures for 2 hours after solution treatment at 1200, 1300°C for 1 hour. (a) Ti addition, (b) No Ti addition.

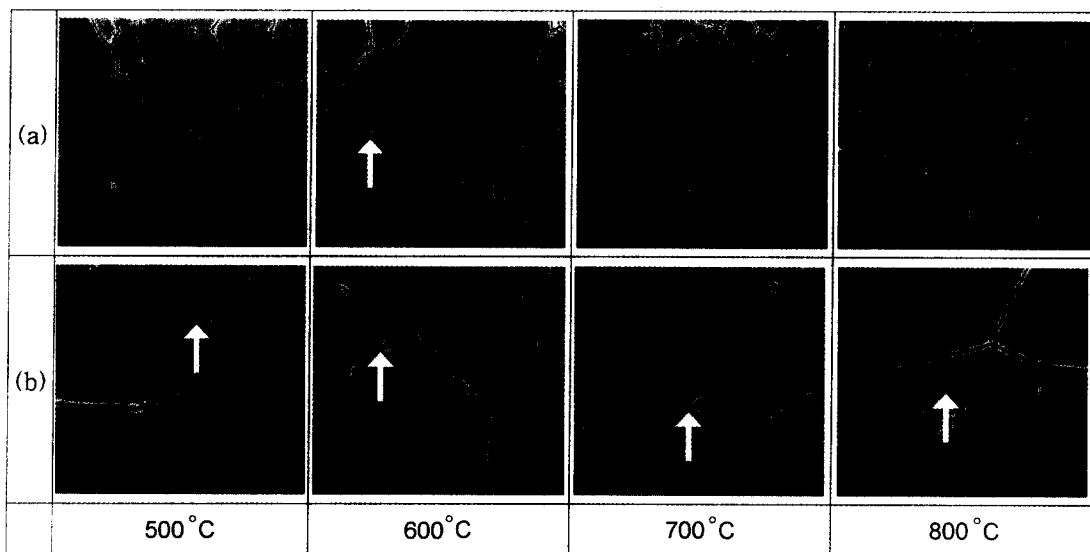


Fig. 4. SEM micrographs of invar alloys obtained by aging treatment with various temperatures for 2 hours after solution treatment at 1100°C for 1 hour; (a) Ti addition, (b) no Ti addition.

결정립 크기의 차이와 재결정이 나타나지 않고 있는데, 이는 인바합금 제조과정중 주조, 열간단조, 열간압연시 생성된 미세한 Ti 탄화물들이 1100°C 용체화 처리온도에서는 완전히 고용되지 않고 일부 잔존하여 오스테나이트 결정립의 이동을 억제하는 결정립 고정체로 작용하여 결정립의 성장을 억제[11][18][19]하였으나, 1200, 1300°C 용체화처리온도에서는 Ti 탄화물들이 기지에 고

용됨으로써 그 양이 결정립 성장을 억제시킬 정도로 충분하지 못했기 때문으로 생각된다.

용체화처리는 열처리 전의 시료의 결정립 크기는 변화시키지 않고 파괴화된 고용체를 형성시키는 것이 목적이다. 따라서 본 연구의 시료에서는 Fig. 2(a)에서와 같이 1100°C의 용체화처리온도가 결정립을 가장 적게 성장시키고 시효석출을 촉진시키므로 용체화 처리온도로

적절함을 알 수 있다.

3.3. 주사전자현미경 분석

광학현미경 관찰에서 크기가 미세해서 볼 수 없었던 탄화물의 전체적인 분포를 조사하기 위해 주사전자현미경(SEM) 관찰을 했다. 1100°C 용체화 처리 후 500, 600, 700, 800°C에서 각각 시효 처리한 시료의 미세조직을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에서의 Ti 첨가시편은 탄화물들이 입계와 입내에 균일하게 분포하는 것을 볼 수 있으며, 시효처리온도가 증가할수록 탄화물들이 불안정한 입계에 석출되어 입계주위에 조밀하게 석출된 탄화물들을 관찰할 수 있었다.

