



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2012년 2월  
석사학위논문

냉간금형용 STD11 강의 내마모 특성에  
미치는 크라이오처리의 영향

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재공학전공)

김 형 준

냉간금형용 STD11 강의 내마모 특성에  
미치는 크라이오처리의 영향

Effect of Cryogenic Treatment on the Wear Resistance of  
STD11 Steel

2012년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재공학전공)

김 형 준

# 냉간금형용 STD11 강의 내마모 특성에 미치는 크라이오처리의 영향

지도교수   장   우   양

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2011년 10월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재공학전공)

김   형   준



# 김형준의 석사학위 논문을 인준함

위원장    조선대학교    교수    최 병 상    (인)

위    원    조선대학교    교수    장 희 진    (인)

위    원    조선대학교    교수    장 우 양    (인)

2011년 11월

조선대학교 대 학 원

# 목 차

LIST OF TABLES .....	iv
LIST OF FIGURES .....	v
ABSTRACT .....	ix
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
제 1 절 Fe-Cr-C강의 상변태 .....	3
1. Fe-Cr-C강의 상태도 .....	3
제 2 절 마르텐사이트 변태 .....	6
1. 무확산 변태 .....	6
2. Habit plane .....	7
3. 결정격자 방위관계 .....	7
4. 표면기복 .....	8
5. 협동적 원자운동에 의한 변태 .....	9
6. 마르텐사이트의 미세조직 .....	10
제 3 절 크라이오 처리 .....	12
1. 크라이오 처리란? .....	12
2. 크라이오처리 공정 .....	12
3. 크라이오처리의 경화 기구 .....	13
제 4 절 마르텐사이트의 템퍼링 .....	15

<b>제 3 장 실험방법</b> .....	<b>21</b>
제 1 절 시편 .....	21
제 2 절 열처리 .....	21
1. 오스테나이트화 처리 및 퀴칭 .....	21
2. 상향 퀴칭 .....	22
3. 크라이오 처리 .....	22
3. 템퍼링 .....	24
제 3 절 미세조직 관찰 .....	24
제 4 절 X-선 회절시험 .....	25
제 5 절 기계적 성질 .....	26
1. 경도시험 .....	26
2. 마모시험 .....	26
<b>제 4 장 결과 및 고찰</b> .....	<b>28</b>
제 1 절 예비실험 .....	28
1. 마모조건에 따른 마모특성 .....	28
2. 에칭 조건에 따른 미세조직 .....	31
제 2 절 퀴칭 조건에 따른 상변화 .....	34
1. 오스테나이트화 시간 및 유지온도 .....	34
2. 냉각속도 .....	42
제 3 절 크라이오처리에 따른 제 특성 변화 .....	45
1. 미세조직 .....	45
2. 경도 .....	50
제 4 절 템퍼링에 따른 제 특성 변화 .....	52
1. 미세조직 .....	52
2. 경도 .....	66
제 5 절 내마모 특성 .....	69

제 5 장 결 론 ..... 75

참 고 문 헌 ..... 76

## LIST OF TABLES

<b>Table 2. 1</b> Carbides claimed to form during tempering of Fe-C martensite .....	16
<b>Table 3. 1</b> Chemical composition of the alloy used in this study(wt.%) .....	21
<b>Table 3. 2</b> Chemical composition of echants for tool and die steels .....	25
<b>Table 4. 1</b> Etchants for STD11 steel used in this study .....	31
<b>Table 4. 2</b> X-ray Diffraction angles of ferrite, martensite, austenite and complex carbides(CuKa) .....	48

## LIST OF FIGURES

<b>Fig. 2.1</b> Equilibrium phase diagram of Fe-X%Cr-1.5%C .....	4
<b>Fig. 2.2</b> CCT Diagram of Fe-11.5%Cr-2.1%C-X(X=Mo,V) steel. ....	5
<b>Fig. 2.3</b> Schematic diagram showing the free energy change for a martensite transformation. ....	6
<b>Fig. 2.4</b> Diagram of martensite crystal, showing shear and surface tilting. ....	7
<b>Fig. 2.5</b> Schematic diagram of $\gamma \rightarrow \alpha'$ . ....	8
<b>Fig. 2.6</b> Schematic diagram of martensite transformation. ....	9
<b>Fig. 2.7</b> Diagram illustrating both deformations required for formation of martensite phase; (a) lattice deformation, (b) slip type and (c) twin type. ....	10
<b>Fig. 2.8</b> Morphology and crystallography of $\alpha'$ (bcc or bct) martensite in ferrous alloys. ....	11
<b>Fig. 2.9</b> Example of cryogenic treatment. ....	13
<b>Fig. 2.10</b> Martensite conditioning .....	14
<b>Fig. 2.11</b> Carbon segregation during quenching of iron-carbon martensites, as detected by electrical resistivity measurements .....	15
<b>Fig. 2.12</b> Tempering of low-carbon martensite at 150°C, as indicated by changes in electrical resistivity .....	18

**Fig. 2.13** Hardness of iron-carbon martensites tempered 1 h at 100°C to 700°C · 19

**Fig. 3.1** Horizontal tube furnace for tempering ..... 22

**Fig. 3.2** Schematic diagram for cryogenic treatments: (a) LN<sub>2</sub> dewer, (b) LN<sub>2</sub>, (c) Cu tube, (d) specimen, (e) DC motor, (f) DC power supply, (g) thermocouple, (h) data logger and (i) recorder. .... 23

**Fig. 3.3** Cooling curves obtained from cooling apparatus for sub-zero and cryogenic treatments. .... 23

**Fig. 3.4** Schematic diagram of quenching, cryogenic treatment and tempering process. .... 24

**Fig. 3.5** High speed universal wear tester. .... 26

**Fig. 4.1** Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min with wear load. .... 29

**Fig. 4.2** Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min with wear speed. .... 30

**Fig. 4.3** Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min with wear distance. .... 30

**Fig. 4.4** Optical light micrographs of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min, and then oil-quenched at 20°C. .... 33

**Fig. 4.5** Optical light and SEM micrographs of STD11 steel with austenitizing

time; (a) 1,020°C×20min, (b) 1,020°C×40min and (c) 1,020°C×80min. ....	35
<b>Fig. 4.6</b> ..(a) TEM micrographs and (b) EDS analysis results of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min, and then quenched in aqua oil. ....	36
<b>Fig. 4.7</b> X-ray diffraction patterns of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 20, 40 and 80 min and then oil-quenched at 20°C. ....	37
<b>Fig. 4.8</b> Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing time ...	37
<b>Fig. 4.9</b> Optical light and SEM micrographs of STD11 steel with austenitizing temperature; (a) 960°C×40min, (b)1,020°C×40min and (c) 1,080°C×40min ....	40
<b>Fig. 4.10</b> X-ray diffraction patterns of STD11 steel with austenitizing temperature .....	41
<b>Fig. 4.11</b> Change in mean grain size of STD11 steel with austenitizing temperature .....	41
<b>Fig. 4.12</b> Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing temperature .....	42
<b>Fig. 4.13</b> Optical light and SEM micrographs of STD11 steel with cooling rate; (a) WQ, (b) OQ and (c) compressed air .....	43
<b>Fig. 4.14</b> Change in Vickers hardness value of STD11 steel with cooling rate. ...	44
<b>Fig. 4.15</b> X-ray diffraction patterns of STD11 steel quenched at 960 °C and then immersed in LN <sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively. ....	46



<b>Fig. 4.16</b> X-ray diffraction patterns of STD11 steel quenched at 1,020 °C and then immersed in LN <sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively. ....	47
<b>Fig. 4.17</b> X-ray diffraction patterns of STD11 steel quenched at 1,080 °C and then immersed in LN <sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively. ....	47
<b>Fig. 4.18</b> Optical light micrographs of STD11 steel quenched at 960 °C and then immersed in LN <sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively. ....	49
<b>Fig. 4.19</b> Change in Vickers hardness value of STD11 steels with austenitizing temperature. ....	51
<b>Fig. 4.20</b> Change in Vickers hardness of STD11 steels quenched at 960, 1020 and 1,080 °C with cryogenic treatment time. ....	51
<b>Fig. 4.21</b> X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 960 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. ....	54
<b>Fig. 4.22</b> X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 960 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. ....	54
<b>Fig. 4.23</b> X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. ....	55
<b>Fig. 4.24</b> X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. ....	55
<b>Fig. 4.25</b> X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. ....	56

- Fig. 4.26** X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .... 56
- Fig. 4.27** X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .. 57
- Fig. 4.28** X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. · 57
- Fig. 4.29** X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. · 58
- Fig. 4.30** X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. · 58
- Fig. 4.31** X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. · 59
- Fig. 4.32** X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .. 59
- Fig. 4.33** SEM micrographs of STD11 steel quenched at 960 and 1020 °C, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively. .... 61
- Fig. 4.34** SEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,080 °C, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively. .... 62
- Fig. 4.35** SEM micrographs of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively. .... 63

**Fig. 4.36** SEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively. .... 64

**Fig. 4.37** SEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively. .... 65

**Fig. 4.38** Change in Vickers hardness of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .... 67

**Fig. 4.39** Change in Vickers hardness of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .... 67

**Fig. 4.40** Change in Vickers hardness of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .... 68

**Fig. 4.41** Change in wear rate of STD11 steel with austenitizing temperature. .... 70

**Fig. 4.42** Change in wear rate of the STD11 steel quenched at 960, 1,020 and 1,080 °C with cryogenic treatment time. .... 70

**Fig. 4.43** Change in wear rate of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .... 71

**Fig. 4.44** Change in wear rate of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .... 71

**Fig. 4.45** Change in wear rate of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in

LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively. .... 72

**Fig. 4.46** Wear trace of STD11 steel with austenitizing temperature; (a) 960 °C, (b) 1020 °C and (c) 1080 °C ..... 73

**Fig. 4.47** Wear trace of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively ..... 74

# Abstract

## Effect of Cryogenic Treatment on the Wear Resistance of STD11 Steel

By Kim Hyeung Jun

Advisor: Prof. Jang Woo-Yang Ph. D.

Dept. of Advanced Parts & Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The effects of austenitizing, cryogenic treatment and tempering conditions on microstructure, phase transformation and mechanical properties have been studied in the STD 11 steel for tool and die applications.

The results obtained are as follows;

(1) The volume fraction of carbides decreases with an increase in austenitizing time, resulting in a decrease in Vickers hardness. When STD 11 steel is austenitized at a higher temperature, the volume fraction of carbides dissolved in matrix increases and the volume fraction of retained austenite increases due to the stabilization of parent phase.

(2) Retained austenite vanished by cryogenic treatment *i.e.*, by immersing in LN<sub>2</sub>(-196°C) for 12 hrs, which is originated from transformation from austenite to martensite. However, the austenite → martensite transformation does not progress further, even though holding time in LN<sub>2</sub> (-196°C) is more than 24 hrs.

(3) Vickers hardness value increases by cryogenic treatment and the maximum value(HV=819) can be obtained in the specimen quenched at

1,080 °C, and then immersed in LN<sub>2</sub>(-196°C) for 24 hrs.

(4) By tempering at 200 °C, transition carbides( $\epsilon, \eta$ ; Fe<sub>2,4</sub>C) begin to appear in matrix, while retained austenite transforms to bainite. The volume fraction of transition carbides increases with a rise in tempering temperature but it decreases by tempering at 500 °C.

(5) During tempering process, Vickers hardness value decreases with a rise in tempering temperature but it increases again by tempering at 500 °C due to the secondary hardening.

(6) The wear rate of quenched specimen increases, as austenitizing temperature rises or the volume fraction of retained austenite increases. On the other hand, the wear rate of the specimen cryogenic-treated becomes smaller with a rise in tempering temperature because of uniform and nano-sized precipitates precipitated in matrix by tempering.

# 제 1 장 서 론

최근 프레스 금형의 경우 피가공재의 고강도화, 고정밀도화 및 생산성 향상을 위한 고속화 등으로 금형이 받는 열적·기계적 부하는 지속적으로 증가하고 있으며 이에 대한 대책으로 고내마모·장수명 금형의 소재 개발 및 열/표면처리기술 개발에 대한 요구가 증대되고 있는 실정이다.

그러나 프레스 금형강으로 주로 상용되는 STD11강은 조대한 조정 탄화물이 기지에 정출되고 또한 프레스 금형강의 전통적인 열처리법인 퀴칭-템퍼링에 의해서 는  $\epsilon$  탄화물이 기지에 석출<sup>1,2)</sup>되기 때문에 최근의 피가공재의 고강도화, 고정밀도화 및 고속화 등에 요구되는 금형재료 수요에 대응하고 있지 못하고 있다.

특히 최근에는 차체 경량화에 따른 고강도 강판의 적용범위가 확대되고 있으며 이러한 고강도 강판은 성형시 프레스 압력이 크고 가공발열도 크기 때문에 금형의 마모, 소착 및 금형연화 등의 문제<sup>3~5)</sup>가 발생하게 되어 기존의 금형재료와는 다른 강종 개발이 요구되고 있다.

그 동안 생산현장에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 진공로를 도입하여 금형 공구강의 열처리에 적용하고 있으며 심냉처리( $0^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ )에 의해 잔류 오스테나이트의 마르텐사이트화를 통하여 원하는 기계적 성질을 얻는 공정을 채택하고 있으나 만족할 만한 결과를 얻지 못하기도 있는 실정이다.

한편 구미 선진국에서는 금형공구강에 대한 전통적인 퀴칭-템퍼링 공정 중 크라이오처리(Cryogenic treatment)-오스테나이트이징처리 후 액체질소 온도에 많게는 수 시간에서 수십 시간 침지한 후 상향 퀴칭-하어 조직을 치밀하게 하고 마르텐사이트의 분해와 미세한 탄화물의 석출을 유도하여 기계적 성질을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있다<sup>6~12)</sup>.

특히 크라이오처리의 큰 장점은 금형공구강의 경도뿐만 아니라 결정의 미세화, 미세한 탄화물의 석출 등에 의해 내마모성을 개선하고 치수 안정성에도 크게 기여하는 것으로 알려져 있으며 미국 및 일본 등의 포드사, IBM사, 사다파이트사 및 덴센스틸사 등에서는 펀치, 금형, 컷터 및 엔드밀 등의 공구강에 이미 적용하고 있다<sup>13~15)</sup>.

그러나 진공열처리 후 잔류오스테나이트의 저감, 내마모성의 획기적인 개선 및 치수 변형을 방지할 목적으로 시행되는 크라이오처리 공정은 아직 국내에서는 시

도되지 않고 있으며 특히 차체 경량화에 따른 자동차 업계의 고강도강의 채용에 따라 고강도강 프레스 성형용 급형의 장수명화를 위해서는 내마모강의 크라이오처리기술 개발은 필연적이다.

크라이오 처리 공정은 퀘칭 후 부품을 액체질소 또는 액체 헬륨 온도에 장시간 침지시켜 잔류 오스테나이트의 제거는 물론 마르텐사이트 내의 과포화된 C원자의 재배열을 통하여 이후 저온 템퍼링에 의해 미세한 탄화물( $\eta$  탄화물)을 석출시켜 시효변형, 내마모성 및 내피로성 등을 개선시키는 것으로 보고<sup>16~20)</sup>되고 있다.

그러나 Fe-Cr-C-X(X=Mo, V, W등)강을 Mf 온도 이하로 급냉하여 마르텐사이트를 얻은 후 크라이오처리하였을 때 액체질소 또는 액체헬륨 온도에서 과포화된 C원자의 재배열 및 이후 템퍼링 조건에 따른 탄화물의 석출거동에는 아직 불명확한 점이 많다. 또한 실용적인 관점에서 여러 열처리 조건에서 얻어진 다양한 미세조직(마르텐사이트, 잔류오스테나이트,  $\eta$ ,  $\chi$ ,  $\epsilon$  또는  $\theta$  탄화물 등) 과 기계적 성질(경도, 내마모성 및 충격인성 등)과의 관계 역시 모호한 점이 많다.

본 연구에서는 Fe-11~13wt%Cr-1.4~1.6wt%C에 소량의 Mo, V 및 W등과 같은 탄화물 형성원소를 포함한 STD11강을 대상으로 오스테나이트화 조건, 크라이오처리 조건 및 템퍼링 조건 등에 따른 미세조직 변화 및 탄화물의 석출 등을 조사하였으며 열처리 조건에 따라 다르게 나타나는 미세조직이 STD강의 내마모 특성에 미치는 영향에 대하여 규명하고자 하였다.

본 연구의 연구 내용 및 범위는 다음과 같다.

- (1) QT처리한 STD11강의 마모조건에 따른 마모 특성 평가
- (2) 오스테나이트화 조건(온도 및 시간)에 따른 미세조직 및 기계적 성질
- (3) 크라이오처리에 따른 미세조직 및 기계적 성질 평가
- (4) 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 템퍼링 조건



## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 Fe-Cr-C강의 상변태

#### 1. Fe-Cr-C강의 상태도<sup>1)</sup>

Fig. 2.1은 Fe-Cr-1.5%C계 합금 상태도를 나타낸다<sup>1)</sup>. Fe-Cr-C계 합금에서 생성될 수 있는 상은 Cr의 함량에 따라 다르나  $M_3C$ (~15wt%Cr),  $M_7C_3$ (~55wt%Fe),  $M_{23}C_6$ (~30wt%Fe) 및  $M_3C_2$ (~20wt%Fe) 등과 같은 탄화물과 흑연,  $\alpha$ -페라이트, Cr-페라이트, 오스테나이트 및 시그마상(FeCr) 등이 있다<sup>1)</sup>.

Cr의 양이 2wt%이하에서의 상변태는 Fe-C 합금과 유사하나 Cr 양이 증가하면 단상 오스테나이트의 영역이 좁아지고 20wt%Cr에서는 오스테나이트 구역은 나타나지 않는다. Cr의 양이 12~18wt%인 범위에서는 용융상태로부터  $\gamma$  상이 초정으로서 정출되고 온도가 저하하면 800°C~1200°C 온도구간에서 복합탄화물인  $M_7C_3$ 이 생성된다.

특히 Cr의 함량이 12.7wt%인 STD 11 냉간 금형강의 경우 공석변태온도 직상에서는  $\alpha+\gamma+M_7C_3$ 가 평형상으로 존재하나 공석변태온도인 750°C이하에서는 공석반응( $\gamma \rightarrow \alpha+M_3C$ )에 의해  $\alpha+M_3C+M_7C_3$ 가 평형상으로 존재한다.

그러나 STD11강을 오스테나이트화 온도인  $\gamma+M_7C_3$  구역까지 가열하여 탄화물이 분해되어 오스테나이트 내로 균일하게 확산될 수 있도록 일정 시간 유지한 후 급냉하면 C 원자가 과포화된 마르텐사이트가 얻어 진다. 준안정상인 마르텐사이트는 격자 내에 과포화 C 원자뿐만 아니라 급냉에 의해 도입된 전위 및 쌍정과 같은 격자결함들을 포함하고 있기 때문에 슬립에 대한 저항력을 증가시켜 합금의 강도 상승에 기여하게 된다.

임계온도 이하의 어느 일정한 온도에서 변태가 진행되는 것을 연속냉각곡선(CCT곡선)으로 나타낼 수 있다. 이 곡선은 변태시작 및 종료에 필요한 시간을 온도의 함수로 나타낸 것으로 Fig. 2.2는 지름 4.5mm, 길이 15mm인 Fe-11.5%Cr-2.1%C-X(X=Mo,V)강을 이용하여 열팽창분석기와 미세조직 관찰을 통하여 구한 연속냉각곡선을 나타낸 것으로서 냉각속도에 따라 나타나는 상의 종류, 잔류 오스

테나이트의 양 및 경도 등을 나타내고 있다[ R ].

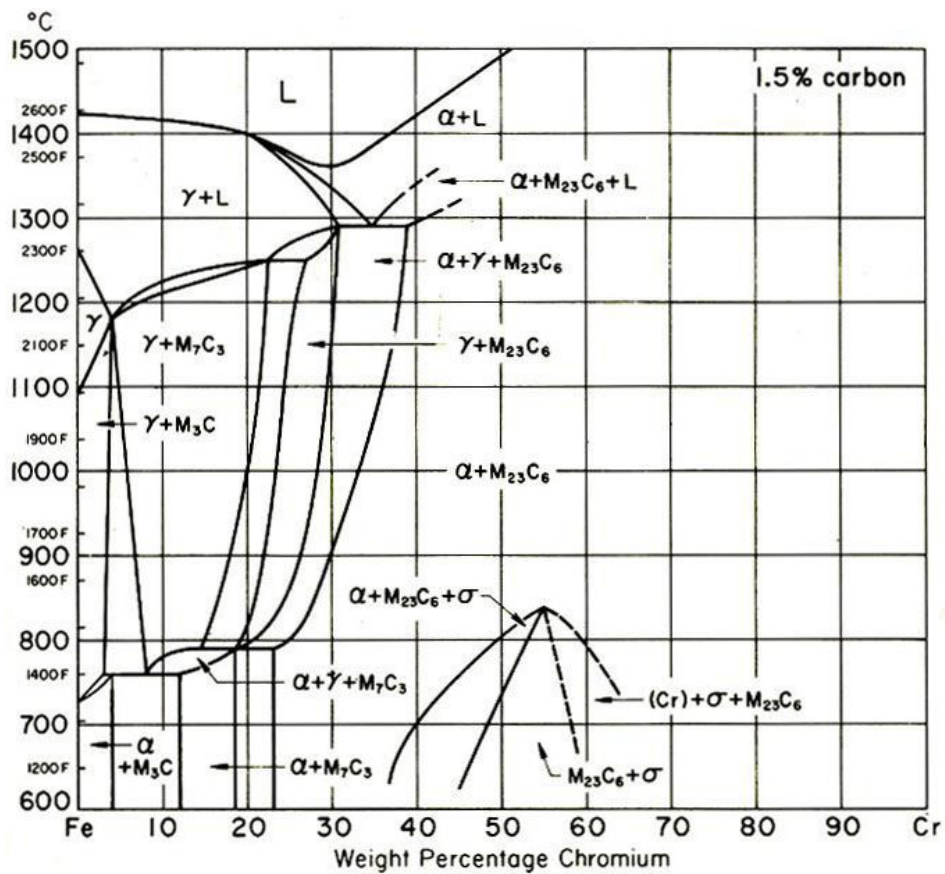


Fig. 2. 1 Equilibrium phase diagram of Fe-X%Cr-1.5%C<sup>1)</sup>.

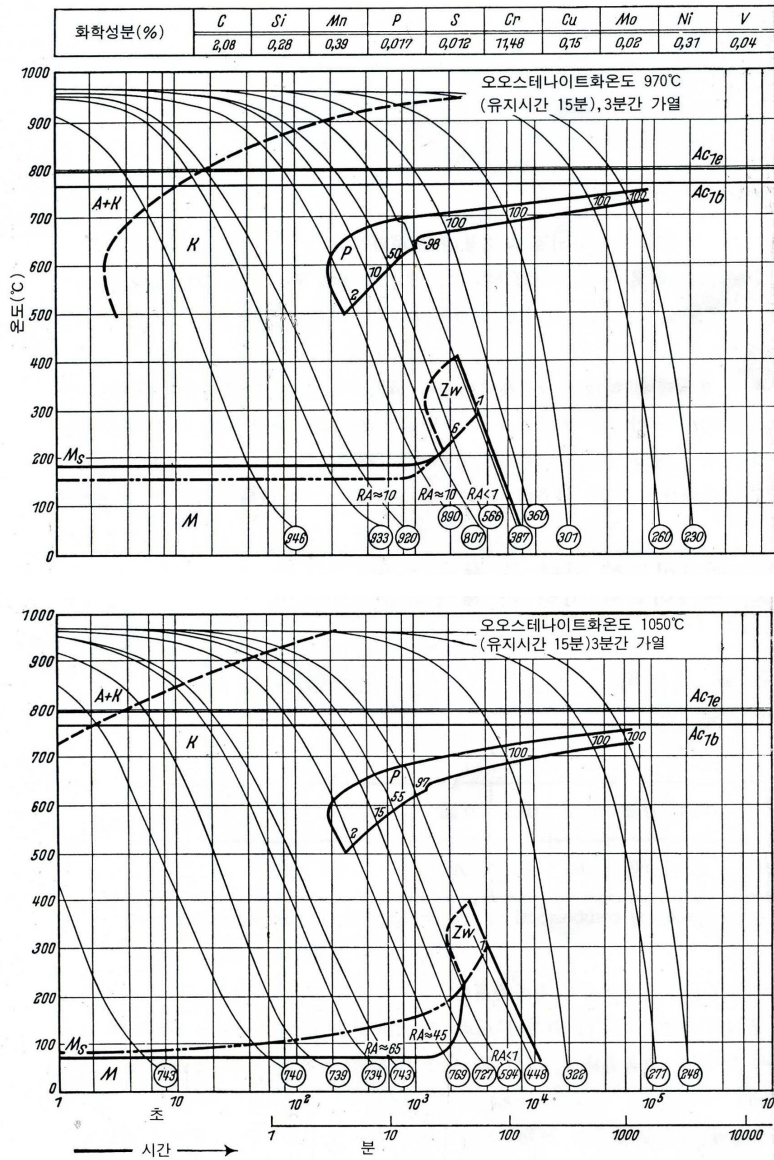


Fig. 2. 2 CCT Diagram of Fe-11.5%Cr-2.1%C-X(X=Mo,V) steel<sup>21)</sup>.

- |  |   |
|--|---|
| <p>A+K austenite+ carbide formation zone</p> <p>K carbide formation zone</p> <p>P pearlite formation zone</p> <p>O vickers hardness HV</p> | <p>Zw bainite formation zone</p> <p>M martensite formation zone</p> <p>RA retained austenite</p> <p>1;2... amount of matrix</p> |
|--|---|

## 제 2 절 마르텐사이트 변태

### 1. 무확산변태

일반적으로 상변태는 각 원자들이 개별적으로 장범위 확산을 함으로써 일어나지만, 마르텐사이트 변태는 이러한 확산을 동반함이 없이 모상 중의 다수원자가 단변에 협동적으로 이동함으로써 새로운 결정을 생성한다.

