

나노결정 FeMnNi합금의 오스테나이트 안정성

오승진 · 전준협 · 손인진 · 이석재*

전북대학교 신소재공학부

Austenite Stability of Nanocrystalline FeMnNiC Alloy

Seung-Jin Oh, Junhyub Jeon, In-Jin Shon and Seok-Jae Lee*

Division of Advanced Materials Engineering, Research Center for Advanced Materials Development,
Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

(Received October 2, 2019; Revised October 18, 2019; Accepted October 18, 2019)

Abstract In the present study, we have investigated the effect of sintering process conditions on the stability of the austenite phase in the nanocrystalline Fe-5wt.%Mn-0.2wt.%C alloy. The stability and volume fraction of the austenite phase are the key factors that determine the mechanical properties of FeMnNiC alloys, because strain-induced austenite-martensite transformation occurs under the application of an external stress at room temperature. Nanocrystalline Fe-5wt.%Mn-0.2wt.%C samples are fabricated using the spark plasma sintering method. The stability of the austenite phase in the sintered samples is evaluated by X-ray diffraction analysis and hardness test. The volume fraction of austenite at room temperature increases as the sample is held for 10 min at the sintering temperature, because of carbon diffusion in austenite. Moreover, water quenching effectively prevents the formation of cementite during cooling, resulting in a higher volume fraction of austenite. Furthermore, it is found that the hardness is influenced by both the austenite carbon content and volume fraction.

Keywords: Austenite stability, Sintering process condition, Nanocrystalline, FeMnNiC alloy

1. 서 론

최근 합금 함량을 저감 시키면서 동시에 높은 강도와 우수한 연신을 확보가 가능한 3세대 초고강도강(3rd generation advanced high strength steel)이 자동차 강판재 등의 구조 재료로 많은 주목을 받고 있으며 활발한 연구가 수행되고 있다[1-3]. 대표적인 3세대 초고강도강인 변태유기소성(transformation-induced plasticity, TRIP)강과 Q&P(quenching and partitioning)강 등은 기본 조성이 FeMnNiC계 합금이라는 공통점이 있다. 이러한 3세대 초고강도강은 상온에서 준안정 오스테나이트를 포함하고 있으며, 소성 변형이 일어날 때 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 소성 유기 변태가 일어나 인장강도뿐만 아니라 연성 향상에 기여한다[4]. 따라서, 상온에서 오스테나이트의 안정성

과 분율을 조절하는 것이 FeMnNiC 합금의 기계적 성질을 결정하는 가장 중요한 요소이다.

오스테나이트 안정성은 화학 조성을 조절함으로써 높일 수 있다[5]. 오스테나이트 안정화 원소인 C, Mn, Ni 등을 첨가하게 되면 오스테나이트 안정성이 높아지게 되어 상온에서 준안정 오스테나이트가 남아있게 된다. 특히 탄소는 오스테나이트 안정성을 높이는 가장 강력한 원소로 오스테나이트 격자 내에 고용되면 열역학적으로 오스테나이트의 안정성을 높이고 냉각시 마르텐사이트 시작(martensite start, M_s) 온도를 낮춘다. 상온에서 준안정 오스테나이트를 포함하는 Q&P강이나 TRIP강의 경우에도 임계간열처리를 통해 C와 Mn이 페라이트 상에서 오스테나이트 상으로 확산 및 재분배되어 오스테나이트의 안정성을 높게 된다[6]. 소결 공정에서도 소결 온도 유지 시간이나

- 오승진 · 전준협: 학생, 손인진 · 이석재: 교수

*Corresponding Author: Seok-Jae Lee, TEL: +82-63-270-2298, FAX: +82-63-270-2305, E-mail: seokjaelee@jbnu.ac.kr

냉각 속도에 따라 탄소의 확산이나 고용도가 달라지게 되며 그에 따라 오스테나이트 안정성이 변화될 것이라고 예상된다.

