

Fe-Mn 계 합금에서 비부피 차를 이용한 ϵ 마르텐사이트의 부피분율 측정

지광구 · 한준현 · 장우양*
한국과학기술연구원 재료연구부
*조선대학교 신금속소재공학과

Measurement of Volume Fraction of ϵ Martensite using Specific Volume Difference in Fe-Mn Based Alloys

K. K. Jee, J. H. Han and W. Y. Jang*

Div. of Materials, Korea Institute of Science of Technology, Seoul 136-791, Korea
*Dept. of Metallurgical Engineering, Chosun Univ., Gwangju 501-759, Korea

Abstract In this work, a new way of measuring the volume fraction of ϵ martensite in Fe-based alloys has been proposed. Since the specific volume of ϵ martensite, depending on alloy composition, is smaller than that of austenite i.e γ phase, volume expansion takes place during $\epsilon \rightarrow \gamma$ reverse transformation. As the amount of the volume expansion is proportional to the product of specific volume difference times the volume fraction of ϵ martensite, the volume fraction of ϵ martensite can be calculated by measuring the volume expansion and the specific volume difference. Such a relationship was confirmed in Fe-21Mn and Fe-32Mn-6Si alloys which undergo $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation on cooling and by cold rolling, respectively. It was also found that the former has isotropic ϵ martensite while the latter has anisotropic ϵ martensite.

(Received May 19, 2003)

Key words : Fe-Mn based alloy, Volume fraction of ϵ martensite, Isotropic and anisotropic ϵ martensite, Specific volume difference

1. 서 론

Fe-Mn계 합금은 형상기억효과[1,2]와 제진효과[3,4]를 나타내는데 이는 비열탄성 γ (fcc구조) \leftrightarrow ϵ (hcp구조) 마르텐사이트 변태에 기인한다. 열탄성 마르텐사이트 변태를 일으키는 Ni-Ti와 같은 합금에서는 M_f 이하로 냉각하면 완전한 마르텐사이트 변태가 일어난다[5]. 그러나 Fe-Mn 합금계에서는 불완전한 비열탄성 마르텐사이트 변태를 하므로 M_f 이하의 온도에서도 완전한 변태가 일어나지 않는다[6]. 그러므로 Fe-Mn계 합금과 같이 불완전한 마르텐사이트 변태를 하는 경우 마르텐사이트의 부피 분율을 측정해야 할 필요가 있다.

ϵ 마르텐사이트의 부피 분율은 X-선 회절상으로 부터 γ 와 ϵ 의 피크의 강도를 비교하여 측정하는 방법이 널리 쓰이고 있다[6]. 대개 냉각에 의해서 생성되는 ϵ 마르텐사이트는 이방성이 없으므로 이러한 방

법이 유효하다. 그러나 압연 또는 인장변형 등과 같이 변형에 의해서 생성되는 ϵ 마르텐사이트는 방향에 따라서 회절상이 완전히 달라져 이 방법을 이용할 수 없다. 이를 극복하고자 시편을 회전시키면서 X-선 회절을 얻는 방법이나 뫼스바우어 스펙트로스코피(Mössbauer spectroscopy)가 제안되었으나 그 결과는 그다지 만족스럽지 못한 것으로 알려져 있다 [7].

본 연구에서는 γ 와 ϵ 마르텐사이트의 비 부피 (specific volume) 차이[8]를 이용하여 ϵ 의 부피분율을 측정하는 방법을 제안하였다. 두 가지 종류의 ϵ 마르텐사이트를 예로 하였는데 하나는 냉각에 의해서 생성된 경우와 냉간압연에 의해서 생성된 경우를 예로 하였다. Fe-21Mn합금에서는 냉각에 의해서 등방성의 ϵ 마르텐사이트가 형성되는데 결정립의 크기를 변화시켜 부피분율을 변화시켰다. 또한 Fe-32Mn-6Si 합금에서는 냉각에 의해서 ϵ 마르텐사이트가 생성되

지 않고 가공에 의해서 형성되므로 냉간 압연량을 변화시켜 부피분율의 변화를 측정하였다.