변태에 관여하는 어떤 원자도 한 원자간거리 이상은 이동하지 않으며 생성상 중의 어떤 원자도 원자들의 상대적 위치는 다르지만 모상결정에 있어서의 이웃 원자를 그대로 인접원자로 갖고 있다. 이 때문에 모상과 마르텐사이트의 화학조성은 동일하며 이러한 사실은 마르텐사이트 변태에 있어서 중요한 요소이다<sup>23,25)</sup>.

Fig. 2.3을 보면  $\gamma \rightarrow \alpha'$ 가 일어나기 위해서는  $\gamma$ 의 자유에너지 보다  $\alpha'$ 의 자유에너지가 낮아야 한다. 그러나 변태에는 계면에너지, 변태이외의 에너지 등과 같은 여분의 에너지를 필요하므로  $\gamma$ 와  $\alpha'$ 의 자유에너지차가 그것을 넘지 않으면 안 된다. 즉, 변태에는 구동력(Driving force)이 필요하다. 따라서 동일탄소량의  $\gamma$ 와  $\alpha'$ 가 평형하는 온도  $T_0$ 보다 적당히 낮은 온도까지 과냉해야 변태가 일어나기 시작한다. 이 과냉도는 강의 경우는 큰 편이어서  $200^\circ\text{C}$ 정도이다<sup>25)</sup>.

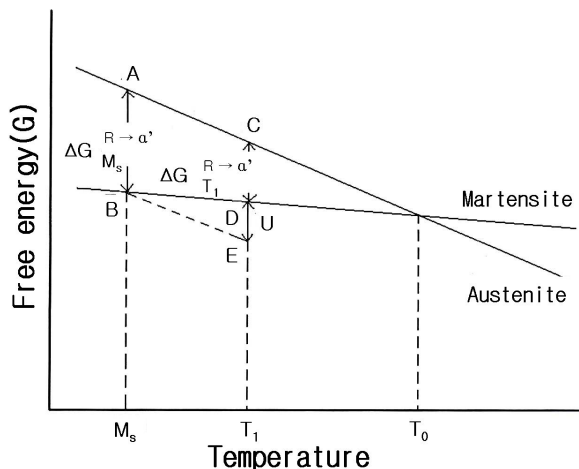


Fig. 2. 3. Schematic diagram showing the free energy change for a martensite transformation<sup>25)</sup>.

## 2. Habit plane

한 개의 모상결정 중에 형성된  $\alpha'$ 판은 habit plane<sup>22,24,25)</sup>이라고 부른 모상격자의 특정면에 평행으로 되어 있다. 보통 이 habit plane은 고지수의 결정학적 면이다. 예컨대, 고탄소강의  $\alpha'$ 판의 habit plane은  $\{225\}_r$ 이며 이 habit plane은 반응온도 및 조성에 따라 달라지기도 한다. Fe-C 강 of habit plane을 조성에 따라 나타내면 0 ~ 0.4 w/o C에서는  $\{111\}_r$ , 0.4 ~ 1.4w/o C에서는  $\{225\}_r$ , 1.4 ~ 1.8w/o C에서는  $\{259\}_r$ 이다. 이처럼  $\alpha'$ 는 모상의 특정면에서만 생성된다는 것이  $\alpha'$  반응의 특성으로 되어 있다. Fig. 2.4는 마르텐사이트의 특정면인 habit plane을 나타내고 있다<sup>23)</sup>.

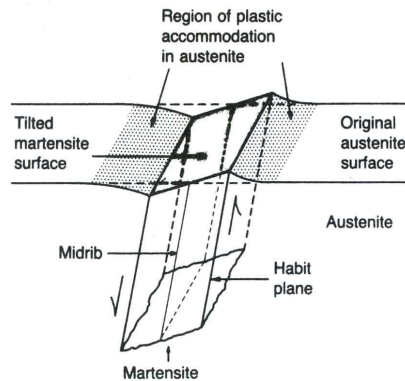


Fig. 2. 4. Diagram of martensite crystal, showing shear and surface tilting<sup>26)</sup>.

## 3. 결정격자 방위관계

마르텐사이트 변태에서는 생성상의 결정방위와 모상의 결정방위가 일정한 관계를 유지하고 있다. 예컨대 탄소강의 경우는  $(111)_r // (011)\alpha'$ ,  $[\bar{1}01]_r // [\bar{1}\bar{1}1]\alpha'$  인 관계가 있다. 이것은 Fig. 2.5의 (a) 및 (b)에서 사선친 삼각형의 면이 서로 평행하며, 그중의 한 개의 방향이 서로 평행하게 되었다. 이 관계를 발견자의 이름을 따라 Kurdjumov-Sachs (K-S)의 관계라고 한다. Fe-30wt%Ni 합금에서는  $(111)_r // (011)\alpha'$ ,  $[11\bar{2}]_r // [0\bar{1}1]\alpha'$ 의 관계가 성립하며 이것을 서산(Nishiyama)의 관계라고 한다. 면의 평행관계는 K-S 관계와 같으며 그 면내의 방향은 Fig. 2.5으로

부터 알 수 있는바와 같이 K-S관계와 약  $5^\circ$ 의 차가 있다. 또 Ni강 (22w/o Ni, 0.8w/o C)에서는 Greninger-Troiano의 관계가 성립한다. 이와 같이 강의 성분 따라 일정한 격자방위관계가 있는 것이  $\alpha'$ 의 특성으로 되어 있다<sup>26,27</sup>.

#### 4. 표면기복

$\alpha'$ 가 생기면 표면에 요철이 나타난다. 강에 Ni 등을 다량 넣어서 실온에서 오스테나이트 상으로 만든 다음, 표면을 곱게 연마하여 Ms점 이하로 냉각해서  $\alpha'$ 를 생성 시키면  $\alpha'$  결정이 표면에 요철이 생긴다. 이것을 표면기복(Surface relief)이라고 한다. 이 표면기복의 양상은 불규칙한 것이 아니고 표면의 경사각이 결정방위에 따라서 일정 값을 갖는다. 또 모상표면에 미리 선을 그어 놓으면  $\gamma$ 과  $\alpha'$ 의 경계에서 선에 굴절이 생긴다.

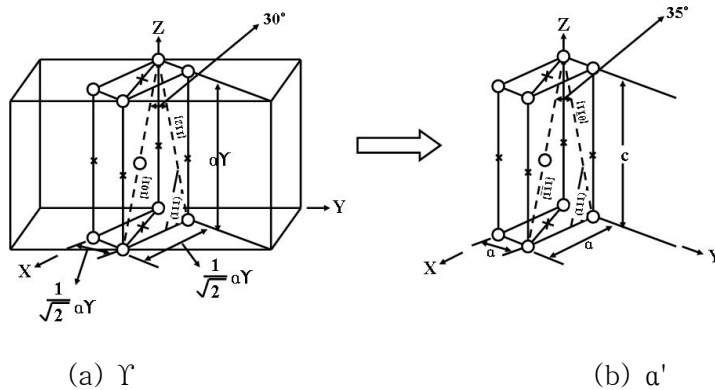


Fig. 2. 5. Schematic diagram of  $\gamma \rightarrow \alpha'$ <sup>23)</sup>.

이 굴절각도 결정방위에 따라서 일정 값을 갖는다. 이와 같이 결정 방위에 따라서 표면기복, 선의 굴절 등이 있다는 것은,  $\gamma \rightarrow \alpha'$  변태시 일정한 형태변화 (결정의 외형변화)가 일어났다는 표면에의 증거이다<sup>23,26,27</sup>.

## 5. 협동적 원자운동에 의한 변태

전술한 바와 같이 마르텐사이트는 무확산변태이므로 어떤 체적의  $\Upsilon$ 가 그대로 구조가 다른  $\alpha'$ 에 변태하는 것이다. 이 경우 어떤 방식에 의해서  $\alpha'$ 결정이 만들어지는가가 문제이다. 단지 간단하게  $\Upsilon$ 결정이 깨져서 한 원자씩 독립적으로 움직여서  $\alpha'$ 결정으로 되는 방식도 생각할 수 있지만, 생성된  $\alpha'$ 결정에는 일정한 habit plane이 있으며  $\Upsilon$ 정과  $\alpha'$ 결정사이에 일정한 방위 관계가 있다는 점 등을, 표면에 일정한 형태변화가 있다는 것과 같이 생각해 보면, 마르텐사이트 변태 중에는 그러한 외형적 변화만이 아니고 내부적으로도 원자가 질서 있는 이동을 했기 때문에 나타난 결과라고 생각하지 않을 수 없다. 그 원자의 운동에는 어느 정도의 열진동은 동반되고 있지만 액체 또는 기체와 같이 자유롭지는 않고, 바로 이웃한 원자와 작용해서 기하학적으로도 어떤 협동적 운동을 유지하면서 새로운 결정을 형성한다<sup>23,26)</sup>.

Fig. 2.6에서 보는 바와 같이 (a)의 결정과  $\Upsilon$ 가 (b)의 결정과 같이 변형하는 것이기 때문에, 이것이 결정내부에서 일어남으로 A의 부분은 공극이 생기며 B부분에서는 포개지는 모순이 일어난다. 이렇게 되어서는 안되므로, 변태변형을 저지하는 역응력이 외부로부터 작용하게 된다. 이것을 완화하기 위해서는, 탄성변형 정도로도 불충분하며, 변태하는 부분에 현저한 소성변형이 일어나서 그것을 보충하지 않으면 안된다. 물론 이것은 변태의 진행과 평행해서 행해진다<sup>26,28)</sup>.

이 보충변형의 방법은 보통의 소성변형의 경우와 같이 전위의 운동이라고 믿고 있다. 그것이 완전전위이면 slip으로 되면 부분전위이면 격층결함 또는 내부쌍정으로 된다. Fig. 2.16의  $\alpha'$ 내부의 이러한 결함들은 보통의 소성변형시 보다는 월등히 많은 수가 존재한다. 실제로 이와 같은 보충변형의 흔적으로서 격자결함들이  $\alpha'$ 결정 내에 존재함이 전자현미경으로 관찰된다.

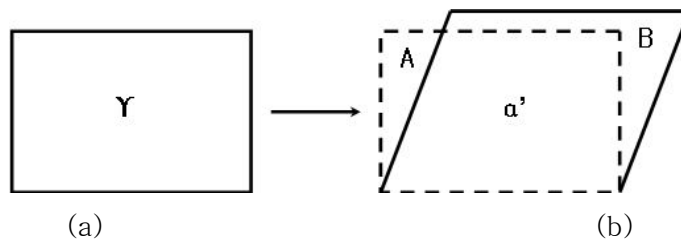


Fig. 2. 6(15). Schematic diagram of martensite transformation.<sup>23,29)</sup>

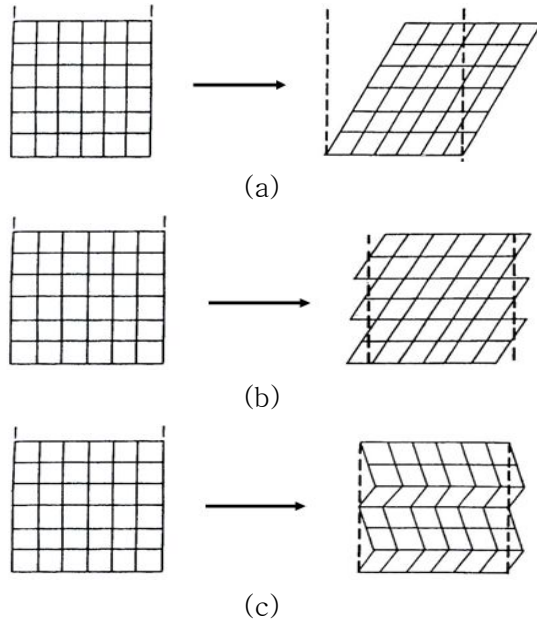


Fig. 2. 7(16). Diagram illustrating both deformations required for formation of martensite phase; (a) lattice deformation, (b) slip type and (c) twin type<sup>29,30</sup>.

## 6. 마르텐사이트의 미세조직

C 원자가 과포화된 마르텐사이트는 탄소 함량에 따라 Fig. 2.8과 같이 미세조직이 다르게 나타난다. 즉 탄소 함량이 증가함에 따라 래쓰상(Lath), 렌즈상(lenticular) 및 판상(Thin plate) 등으로 구분된다. 또한 C 원자의 과포화 정도에 따라 이들 미세조직의 내부에는 전위 및 쌍정 등과 같은 결함들이 존재한다<sup>23,26</sup>.

또한 C 원자 함량에 따라 habit plane 및 오스테나이트/마르텐사이트 방향관계가 다르며 특히 마르텐사이트 변태 개시온도인  $M_s$  온도는 C 원자의 함량이 증가하면 감소한다.



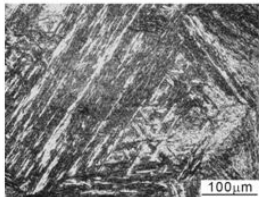
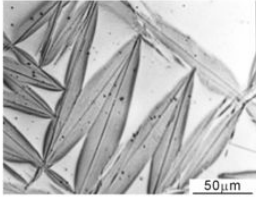
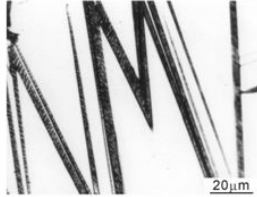
	Lath (Fe-9%Ni-0.15%C)	Lenticular (Fe-29%Ni-0.26%C)	Thin plate (Fe-31%Ni-0.23%C)
			
Substructure	Dislocation	Dislocation Twin (midrib)	Twin
Habit plane	$\{111\}_A$ $\{557\}_A$	$\{259\}_A$ $\{3\ 10\ 15\}_A$	$\{3\ 10\ 15\}_A$
O.R.	K-S	N-W G-T	G-T
Ms	high ←	→ low	

Fig. 2. 8(17). Morphology and crystallography of  $\alpha'$  (bcc or bct) martensite in ferrous alloys<sup>30</sup>.

## 제 3 절 크라이오처리(Cryogenic treatment)<sup>31~37,38~40)</sup>

### 1. 크라이오 처리란 ?

열처리를 온도로써 표현하면, 0°C를 기준으로 하여 그 이상으로 가열하던가, 그 이하로 냉각하던가 또는 가열-냉각을 반복하는 모든 처리가 열처리 범주에 속한다고 말할 수 있다. 그러나 일반적으로 열처리하면 가열하는 처리를 염두에 두게 되지만, 0°C 이하에서의 처리 또한 당연히 열처리의 범주에 속한다고 말할 수 있다.

0°C이하의 온도범위 중 0°C~-100°C까지 사이의 냉각 열처리는 보통 서브처리(Subzero treatment)라 하고, -100°C 이하의 온도에서 처리하는 조작을 크라이오처리(Cryogenic Treatment)라 하여 크게 구별하여 사용하고 있다.

크라이오 처리에서 이용되는 냉각제(또는 냉매)로는 액체질소(LN2)가 일반적이거나, 액체 산소는 산화 문제로, 헬륨은 가격면에서 기피되고 있다. 통상적으로 이용되는 액체질소는 액체 그대로 사용하는 액체법과 기체분위기로 하여 사용하는 가스법이 있는데, 이중 액체법이 가장 많이 이용되고 있다. 크라이오 처리에는, 크라이오 경화(Cryo-quenching), 크라이오 연화(Cryo-tempering) 또는 크라이오 요법(Cryo-therapy)등이 있다<sup>31~35,36,41)</sup>.

크라이오 경화처리는 LN2에 Al합금 또는 스테인리스강의 박판을 침지하여 용체화처리를 하는 공정으로서, 낮은 변형으로 용체화처리가 가능한 것으로 알려져 있다. 즉 이는 수냉시에는 냉각이 3단계(증기막 단계, 비등 단계, 대류 단계)로 진행되므로 변형이 크게 일어나지만, LN2에서의 냉각은 연속적으로 단계없이 냉각이 일어나기 때문이다.

크라이오 연화처리는, 크라이오처리라고도 하며 급냉경화로 인해 발생하는 잔류 오스테나이트의 마르텐사이트화와 이 마르텐사이트에 대한 저온처리의 중복공정으로서 새로운 화제가 되고 있다.

### 2 크라이오처리 공정

현재 이용되고 있는 표준적인 공정은 LN2법이다. 즉, (1) 강재를 Mf점 이하의 온도로 급속 냉각한다. 이때 발생하는 서브제로 크랙(subzero-crack)을 방지하기

위해서는 살이 두꺼운 부품은 100℃의 뜨거운 물에서 연화처리하는 것이 좋다. (2) LN2용기에 갑자기 투입해도 된다. -196℃에 도달하는 데는 약 30분/25mm가 걸리며 유지시간은 20시간 이상 길게 유지한다. (3) 이상의 처리후에는 수중에 투입하여 실온에 유지한다. 이와 같은 조작을 상향 퀴칭(Up-hill quenching)이라 한다. (4) 실온으로 복귀한 후는 가열 연화처리하여 냉각한다(post tempering). (5) 경우에 따라서는 크라이오 처리를 2~3회 반복 시행하는 경우도 있다.

Fig. 2.9는 크라이오 처리의 일반적인 공정을 나타낸 것이다<sup>35,36,41</sup>.

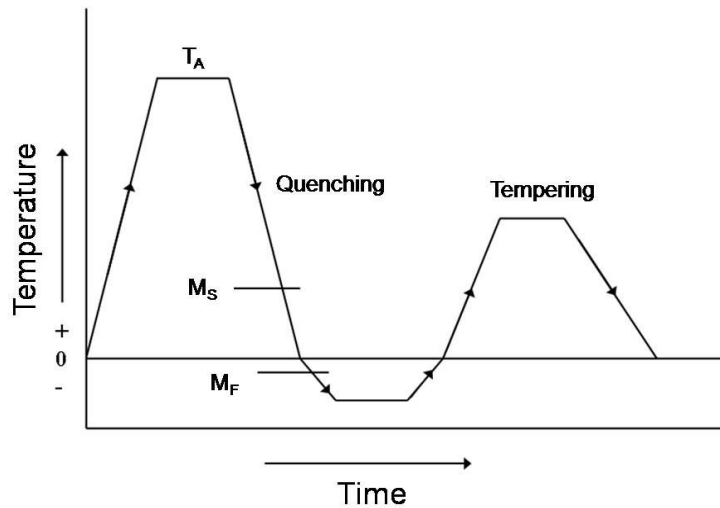


Fig. 2. 9. Example of cryogenic treatment<sup>36)</sup>.

### 3. 크라이오처리의 경화 기구<sup>13,37~40)</sup>

잔류 오스테나이트를 처리하는 방법으로는 (1) 소성가공적인 처리법과 (2) 열처리법의 두 가지 방법이 있다. 다시 말하면, 소성 가공적으로 잔류 오스테나이트를 처리하는 데는 소성가공 유기변태(SRIT)또는, 변태유기 소성(TRIP)을 이용하고, 열적으로 잔류 오스테나이트를 처리하는 데는, ㉠ 급냉 경화 후 고온 템퍼링하거나 ㉡ 서브제로 처리하는 경우가 있다.

㉠은 2차 경화를 나타내는 고합금 공구강에 적용하는 공정으로서 급냉 경화 후

바로 고온 템퍼링 (400~690℃) 처리를 하면 잔류 오스테나이트로부터 탄화물의 미립자가 석출하여 고용도가 낮아진 잔류 오스테나이트는 냉각으로 마르텐사이트화한다. 즉, 급냉 경화후의 가열(Tempering) 냉각의 한 스타일이다. 이것을 일반적으로 경질연화(Temper hardening)라 하는데, 오스테나이트의 고온조건 만들기(Austenite conditioning)이라 하는 것이 알기 쉽다. 즉, 잔류 오스테나이트에서 탄화물을 석출시켜 마르텐사이트화로의 조건을 만들고, 계속 처리되는 냉각으로 잔류 오스테나이트의 마르텐사이트화를 완성하는 것이다.

㉞의 서브제로 처리에는 보통 서브제로처리와 초서브제로처리(크라이오처리)의 두 가지가 있다. 보통 서브제로 처리는 Ms 온도 이하로 급냉 후 바로 0℃ 이하로 급냉한다. 잔류 오스테나이트는 비등온적(Athermal)으로 마르텐사이트화 한다. 물론 등온유지는 필요가 없다. 그 후 실온으로 유지한 후 연화처리(Tempering)한다.

크라이오처리는 강을 Mf점 이하까지 급냉하여 그 온도에서 장시간(20시간 이상) 유지(Isothermal)한다. 그 후 급속히 실온으로 올린(Up-hill quenching) 후 연화한다. 냉각은 Mf점 이하이므로 잔류 오스테나이트는 전부 마르텐사이트로 변태한다. 이것을 장시간 냉온 유지하여 마르텐사이트의 분해와 탄화물 미립 석출의 준비 등의 조건을 만들어 계속되는 연화가열로 이를 완성하는 것이다. 이와 같은 것을, 마르텐사이트의 저온조건 만들기(Martensite conditioning; M. conditioning)라 한다. 잔류 오스테나이트를 온도로 처리하는 데에는, 오스테나이트 저온 조건 만들기의 두 종류가 있다. 고합금 공구강에 대해서는 마르텐사이트 조건 만들기 즉 크라이오처리가 유효적절하다. Fig. 2.10은 오스테나이트 조건 만들기(Austenite conditioning; A. conditioning)와 마르텐사이트 조건 만들기(Martensite conditioning)를 모식도로 나타낸 것이다<sup>36)</sup>.

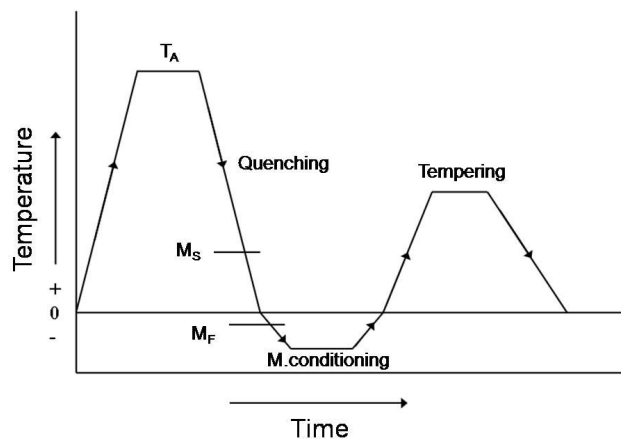


Fig. 2. 10. Martensite conditioning<sup>36)</sup>.

## 제 4 절 마르텐사이트의 템퍼링<sup>42)</sup>

템퍼링은 마르텐사이트 강을 연화시킬 목적으로 가열하는 공정이다. 템퍼링에 개재된 몇몇 공정들에는 격자결함으로의 C의 편석, 탄화물의 석출, 잔류오스테나이트의 변태, 마르텐사이트의 회복 및 재결정 등이 있다.

대부분의 강은 Ms 온도가 실온이상이기 때문에 쿨링 후 C 원자들은 전위 또는 원자공공과 같은 낮은 에너지를 갖는 장소에 재분포하거나 변형시효와 유사한 효과가 나타난다. 이러한 과정을 자기 템퍼링(Self-tempering) 또는 자동 템퍼링(Auto tempering)이라 한다. 이러한 C원자의 재분포는 낮은 온도에서의 템퍼링 중에도 계속 일어날 수 있다.

C 원자의 편석은 광학현미경이나 전자현미경으로는 관찰할 수 없으나 C 원자가 정상적인 격자위치에서 전위나 원자공공의 위치로 이동할 때 전기저항의 변화나 내부마찰의 변화에 의해 검출할 수 있으며 그 결과는 Fig. 2.11과 같다<sup>43)</sup>.

Fe-C 강을 급냉하여 액체질소 온도까지 급냉할 때 특정온도에서 전기저항은 2개의 구역으로 나뉘어 질 수 있다. 먼저 0~0.2%C를 포함한 합금에서는 C함량의 증가와 함께  $10\mu\Omega\text{-cm/wt}\%C$ 의 비율로 전기저항은 증가한다.

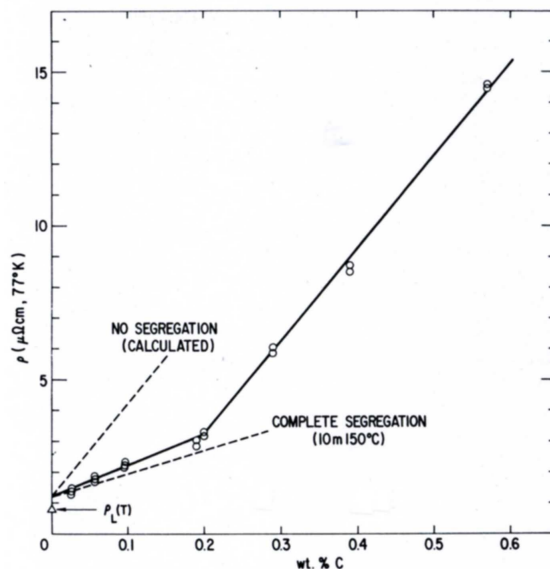


Fig. 2. 11. Carbon segregation during quenching of iron-carbon martensites, as detected by electrical resistivity measurements<sup>43)</sup>.

0.2%에서는 변화속도는  $30\mu\Omega\text{-cm/wt}\%C$ 까지 급격히 증가한다. 낮은 전기저항은 퀴칭 중에 전위로의 C원자의 편석 때문에 일어난다. 0.2%의 C 이하에서는 이러한 결함장소가 거의 포화상태가 되고 C원자는 본래의 격자간 원자 위치에 그대로 남게 된다.

만약 퀴칭 중에 냉각속도가 대단히 빠르게 증가하면 0.2%C 역시 마르텐사이트의 정방점에서 검출할 수 있다. C의 농도가 0.8% 이상으로 증가할 때는 마르텐사이트 미세조직은 쌍정으로 바뀌며 전위밀도는 감소한다.

이러한 상황에서는 C 원자의 클러스터는 편석되며 클러스터에 의한 격자변형 때문에 전기저항은 증가한다. C 원자가 과포화된 마르텐사이트를 약  $100^{\circ}C$ 까지 가열할 때는  $\epsilon$ -탄화물의 석출에 우선하여 C원자는 {100}면을 따라 클러스터를 이룬다.

Table 2.1은 Fe-C강에서 볼 수 있는 여러 탄화물을 나타낸다.