Fig. 2(a)와 Fig. 4(a)의 미세조직을 비교 관찰한 결과 1100°C에서 용체화 처리한 시료에서는 미세하게 분산된 Ti 탄화물들이 결정립 성장억제와 재결정을 촉진시키는 역할을 하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4(b)의 Ti 무첨가 시편에서는 탄화물들을 전혀 관찰할 수 없는데, 이는 Fig. 2(b)에서 결정립 크기가 미세해지지 않는 이유와 일치한다.

Ti 첨가시편이나 무첨가 시편 모두 입내와 입계에 약 2~4 μm 크기의 용체화 처리시 미용해된 석출물을 관찰

할 수 있는데(Fig. 4의 화살표), 이것들의 EDS 분석결과 Mo 석출물임을 확인할 수 있었다, 이러한 Mo 석출물은 용체화 처리온도가 1200, 1300°C로 증가함에 따라 석출물이 기지에 용해되어 그 양이 감소하였으나 완전히 제거되지 않음을 알 수 있었다.

그리고 1200, 1300°C에서 각각 1시간 용체화처리 후, 500, 600, 700, 800°C 각각 2시간 시효처리한 시편의 SEM관찰 결과는 1100°C의 경우와 매우 유사한 경향을 나타내었다.

3.4. 전계방사형 주사전자현미경 분석

텅스텐 필라멘트를 사용하는 주사전자현미경 관찰에 의해서는 탄화물의 전체적인 분포를 볼 수 있었으나, 탄화물들의 형상과 크기를 자세히 관찰할 수는 없었다. 따라서 분해능이 우수한 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM)으로 1100°C에서 1시간 용체화 처리 후 600, 800°C에서 각각 2시간씩 시효처리 한 시편의 미세조직을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5(a)에서 보듯이 Ti 첨가시편에서 나타나는 탄화물들은 시효처리 온도가 600°C 일 때 약 0.1 μm 정도의 구상탄화물들이 서로 독립적으로 떨어져서 존재하는

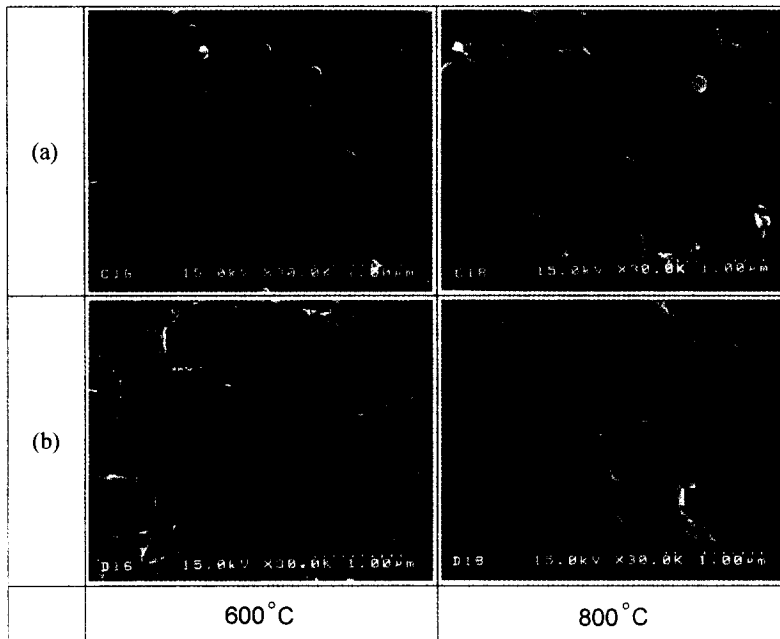


Fig. 5. FEG-SEM micrographs of invar alloys obtained by aging treatment with various temperatures for 2hours after solution treatment at 1100°C for 1 hour; (a) Ti addition, (b) no Ti addition.

것을 볼 수 있으나, 온도가 800°C로 증가함에 따라 탄화물들이 서로 합체되어 약 0.2 μm 정도의 불규칙한 형상으로 조대해지는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 4(a)에서와 같이 Ti 첨가시료에서 시효처리 온도가 증가함에 따라 탄화물들의 양이 증가하여 800°C에서는 탄화물의 크기가 커져 보이는 것과 일치하고 있다.