2. 실험 방법

Fe-21Mn과 Fe-32Mn-6Si(중량비) 합금을 진공유도 용해로에서 마그네시아 도가니를 이용하여 용해하여 제작하였다. 제작된 주괴는 1000°C에서 2시간 균질화처리한 다음 열간압연하였다.

Fe-21Mn 합금의 경우 30% 냉간압연한 후 700-1200°C에서 1시간 동안 가열하였다. 상온으로 냉각 시 ϵ 마르텐사이트가 생성되는데 가열온도에 따라 결정립 크기가 달라지고 생성되는 ϵ 마르텐사이트 양이 변화하게 된다. 이때 ϵ 마르텐사이트는 등방성을 갖는다.

Fe-32Mn-6Si 합금은 1~15%로 냉간압연하여 ϵ 마르텐사이트의 양을 변화시켰으며 이때 생성된 마르텐사이트는 이방성을 갖는다.

역변태시 길이변화는 TMA(Thermo-mechanical analyser)로 측정하였으며 Fe-21Mn 합금은 기준샘플(reference sample)로 석영을, Fe-32Mn-6Si 합금은 ϵ 마르텐사이트가 없는 Fe-32Mn-6Si 합금을 이용하였다.

X선 회절은 모노크로메터(Monochrometer)가 부착된 디프랙토미터에서 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하였다.

투과전자현미경(Jeol; 2000 FX-II)용 시편은 TD(압연수직방향) 방향이 전자선 방향이 되도록 취하였다. 시편은 10% HClO_4 /Methanol 용액을 -50°C로 냉각해서 twin-jet법으로 전해연마하여 천공하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 Fe-21Mn 합금을 30% 냉간압연한 후 각각의 온도에서 1시간 가열한 후 상온에서 주사전자현미경으로 관찰한 조직사진이다. ϵ 마르텐사이트는 여러 방향으로 생성되어 있으며 열처리 온도가 높을수록 결정립이 커지고 ϵ 마르텐사이트의 분율이 많아지고 있음을 알 수 있다.

그림 2는 열처리 조건에 따른 각 시편을 가열에 의해서 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 역변태 시키면서 측정한 길이 변화의 거동을 보여준다. 가열시키면 열팽창, 일어나다가 역

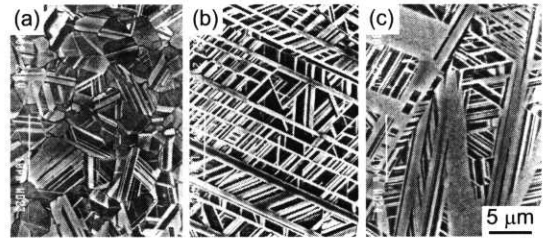


Fig. 1. Scanning electron microscopy of the Fe-21Mn alloy heat treated at (a) 700, (b) 1000 and (c) 1200°C.

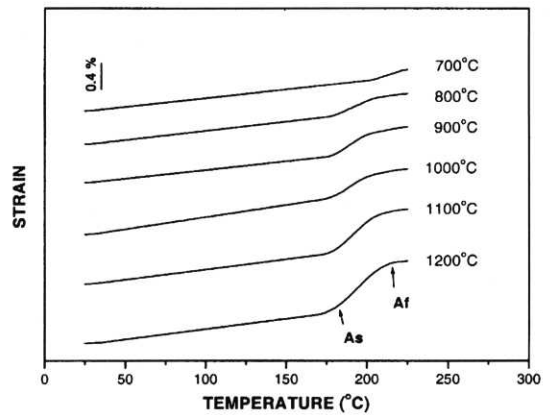


Fig. 2. Dilatometric behavior of the Fe-21Mn alloy subjected to heat treatment at various temperatures.

변태가 일어나면서 급격한 팽창을 보이는데 이는 γ 의 비 부피가 ϵ 의 그것보다 크기 때문이다. 열처리 온도가 높을수록 ϵ 마르텐사이트의 양이 많기 때문에 역변태에 의한 팽창량이 크다.