Table 2.1 Carbides claimed to form during tempering of Fe-C martensite<sup>42)</sup>

Designation	Name and structure	Composition
$\eta$ . eta	orthorhombic	$Fe_2C$
$\chi$ . chi	Hagg carbide monoclinic	$Fe_{2,2}C$
$\epsilon$ . epsilon	hexagonal	$Fe_{2,4}C$
$\theta$ . theta	Cementite orthorhombic	$Fe_3C$

Hirotsu 등<sup>44,45)</sup>에 의하면 1.1%C강을 퀴칭 후  $120^{\circ}C$ 에서 템퍼링하였을 때 석출하는 첫 번째 탄화물은  $\epsilon$ 이 아니라  $\eta$  탄화물인 것으로 보고하고 있다.  $\eta$  탄화물의 두께가 3~5nm 밖에 되지 않고 또한 형상이 불규칙하기 때문에 두 탄화물의 구별은 쉽지 않다.

Williamson 등<sup>46)</sup>에 의하면 오스테나이트화 처리한 후 퀴칭하여 마르텐사이트 + 잔류 오스테나이트 조직을 갖는 Fe-1.2%C강을  $150^{\circ}C$ 에서 16시간 템퍼링하여  $\eta$  탄화물의 결정방위 관계를 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

$$(100)\eta // (010)m \quad [001]\eta // [100]m$$

$\chi$ 탄화물 역시 고온 템퍼링 중에 생성되는 시멘타이트와 구별이 쉽지 않다.  $\chi$ 탄

화물은 명백하게 200~300°C 템퍼링한 고탄소강에서 생성된다. 저탄소강에서 시멘타이트와  $\chi$ 탄화물의 회절도형이 유사하기 때문에 템퍼링 과정 중에 생성되는  $\chi$ 탄화물의 장소는 명확하게 밝혀지지 않는다.

C 원자를 0.2%이상 포함한 강을 100~200°C에서 템퍼링할 때  $\epsilon$ -탄화물이 먼저 석출된다. C 원자가 0.2%이하인 보통탄소강 또는 저합금강에서는 이러한 온도 범위에서는 템퍼링 중에  $\epsilon$ -탄화물이 생성되지 않는다.

이러한 강들에서 대부분의 C 원자는  $\epsilon$ -탄화물의 결합에너지보다 C와의 더 큰 결합에너지를 갖는 전위에 존재하므로 석출에 대한 구동력은 존재하지 않는다. 석출이 일어나기 이전에 전위는 회복에 의해 제거되어야 하나 C원자는 회복을 억제한다.

Fig. 2.12는 저탄소 Fe-C합금을 150°C 템퍼링하였을 때 전기저항의 변화를 나타낸다<sup>47)</sup>. A는 퀴칭 중에 시작하는 C원자의 연속적인 전위로의 편석과 관련이 있다. C는 탄화물 석출과 관련이 있으며 B는 천이구역이다. C 원자의 함량이 0.4%까지 증가할 때 전기저항은 모든 템퍼링온도에서 시간에 따라 연속적으로 감소하며 세 구역의 뚜렷한 구분은 없다.

이와 같이 높은 C함량에서는 모든 C가 전위와 관련이 되지 않고 150°C에서도 신속히 탄화물 석출이 일어난다. 대부분의 강을 250~700°C에서 템퍼링할 때 시멘타이트는 생성된다. 마르텐사이트에서 템퍼링하거나 또는 퀴칭 시 서냉하였을 때 시멘타이트의 초기 형상은 침상의 형태이다.

탄화물의 통상적인 핵생성장소는 낮은 템퍼링온도에서는 래쓰 마르텐사이트 경계이며 높은 템퍼링 온도에서는 페라이트 결정립경계이다. 만약 잔류 오스테나이트가 존재하면 오스테나이트는 200~300°C의 템퍼링에 의해 베이나이트로 분해한다.

C 원자의 함량이 0.4%를 초과할 때는 상당량의 잔류 오스테나이트가 존재한다. 따라서 중탄소 또는 고탄소강에서 오스테나이트-베이나이트 반응은 대단히 중요하다.

마르텐사이트를 템퍼링할 때 결합구조가 회복되는 시기를 결정하는 것은 어렵다. 그러나 400°C이상의 템퍼링에서는 확실하게 중요한 특징을 나타내게 된다. 이러한 온도에서 0.2%C이하의 C를 함유한 강을 템퍼링할 때 나타나는 가장 큰 특징은 급격한 경도저하이다. 이러한 경도변화는 2번째 구역에서 시작하여 빠르게 상대적으로 일정한 값에 이르게 된다. 이와 같은 급격한 회복과정 중에는 마르텐사이트 래쓰 내에 있는 전위 셀 벽들은 소멸되며 미세하고 침상의 결정립 구조가 만들어진다.

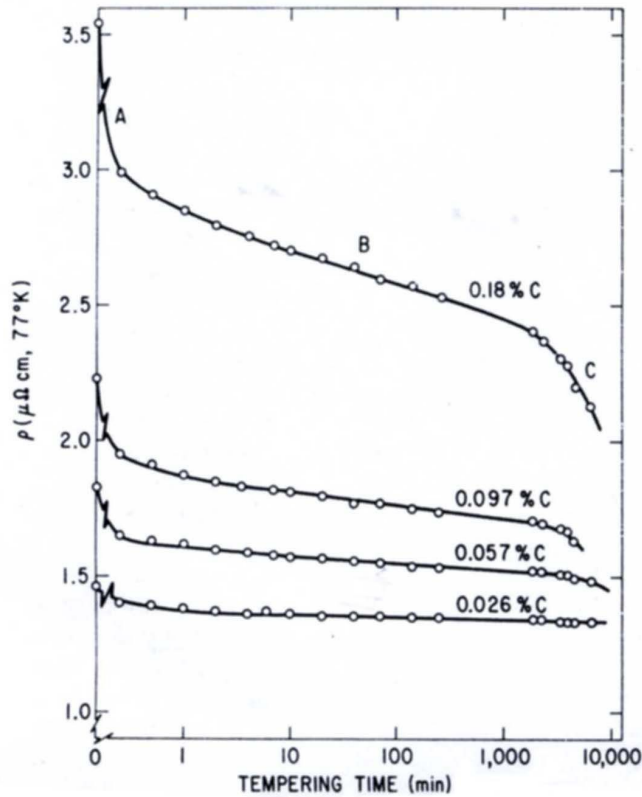


Fig. 2. 12(33). Tempering of low-carbon martensite at  $150^\circ\text{C}$ , as indicated by changes in electrical resistivity<sup>47)</sup>.

래쓰 구조는 조대화되거나 재결정이 개시될 때까지 연신된 패킷(packet)구조로 남게 된다. 재결정과정에서 경계내에 있는 탄화물의 고착에 의해 억제되기 때문에 재결정은 고탄소강에서 보다 더 빨리 일어난다. 고온에서 저탄소강의 템퍼링거동은 다음과 같다.

- 초기의 급격한 연화과정(회복)
- 탄화물 입자에 의한 결정립경계의 고착에 의해 재결정이 억제되는 중간 단계
- 탄화물 입자의 조대화에 의해 결정립 성장이 일어나는 마지막 단계



고온에서 장시간 템퍼링에 의해 얻어지는 미세조직은 전체적으로 탄화물이 분산되어 있는 페라이트 결정립으로 이루어져 있다. 재결정이 완료된 이후 탄화물 입자 및 페라이트 입자 성장은 지속적으로 일어나는 동적 과정이다.

Fig. 2.13은 Fe-C합금을 퀴칭한 후 100~700°C에서 1시간 템퍼링하였을 때의 경도변화를 나타낸다<sup>47)</sup>. Fe-0.1%C강에서는 100°C 템퍼링에서 석출이 일어나지 않고 경도변화는 나타나지 않는다.

200°C에서 장시간 템퍼링하면 일부 석출물이 석출한다. 온도가 높아지면 석출은 매우 빨리 일어난다. Fe-0.18%C강에서는 100°C 템퍼링에서 약간 경도 상승이 일어나며 이는 전위로의 탄소의 편석이 완료된 것으로 보인다.

Fig. 2.13에서 보여 준 여러 단계의 경도변화는 막대모양의 Widmanstätten Fe<sub>3</sub>C 입자의 생성, 결함구조의 회복, 탄화물 입자의 구상화, 재결정 및 탄화물의 입자성장과 관련이 있다.

보통 탄소강에서는 Fig. 2.13에서와 같이 퀴칭에 의해 얻어진 마르텐사이트는 100~700°C 범위에서 온도가 상승함에 따라 미세한 막대상의 Widmanstätten 구조로부터 조대한 구상의 탄화물 형태로 세멘타이트가 성장하기 때문에 점차적으로 연화된다.

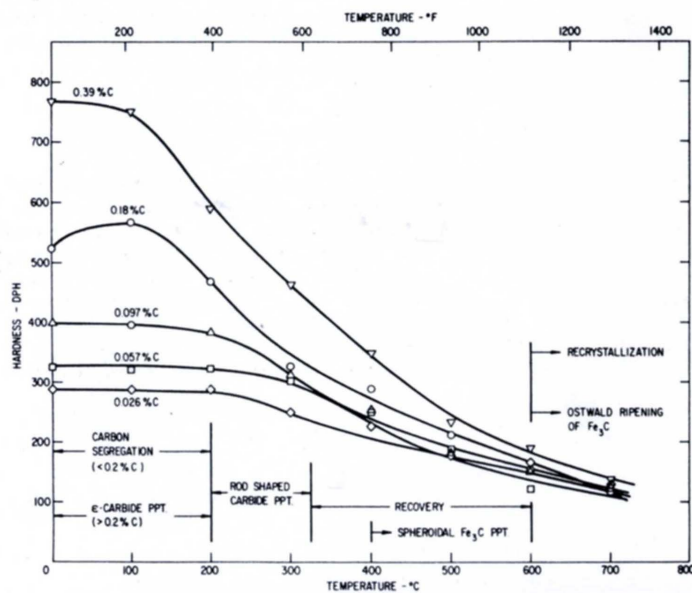


Fig. 2. 13. Hardness of iron-carbon martensites tempered 1 hr at 100°C to 700°C<sup>47)</sup>.

그러나 탄소강에 탄화물 형성원소인 Cr, Mo, V, Ti 또는 W 등이 첨가되면 500~600°C 온도 범위에서 2차 경화라고 하는 추가적이고 중요한 강화기구가 작용한다. 따라서 훨씬 인성이 개선된 퀴칭상태에 필적하는 경도가 얻어진다. 이러한 강화기구는 Fe<sub>3</sub>C의 재고용 및 V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub> 및 W<sub>2</sub>C 등과 같은 합금 탄화물의 석출에 기인한다.

이러한 탄화물들은 퀴칭된 마르텐사이트에 존재하는 전위에 매우 미세한 정합 석출물로 생성된다. 2차경화시 MoC 침상 탄화물은 길이가 10nm, 지름이 1.5nm이다<sup>48)</sup>. V<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 탄화물은 지름이 10nm이며, 두께가 1nm인 판상 탄화물로 생성된다. 이러한 2차 경화강에서 0.2%의 Nb을 첨가하면 전위와 무관하게 기지에 미세하게 분산된 NbC의 생성에 의해 추가적인 경도 향상을 기대할 수 있다<sup>49)</sup>.

## 제 3 장 실험방법

### 제 1 절 시편

본 연구에서 사용된 합금은 POSCO에서 제조한 냉간 금형용 STD 11 강으로서 화학조성은 Table 3.1과 같다.

지름이 30mm인 환봉상태의 STD 11강은 표면의 산화물 층을 제거한 후  $t = 4\text{mm}$ 인 두께로 절단하였으며 절단시 변형 및 과열을 방지하기 위하여 abrasive 절단기에서 냉각수로 냉각하면서 절단하였다.

Table 3. 1 Chemical composition of the alloy used in this study(wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Fe
1.472	0.241	0.250	0.025	0.001	0.175	11.312	0.829	0.141	0.248	Bal.

### 제 2 절 열처리

#### 1. 오스테나이트화 처리 및 퀴칭

환봉 상태의 STD 11강을  $t = 4\text{mm}$ 로 절단하여 절삭유를 제거한 후 알코올로 건조하였다. 산화를 방지하기 위하여 건조한 시편을 스테인레스 포일로 밀봉하여 Fig. 3.1과 같은 수평형 관상로에서 960, 1,020 및 1,080℃에서 40분간 가열하여 오스테나이트화 처리하였다. 오스테나이트화 처리 후 탄화물의 성장 억제와  $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변태에 의해  $\alpha'$  마르텐사이트를 생성시키기 위해 급냉하였다.

한편 기지내의 결정립계의 크기와 탄화물의 양이 어떻게 변화하는지 알아 보기 위해 오스테나이트화 온도 1,020℃에서 20, 40, 및 80분으로 오스테나이트화 유지시간을 다르게 하여 급냉하였다.

또한 냉각능의 변화가 STD11 강의 미세조직 및 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보려고 수냉, 유냉, 압축가스냉각(가스냉각) 및 공랭으로 냉각속도를 다르게 하여 냉각하였다.



Fig. 3. 1. Horizontal tube furnace for tempering.

## 2. 상향 켄칭(Up-hill quenching)

STD 11강은 급냉 후 켄칭응력을 완화하기 위하여 유냉 또는 가스 냉각한 후 바로 100℃ 끓는 물에서 30분 동안 유지하여 공기 중에 냉각하였다.

## 3. 크라이오 처리

켄칭한 시편들에 대하여 크라이오 처리를 실시하기 위하여 Fig. 3.2와 같이 용적 100:1의 액체질소 용기에 지름 55mm, 길이 100cm의 동 파이프를 수직으로 세워 온도 구배가 완만한 냉각장치를 제작하였다.

액체질소 용기의 바닥으로부터 대략 25cm의 액체질소 용기를 충전하여 일정한 시간 후 평형상태에 도달하면 회전속도를 조절할 수 있는 DC모터의 회전축에 시편을 매달아 시편이 일정한 속도로 하강 또는 상승하도록 하였다.

Fig. 3.2는 켈칭한 시편들의 크라이오 처리를 하기 위한 냉각장치의 개략도를 나타내며 Fig. 3.3은 냉각장치에 의해 얻어지는 냉각곡선의 한 예를 나타낸다.

켈칭한 시편들의 크라이오처리는 액체질소 온도 즉  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간, 48시간 유지하였다. 이 때 시편의 냉각속도 및 가열속도는  $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

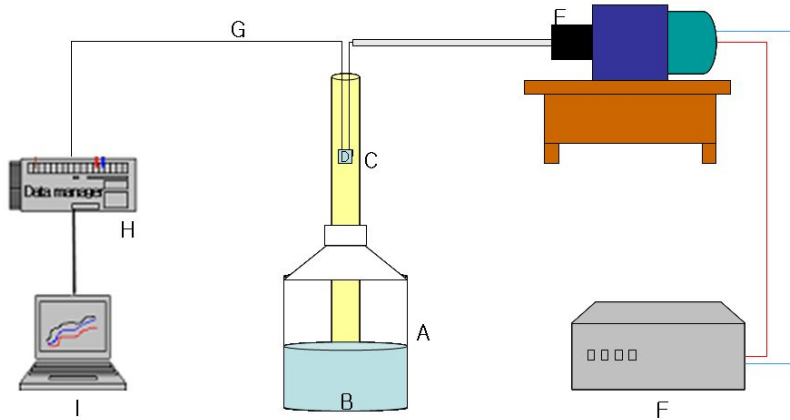


Fig. 3. 2. Schematic diagram for cryogenic treatments; (a)  $\text{LN}_2$  dewer, (b)  $\text{LN}_2$ , (c) Cu tube, (d) specimen, (e) DC motor, (f) DC power supply, (g) thermocouple, (h) data logger and (i) recorder.

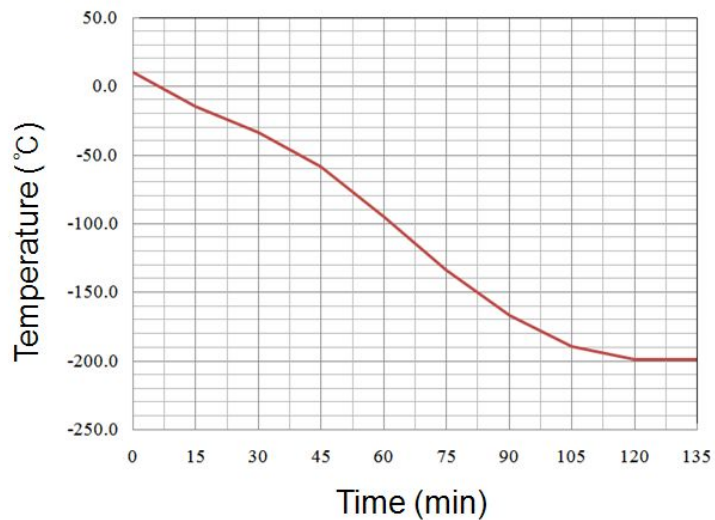


Fig. 3. 3. Cooling curves obtained from cooling apparatus for sub-zero and cryogenic treatments.

## 4. 템퍼링

퀀칭, 크라이오처리한 STD 11 강은 200, 250, 300, 400 및 500°C에서 60분 동안 유지한 후 공랭하여 미세조직, 상변화, 경도값 및 마모량의 변화를 조사하였다.

Fig. 3.4.는 냉간 금형용 STD 11강의 전체적인 열처리 공정 및 실험과정을 나타낸다. 냉간 금형용 STD 11은 여러 온도에서 오스테나이타이징한 후 실온의 오일에 퀀칭 또는 가스 퀀칭하였다. 퀀칭한 후 크라이오 처리하여 템퍼링 온도 및 시간을 변화시켜 템퍼링 조건에 따른 미세조직, 상변화, 경도 및 마모시험을 실시하였다.

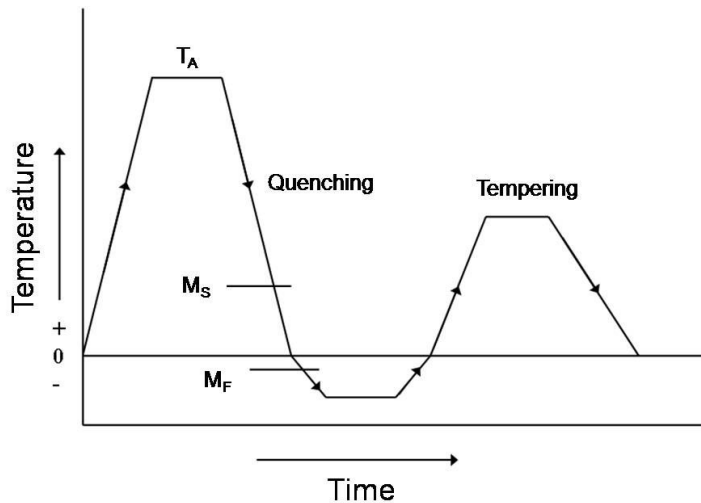


Fig. 3. 4. Schematic diagram of quenching, cryogenic treatment and tempering process.

## 제 3 절 미세조직 관찰

합금 및 열처리 조건에 따른 상변화, 탄화물의 크기 및 분포 등을 조사하기 위하여 적당한 두께로 절단된 시편들을 예비연마하여  $0.05\mu\text{m}$  크기의 알루미늄으로 최종연마하였다. 최종연마된 시편들의 미세조직을 관찰하기 위하여 Table 3. 2와 같은 여

러 종류의 부식액<sup>50)</sup>으로 예비실험하여 나타나는 미세조직을 비교하였으며 본 실험에서는 주로 FeCl<sub>3</sub>(2.5gr)+Picric acid(5gr)+HCl(2ml)+Ethanol(120ml)를 사용하여 �칭하였다.

Table 3. 2. Chemical composition of echants for tool and die steels<sup>50)</sup>

Etchant	Chemical composition
10% Nital	HNO <sub>3</sub> (5ml) + Ethanol(45ml)
4% Picral	Picric acid(4gr) + HCl(2ml) + Ethanol(50ml)
Super picral	Picric acid(5gr) + HCl(2drop) + Ethanol(50ml)
Vilella	Picric acid(500mg) + HCl(2.5ml) + Ethanol(50ml)
Marble	HCl(20ml) + CuSO <sub>4</sub> (4mg) + Water(50ml)
FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> (2.5gr) + Picric acid(5gr) + HCl(2ml) + Ethanol(120ml)

광학현미경 및 전계주사전자현미경(FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 상변화, 탄화물의 크기 및 분포 등을 조사하였으며 합금 및 열처리 조건에 따른 기지 및 탄화물의 화학성분 분석은 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하였다.

한편 투과전자현미경 관찰은 STD11 강을 여러 조건에서 열처리하여 Ion miller 를 이용하여 천공한 후 가속전압 300KV에서 투과전자현미경(TEM: Transmission Electron Microscope)으로 관찰하였다.

## 제 4 절 X-선 회절시험

열처리 조건에 따른 결정구조 및 상변화를 조사하기 위하여 X-선 회절 시험하였다. 시편은 #1500의 SiC연마지로 연마후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1um~0.05um) 입자 및 다이아몬드 페이스트(0.25um)로 미세연마하였다. CuKα 특성 X-선을 사용하여 전압 40KV 및 전류 30mA에서 40°~85°의 범위의 X-선 회절 도형을 얻었다.

## 제 5 절 기계적 성질

### 1. 경도시험

열처리 조건에 따른 시편들의 경도값을 비교하기 위하여 비커어스 경도시험기를 이용하여 각 시편들의 경도값을 측정하였으며 이 때 사용된 압자는 피라미드형 다이아몬드, 시험하중은 50kg, 하중시간은 15초이었다. 경도값은 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

### 2. 마모시험

열처리 조건에 따른 시편들의 마모특성을 비교하기 위하여 Fig. 3.5와 같은 고속 마모시험기를 이용하여 마모시험을 실시하였다. 마모 시험편의 상대재는 97.99%W-1.43%C-0.58%Co 조성의 WC를 사용하였으며 그 크기는  $D = 30\text{mm}$  및  $t = 3\text{mm}$  이었다.



Fig. 3. 5. High speed universal wear tester.



마모하중은 20 ~ 70 N, 마모속도는 0.59 ~ 3.38m/s 그리고 마모거리는 100 ~ 400m로 변화시켰으며 마모시험 중 시편의 온도 상승을 방지하기 위하여 마모시험편을 압축공기로 냉각하였다. 마모량(Amount of wear loss) 및 마모율은 마모 흔적의 가로 길이(b)를 측정하여 식 (3.1) 및 (3.2)에 의해 각각 계산하였다<sup>51,52)</sup>.

$$W = Bb^3/8r \quad (3. 1)$$

$$W_s = 0.0167(b^3) \quad (3. 2)$$

W; amount of weight loss(mg)

W<sub>s</sub>; specific wear rate(mm<sup>3</sup>/N · m)

B; thickness of wear disc(= 3mm)

b; width of wear trace

r; radius of wear disc

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 예비실험

#### 1. 마모조건에 따른 마모특성

공구강의 내마모 특성은 공구의 수명을 예측하거나 생산성을 결정하는 주요한 인자로서 미세조직 관찰, 경도시험, 충격시험 또는 마모시험 등을 통하여 평가할 수 있다. 그러나 합금 공구강의 마모시험법은 체계적으로 정형화되어 있지 않고 연구자에 따라 다양한 방법과 시험조건에서 마모시험이 실시되고 있다. 즉 시험편의 형태도 핀, 블록 또는 디스크 등으로 다양하고 상대재(Counter body) 역시 휠, 디스크 또는 볼 등과 같이 여러 형태가 사용되며 재질 역시 알루미늄, WC, 연마석, SiN 또는 경화강 등과 같이 여러 종류의 재질이 사용되고 있다<sup>50)</sup>. 또한 마모하중, 마모속도 및 마모거리 등과 같은 마모시험 조건 역시 연구자마다 다르기 때문에 동일한 시험에 대해서도 대조성 및 재현성이 부족하여 마모특성에 미치는 미세조직 및 열처리 조건 등의 영향을 규명하는 데에 어려움이 따르게 된다.

예비실험을 통하여 마모조건에 따른 마모특성을 비교하기 위하여 지름 30 mm, 두께 4 mm인 원판상의 STD11강을 1,020°C에서 40분간 유지하여 유냉한 후 지름 30mm, 두께 3mm 인 WC재질의 상대재를 이용하여 마모하중, 마모거리 및 마모속도 등을 변화시켜 마모율의 변화를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 4.1~4.3과 같다. Fig. 4.1은 마모거리 200 m, 마모속도 1.58 m/sec일 때 마모하중에 따른 마모율의 변화를 나타낸 것으로서 마모하중이 20 N일 때 마모율은  $2.4 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  이었으며 마모하중이 40 N 일 때 마모율은  $3.3 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 이었으나 마모하중이 80 N일 때는 마모율은 급격하게 증가하여  $10.8 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 로 나타났다.

한편 Fig. 4.2는 마모하중을 20 N 그리고 마모거리를 200 m로 일정하게 하고 마모속도가 각각 1.32, 2.28 및 3.38m/sec 일 때의 마모율의 변화를 나타낸다. 마모속도에 따른 마모율 역시 마모속도가 증가하면 마모율은 증가하는 경향을 나타냈다. 즉 마모속도 1.32 m/sec일 때 마모율은  $2.1 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  이었으며 마모속도 2.28 m/sec 및 3.38 m/sec에서 마모율은  $5.0 \times 10^{-5}$ ,  $11.3 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  로 마모율은 마

모속도에 대해 거의 직선적으로 변화였다.

마모거리에 따른 마모율의 변화를 알아보기 위하여 마모하중 20 N, 마모속도 3.38m/s의 조건에서 마모실험을 실시하였으며 그 결과는 Fig. 4.3과 같다. 마모하중 및 마모속도와 마찬가지로 마모거리가 늘어나면 마모율은 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 즉 마모거리가 100, 200 및 400m로 증가하면 마모율은  $16.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ ,  $11.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  및  $9.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  로 마모거리가 증가할수록 마모율은 감소하였다.