오스테나이트 안정성은 결정립 크기에 영향을 받는다. 결정립이 미세할수록 오스테나이트 안정성은 높아지게 된다. Lee 등[7]은 6 wt.% Mn이 첨가된 초미세립 TRIP강에서 결정립 크기를 300 nm 수준으로 줄임으로써 높은 오스테나이트 분율을 얻었다고 보고하였다. 특히 분말 야금 공정의 기계적 합금화(mechanical alloying, MA)는 기존 합금화 공정에 비해 간단하면서 매우 효과적인 합금화 방법이며 주단조 공정의 결정립 미세화에 대한 한계를 극복할 수 있다. 이와 관련하여 본 저자들은 기계적 합금화를 통해 제조한 Fe-Mn 계 합금의 오스테나이트 안정성에 대해서 보고한 바 있다[8, 9].

이번 연구에서는 소결 공정에서의 소결 유지 시간과 소결 후 냉각 속도를 제어하여 소결 공정 조건에 따른 FeMnC계 소결 합금의 오스테나이트 안정성과 기계적 특성 변화에 대하여 조사하였다. 소결 유지 시간과 냉각 속도에 따른 오스테나이트 상으로의 탄소의 확산 및 고용차이와 오스테나이트 안정성 및 기계적 특성에 미치는 소결 공정 조건에 대하여 고찰해보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 고 에너지 볼 밀을 이용하여 나노 결정 Fe-5 wt.% Mn-0.2 wt.% C 합금 분말을 제조하였다. 초기 분말은 순도 99.9%, 평균 입도 23.9 μm 이하의 Fe 분말(MKT Corp., Korea)과 순도 99.9%, 평균 입도 10 μm 이하인 Mn 분말(Alfa Aesar, Korea)과 순도 99%, 평균 입도가 7~11 μm 인 graphite 분말(Alfa Aesar, Korea)을 사용하였다. 공정제어제는 스테아릭산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$, Alfa Aesar, Korea)을 사용하였다. 기계적 합금화는 고 에너지 볼 밀 장비(FRITSCH Pulverisette-5 유성 밀링)를 이용하여 Ar 분위기에서 250 rpm으로 24시간 동안 진행하였으며 볼과 분말의 비율(ball to powder ratio, BPR)는 30:1로 설정하였다. 직경 9 mm의 텅스텐 카바이드 볼과 스테인리스 용기를 사용하였으며 공정제어제를 1 wt.% 첨가함으로써 냉간 압접과 파쇄 과정의 균형을 조절하였다. 밀링된 합금 분말을 외경 35 mm, 내경 10 mm, 높이 40 mm의 원

통형 흑연 몰드에 충전시킨 후, 방전 플라즈마 소결을 이용하여 소결을 진행하였다. 소결은 1000°C/min의 속도로 1000°C까지 진행하였으며 150 mmTorr 이하의 고 진공하에서 80 MPa의 단축 압력을 가한 상태로 진행하였다. 소결 공정 조건은 표 1과 같이 유지시간과 냉각시간에 변화를 주어 설정하였다. 샘플은 STC(T: 고온유지시간, C: 냉각조건)와 같은 표기로 구분하였다. 아르키메데스법을 이용하여 소결체의 상대밀도를 측정하였다. X선 회절(X-ray diffraction, XRD, RIGAKU Max-2500)을 이용하여 분말과 소결합금 분석을 진행하였다. Cu K α 타겟을 사용하였고 40 kV와 100 mA 조건에서 측정을 실시하였다. 분말의 결정립 크기와 격자 변형(lattice strain)을 포함하는 분말의 구조적 특성을 Williamson-Hall 방정식을 사용하여 분석하였다. 또한 XRD의 회절 피크 강도를 이용하여 소결합금 내의 오스테나이트 상 분율을 측정하였으며, Nelson-Reley 방정식을 통해 XRD 분석 결과로부터 오스테나이트의 격자 상수를 계산하였다. 각각의 소결 합금의 경도를 로크웰 경도기(HRC)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1의 (a), (b), (c)는 각각 초기 분말인 Fe, Mn, graphite 분말의 X선 회절 분석 결과를 나타내고 있으며, (d)는 Fe-5 wt.% Mn-0.2 wt.% C의 조성비로 고 에너지 볼 밀을 이용하여 기계적 합금화를 통해 제조한 합금 분말의 X선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 초기 분말들의 X선 회절 분석 결과 각각의 회절 피크만이 관찰되었다. 합금 분말의 X선 회절 분석 결과, Mn이나 graphite의 피크 없이 Fe 상의 피크만이 검출되었다. 이를 통해 기계적 합금과 공정 동안 첨가 원소들이 모두 Fe 기지에 기계적 합금화가 완료되었다고 판단하였다. 기계적 합금화 공정은 다른 합금화 공정에 비해 비교적 간단한 공정이며, 합금 원소의 높은 고용도를 나타낸다고 보고되고 있다[10]. 분말의 결정 크기와 격자내 변형량은 X선 회절 분석 결과로부터 식 (1)과 같이 Williams-Hall 방정식을 이용하여 계산할 수 있다[11].