그림 3은 1000°C에서 열처리한 시편의 회절도형으로서 (111) γ 피크로부터 γ 상의 격자상수를, (1010) ϵ 과 (0002) ϵ 피크로부터 ϵ 의 격자상수 a 와 c 를 구하였다. 그 결과 $a_\gamma=3.60\text{\AA}$ 이고 $a_\epsilon=2.54\text{\AA}$, $c_\epsilon=4.08\text{\AA}$ 으로 측정되었으며 이 결과를 이용하여 단위격자의 부피를 계산해 보면 γ 상의 비 부피가 ϵ 보다 1.98%만큼 큰 것으로 나타났다. 그림 2에서 보면 1000°C에서 열처리한 시편의 경우, 역변태에 의한 길이 팽창이 0.27%이다. 따라서 부피 팽창은 그 3배인 0.81%가 되므로 이를 비부피의 차 1.98%로 나누면 0.41로서 ϵ 의 부피분율은 41%가 된다.

이와 같은 방법으로 각 열처리 온도에서 시편의 ϵ 의 부피분율을 계산하여 그림 4에 나타내었다. 열

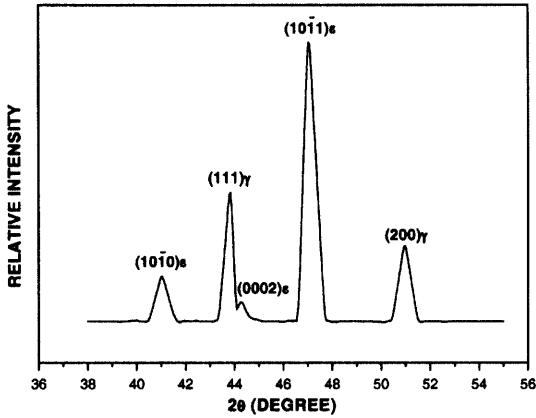


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Fe-21Mn alloy heat treated at 1000°C.

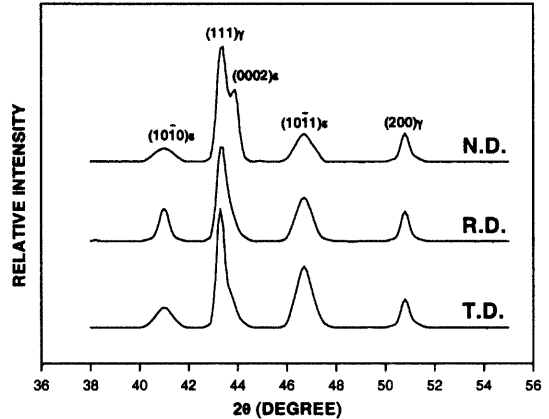


Fig. 5. X-ray diffraction patterns taken in ND, RD and TD for the Fe-32Mn-6Si alloy subjected to 5% cold rolling.

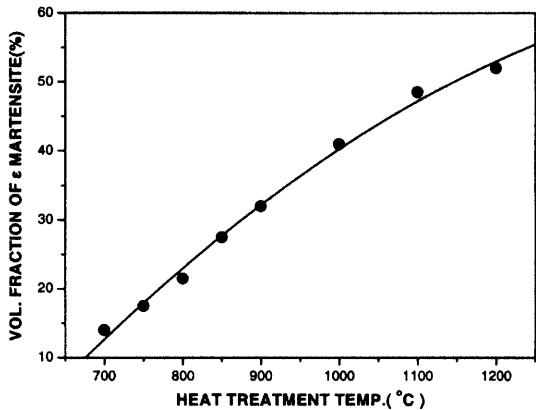


Fig. 4. Effect of heat treatment temperature on volume fraction of ϵ martensite.

처리 온도가 높을수록 ϵ 의 부피분율이 커지는 것은 변태를 방해하는 결정립계의 면적이 줄어들기 때문이다[6].

Fe-32Mn-6Si합금을 상온에서 압연하면 ϵ 이 유기 되는데 그림 5는 ND(두께방향), RD(압연방향) 및 TD(횡방향)의 세 방향에서 관찰한 X-선 회절도형이다. γ 와 ϵ 마르텐사이트의 피크의 상대적인 높이는 관찰방향에 따라 달라 RD에서 (1010) ϵ 피크가 높고 RD나 TD에서 (0002) ϵ 피크가 나타나지 않는 점이 크게 다르다. 이 결과는 지 등[4]의 연구결과에서 예측이 가능하다. 한편 이러한 X-선 회절시험 결과로부터 $a_\gamma=3.60\text{\AA}$ 이고 $a_\epsilon=2.54\text{\AA}$, $c_\epsilon=4.12\text{\AA}$ 이며 이 때 γ 와 ϵ 의 비 부피 차이는 0.98%로 계산된다.