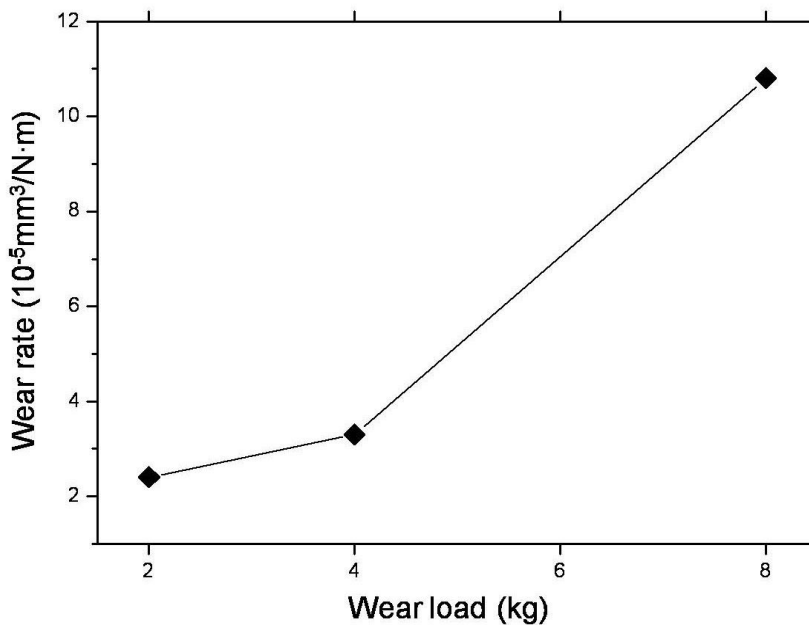


Fig. 4. 1. Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min with wear load.

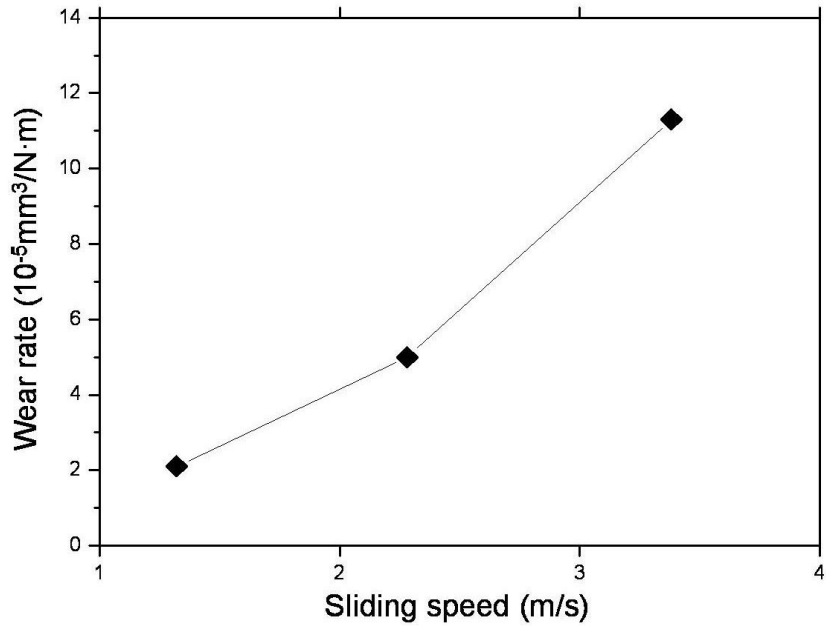


Fig. 4. 2. Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min with wear speed.

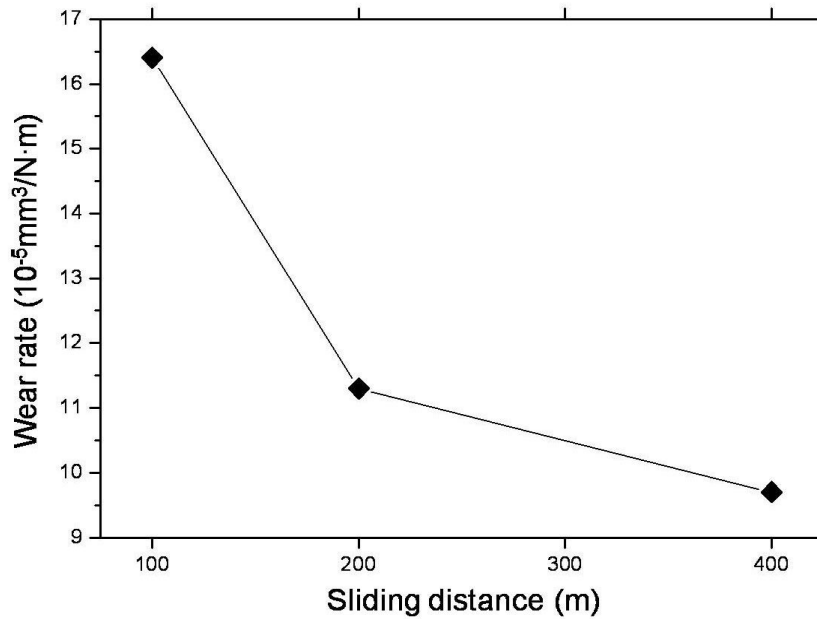


Fig. 4. 3. Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min with wear distance.

## 2. 에칭 조건에 따른 미세조직

주로 금형 및 공구강 소재로 쓰이는 Fe-Cr-C-X(X=W, Mo)강은 여러 종류의 복합 탄화물( $M_3C_2$ ,  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  및  $M_{23}C_6$ ) 등이 기지에 존재하고 열처리에 따라 마르텐 사이트, 오스테나이트, 베이나이트 및 페라이트 등과 같은 여러 가지 상이 존재하기 때문에 이들을 구분하고 미세조직으로부터 정량조직학적 정보를 얻기 위해서는 여러 종류의 부식액과 현미경 관찰법이 이용되고 있다<sup>24,27</sup>.

Table 4.1은 여러 문헌<sup>24,27</sup>에 나와 있는 STD 11강의 부식액을 정리한 것으로서 예비 실험결과 부식액의 종류에 따라 부식시간 및 나타나는 상의 종류가 상이하여 열처리 조건에 따라 적절한 부식액을 사용하여야 하였다. Table 4.1에서 보면 STD 11강의 부식액은 주로 에탄올을 희석제로 하여  $HNO_3$ , Picric acid, HCl 및  $FeCl_3$  등이 사용되고 있으나 기지의 공식 탄화물이 미세하기 때문에 부식시간이 길어지면 미세한 탄화물이 기지에서 탈락하여 실험변수에 따른 미세조직의 차이를 구별하기가 쉽지 않다.

Table 4. 1. Etchants for STD11 steel used in this study

Etchant	Chemical composition
10% Nital	$HNO_3$ (5ml) + Ethanol(45ml)
4% Picral	Picric acid(4gr) + HCl(2ml) + Ethanol(50ml)
Super picral	Picric acid(5gr) + HCl(2drop) + Ethanol(50ml)
Vilella	Picric acid(500mg) + HCl(2.5ml) + Ethanol(50ml)
Marble's	HCl(20ml) + $CuSO_4$ (4mg) + Water(50ml)
$FeCl_3$	$FeCl_3$ (2.5gr) + Picric acid(5gr) + HCl(2ml) + Ethanol(120ml)

Fig. 4.4는 1,020 °C에서 40분 유지한 후 실온의 퀘칭유에 급냉한 시편을 Table 4.1과 같은 여러 종류의 부식액을 이용하여 부식한 후 광학현미경으로 관찰한 미세조직을 나타낸다.

Fig. 4.4의 (a)는 10% Nital을 이용하여 에칭 후 광학현미경에서 명시야상으로 관찰한 미세조직으로서 결정립계, 초정탄화물 및 공식탄화물을 관찰할 수 있었으나

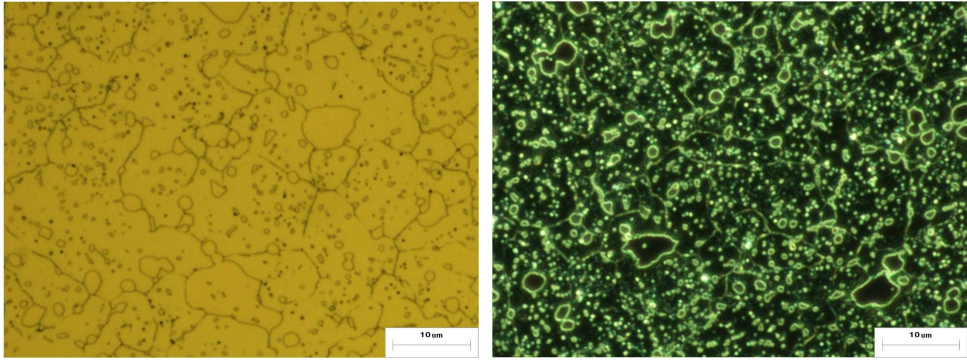
기지조직은 부식되지 않았다. Fig. 4.4의 (b)는 Fig. 4.4의 (a)와 같은 조건으로 에칭한 시편이나 광학현미경의 암시야상으로 관찰한 미세조직으로서 명시야상에 비해 더욱 뚜렷한 결정립계, 초정 탄화물 및 공석 탄화물들의 관찰이 가능하였다. 특히 Fig. 4.4의 (a)에 비해 결정립계의 구분이 뚜렷하여 오스테나이트이징 온도 및 시간에 따른 평균 결정립 크기의 측정에 적절하였다.

한편 Fig. 4.4의 (c)는 4% Picral 용액을 사용하여 에칭한 시편에 대한 광학현미경의 DIC(Differential Inteferece Contrast)상을 나타낸다. 피크린산에 HCl이 첨가된 4% Picral 용액은 고합금강의 부식액으로 적합하나 1 ~ 5 ml 정도 추가되는 HCl의 양에 따라 부식의 정도가 매우 민감하게 변하여 적절한 부식시간을 결정하기가 쉽지 않았다. 10% 나이탈 용액과 마찬가지로 4% Picral 용액에서도 기지인 마르텐사이트 미세조직은 관찰되지 않았다.

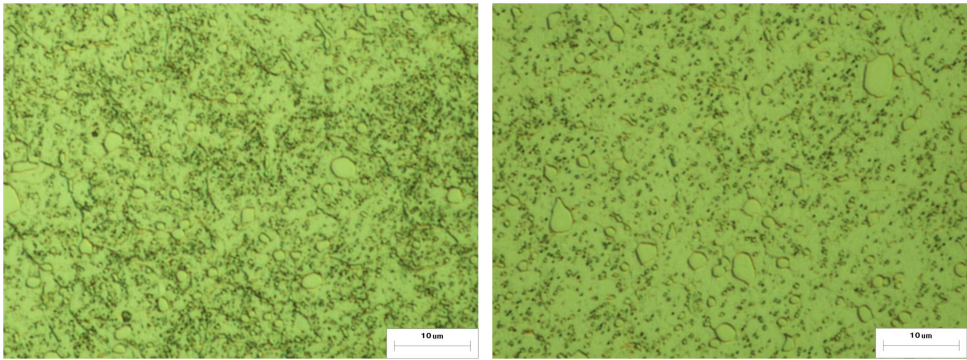
Fig. 4.4의 (d)는 4% Picral 및 Super picral과 유사한 조성을 갖는 Vilella 용액으로 부식한 광학현미경의 DIC 상을 나타낸다. Fig. 4.4의 (c)와 마찬가지로 기지, 초정 탄화물 및 공석 탄화물들이 비슷한 콘트라스트를 나타냈다.

HCl 및  $\text{CuSO}_4$ 을 증류수에 희석한 Mable 용액을 이용하여 부식한 시편의 광학현미경의 DIC상을 Fig. 4.4의 (e)에 나타냈다. 10% 나이탈, 4% Picral 및 Super picral 용액과 다르게 초정 탄화물 및 공석 탄화물들 외에 결정립계의 일부가 관찰되었으며 특히 DIC 모드에서 마르텐사이트 조직의 특징이 관찰되었다.

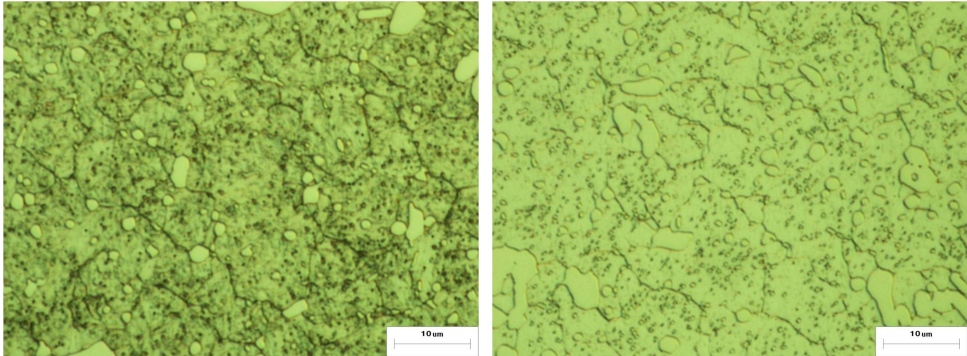
한편 Fig. 4.4의 (f)는 에탄올에  $\text{FeCl}_3$ , Picric acid 및 HCl을 에탄올에 희석한 부식액을 사용하여 부식한 시편의 미세조직을 나타낸다. 거의 부식되지 않은 기지조직 위에 조대한 공석 탄화물들과  $1\mu\text{m}$  이하 또는  $2 \sim 3\mu\text{m}$  크기의 공석 탄화물을 관찰할 수 있었으며 특히 부식시간을 적절히 조절하면  $1\mu\text{m}$  이하의 공석탄화물의 기지로부터의 탈락을 방지할 수 있는 미세조직 사진을 얻을 수 있었다.



(a) 10% Nital for 2 min(BF image) (b) 10% Nital for 2 min(DF image)



(c) 4% Picral for 7sec(DIC image) (d) Vilella for 3sec(DIC image)



(e) Marble for 3sec(DIC image) (f)  $\text{FeCl}_3$  for 7sec(DIC image)

Fig. 4. 4. Optical light micrographs of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min, and then oil-quenched at 20°C.

## 제 2 절 켄칭 조건에 따른 상변화

### 1. 오스테나이트이징 시간 및 유지온도

Fig. 4.5는 1020 °C에서 20, 40 및 80분간 유지한 후 유냉한 시편들의 광학현미경 및 주사전자현미경 미세조직 사진을 나타낸다.

1020 °C에서 유지시간에 따른 미세조직을 나타낸 Fig. 4.5를 보면 유지시간이 20, 40 및 80분으로 증가함에 따라 초정 및 공석 탄화물의 체적분률은 감소하였으며 특히 크기가 1  $\mu\text{m}$  이하의 공석 탄화물의 경우 유지시간이 20분이 되면 기지에 일부 고용되기 시작하여 유지시간이 40분이 되면 기지에 거의 고용되었다. 또한 평균 결정립 크기는 기지에 미세한 탄화물이 존재함에도 불구하고 유지시간이 20, 40 및 80분으로 증가함에 따라 7.5  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  8.5  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  12.0  $\mu\text{m}$ 으로 증가하였다.

Fig. 4.6은 1,020°C에서 40분간 유지하여 유냉한 투과전자현미경 사진 및 탄화물의 EDS분석 결과를 나타낸다. 미세조직 사진에서 1  $\mu\text{m}$  이하의 공석 탄화물과 고 C 합금의 마르텐사이트에서 볼 수 있는 쌍정이 관찰되었다. 또한 EDS 분석결과를 보면  $\text{M}_7\text{C}_3$  탄화물은  $(\text{Fe,Cr,Mo,V})_7\text{C}_3$  복합탄화물임을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.7은 1,020 °C에서 20, 40 및 80분간 유지한 후 유냉한 시편들의 X-선 회절 시험 결과를 나타낸다. 유지시간의 증가함에 따라 새로운 상의 소멸하거나 출현하지는 않았으나 기지 내의 탄화물 용입에 따른  $\text{M}_7\text{C}_3$  탄화물 피크의 적분강도는 감소하였다. 그러나 유지시간이 증가하더라도 잔류 오스테나이트 및 마르텐사이트 피크의 적분강도는 큰 차이를 나타내지는 않았다.

한편 1,020 °C에서 20, 40 및 80분간 유지한 후 유냉한 시편들의 비커어스 경도 시험 결과는 Fig. 4.8과 같다. 유지시간이 20, 40 및 80분으로 증가함에 따라 비커어스 경도값은 HV=807, 791 및 770으로 감소하였으며 이러한 경도값의 감소는 탄화물의 체적분률 및 평균 결정립 크기에 기인한다.

한편 오스테나이트이징 온도에 따른 미세조직의 변화를 조사하기 위하여 960, 1020 및 1080°C에서 각각 40분간 유지한 후 유냉한 시편들의 미세조직 및 상변화를 조사하였다. Fig. 4.9는 오스테나이트이징 온도에 따른 광학현미경 및 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 모든 시편에서 10  $\mu\text{m}$  내외의 크기를 갖는 공정탄화물들을 관찰할 수 있었으며 1 $\mu\text{m}$  이하 또는 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  크기의 초석 또는 공석 탄화물들



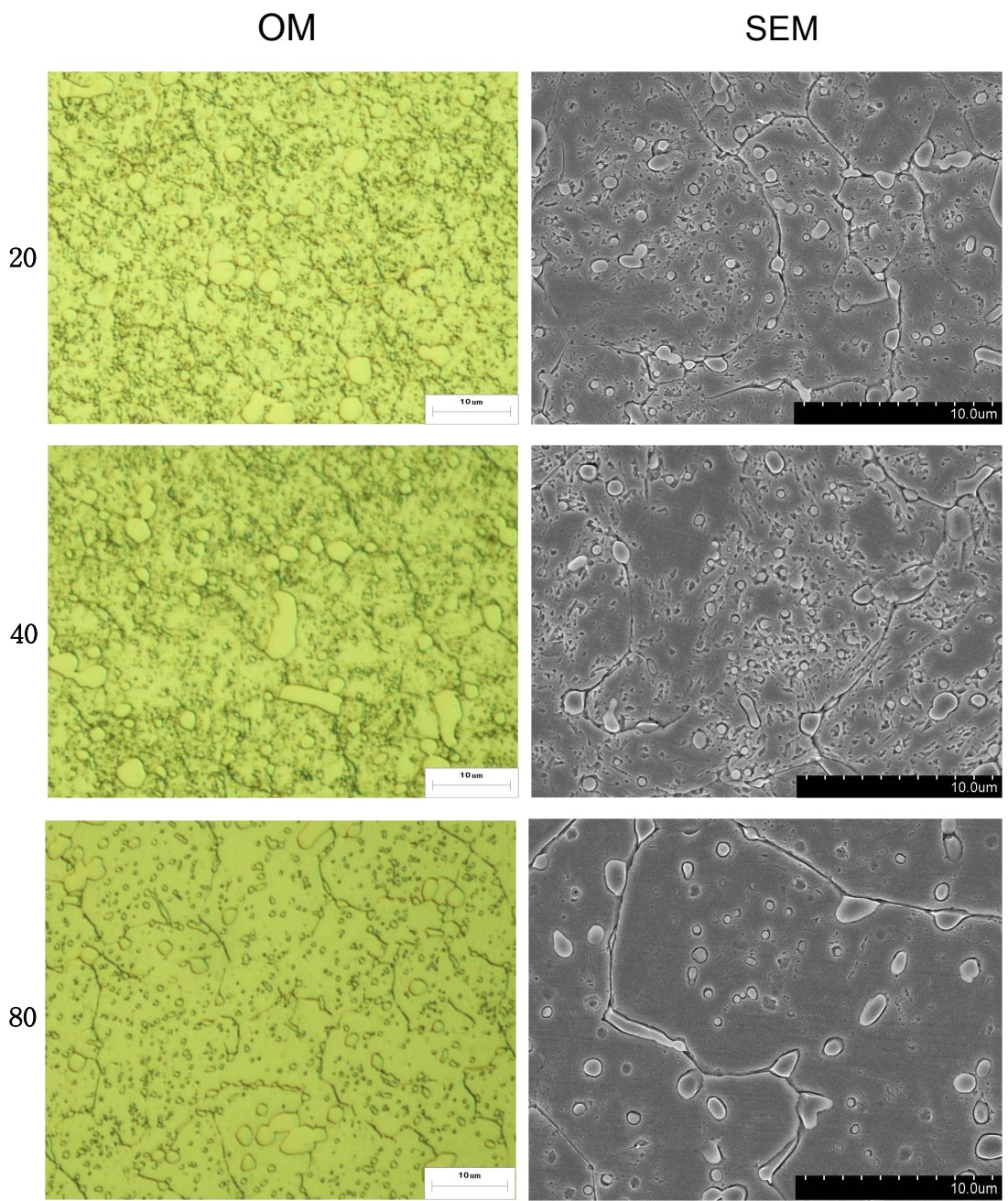


Fig. 4. 5. Optical light and SEM micrographs of STD11 steel with austenitizing time; (a) 1,020°C×20min, (b) 1,020°C×40min and (c) 1,020°C×80min.

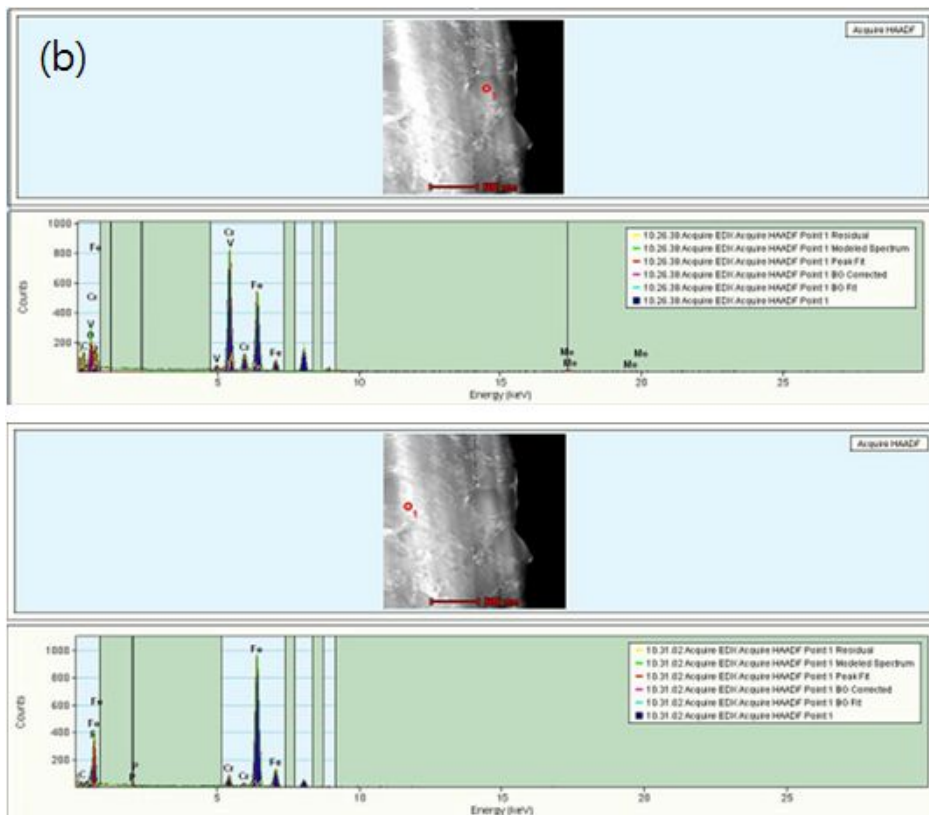
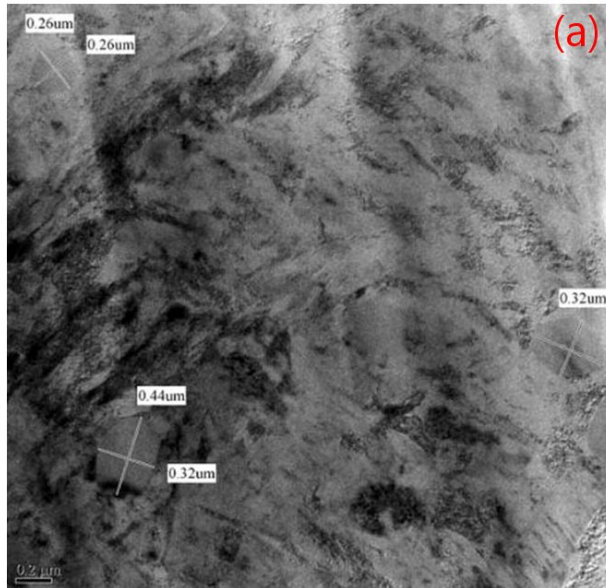


Fig. 4. 6. (a) TEM micrographs and (b) EDS analysis results of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 40min, and then quenched in aqua oil..

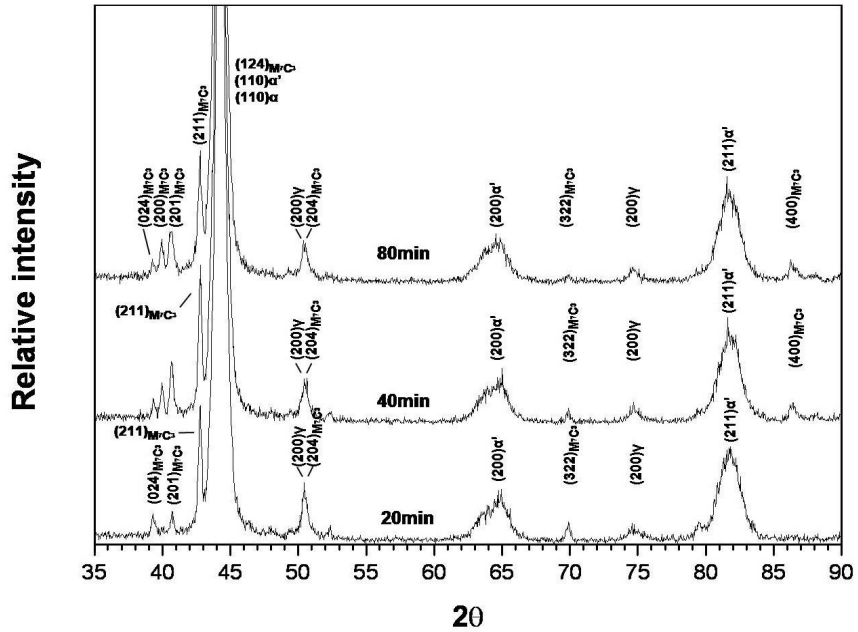


Fig. 4. 7. X-ray diffraction patterns of STD11 steel austenitized at 1,020°C for 20, 40 and 80 min and then oil-quenched at 20°C.