Ti 무첨가 시편의 경우에는 Fig. 5(b)에서 보여지듯이 굴곡이 있는 기지만 나타날 뿐 석출물들을 전혀 관찰할

수가 없었는데, 이것 또한 Fig 4(b)와 잘 일치하고 있다. 이상의 관찰결과에 의해 구상형태의 탄화물은 Ti계 탄화물로 생각된다.

3.5. 투과전자현미경 분석

Ti 첨가시편의 FEG-SEM에서 약 0.1 μm 크기로 관찰되어지는 구상 탄화물들의 종류를 분석하기 위해 1100°C 1시간 용체화처리 후 600, 800°C에서 각각 2

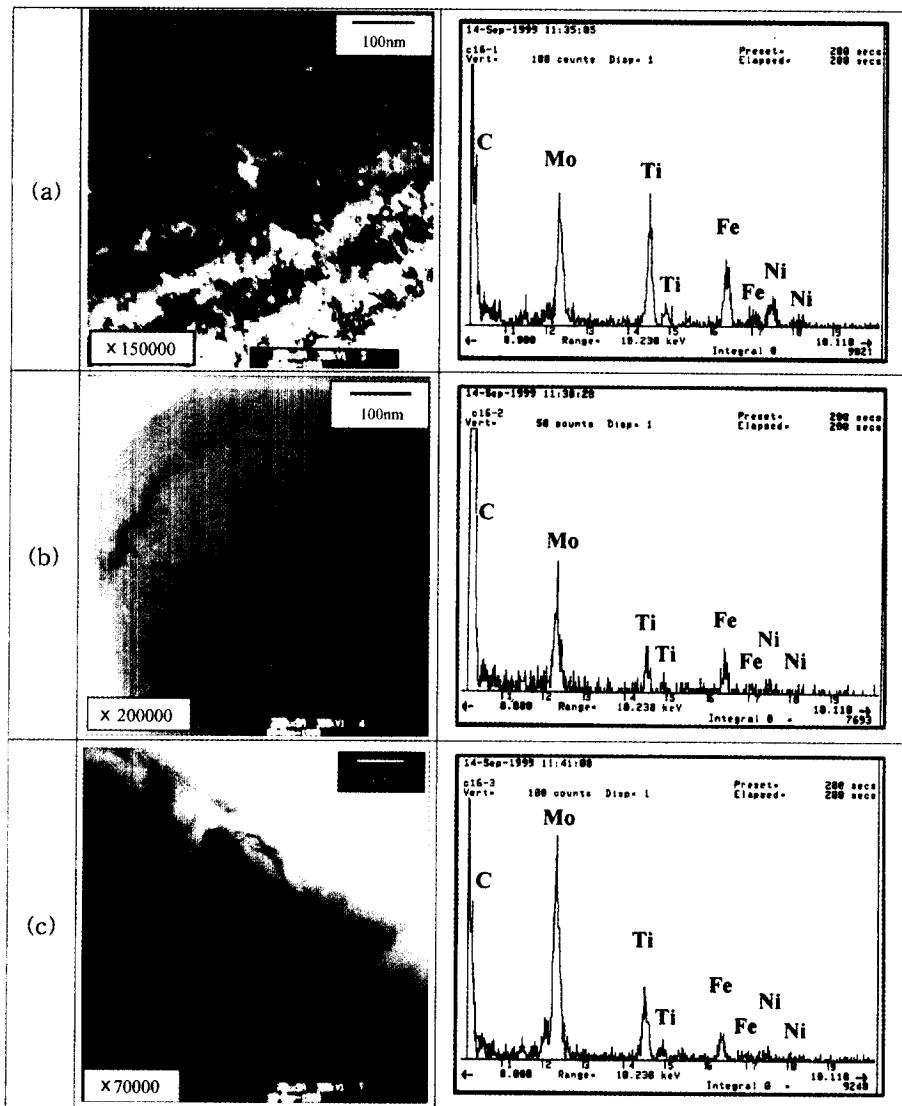


Fig. 6. TEM images and EDS elemental profiles of precipitation of Invar alloy (Ti addition) obtained by aging treatment at 600°C for 2 hours after solution treatment at 1100°C for 1 hour.