$$B_r \cos \theta = \frac{k \cdot \lambda}{D} + \eta \sin \theta \quad (1)$$

Table 1. Sintering conditions for Fe-5Mn-2C alloy samples

notation	Temperature (°C)	Holding time (min)	Cooling method
SnoA	1000	0	Air cooling
SnoW	1000	0	Water quenching
S10A	1000	10	Air cooling
S10W	1000	10	Water quenching

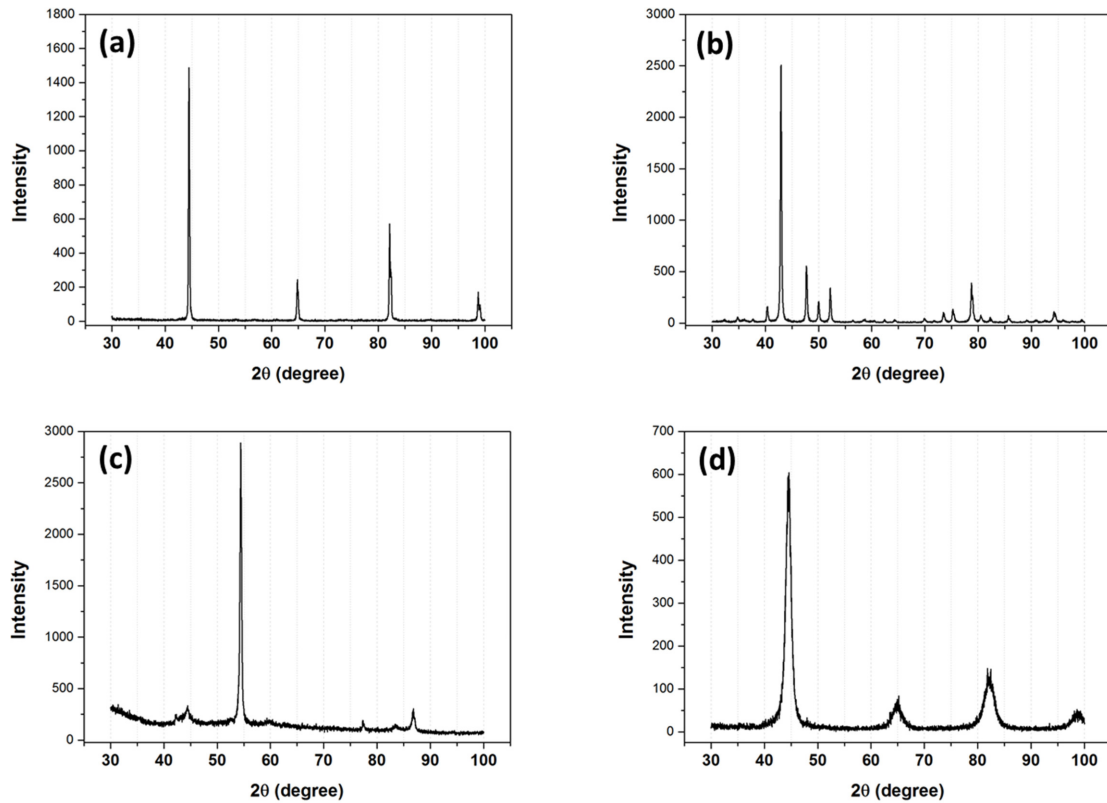


Fig. 1. XRD patterns of the powder: (a) Fe raw powder, (b) Mn raw powder, (c) Graphite powder, and (d) mechanical milling powder.

Table 2. Density of sintered samples with different sintering conditions

Density	SnoA	SnoW	S10A	S10W
theoretical (g/cm ³)		7.785		
measured (g/cm ³)	7.721	7.596	7.741	7.717
relative (%)	99.2	97.6	99.4	99.1

B_r 는 밀링된 분말 XRD 피크의 FWHM, θ 는 Bragg 각도, λ 는 Cu K α 타겟의 파장 길이, D 는 결정립 크기, η 는 변형률, 그리고 k 는 상수이다. $\sin\theta$ 와 $B_r = (B_{crystallite} + B_{strain}) \cos\theta$ 를 각각 x축과 y축으로 설정하고 회절이 일어난 Bragg 각에서의 해당 값에 대해 추세선을 그리고 추세선의 y 절편을 이용하여 합금 분말의 결정 크기를 계산하였다. 동시에 추세선의 기울기를 통해 분말 내부에 존재하는 변형률을 구할 수 있다. 합금 분말의 결정 크기와 격자 변형은 각각 12 nm, 0.2%로 측정되었다. 이는 공정제어제를 첨가한 장시간의 기계적 밀링 공정으로 인해 높은 분말의 미세화 효과와 격자 변형에 기인했다고 판단된다.