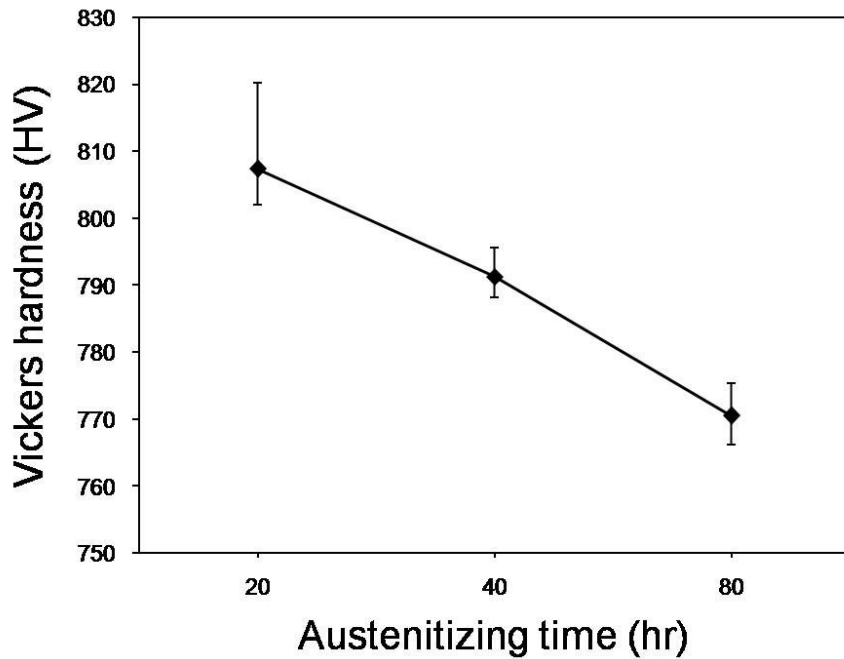


Fig. 4. 8. Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing time.

결정입내 또는 결정립계에서 관찰할 수 있었다. 이러한 탄화물들은 오스테나이트이징 온도에 따라 체적분율이 변하였다. 즉 오스테나이트이징 온도가 상승하면 공정 탄화물의 체적분율은 큰 변화가 없으나 초석 및 공석 탄화물의 체적분율은 감소하였다.

오스테나이트이징 온도에 따라 탄화물의 체적분율의 변화는 오스테나이트이징 온도에서의 C의 용해도와 관련이 있는 것으로서 Fig. 2.1의 Fe-X%Cr-1.5%C 상태<sup>1)</sup>에서와 같이 오스테나이트이징 온도가 저하하면 오스테나이트 중의 C의 용해도는 감소하게 된다. 따라서 Fig. 4.9와 같이 오스테나이트이징 온도에 따라 1  $\mu\text{m}$  이하 또는 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  크기의 초석 또는 공석 탄화물의 체적분율이 변화하는 이유는 오스테나이트 내의 C의 용해도 변화에 따른 것으로서 오스테나이트이징 온도가 저하에 따라 고용되지 못한 여분의 C가 기지금속과 결합하여 탄화물을 생성하기 때문이다. 그러나 오스테나이트이징 온도 이상에서 액체금속으로부터 정출되는 초정 탄화물의 체적 분율은 크게 변하지 않았다.

Fig. 4.10은 960, 1,020 및 1,080  $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 40분간 유지한 후 유냉한 시편들의 X-선 회절시험 결과를 나타낸다. 모든 시편에서  $\text{M}_7\text{C}_3$  탄화물, 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트 피크들을 볼 수 있었으나 이들의 체적분율은 오스테나이트이징 온도에 따라 다르게 나타났다. 즉 오스테나이트이징 온도가 상승하면 잔류 오스테나이트 피크의 적분강도는 증가하였으며 마르텐사이트 피크의 적분강도는 감소하였다.

이러한 적분강도의 상대적인 변화는 모상의 화학조성 변화에 따른 안정화에 기인하는 것으로서 오스테나이트이징 온도가 상승하면 오스테나이트 기지 내에 고용되는 초석 및 공석  $\text{M}_7\text{C}_3$  탄화물의 양이 증가하여 모상의 화학적 안정화가 일어나게 된다. 이와 같이 오스테나이트이징 온도 상승에 의해 모상의 화학적 안정화가 일어나면  $\text{M}_s$ 온도는 상승하게 되고 오스테나이트  $\rightarrow$  마르텐사이트 변태에 필요한 변태구동력이 증가하여 잔류 오스테나이트의 체적분율은 증가하게 된다.

또한 결정립 크기 역시 오스테나이트  $\rightarrow$  마르텐사이트 변태에 영향을 미치는 중요한 인자로 알려져 있다<sup>23,25,29,53)</sup>. Fig. 4.11은 STD11강을 960, 1,020 및 1,080  $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 40분간 유지한 시편들의 평균 결정립 크기를 나타낸다. 오스테나이트이징 온도가 상승하면 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타냈다. 즉 오스테나이트이징 온도가 960  $^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$ 인 경우 평균 결정립 크기는 7.5  $\mu\text{m}$ 이었으나 오스테나이트이징 온도가 1,020  $^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$  및 1,080  $^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$ 으로 상승하면 평균 결정립 크기는 8.5 및

12.1  $\mu\text{m}$ 이었다.

오스테나이트  $\rightarrow$  마르텐사이트 변태시 마르텐사이트의 핵생성은 오스테나이트의 결정립계를 포함한 격자결함에서 우선적으로 일어기 때문에 결정립계는 마르텐사이트의 우선적인 핵생성장소로 작용한다<sup>23,25,29</sup>). 따라서 상대적으로 미세한 결정립을 갖는 시편이 조대한 결정립을 갖는 시편보다 결정립계의 면적의 크기 때문에 오스테나이트  $\rightarrow$  마르텐사이트 변태가 일어나기 쉬우나 미세한 결정립에서는 결정립 구속도(Grain constraint)가 크기 때문에 마르텐사이트의 핵생성 및 성장 또한 쉽지 않아 오스테나이트  $\rightarrow$  마르텐사이트 변태가 일어나기 어렵게 된다.

Fig. 4.9 및 4.10과 같이 오스테나이트화 온도 변화에 따라 마르텐사이트와 잔류 오스테나이트의 상대적인 체적분율이 변화하는 것은 공석 탄화물인  $\text{M}_7\text{C}_3$ 의 분해·용해에 따른 모상의 화학적 안정화 또는 결정립 크기의 영향 등에 의해 단독 또는 복합적인 영향을 받게 된다. 그러나 STD11 강과 같이 기지에 많은 양의 탄화물이 존재하여 오스테나이트화 과정 중에 기지의 농도가 변하면 오스테나이트  $\rightarrow$  마르텐사이트 변태시 변태 구동력은 결정립 크기의 영향보다는 모상의 화학적 안정화에 의해 더 큰 영향을 받는 것으로 판단된다.

Fig. 4.12는 오스테나이트화 온도에 따른 비커어스 경도값의 변화를 나타낸 것으로서  $960^\circ\text{C} \times 40\text{min}$  오스테나이트화의 경우  $\text{HV} = 780$ 이었으나 오스테나이트화 온도가  $1,020$  및  $1,080^\circ\text{C}$ 로 상승하면  $\text{HV} = 753$  및  $\text{HV} = 621$ 로 저하하였다. 오스테나이트화 온도에 따른 이러한 경도값의 변화는 잔류 오스테나이트의 체적분률, 탄화물의 종류 및 체적분률 또는 결정립 크기 등의 영향을 받는다. Fig. 4.12와 같이 오스테나이트화 온도 상승에 따라 비커어스 경도가 저하하는 이유는 오스테나이트화 온도가 상승함에 따라 잔류 오스테나이트의 체적 분률과 평균 결정립 크기는 증가하고 기지 내 탄화물의 체적분률이 감소하기 때문이다.



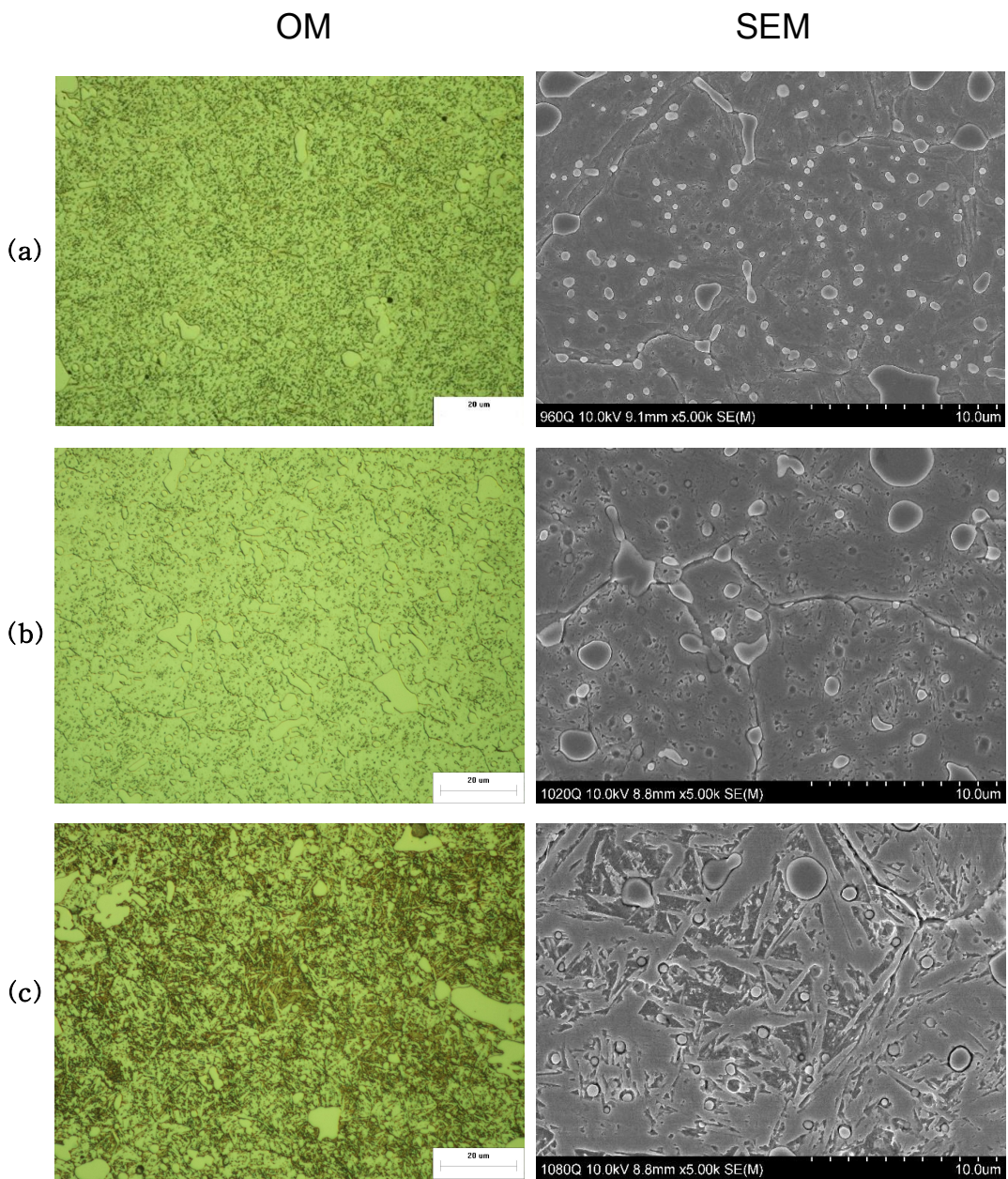


Fig. 4. 9. Optical light and SEM micrographs of STD11 steel with austenitizing temperature; (a) 960°C×40min, (b) 1,020°C×40min and (c) 1,080°C×40min.

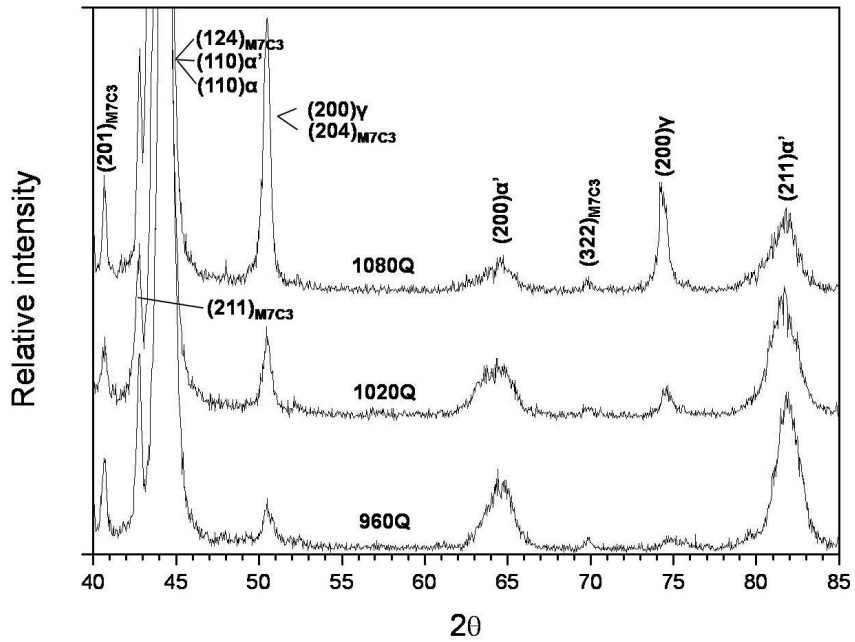


Fig. 4. 10. X-ray diffraction patterns of STD11 steel with austenitizing temperature.

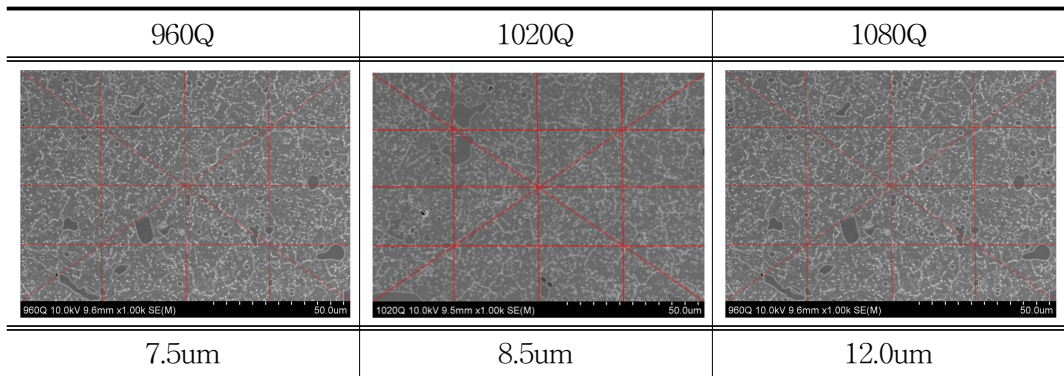


Fig. 4. 11. Change in mean grain size of STD11 steel with austenitizing temperature.

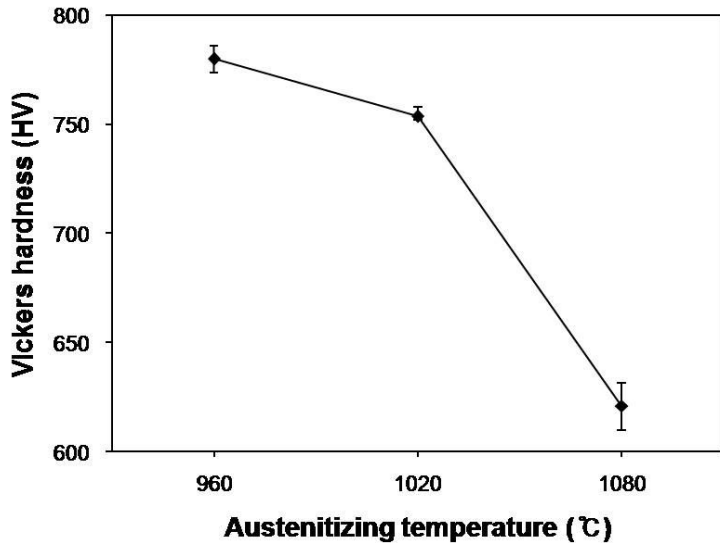


Fig. 4. 12. Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing temperature.

## 2. 냉각속도

오스테나이트 → 마르텐사이트 변태에는 오스테나이트화를 위한 가열온도, 균일 가열 및 확산이 개재된 가열시간 뿐만 아니라 오스테나이트화 온도에서 평형상이 석출하지 않도록  $M_f$  온도이하로 빠른 속도의 냉각이 필요하다.

오스테나이트 → 마르텐사이트 변태에 미치는 냉각속도의 영향을 조사하기 위하여 STD 11강을 1,020 °C에서 40분 동안 유지한 후 20 °C의 물 및 퀴칭유에 급냉하거나 압축공기로 급냉하였을 때의 미세조직 및 비커어스 경도값의 변화를 Fig. 4.13 및 4.14에 나타낸다.

Fig. 4.13을 보면 냉각속도에 따라 초정 및 공석 탄화물의 체적분율은 크게 차이가 나지 않으나 냉각속도가 빠른 압축공기 → 오일 → 물의 순으로 잔류 오스테나이트의 체적 분율은 감소하였다.

또한 Fig. 4.14는 냉각속도에 비커어스 경도값을 나타낸 것으로서 잔류 오스테나이트의 체적분율이 적은 즉 냉각속도가 빠른 시편에서 경도값이 높게 나타났다.



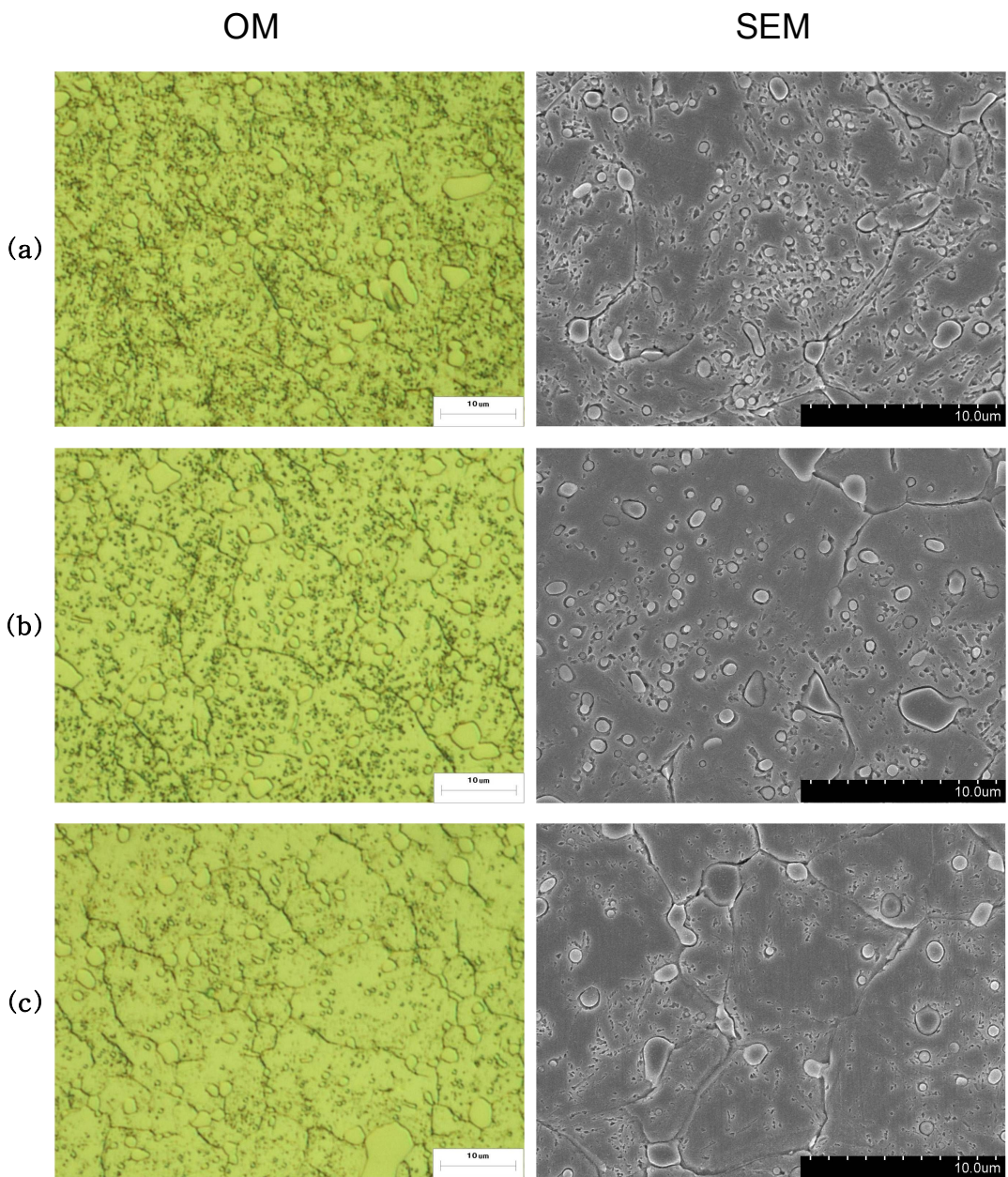


Fig. 4. 13. Optical light and SEM micrographs of STD11 steel with cooling rate; (a) WQ, (b) OQ and (c) compressed air.

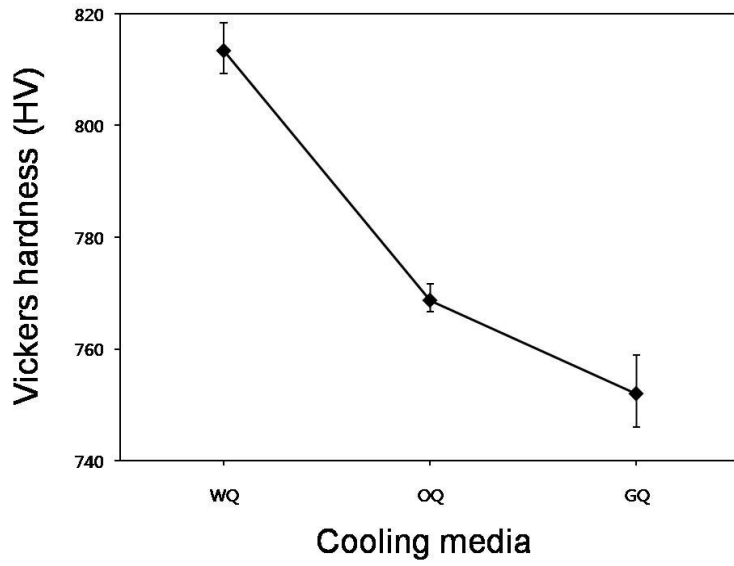


Fig. 4. 14. Change in Vickers hardness value of STD11 steel with cooling rate.

### 제 3 절 크라이오처리에 따른 제 특성 변화

#### 1. 미세조직

Fig. 4.9와 같이 오스테나이타이징 온도에 따라 다른 미세조직을 나타내는 시편들의 크라이오처리에 대한 영향을 조사하였다. 960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀴칭한 시편들을 액체질소에 12, 24 및 48시간 동안 침지하여 미세조직 관찰 및 X-선 회시험을 실시하였다.

Fig. 4.15 ~ 4.17은 960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀴칭한 후 액체질소에 12, 24 및 48시간 동안 침지한 시편들의 X-선 회절시험결과를 나타낸다. 낮은 오스테나이타이징 온도(960°C×40min)에 의해 공식 탄화물의 체적분률이 큰 Fig. 4.15의 경우 크라이오처리 시간이 증가하더라도 X-선 회절 패턴에는 큰 변화는 나타나지 않았다.

그러나 1,020°C×40min 및 1,080°C×40 min에서 퀴칭하여 실온에서 오스테나이트가 잔류한 Fig. 4.16 및 4.17의 경우에는 액체질소에 12시간 동안 침지함으로써 오스테나이트의 대부분이 마르텐사이트로 변태하였다. 그러나 액체질소 침지시간이 24 및 48시간으로 증가하더라도  $2\theta = 50.5^\circ$  및  $74.5^\circ$ 에서 (200) $\gamma$  및 (220) $\gamma$ 에 해당하는 피크들이 나타나는 것으로 미루어 소량의 오스테나이트가 잔류하는 것으로 판단되나 회절각이  $M_7C_3$  복합탄화물의 피크와 겹치는 위치로서 추후 검토가 필요하다. Table 4.2는 CuK $\alpha$  특성 X-선에 의해 STD11 강에서 출현 가능한 상들인 페라이트, 마르텐사이트, 오스테나이트,  $M_7C_3$  및  $M_3C$  등의 회절각을 나타낸다.

한편 이전 연구보고<sup>2,2054</sup>)에 의하면 크라이오처리는 오스테나이트 → 마르텐사이트 변태에 의해 잔류 오스테나이트의 체적분률을 감소시킬 뿐만 아니라 크라이오처리후 템퍼링에 의해  $\eta$ 탄화물과 같은 나노크기의 미세한 탄화물의 핵생성장소를 증가시키는 것으로 알려져 있다.

Fig. 4.15 ~ 4.17에서  $\alpha'$  마르텐사이트의 회절각의 위치는  $2\theta = 44.1^\circ$ ,  $64.6^\circ$  및  $81.5^\circ$ 로서 이는 각각 (110) $\alpha'$ , (200) $\alpha'$  및 (211) $\alpha'$  면들에 상응한다. 이 때  $\alpha'$  마르텐사이트는 정방정( $a=b \neq c$ ;  $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ )이므로 같은 면족에서도 면간거리가 다른 면들이 겹쳐서 존재하기 때문에 회절 피크는 반가폭이 큰 형태로 나타난다. 한 예로는 {200} $\alpha'$  면의 경우 (200), (020) 면과 (002)면은 면간거리가 같지 않기 때문에  $2\theta = 64.6^\circ$ 에서 나타나는 회절 피크는 반가폭이 크고 특히 고C · 고Cr강에서는 마

르텐사이트에 고용되는 C의 양이 많기 때문에  $c/a$ 가 커서<sup>2,20,54</sup> 회절각에서 회절 피크가 분리되어 나타난다. 따라서 이러한 회절 피크의 분리 정도를 파악하면 마르텐사이트 내의 C원자의 고용도 또는 C원자의 클러스터의 정도를 파악할 수 있다.