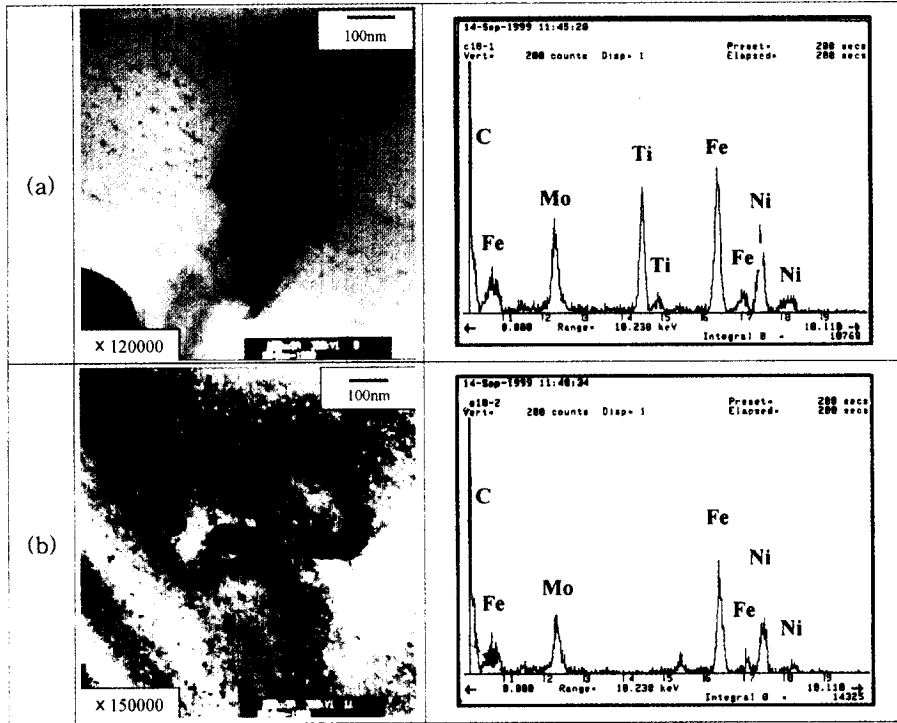


Fig. 7. TEM images and EDS elemental profiles of precipitation of Invar alloy (Ti addition) obtained by aging treatment at 800°C for 2 hours after solution treatment at 1100°C for 1 hour.

시간씩 시효처리한 시편의 투과전자현미경(TEM) 사진과 EDS 분석결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다.

투과전자현미경 분석결과 시효처리 온도에 따라 여러 종류의 탄화물들이 관찰되었다. 즉, 시효처리 온도가 600°C인 Ti 첨가시편에서는 대략 100 nm 크기의 구형 탄화물(Fig. 6(a), (b))과 470 nm 크기의 판형탄화물들(Fig. 6(C))이 관찰되었으며, 이 탄화물들의 EDS 분석결과 Mo과 Ti의 비율이 각각 다른(Mo, Ti)계 탄화물인 것을 확인할 수 있었다. 그리고 시효처리온도가 800°C인 시료에서는 대략 250 nm 크기의 구형(Fig. 7(a))과 판형(Fig. 7(b))의 탄화물을 관찰되었는데, 구형 탄화물의 EDS 분석결과는 600°C 시효처리한 시료와 동일한(Mo, Ti)계 탄화물임을 확인할 수 있었고, 판형 탄화물의 EDS 분석결과 구형 탄화물과는 달리 Mo계 탄화물을 확인할 수 있었다(Fig. 7). 이와같이 TEM 분석에서 관찰된(Mo, Ti)계, Mo계 탄화물들은 모두 크기가 약 100 nm 크기 이상으로 나타났다. Ti 탄화물의 경우 재결정시에 50Å이하의 석출물들이 아결정립 형성을 억제하고 아결정립계에서의 전위소멸 과정을 지연시켜 재