기계적 합금화를 통해 제조한 합금 분말을 방전 플라즈마 소결을 통해 소결 합금을 제조하였다. 소결 공정은 표 1과 같이 각각의 공정 조건에 따라 소결을 진행하였다. 표 2는 각각의 소결체의 혼합비를 이용하여 계산한 이론 밀도와 측정 밀도를 통해 얻은 상대 밀도를 나타내고 있다 [12]. 각각의 샘플은 방전 플라즈마 소결 중에 치밀화가 잘

이루어져 이론밀도에 상응하는 97% 이상의 높은 상대 밀도를 나타내고 있다. 등온 유지 시간에 대해 비교한 결과 1000°C에서 10분동안 유지한 소결 합금의 경우가 더 높은 상대 밀도를 나타냈다. 이는 소결 공정 중에 고온에서의 유지가 소결 치밀화 정도 차이에 기인하기 때문에 소결 유지 시간에 따른 상대밀도 차이가 나타났다고 판단된다.

그림 2는 각각의 소결 조건으로 제조한 소결 합금의 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 같은 조성의 합금 분말로 제조된 소결합금에도 불구하고 소결 공정 조건에 따라 $\gamma(200)$, $\gamma(220)$, $\gamma(311)$ 의 오스테나이트 피크의 강도의 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 소결 합금 내의 오스테나이트 부피 분율은 Averbach-Cohen 모델을 이용하여 계산할 수 있으며, Averbach-Cohen 모델은 강에서 잔류 오스테나이트의 분율을 측정하는데 많이 사용되어 왔다[13]. X-선 회절 시험 결과로부터 각 소결 합금의 오스테나이트 분율을 측정하였을 때, SnoA 샘플은 66%, SnoW 샘플은 84%, S10A 샘플은 73%, S10W 샘플은 97%로 측정되었