Fig. 4.15 ~ 4.17에서  $\{200\}a'$  면의 회절 피크를 오스테나이트화 온도 또는 크라이오처리 시간에 따라 비교해 보면 오스테나이트화 온도가 높거나 크라이오처리 시간이 길어지면 반가폭이 커지고 회절 피크가 분리되어 나타남을 알 수 있다. 이러한 사실은 오스테나이트화 온도가 높을수록 기지에 고용되는 C원자의 농도가하는 것을 암시하고 있다. 또한 크라이오처리 시간이 길어짐에 따라 회절 피크가 분리되는 정도가 커지는 이유 역시 크라이오처리 시간이 길어지면 특정한 위치에 C 원자 클러스터의 편석 정도가 커져서  $c/a$ 가 변하기 때문이다.

한편 Fig. 4.18은 960, 1,020 및 1,080°C에서 퀀칭한 후 액체질소에 12, 24 및 48 시간 동안 침지한 시편들의 미세조직 사진이나 광학현미경 또는 주사전자현미경 사진에서는 크라이오처리에 따른 미세조직의 변화를 관찰할 수 없었다.

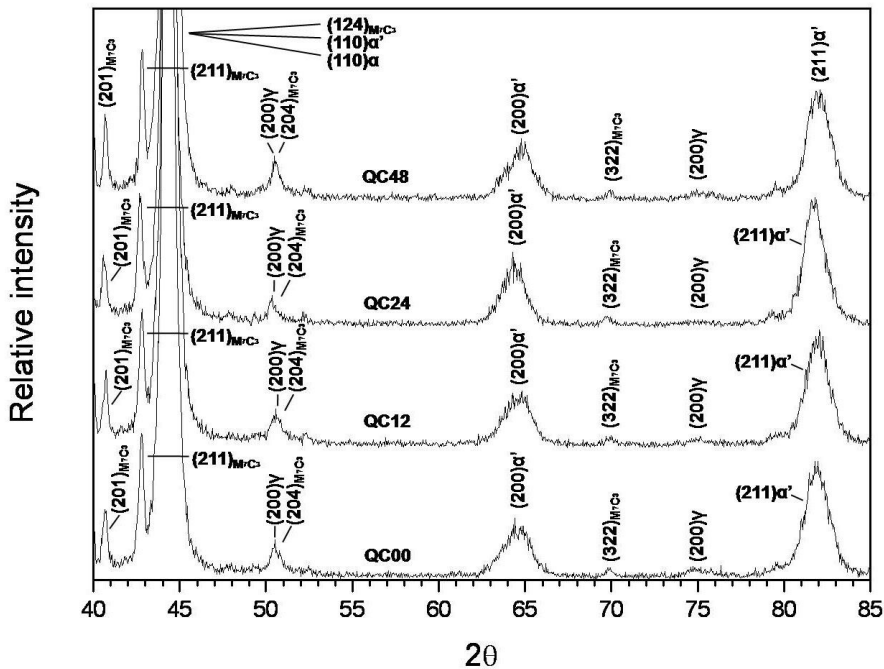


Fig. 4. 15. X-ray diffraction patterns of STD11 steel quenched at 960 °C and then immersed in LN<sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively.

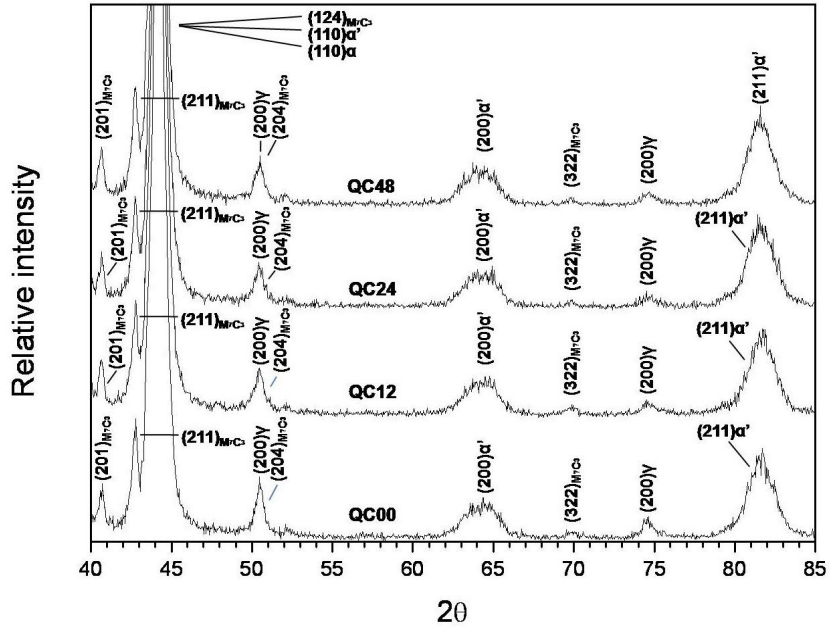


Fig. 4. 16. X-ray diffraction patterns of STD11 steel quenched at 1,020 °C and then immersed in LN<sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively.

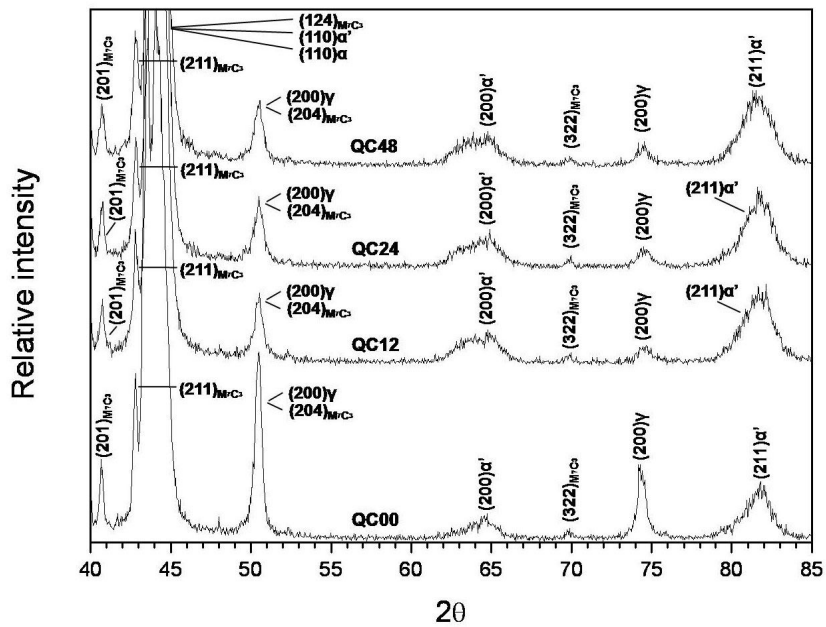


Fig. 4. 17. X-ray diffraction patterns of STD11 steel quenched at 1,080 °C and then immersed in LN<sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively.

Table 4. 2 X-ray Diffraction angles of ferrite, martensite, austenite and complex carbides(CuK $\alpha$ )

2 $\theta$	d-[Å]	$\alpha$	$\alpha'$	$\gamma$	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		Fe <sub>3</sub> C
					Hexagonal	Othorhombixc	
39.3	2.28765				(420)	(024)	
39.8	2.26000						(200)
40.0	2.25221					(200)	
40.6	2.21751				(102)	(201)	
41.2	2.19000						(120)
42.7	2.11354				(202)	(211)	
43.0	2.10000						(121)
44.1	2.05197		(110)		(421)	(124)	(210)
44.6	2.03052	(110)					
44.8	2.02000						(022)
49.2	1.85000						(122)
50.5	1.80691			(200)		(204)	
64.6	1.44662		(200)			(441)	
65.0	1.43320	(200)					
70.0	1.34409				(403)	(322)	
70.7	1.33000						(312)
74.5	1.27262			(220)			
81.5	1.17960		(211)			(351)	
82.2	1.17189	(211)					
83.2	1.16000						(233)
86.3	1.12636				(353)	(400)	
90.3	1.08617					(327)	



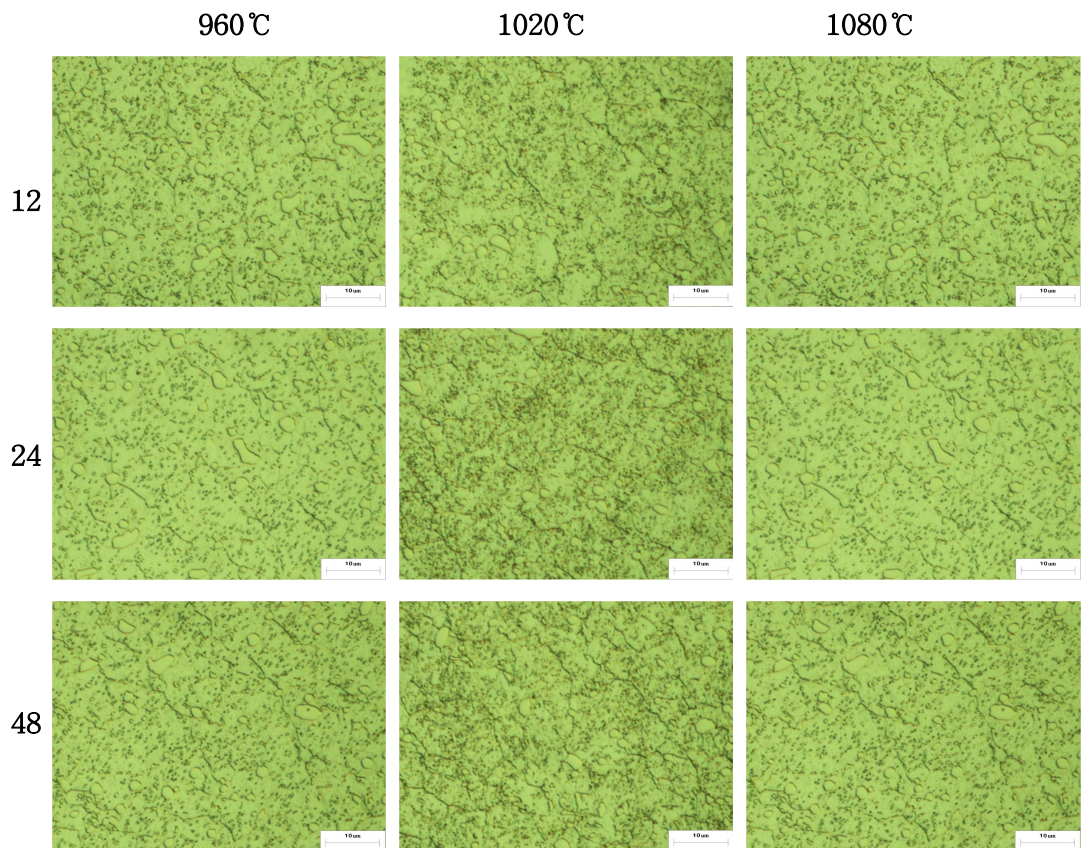


Fig. 4. 18. Optical light micrographs of STD11 steel quenched at 960, 1020 and 1080°C then immersed in LN<sub>2</sub> for 12, 24 and 48hrs, respectively.

## 2. 경도

오스테나이트이징 온도 및 크라이오처리에 의한 경도 변화를 조사하기 위하여 960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀘칭한 후 액체질소에 0, 12, 24 및 48시간 동안 침지한 시편들의 경도값을 비교하였으며 그 결과는 Fig. 4.19 및 4.20과 같다.

Fig. 4.19에서 960, 1,020 및 1,080 °C의 퀘칭에 의해 비커어스 경도값은 각각 HV = 780, 753 및 621이었다. 이러한 경도값의 변화는 잔류 오스테나이트 및 탄화물의 체적분률과 밀접한 관련이 있는 것으로서 오스테나이트이징 온도가 낮아서 잔류 오스테나이트의 체적분률이 작거나 복합 탄화물의 체적 분률이 많은 960 °C 퀘칭의 경우 경도값은 높게 나타났다. 그러나 오스테나이트이징 온도가 1,020 및 1,080 °C로 상승하여 잔류 오스테나이트의 체적 분률이 증가하거나 기지의 탄화물의 체적 분율이 감소함에 따라 경도값은 감소하였다.

한편 오스테나이트이징 온도가 각기 다른 세 시편에 대하여 크라이오처리 시간에 따른 경도값을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 4.20과 같다. 세 시편 모두 12시간 동안의 크라이오처리에 의해 경도값은 증가하였으며 증가폭은 잔류 오스테나이트가 가장 많았던 960 °C 퀘칭 시편에서 가장 컸다. 그러나 크라이오처리 시간이 24 및 48시간으로 증가하면 세 시편 모두 비슷한 경향을 나타내지 않았으며 960 °C 퀘칭 시편을 제외하고는 약간 감소하는 경향을 나타냈다.

또한 Fig. 4.20에서 최대 경도값은 1,080 °C에서 퀘칭한 후 액체질소에 24시간 동안 크라이오처리한 시편에서 HV = 819로 가장 높게 나타났다. 경도에 기여하는 인자는 잔류 오스테나이트의 체적분률, 마르사이트의 미세조직, 탄화물의 크기, 종류 및 체적분율 등이 있다. 오스테나이트의 경도는 마르텐사이트 경도에 비해 상대적으로 낮기 때문에 경도면에서만 본다면 잔류 오스테나이트는 제거되는 것이 바람직하다. 특히 금형 및 공구강에서 경도에 기여하는 마르텐사이트는 비교적 빠른 냉각 속도에 의해서 얻어지며 이 때 마르텐사이트의 경도는 과포화된 용질원자 특히 C 원자의 함량이 증가하면 마르텐사이트의 경도는 증가한다.

1,080 °C에서 퀘칭한 경우, 오스테나이트이징에 의해 더 많은 양의 C 원자가 모상에 고용되므로 오스테나이트가 잔류한다. 그러나 이후 크라이오처리에 의해 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태한다면 이 때 얻어진 마르텐사이트는 높은 C 원자의 함량때문에 높은 경도를 나타내게 된다.



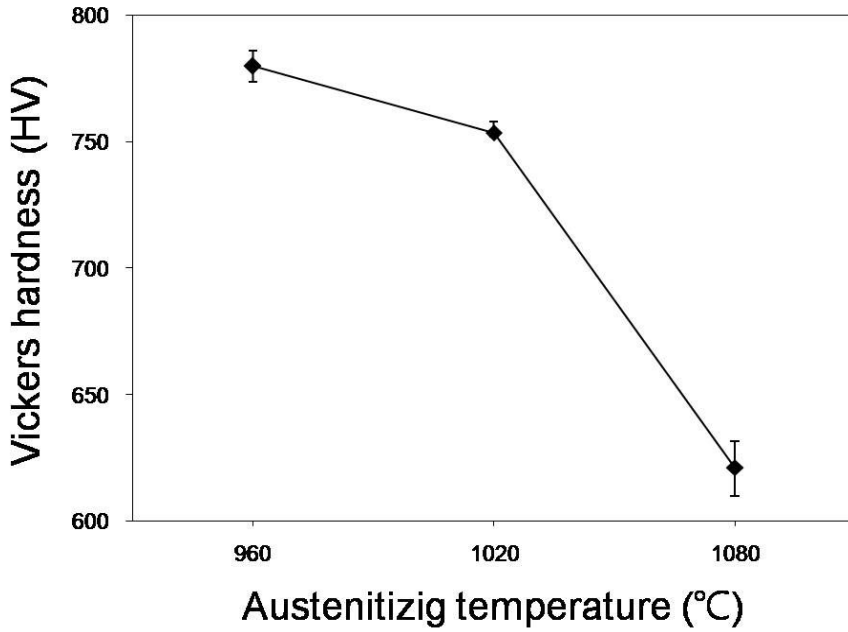


Fig. 4. 19. Change in Vickers hardness value of STD11 steels with austenitizing temperature.

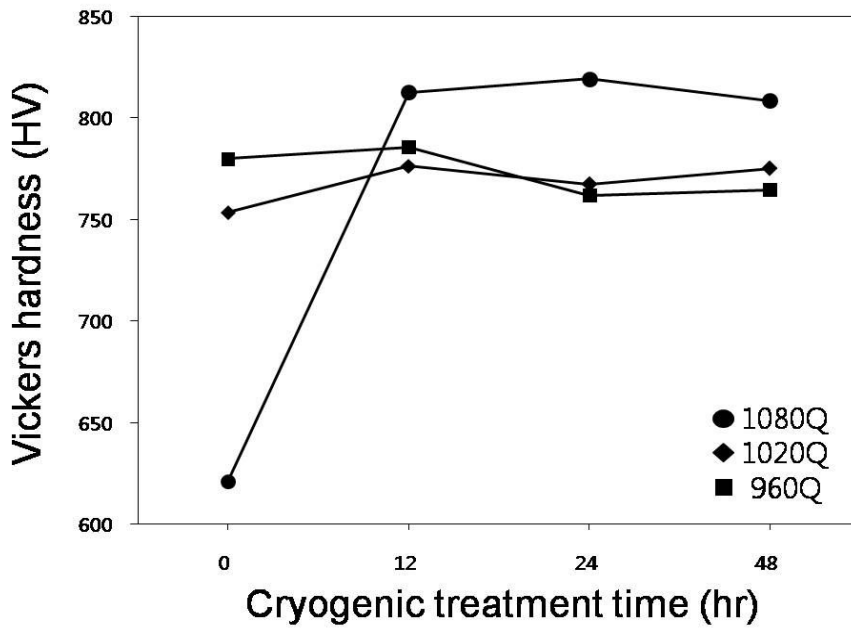


Fig. 4. 20. Change in Vickers hardness of STD11 steels quenched at 960, 1020 and 1,080 °C with cryogenic treatment time.

## 제 4 절 템퍼링에 따른 제 특성 변화

### 1. 미세조직

템퍼링 과정 중에 나타나는 현상으로는 격자결함으로의 C의 편석, 탄화물의 석출, 잔류 오스테나이트의 변태, 마르텐사이트의 회복 및 재결정 등이 있다. 특히 마르텐사이트 단독 또는 잔류 오스테나이트+마르텐사이트 혼합 조직을 갖는 시편의 경우 템퍼링에 의해 나타나는 현상은 더욱 복잡하다.

960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀴칭한 후 액체질소에 12 ~ 48시간 동안 침지한 시편들을 200 ~ 500 °C의 온도 구간에서 1시간 동안 템퍼링하였으며 이들 시편에 대한 X-선 회절시험결과는 Fig. 4.21 ~ 4.32과 같다.

먼저 960 °C에서 퀴칭한 후 크라이오처리를 하지 않고 템퍼링한 시편의 X-선 회절 시험 결과는 Fig. 4.21 ~ 4.22 같다. 템퍼링 온도가 상승하여 템퍼링 온도 250 °C가 되면 새로운 탄화물의 석출과 관련하여 회절각  $2\theta = 43.3^\circ$  위치에서 새로운 회절 피크가 나타났으며 이러한 회절 피크의 강도는 템퍼링 온도의 상승과 함께 증가하였다.

한편 앞에서 언급하였던 잔류 오스테나이트의 회절 피크는 400°C 이하의 템퍼링에서는 큰 변화가 없었으나 500 °C 템퍼링에 의해 회절 피크의 강도는 감소하였다. 또한  $2\theta = 64.6^\circ, 81.5^\circ$ 에서 나타나는  $\{200\}a'$ ,  $\{211\}a'$  마르텐사이트 회절 피크의 반가폭은 템퍼링 온도의 상승에 따라 감소하였다.

마르텐사이트를 템퍼링하는 경우 템퍼링 거동은 C 원자의 함량이나 템퍼링 온도에 따라 다르게 나타난다. 즉 템퍼링은 오스테나이트화 및 급냉에 의해 생성된 마르텐사이트 내에 과포화된 C 원자가 결정 내에서 격자결함 부위로 확산되거나 또는 여러 형태의 탄화물을 형성하는 과정이기 때문에 과포화된 C 원자의 함량 또는 템퍼링 온도의 영향을 받게 된다.

STD11강의 경우 C의 함량이 1.2% 내외로 오스테나이트화 온도에 따라 상당량의 오스테나이트가 잔류하게 된다. 따라서 퀴칭 후 템퍼링하는 경우 마르텐사이트 → 템퍼드 마르텐사이트 변태에서의 탄화물의 석출뿐만 아니라 오스테나이트 → 베이나이트 변태가 일어날 수 있다. Fig. 4.22와 같이 낮은 온도의 템퍼링에 의해 회절각  $2\theta = 43.3^\circ$  위치에서 나타나는 새로운 회절 피크는 오스테나이트 → 베이나이트 변태에 의한 탄화물( $\epsilon$ ;  $Fe_{24}C$  또는  $\theta$ ;  $Fe_3C$ )의 석출에 의한 것으로 판단된다. 그러나 회절각  $2\theta = 43.42^\circ$  는 오스테나이트의  $(111)\gamma$ 의 회절각과 겹치므로 해석에 주의가 필요하다.

$2\theta = 43.42^\circ$ 에서 나타나는 탄화물 피크의 적분강도는 템퍼링 온도가 상승하면 증가하였으나 템퍼링 온도가  $500^\circ\text{C}$ 로 상승하면 탄화물 피크가 다시 소멸되는 것으로 미루어  $\text{M}_3\text{C}$  석출 이전의 철이 탄화물로 판단된다.

한편 Fig. 4.27 및 Fig. 4.28은  $960^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭하여 액체질소에 48시간 동안 침지하여 템퍼링한 시편들의 X-선 회절시험결과를 나타낸다.  $960^\circ\text{C}$  퀘칭 후 크라이오처리한 시편들의 경우,  $2\theta = 43.42^\circ$  위치에서 나타나는 회절 피크의 강도를 크라이오처리를 하지 않은 Fig. 4.21 ~ 4.22와 비교하면 모든 템퍼링 온도에서 크라이오 처리한 경우의 회절 피크의 강도가 낮게 나타났다. 이러한 이유는 크라이오처리에 의해 잔류 오스테나이트의 체적분률이 감소하여 오스테나이트  $\rightarrow$  베이나이트 변태 량이 감소함에 따라 베이나이트 내에 석출되는 탄화물의 양이 감소하기 때문이다.

Fig. 4.29 ~ 4.30은  $1,020^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭하여 48시간 동안 크라이오처리한 후 템퍼링한 시편들의 X-선 회절시험결과를 나타낸다.  $960^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭한 시편들과 마찬가지로 템퍼링 온도  $250^\circ\text{C}$ 가 되면 회절각  $2\theta = 43.42^\circ$  위치에서 새로운 회절 피크가 나타나고 회절 피크의 적분강도는 템퍼링 온도의 상승과 함께 증가하였다.  $900^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭하여 템퍼링한 시편과 회절 피크의 적분강도를 비교하면  $1,020^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭하여 템퍼링한 시편에서 적분강도가 더 크게 나타났다. 또한 잔류 오스테나이트의 회절 피크의 강도는  $500^\circ\text{C}$  템퍼링에 의해 감소하였으며  $\{200\}a'$ ,  $\{211\}a'$  마르텐사이트 회절 피크의 반가폭 역시 템퍼링 온도의 상승에 따라 감소하였다.

Fig. 4.31 ~ 4.32는  $1,080^\circ\text{C}$ 의 퀘칭에 의해 잔류 오스테나이트의 체적 분률이 47%인 시편들을 48시간 동안 크라이오처리한 후 템퍼링한 시편들의 X-선 회절시험결과를 나타낸다.  $1,080^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭한 후 크라이오처리를 하지 않고 템퍼링한 시편의 X-선 회절시험한 Fig. 4.25 ~ 4.26을 보면 템퍼링 온도의 상승에 따라 잔류 오스테나이트의 적분강도는 감소하는 경향을 보이거나  $960^\circ\text{C}$  및  $1,020^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭한 시편들과는 달리  $500^\circ\text{C}$  템퍼링에서도 잔류 오스테나이트 피크가 나타났다. 그러나  $1,020^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭하여 액체질소에 48시간 동안 침지하여 템퍼링한 시편에서는  $500^\circ\text{C}$  템퍼링에서 잔류 오스테나이트 피크가 관찰되지 않았다.

Fig. 4.31 ~ 4.32는  $1,080^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭하여 12, 48시간 동안 크라이오처리한 후 템퍼링한 시편들의 X-선 회절시험 결과를 나타낸다.  $960^\circ\text{C}$  및  $1,020^\circ\text{C}$ 에서 퀘칭한 시편들과 마찬가지로  $2\theta = 43.3^\circ$  에서 오스테나이트  $\rightarrow$  베이나이트 변태시 탄화물 석출에 따른 회절 피크가 나타나나  $960^\circ\text{C}$  및  $1,020^\circ\text{C}$  퀘칭한 시편들에 비해 회절 피크의 적분강도는 증가하였다.

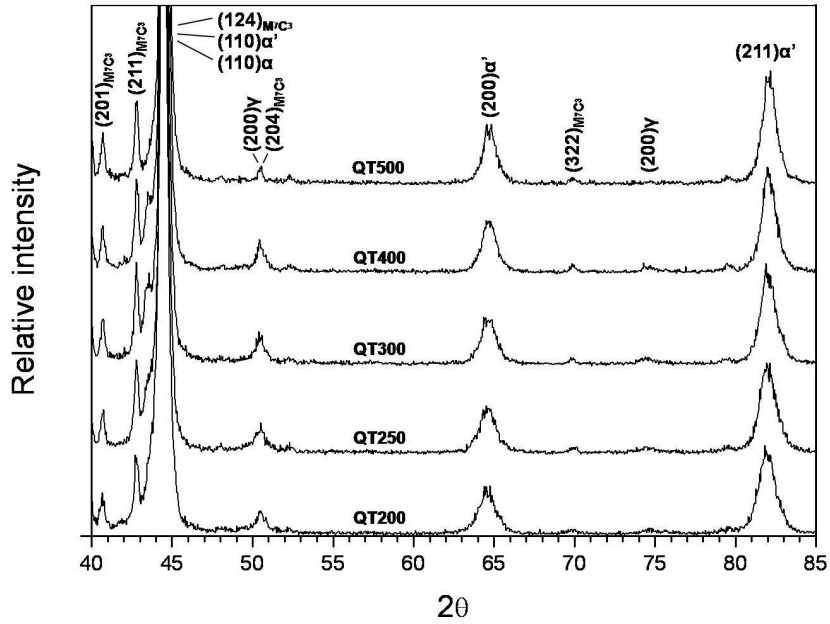


Fig. 4. 21. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at  $960^\circ\text{C}$ , and then tempered at  $200 \sim 500^\circ\text{C}$ , respectively.