비 부피의 차이가 Fe-21Mn보다 작은 것은 Si가 ϵ 마르텐사이트의 hcp결정의 c/a의 값을 크게 해서 c/a값이 (8/3)^{1/2}에 가까워 지기 때문이다.

그림 6은 냉간압연 후 변태온도이상으로 가열하면서 길이변화 거동을 ND, RD 및 TD의 세 방향에서 측정된 결과이다. 이 시편들은 전체적으로 RD방향으로는 수축, ND방향으로는 팽창, TD방향으로는 길이 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 압연 등과 같이 응력에 의해서 유기된 ϵ 마르텐사이트가 가열에 의해서 역변태가 일어날 때 길이변화에 영향을 미칠 수 있는 인자는 두 가지가 있다. 하나는 γ 와 ϵ 마르텐사이트의 비 부피 차이에 의한 부피팽창(VE로 약함)이다. 또 하나는 형상기억효과(SME로 약함)인데, 이는 시편이 인장 또는 압축변형을 받았는지에 따라 그 반대인 압축 또는 인장변형이 일어난다.

ND방향으로는 두 가지 요소 모두 인장으로 작용하기 때문에 큰 팽창이 나타나고, 반면에 RD방향으로는 VE는 팽창, SME는 압축으로 작용하나 SME의 압축이 압도적으로 크기 때문에 압축이 일어난다. TD방향으로는 압연시 거의 변형이 없기 때문에 SME에 의한 길이변화가 없으며 VE에 의한 약간의 팽창이 나타난다.

가열시 RD, TD 및 ND의 세 방향에서 측정된 길이 변형율의 합은 부피변화가 되는데 이를 그림 7에 나타내었다. SME에 의한 세 방향의 길이 변형

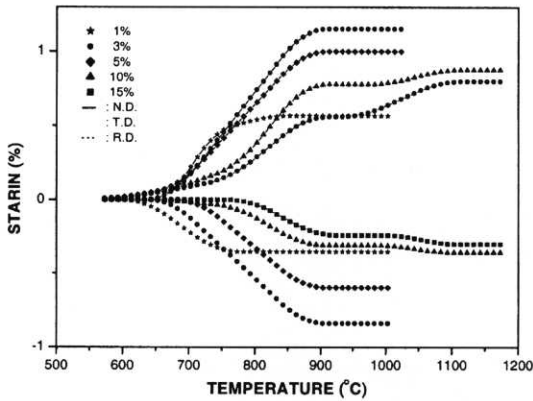


Fig. 6. Dilatometric behavior of the cold rolled Fe-32Mn-6Si alloy in the three directions on heating.

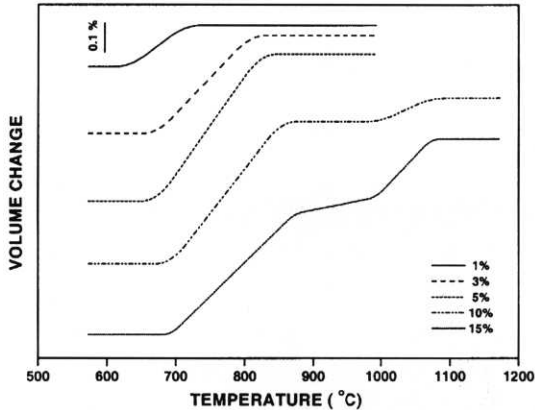


Fig. 7. Volume change with temperature on heating.

량의 합은 0이 되므로 부피변화는 VE에서만 나온 것이다. ϵ 의 분율은 VE에서 측정된 X선 회절에 의해서 측정된 비부피의 차이 0.98%를 나누어서 계산할 수 있다.

이와 같이 계산한 ϵ 마르텐사이트의 부피분율은 그림 8에서 보는 바와 같이 ϵ 의 부피분율은 5%의 압연량까지는 거의 직선적으로 증가한다. 그 후에는 증가되는 속도가 점점 감소하는 것을 알 수 있다.