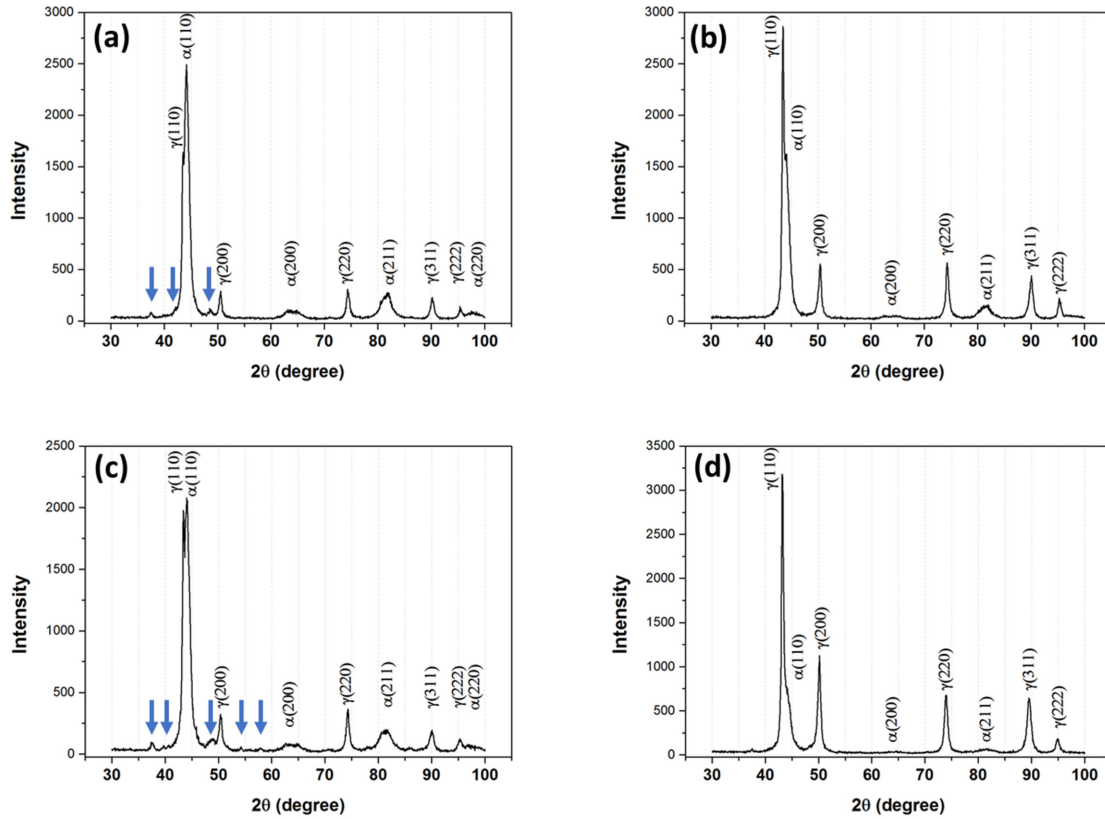


Fig. 2. XRD patterns of the sintered Fe-5Mn-0.2C samples: (a) SnoA, (b) SnoW, (c) S10A, and (d) S10W. Blue arrow means the cementite phase.

다. 일반적인 Fe계 합금에서 오스테나이트는 열역학적인 고온 안정상으로 상온에서는 존재하기 어려우며 안정상인 페라이트가 존재한다. 하지만 Mn이나 C 등의 오스테나이트 안정화 원소가 다량 첨가되면 오스테나이트 안정성이 상승하고 상온에서 오스테나이트의 분율 확보가 가능하다. 복합조직강을 제조할 때 오스테나이트와 페라이트 간의 변태가 발생하는 온도 영역에서 임계간 열처리를 통해 오스테나이트 상으로 Mn 이나 C의 재분배를 발생시켜 오스테나이트 안정성을 높일 수 있다. 기존 연구에 따르면 본 연구와 같은 Fe-5Mn-0.2C 조성의 주조재를 650°C에서 최대 144시간까지 임계간 열처리를 진행했을 때, 최대 45% 정도의 오스테나이트를 나타낸다고 보고하고 있다[14]. 하지만 본 연구에서 기계적 밀링과 방전 플라즈마 소결을 통해 제조한 동일한 조성의 Fe-5Mn-0.2C 소결 합금으로부터 최대 97%의 높은 오스테나이트 분율이 존재하는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 합금 조성뿐만 아니라 합금 분말에서의 미세한 결정립 크기가 오스테나이트 안정성에 영향을 미쳤다고 사료된다. 본 연구에서의 고 에너지 밀링을 통해 제조한 합금 분말은 결정립이 수십 나노 크기로 매우 미세하기 때문에 상온에서 66% 이상의 분율의 오스테나이트가 존재할 수 있을 만큼 오스테나이트 안정성이 높아졌다고 판단되었다. 또한, X-선 회절 분석 결과로부터