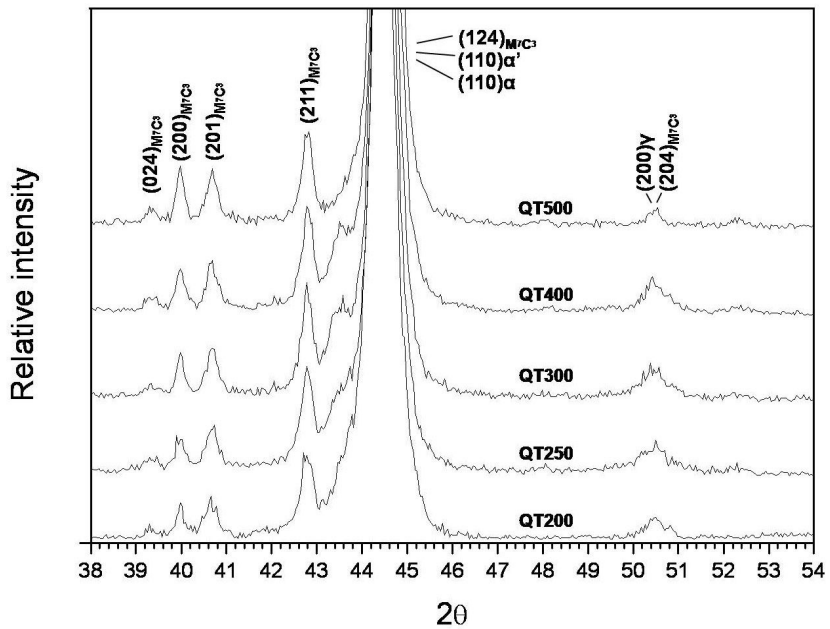


Fig. 4. 22. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at  $960^\circ\text{C}$ , and then tempered at  $200 \sim 500^\circ\text{C}$ , respectively.

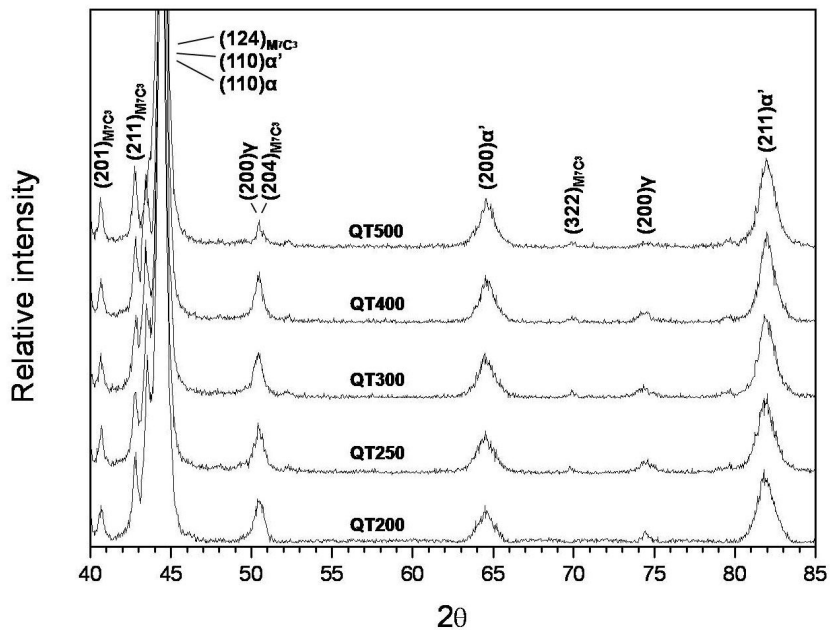


Fig. 4. 23. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

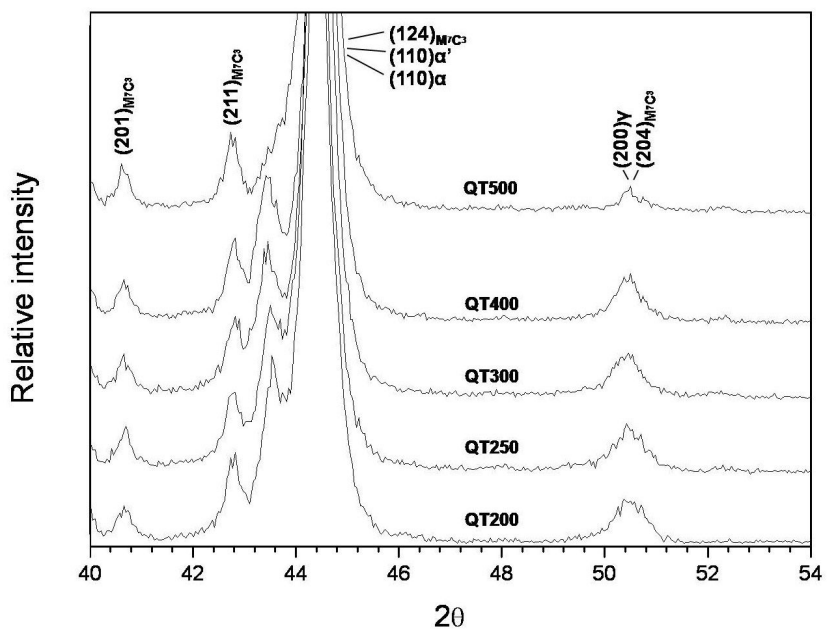


Fig. 4. 24. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

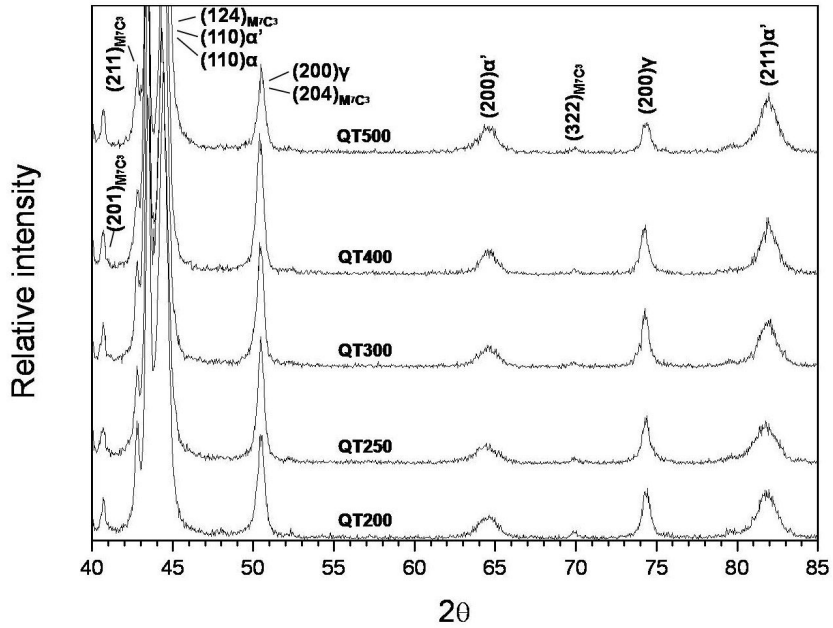


Fig. 4. 25. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^{\circ} \sim 85^{\circ}$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

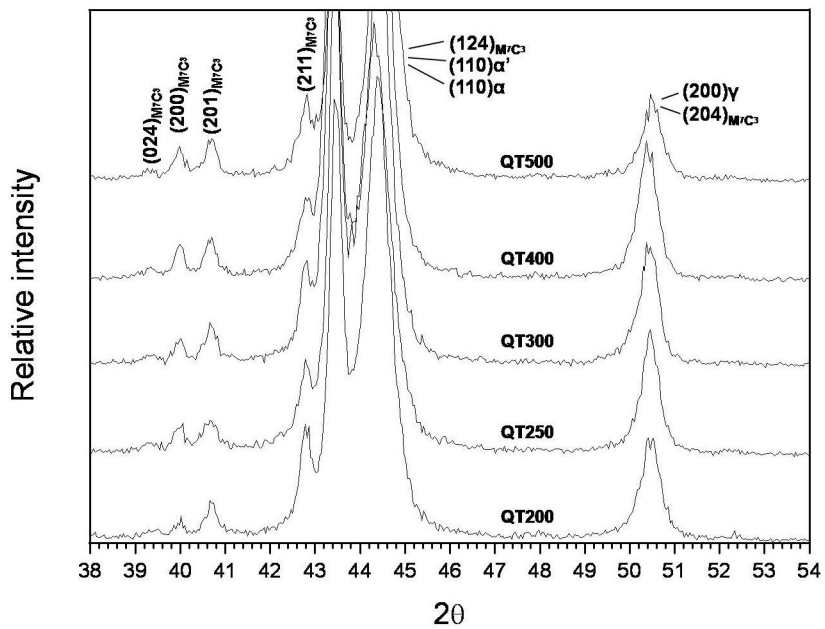


Fig. 4. 26. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^{\circ} \sim 54^{\circ}$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

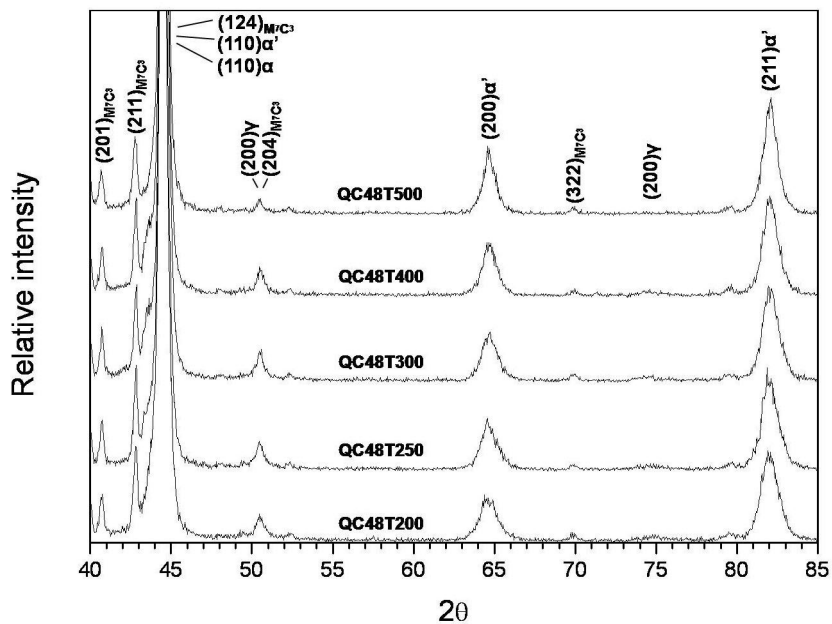


Fig. 4. 27. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

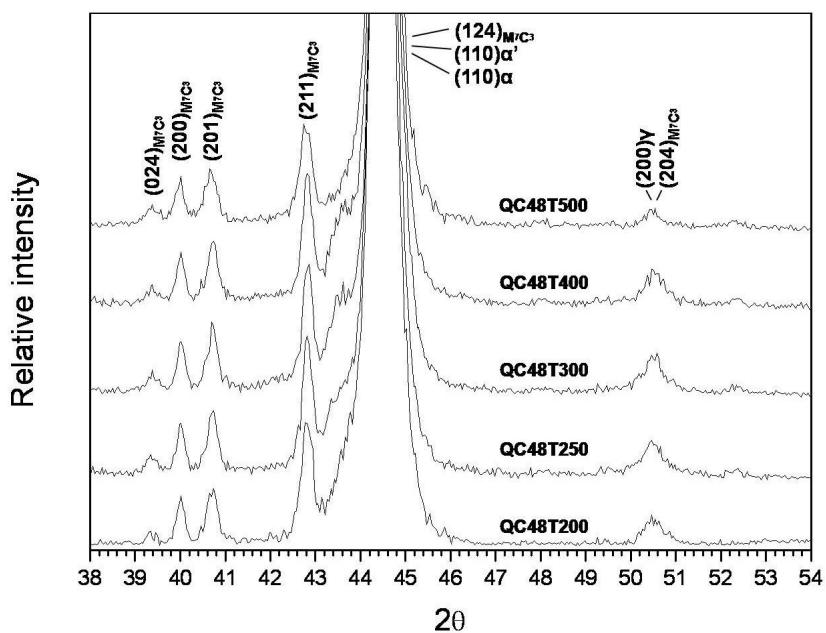


Fig. 4. 28. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

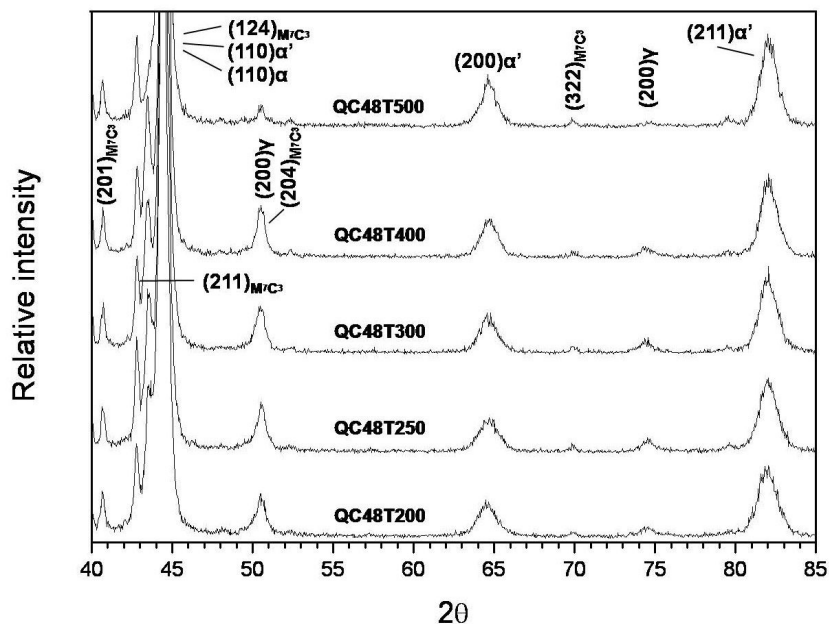


Fig. 4. 29. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

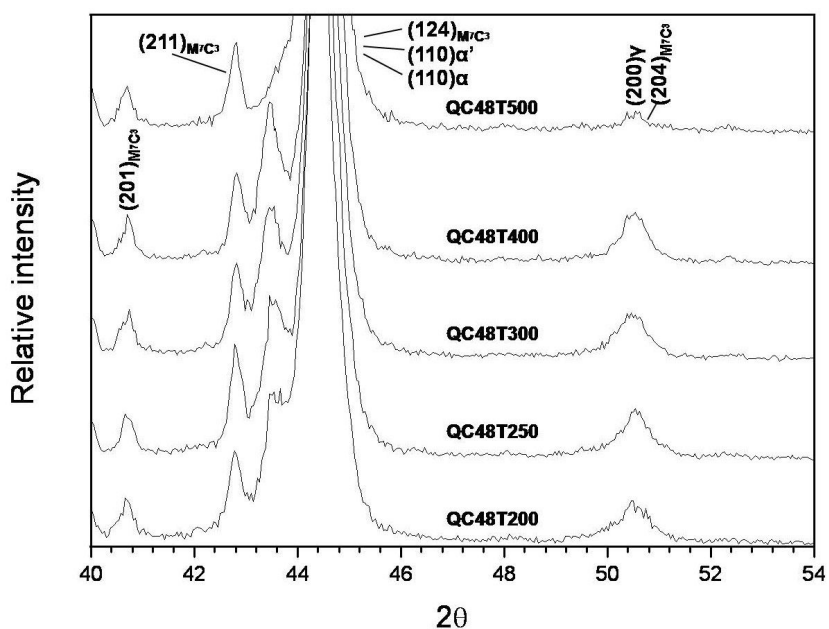


Fig. 4. 30. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^\circ \sim 54^\circ$ ) of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.



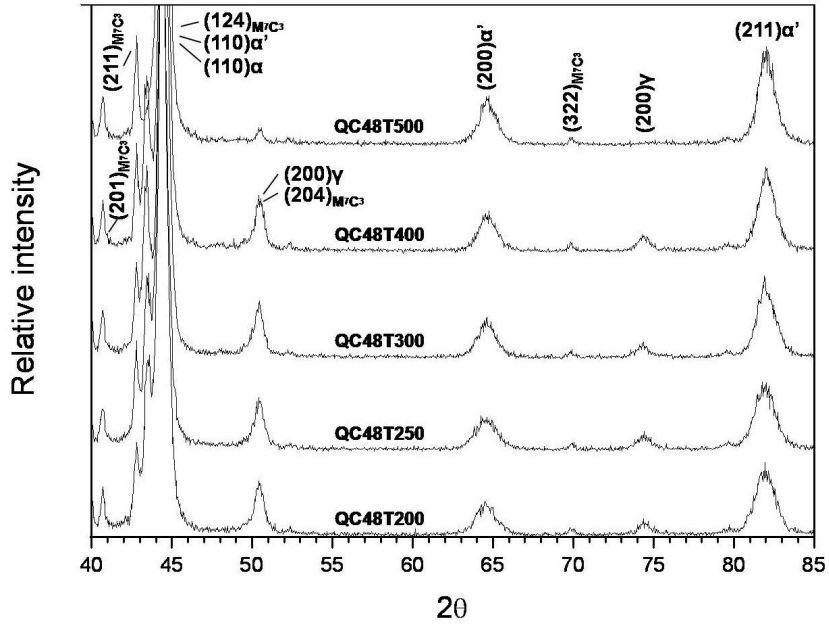


Fig. 4. 31. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 40^{\circ} \sim 85^{\circ}$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

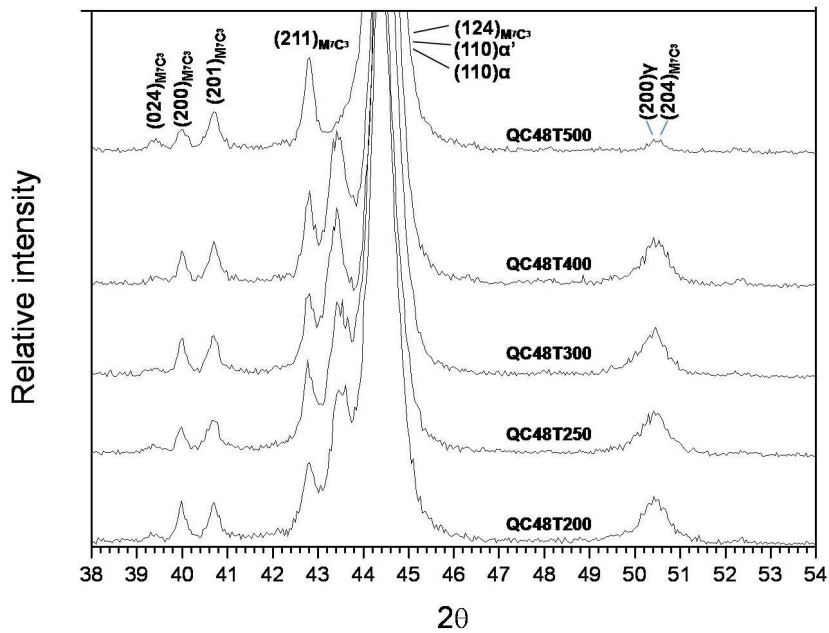


Fig. 4. 32. X-ray diffraction patterns( $2\theta = 38^{\circ} \sim 54^{\circ}$ ) of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

한편 Fig. 4.35 ~ 4.37은 960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀘칭한 시편과 퀘칭 후 액체 질소에 48시간 동안 침지한 시편들을 각각 200, 300 및 500 °C 에서 1시간 동안 템퍼링한 시편들의 주사전자현미경 사진을 나타낸다.

Fig 4.33 ~ 4.34는 960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀘칭한 후 크라이오처리 과정을 거치지 않고 200, 300 및 500 °C에서 템퍼링한 시편들의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 모든 시편에서 템퍼링 온도 200 °C에서 폭 20 ~ 30nm, 길이 100nm 크기의 침상의 탄화물이 석출하기 시작하였으며 템퍼링 온도가 상승함에 따라 이들의 체적분율은 증가하였다.

그러나 템퍼링 온도 500 °C에서는 X-선 회절시험에서 확인하였듯이 침상 탄화물의 체적분율은 감소하였고 기지 내에는 또 다른 제 2 상이 관찰되었다. 한편 이러한 템퍼링 거동은 오스테나이트이징 온도에 의해 영향을 받는 것으로 보이며 오스테나이트이징 온도가 높으면 즉 잔류 오스테나이트의 체적분율이 커지면 오스테나이트 → 베이나이트 변태에 의해 더 많은 양의 탄화물을 관찰할 수 있었다. Fig. 4.34는 1,080 °C에서 퀘칭한 후 템퍼링한 시편의 미세조직으로서 마르텐사이트와 베이나이트로부터 변태한 페라이트+미세 탄화물을 관찰할 수 있다.

고합금 마르텐사이트를 템퍼링하는 경우 (i) 0단계; C 원자의 클러스터 형성, (ii) 1단계; 100 ~ 300°C의 탄화물( $\eta$  또는  $\epsilon$  탄화물) 석출 단계, (iii) 2단계; 잔류 오스테나이트의 분해( $\alpha'$ 세멘타이트), (iv) 3단계; 300°C이상에서 회복 및 재결정과 함께 세멘타이트의 구상화, (v) 4단계; 500 ~ 650 °C에서  $V_4C_3$  및  $Mo_2C$ 와 같은 탄화물 석출에 의한 2차 경화로 구분할 수 있다<sup>55</sup>).

Fig. 4.35 ~ 4.37은 960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀘칭하여 12, 48 시간 동안 액체 질소에 침지한 후 200, 300 및 500 °C에서 템퍼링한 시편들의 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 퀘칭 후 크라이오 처리에 의해 상당량의 잔류 오스테나이트가 제거되었기 때문에 크라이오처리를 하지 않은 시편과는 다른 탄화물 석출거동을 보이고 있다.

960 및 1020 °C에서 퀘칭한 후 크라이오처리하여 템퍼링한 시편들의 경우 미세하고 균일한 분포의 탄화물을 관찰할 수 있었다. 특히 1080 °C에서 퀘칭하여 상당량의 잔류 오스테나이트가 포함되어 Fig. 4.34와 같이 석출물의 분포가 균일하지 못하다더라도 크라이오처리에 의해 Fig. 4.37과 같이 균일하고 미세한 탄화물을 얻을 수 있었다.

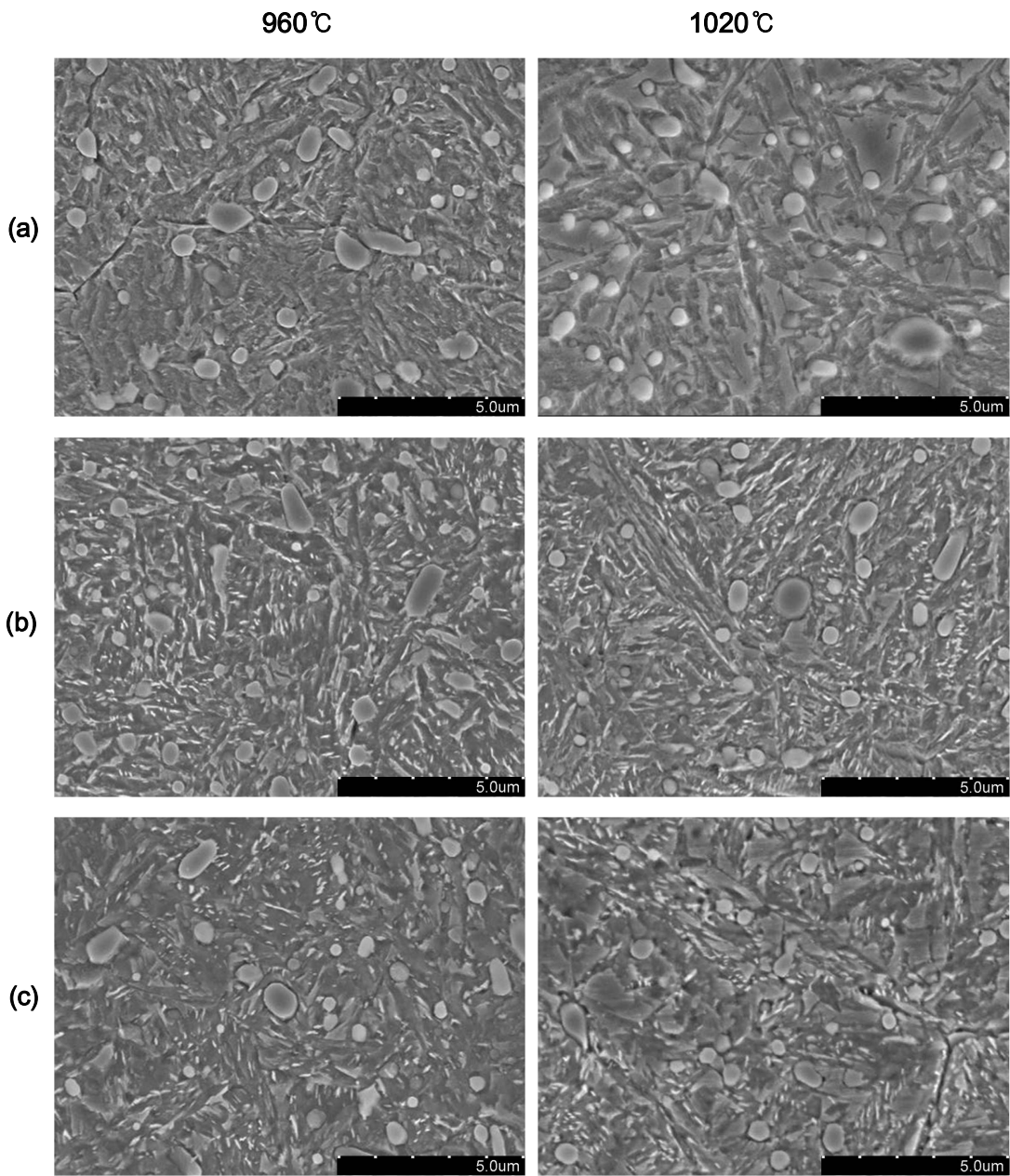


Fig. 4. 33. SEM micrographs of STD11 steel quenched at 960 and 1020 °C, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively.