결정을 지연시키지만, 크기가 대략 100 nm정도 조대한 석출물은 핵생성을 위한 에너지 장벽을 감소시켜 우선적인 핵생성 자리로 작용하여 재결정 진행과정을 촉진시키는 역할을 한다. 이와 같이 Fig. 2(a)의 Ti 첨가시편에서 관찰된 pinning 효과에 의한 결정립성장억제와 재결정에 의한 결정립 미세화는 Fig. 6, 7에서 관찰되어진 탄화물들에 의한 효과로 개량형 인바합금의 고강도를 달성하는데 중요한 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존에 사용되고 있는 인바합금의 강도가 낮기 때문에 응용상에 많은 제한이 있는 단점을 해결하기 위해 인바합금에 탄화물형성원소인 Ti를 첨가하고 열처리를 하여 Ti계 탄화물을 형성시킴으로써 고강도의 개량형 인바합금을 개발하기 위해 미세조직의 변화를 관찰, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti 첨가합금은 Ti계 탄화물의 pinning 효과에 의한 결정립성장 방해와 Ti계 탄화물이 재결정 자리를 제

공하는 역할을 함으로써, Ti 무첨가합금보다 결정립의 크기가 1/3정도 더 미세해졌다.

2. Ti 첨가합금은 전자현미경 관찰결과 결정립내에 균일하게 분산된 탄화물들을 관찰할 수 있었으나, Ti 무첨가 합금은 탄화물을 관찰할 수 없었다.

3. Ti 첨가합금의 투과전자현미경 분석결과, 1100°C 1시간 용체화 처리 후, 600°C에서 2시간 시효처리한 시편에서는 각각 100 nm와 470 nm 크기의 조성이 다른 3종류의 탄화물들이 관찰되었는데, EDS 분석결과 Mo과 Ti의 비율이 각각 다른(Mo, Ti)계 탄화물임을 알 수 있었다. 그리고 800°C에서 시효처리한 시편에서는 250 nm 크기의 조성이 다른 2종류의 탄화물들이 관찰되었는데, EDS 분석결과 Mo(Mo, Ti)계 탄화물이었다.

4. 개량된 고강도 인바합금의 적절한 미세조직을 갖는 열처리 조건은 1100°C에서 1시간 용체화 처리 후 700°C에서 2시간 시효열처리가 적합하였다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지역협력연구센터인 창원대학교 공작기계기술연구센터의 1999년도 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. E. Guillaume : Compt. Rend. Acad. Sci. Paris., 124 (1987) 1515.
2. B. Window : J. Appl. Phys., Vol. 44 (1973) 2853.
3. 岸田紀雄, 増本健 : Materia Japan., Vol. 36, No. 11, (1997) 1080.
4. 電氣協同研究會(日本): 電氣協同研究, Vol. 43, No. 3. 7.
5. 문병문 : 대한금속학회회보, Vol. 12, No. 2, (1999) 245-249.
6. 岸田紀雄, 増本健 : Materia Japan, Vol. 36, No. 11, (1997) 1080-1085.
7. S. Chikazumi, T. Mizoguchi, N. Yamaguchi : J. Appl Phys., Vol. 39, No. 2, (1968) 939.
8. H. Saito, Physics and Applications of Invar Alloys, Maruzen Co, Tokyo, (1978) 474-510.
9. 허석환 : 송전선용 고강도 인바합금제조에 관한 연구, 창원대학교 재료공학과 석사학위논문, (1998).
10. 이찬규, 이재현, 허민선 : 정밀공작기계용 저열팽창 인바합금 제조방법 특허출원 10-2000-0049360호(1), (2000).
11. H. Adrian, F. B. Pickering : Mater. Sci. Technol, No. 7 (1991) 176.
12. B. Grabarz, F. B. Pickering : Mater. Sci. Technol. No. 4 (1988) 967.
13. ASM, Recrystallization : Grain Growth and texture, Metals Park, (1965) 205.
14. D. A. Porter, K. E. Easterling : Phase Transformations in Metals and Alloys(2nd ed.), Van Nostrand Reinhold, New York (1981) 139.
15. M. G. Akben, I. Weiss, J. J. Jonas : Acta Metal, Vol. 29 (1981) 111.
16. T.Gladman : JISI, May, (1971) 380.
17. A.T. Davenport et al : J. of Metal, June., (1975) 21.
18. Horoshi Tamehiro, Hajime Nakasugi : Trans ISIJ, 25 (1985) 311.
19. Shoichi Matsuda, Naoki Okumura : Tetsu-to-Hagane, 62 (1976) 61.