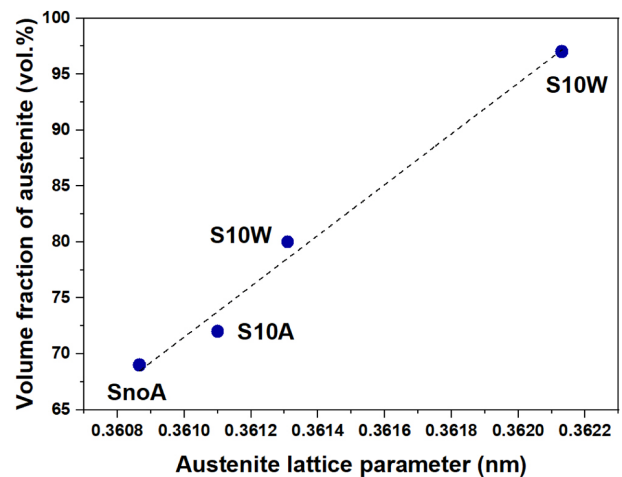


Fig. 3. Relationship between the volume fraction of austenite and austenite lattice parameter.

Nelson-Reley 방정식[15]을 통해 각 소결 합금의 오스테나이트 격자 상수를 측정하였다. 탄소는 침입형 고용 원소로서 오스테나이트 격자 내부에 고용되어 오스테나이트 격자 상수를 높이지게 한다. 소결 합금들의 오스테나이트 격자 상수는 SnoA 샘플은 0.360870 nm, SnoW 샘플은 0.361310 nm, S10A 샘플은 0.361101 nm, S10W 샘플은 0.362131 nm로 측정되었다. 그림 3은 각 소결 합금의 오

스테나이트 분율과 오스테나이트 격자 상수의 관계를 나타내고 있다. 격자 상수에 비례하여 소결 합금 내의 오스테나이트 분율이 선형적으로 증가하였다. 이는 탄소 함량이 오스테나이트 격자 내에 많아질수록 오스테나이트 안정성이 높아졌기 때문이라고 판단된다. 같은 소결 공정 시간 대비 냉각 조건에 따라 수냉한 샘플들이 공냉한 샘플들에 비해 오스테나이트 격자 상수가 크게 나타났다. 그림 2의 X-선 회절 분석 결과에서 공냉한 샘플들은 수냉한 샘플들과 다르게 시멘타이트 피크가 일부 검출되었다. 이를 통해 소결 이후 공냉 동안에 탄소가 확산되어 시멘타이트를 형성하였다고 판단할 수 있으며, 수냉 샘플의 경우 짧은 냉각 시간으로 인해 냉각 중 탄소 확산에 의한 시멘타이트 형성이 일어나지 못하고 탄소는 그대로 오스테나이트 격자 내에 존재하여 결국 냉각 조건에 따라 격자 상수의 차이가 발생했다고 생각된다. 또한 같은 냉각 조건에 대해서도 소결 공정 중 1000°C에서 유지 유무에 따라 오스테나이트 격자 상수 차이가 발생하였다. 냉각 조건에 관계없이 소결 온도에서 10분 동안 유지하여 제조한 샘플이 유지 시간이 없이 소결을 진행한 시편보다 격자 상수가 큰 경향을 나타냈었다. 이는 소결 유지 시간 동안 탄소가 오스테나이트 격자 내로 확산하여 격자 내에 고용되는 양이 더 많기 때문에 이러한 격자 상수 차이가 발생했다고 사료된다. 소결 공정과 냉각 속도 차이에 의해 오스테나이트 내 탄소 함량이 높아짐에 따라 소결 합금에서의 오스테나이트 분율이 점차 증가하였다. 하지만 이번 연구에서 사용된 샘플에서 오스테나이트 내 존재하는 탄소의 위치나 정확한 농도에 대해서는 아직 정확한 분석이 실시되지 못했으며 이에 대한 추가적인 연구가 진행될 예정이다.