그림 9는 각각 3%, 5% 압연한 시편의 투과전자 현미경 조사를 나타낸다. 3%에서는 전위나 슬립밴드가 거의 관찰되지 않아 압연변형이 거의 ϵ 의 형성에 의해서 생기고 있음을 알 수 있다. 그러나 5% 압연된 시편은 다른 variant의 ϵ 이 생성되기도 하고 전위에 의한 슬립밴드가 생성되고 있다. 따라서 5%

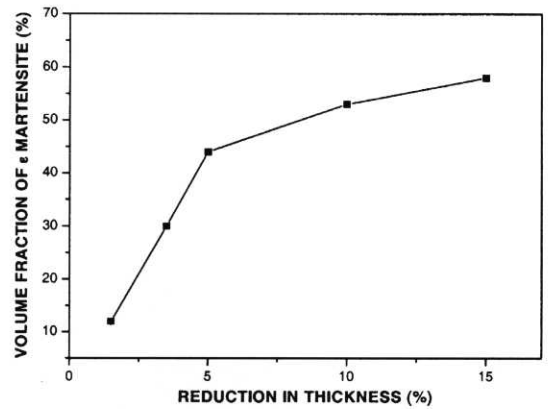


Fig. 8. Variation in volume fraction of ϵ martensite with degree of cold rolling.

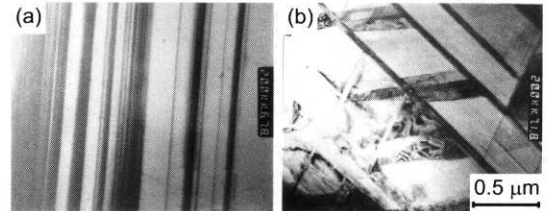


Fig. 9. Transmission electron microscopy of the Fe-32Mn-6Si alloy subjected to (a) 3% and (b) 5% cold rolling.

이상의 압연량이 되면 ϵ 량의 증가속도가 감소하게 된다. 또한 역변태가 일어나기 위해서는 모상과 마르텐사이트 계면의 움직임이 있어야 하는데 전위는 이 움직임을 방해한다. 따라서 변형량이 커지면 역변태에 필요한 구동력이 더 커져야 하므로 역변태 온도가 상승하고 구간도 커진다. 그러나 압연량이 높아질수록 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 역변태가 두 단계로 나타나는 이유는 아직 확실하지 않다.

4. 결 론

1. γ 모상과 ϵ 마르텐사이트의 비 부피차이를 이용하여 Fe-Mn계 합금에서 ϵ 마르텐사이트의 부피분율을 구하는 방법을 제안하였다. 또한 ϵ 마르텐사이트가 등방성일 때와 이방성일 때를 예로 하여 측정하였다.

2. 결정립이 클수록 냉각에 의해서 생성되는 ϵ 마르텐사이트의 량이 증가하는 것을 비부피 차이로 측

정하였다

3. 가공량이 증가하면 초기에는 ϵ 마르텐사이트의 생성량의 증가속도가 크나 가공량이 커지면 증가속도가 작아진다. 이는 가공량이 증가하면 전위의 슬립에 의한 변형이 생기면서 ϵ 마르텐사이트 생성량이 작아지기 때문이다.

참고문헌

1. M. Murasaki, H. Otsuka, H. G. Suzuki and S. Matsuda; Proc. ICMAT-86, Jpn. Inst. Metals, (1987) 985.
2. A. Sato, E. Chisima, K. Soma and T. Mori; Acta Metall, 30 (1982) 1177.
3. A. sato, K. Ozaki, Y. Watanabe and T. Mori; Mater. Sci. Eng. A, 101 (1988) 25.
4. K. K. Jee, K. Ito and M. C. Shin; ISIJ Int., 34 (1994) 912.
5. H. C Ling and R. Kaplow; Metall. Trans, 11A (1981) 77.
6. H. Nakatsu, S. Takaki and Y. Tokunaga; J. Jpn. Inst. Metals, 57 (1993) 858.
7. Y. Tomota; Tetsu-to-hagane, 77 (1991) 315.
8. H. Schumann; Arch. Eisenhuutt, 38 (1967) 647.