그림 4는 각 샘플들의 오스테나이트 분율 변화와 경도 값의 관계를 나타내고 있다. 각 샘플들의 경도는 SnoA 샘플은 52.7 HRC, SnoW 샘플은 64 HRC, S10A 샘플은 39.3 HRC, 그리고 S10W 샘플은 24.2 HRC이다. SnoA 샘플과 S10A 샘플, SnoW 샘플과 S10W 샘플의 경도를 각각 비교했을 때, 공통적으로 주어진 소결 온도에서 10분간 유지한 경우의 샘플들이 더 낮은 경도를 나타냈다. 이는 고온에서 유지하는 동안 소결 합금의 결정립 성장이 일어나 Hall-Petch 관계식에 의해 결정립 성장에 의한 경도 감소가 일어났기 때문이라고 판단된다. 특히 수냉 시편의 경우 경도 감소량이 공냉 시편 보다 더 큰 폭으로 감소했으며 이는 S10W 샘플의 조직이 페라이트나 마르텐사이트보다 연질의 조직인 오스테나이트가 97% 가량 존재하기 때문이라고 사료된다. Matin 등은 같은 소결 공정 조건으로 제조된 오스테나이트계 316 L 소결 합금이 페라이트계 430 L 소결합금보다 더 낮은 경도와 강도를 갖는다는 기존 연구와도 일치한다[16]. SnoA 샘플과 SnoW 샘플의 경

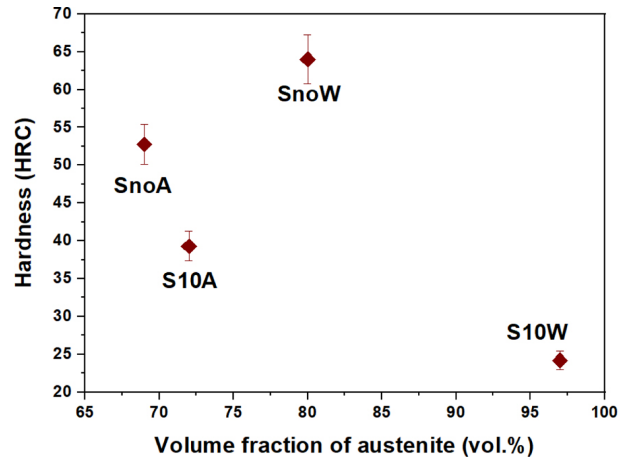


Fig. 4. Hardness of the sintered Fe-5Mn-0.2C samples according to the volume fraction of austenite.

도를 비교하면 수냉 시편의 경우 공냉 시편에 비해 약 21% 정도 경도 상승이 일어났다. 이전 연구에 따르면 분말 야금법으로 제조된 듀플렉스 스테인리스 강에서 소결 공정 이후 수냉을 통해 제조한 시편은 기지에 마르텐사이트 조직이 형성되어 노냉한 시편보다 우수한 경도를 나타내고 있다고 보고되고 있다[16]. 본 연구에서도 수냉한 시편의 경우 상대 밀도가 낮음에도 불구하고 빠른 냉각 속도로 인한 마르텐사이트 상의 형성과 높은 전위 밀도가 경도 상승에 기인했다고 판단된다. 동일하게 10분을 유지한 경우에는 빠르게 냉각된 S10W 샘플의 경도가 S10A 샘플보다 낮았는데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 S10W 샘플의 오스테나이트 분율이 15% 이상 높음에 따른 것으로 생각된다. Fe-5Mn-0.2C 소결 합금의 경도는 소결 유지 시간이나 냉각 속도에 따른 기지의 상 변화와 결정립 크기, 오스테나이트의 상 분율이 복합적으로 영향을 미친 결과라고 생각된다. 추가적인 실험과 계산을 통해 이들 사이의 정량적인 관계 분석이 후속 연구로서 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 나노 결정 Fe-5Mn-0.2C 합금 분말을 고에너지 볼 밀을 통해 제조하였으며, 이후 방전 플라즈마 소결을 통해 나노 결정 FeMnNiC 합금을 제조하였다. 소결 유지 시간을 각각 0분, 10분, 냉각 방식을 각각 공냉, 수냉으로 설정하여 소결 합금을 제조하였다. 소결 유지 시간이 길어질수록 같은 냉각 조건에서 오스테나이트 내의 탄소 함량이 높아져 높은 오스테나이트 분율을 나타냈으며, 같은 소결 유지 시간 조건에서 수냉의 경우에서 시멘타이트 석출을 방지하여 높은 오스테나이트 분율을 나타내는 결과를 나타내었다. 경도 측정 결과, 소결 유지 시간과 냉

각 속도에 따라 결정립 크기와 오스테나이트 상 분율, 기지의 상 변화의 복합적인 영향을 받아 SnoW, S10A, SnoA, S10W 샘플 순으로 경도가 높게 나타났다. 이를 통해 Fe-5Mn-0.2C 합금과 같은 조성의 샘플에서 소결 공정의 소결 유지 시간과 냉각 속도 차이에 따라 탄소 고용도의 차이가 발생하며, 기계적 성질에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 교육부 산하 한국연구재단의 이공계 개인 기초 과학 연구지원사업으로부터 지원받아 수행되었습니다 (2016R1D1A1B03935163).

References

- [1] R. L. Miller: Metall. Mater. Trans. B, **3** (1972) 905.
- [2] S. Lee, S.-J. Lee, S. S. Kumar, K. Lee and B. C. De Cooman: Metall. Mater. Trans. A, **42** (2011) 3638.
- [3] J. M. Torralba, A. Navarro and M. Campos: Mater. Sci. Eng., A, **573** (2013) 253.
- [4] G. Frommeyer, U. Brux and P. Neumann: ISIJ Int., **43** (2003) 438.
- [5] S.-J. Lee, S. Lee and B. C. De Cooman: Scr. Mater., **64** (2011) 649.
- [6] K. Kim and S.-J. Lee: Mater. Sci. Eng., A, **698** (2017) 183.
- [7] S.-J. Lee, S. Lee and B. C. De Cooman: Int. J. Mater. Res., **104** (2013) 423.
- [8] S.-J. Oh, D. Park, K. Kim, I.-J. Shon and S.-J. Lee: Mater. Sci. Eng., A, **725** (2018) 382.
- [9] S.-J. Oh, I.-J. Shon and S.-J. Lee: J. Korean Powder Metall. Inst., **25** (2018) 126.
- [10] C. Kuhrt and L. Schultz: J. Appl. Phys., **73** (1993) 1975.
- [11] G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metall., **1** (1953) 22.
- [12] I. Mobasherpour, A. A. Tofigh and M. Ebrahimi: Mater. Chem. Phys., **138** (2013) 535.
- [13] B. L. Averbach and M. Cohen: Trans. AIME., **176** (1948) 401.
- [14] H. Luo, J. Shi, C. Wang, W. Cao, X. Sun and H. Dong: Acta Mater., **59** (2011) 4002.
- [15] I. Seki and K. Nagata: ISIJ Int., **45** (2005) 1789.
- [16] F. Martin, C. Garcia, Y. Blanco and M. L. Rodriguez-Mendez: Mater. Sci. Eng., A, **642** (2015) 360.