1080 °C

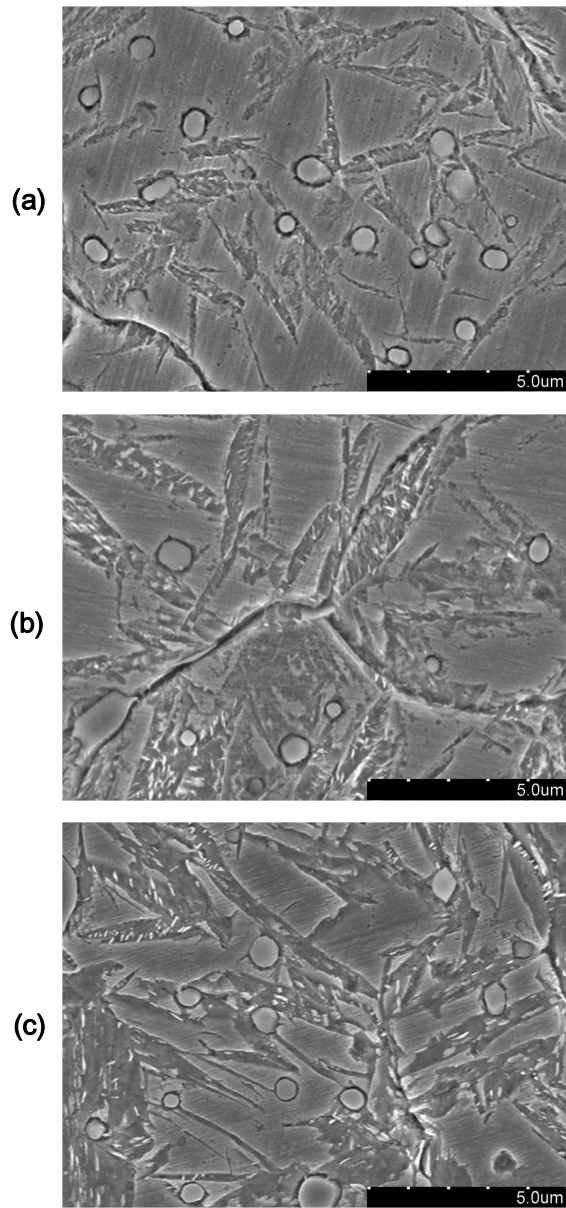


Fig. 4. 34. SEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,080 °C, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively.

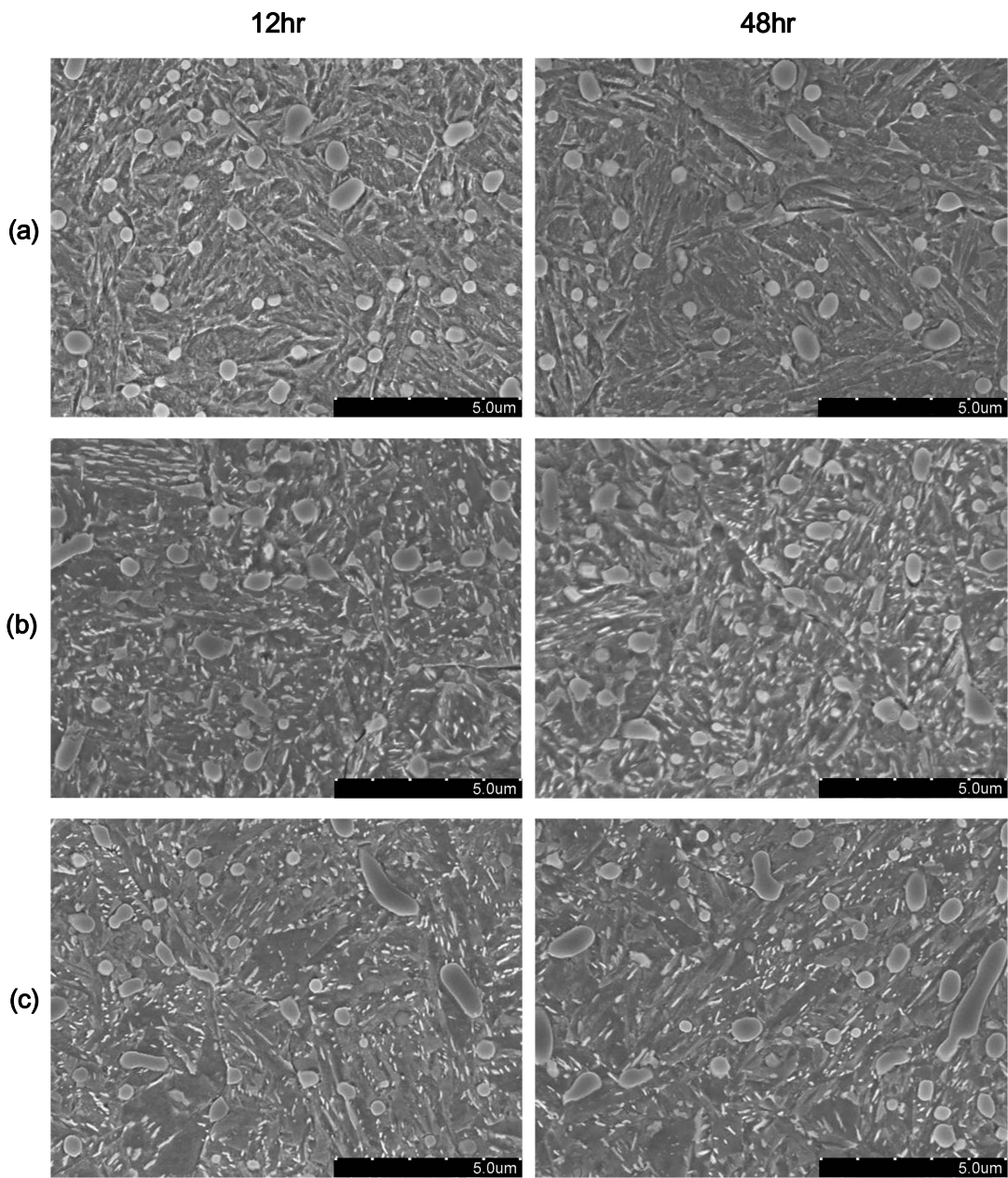


Fig. 4. 35. SEM micrographs of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively.

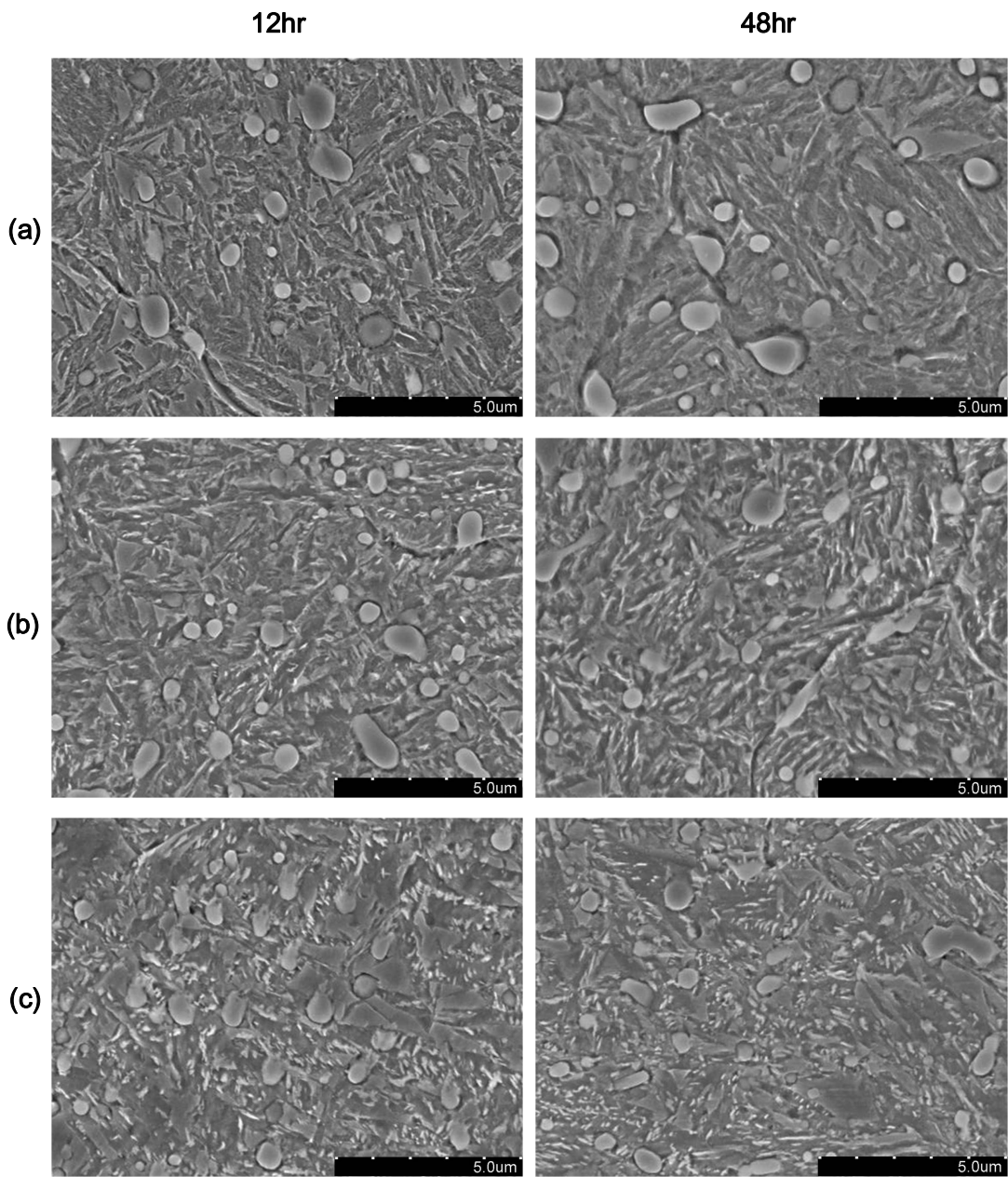


Fig. 4. 36. SEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively.



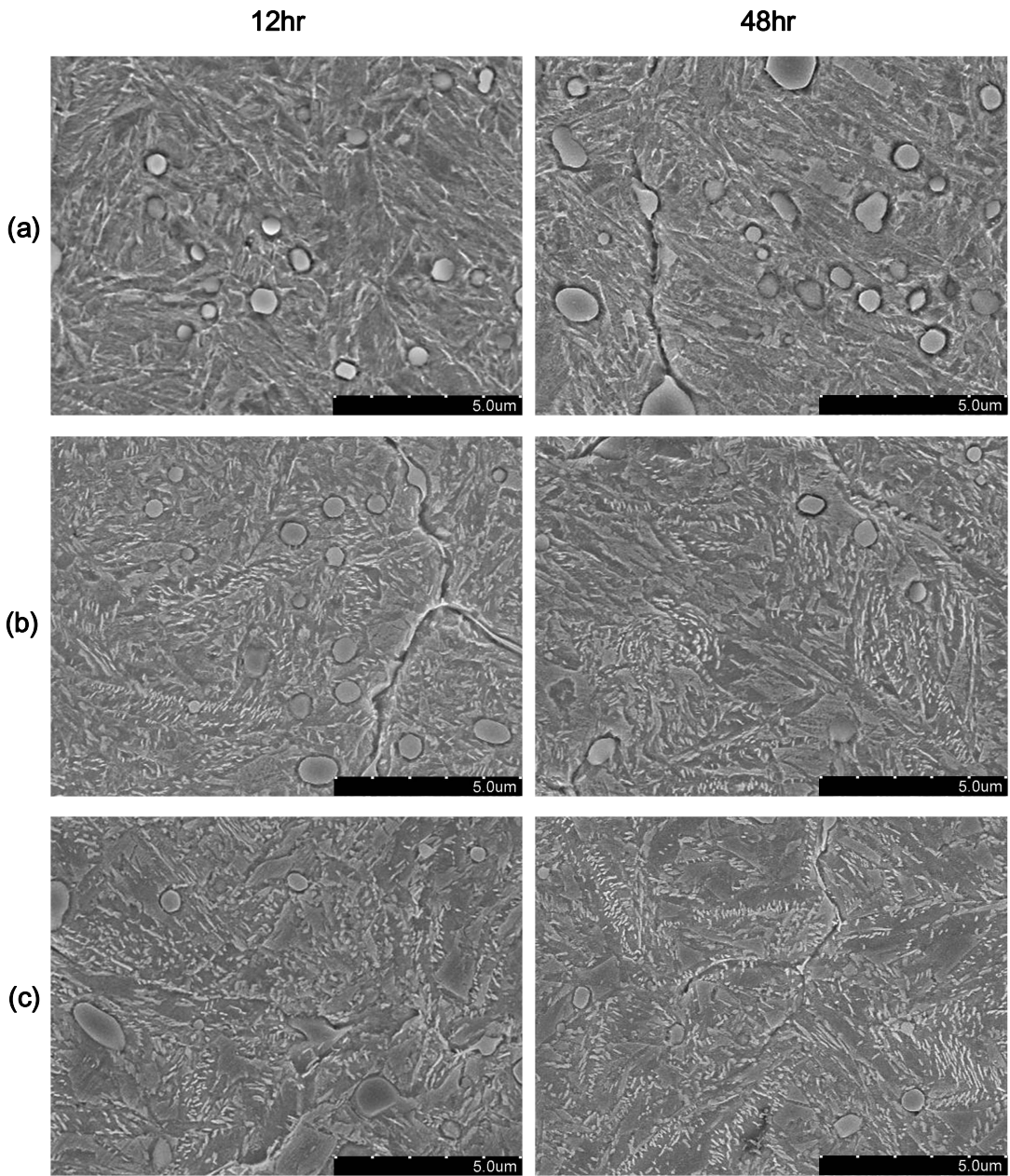


Fig. 4. 37. SEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively.

## 2. 경도

오스테나이트이징, 크라이오처리 조건 및 템퍼링 온도에 따른 경도 변화를 조사하기 위하여 960, 1,020 및 1,080 °C에서 퀴칭하여 액체질소에 12 및 48시간 동안 침지한 시편들을 각각 200 ~ 500 °C 에서 1시간 동안 템퍼링한 시편들의 비커어스 경도를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 4.38 ~ 4.40과 같다.

Fig. 4.38은 960 °C 퀴칭후 크라이오처리 시간 및 템퍼링 온도에 따른 비커어스 경도 변화를 나타낸다. 48시간 크라이오처리한 시편의 경도가 그렇지 않은 시편보다 모든 템퍼링온도에서 경도가 높게 나타났다. 이러한 이유는 크라이오처리에 의한 C 원자의 클러스터 형성과 잔류 오스테나이트의 체적분율이 감소하기 때문이다. 또한 모든 시편에서 템퍼링 온도가 상승하면 400 °C 까지는 경도가 감소하는 경향을 나타냈으나 500 °C 템퍼링에서는 합금 탄화물의 석출에 의한 2차 경화(Secondary hardening)에 의해 증가하였다.

Fig. 4.39는 1,020 °C에서 퀴칭한 시편으로서 960 °C에서 퀴칭한 시편과 유사한 경향을 나타냈으나 전체적으로 1,020 °C에서 퀴칭한 시편의 경도값이 960 °C에서 퀴칭한 시편의 경도값보다 더 높게 나타났으며 500 °C 템퍼링에 의해 2차 경화가 나타났다.

한편 Fig. 4.40은 상당량의 오스테나이트가 잔류한 1080 °C에서 퀴칭한 시편의 템퍼링 온도에 따른 비커어스 경도 변화를 나타낸다. 1080 °C에서 퀴칭한 시편의 경우 크라이오처리 전의 경도는 HV = 540 ~ 620 내외의 낮은 범위의 경도값을 나타냈으나 12 또는 48시간 동안의 크라이오처리에 의해 잔류 오스테나이트가 제거되면 경도는 크게 상승하였다. 특히 1,080 °C의 경우 12, 48시간 동안 크라이오처리하여 템퍼링한 시편들의 경도값은 960 °C 또는 1,020 °C에서 퀴칭한 시편들보다 더 높은 값을 나타냈으며 이는 Fig. 4.37의 미세조직 사진에서와 같이 템퍼링에 의해 미세한 탄화물이 균일하게 분포하고 있기 때문이다.

또한 오스테나이트이징 온도에 따라 크라이오처리 전후의 경도 증가에 미치는 처리 시간의 영향을 보면 960°C의 경우에는 48시간 크라이오처리에 의해 모든 템퍼링 온도에서 경도 증가의 효과가 나타났으나 1,020 °C 및 1,080 °C에서는 12시간 크라이오처리에 의해 경도가 증가하였다.



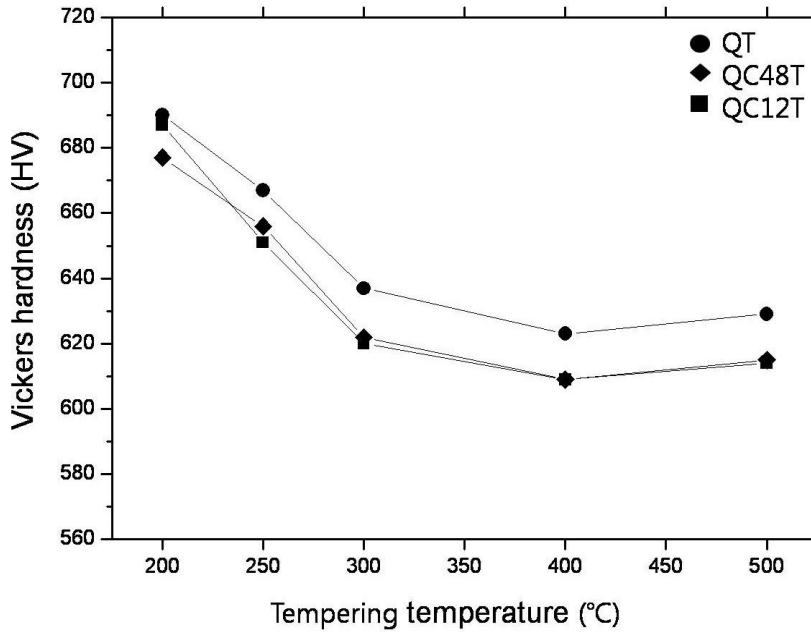


Fig. 4. 38. Change in Vickers hardness of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

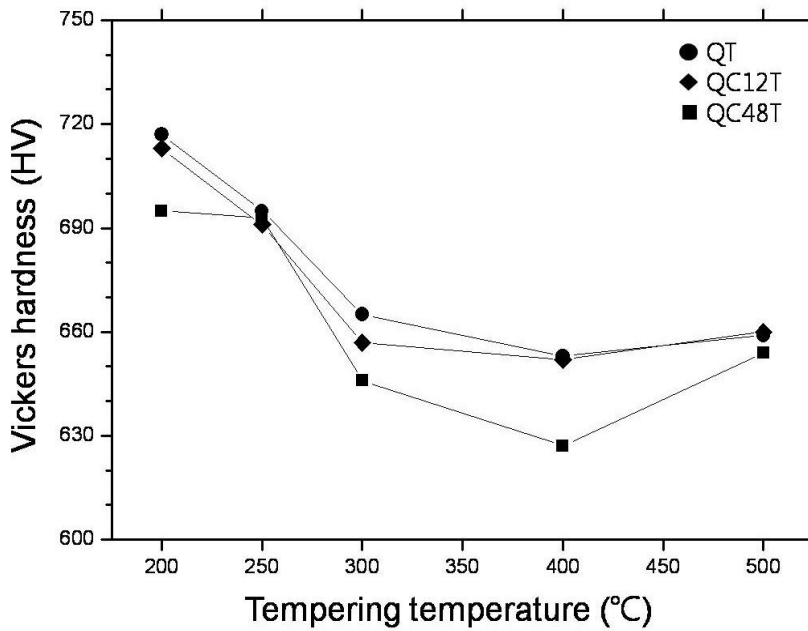


Fig. 4. 39. Change in Vickers hardness of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

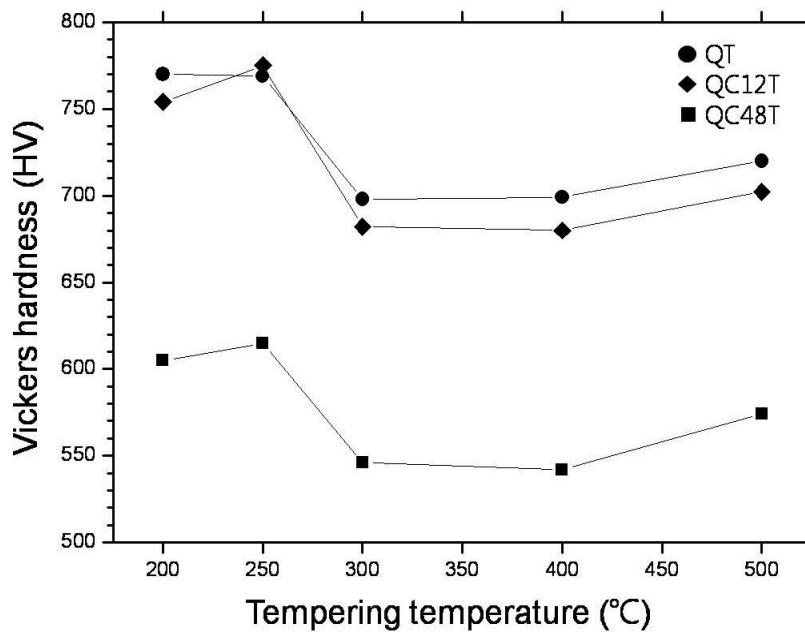


Fig. 4. 40. Change in Vickers hardness of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

## 제 5 절 내마모 특성

공구강의 마모 특성은 공구의 수명을 결정하는 중요한 인자로서 미세조직에 영향을 미치는 합금원소 및 열처리 등에 의해 영향을 받는다. 특히 내마모 공구강에서 크라이오처리에 의해 (i) 잔류 오스테나이트의 저감, (ii) 잔류 오스테나이트의 저감 및 마르텐사이트의 저온조건 만들기, (iii) 잔류 오스테나이트 저감에 우선한 우선적인  $n$  탄화물의 석출, (iv) 탄화물 미세화와 관련된 잔류오스테나이트의 마르텐사이트 변태, (v) 경도 상승 및 균일한 경도 분포 및 상승 및 (vi) 경도와 파단인성의 적절한 조합 등과 같은 인자들이 단독 또는 복합적으로 작용할 때 마모특성이 개선되는 것으로 보고<sup>56)</sup> 되고 있다.

Fig. 4.41 ~ 4.45는 오스테나이트아이징 온도, 크라이오처리 시간 및 템퍼링 온도 등에 따른 마모율의 변화를 나타낸다.

오스테나이트아이징 온도에 따른 마모율의 변화를 나타낸 Fig. 4.41를 보면 960 °C에서 퀴칭한 경우 마모율은  $10.0 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  이었으나 오스테나이트아이징 온도가 1020 °C 및 1080 °C로 증가하면  $11.2 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  및  $15.4 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 로 급격히 증가하였다. 또한 이들 시편을 12 또는 48시간 액체질소에 침지하여 크라이오처리를 실시한 후 마모율을 비교하면 960 °C 및 1,020 °C 퀴칭의 경우 크라이오처리 시간에 따라 마모율의 감소는 크지 않았다. 그러나 1,080 °C에서 퀴칭하여 크라이오 처리전 잔류 오스테나이트 체적분율이 48%이었던 시편에서는 12시간 크라이오처리에 의해 마모율은  $9.7 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$  로 급격히 감소하였으며 이러한 마모율의 현저한 감소는 크라이오처리에 의해 오스테나이트가 경한 상인 마르텐사이트로 변태하였기 때문이다.

한편 Fig. 4.43 ~ 4.45는 960 °C, 1,020 °C 및 1,080 °C 에서 퀴칭하여 크라이오 처리한 후 템퍼링한 시편들의 마모율의 변화를 나타낸다. 960 °C 및 1,020 °C에서 퀴칭하여 크라이오처리한 시편의 경우 템퍼링 온도가 상승하면 마모율은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 Fig. 4.33의 주사전자현미경 관찰에서 확인할 수 있듯이 템퍼링에 의해 기지에 석출된 미세 탄화물에 의해 마모율이 감소하는 것으로 판단된다. 또한 1,080 °C에서 퀴칭하여 크라이오처리한 시편의 경우 역시 템퍼링 온도가 상승하면 마모율은 감소하였으나 마모율이 감소하는 정도는 크라이오처리한 시편에서 더 크게 나타났다.

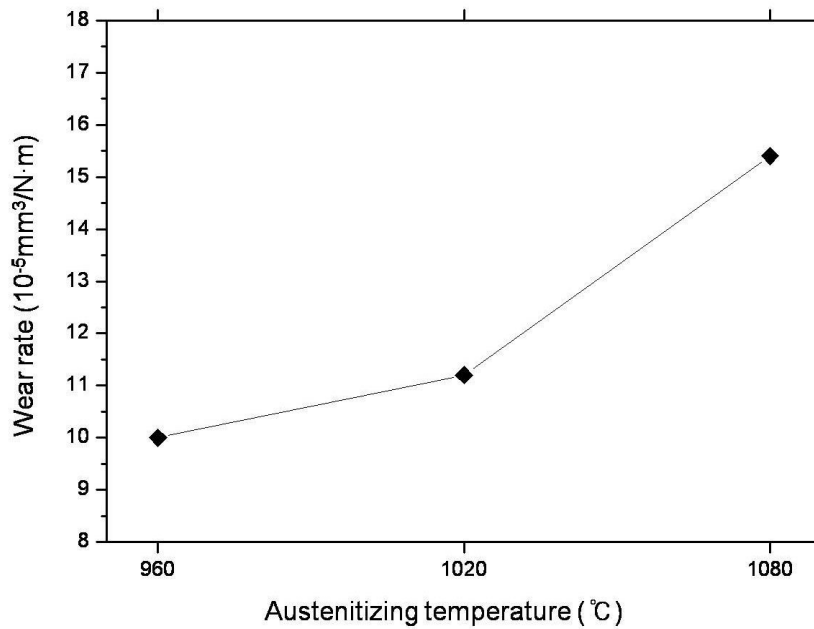


Fig. 4. 41. Change in wear rate of STD11 steel with austenitizing temperature.

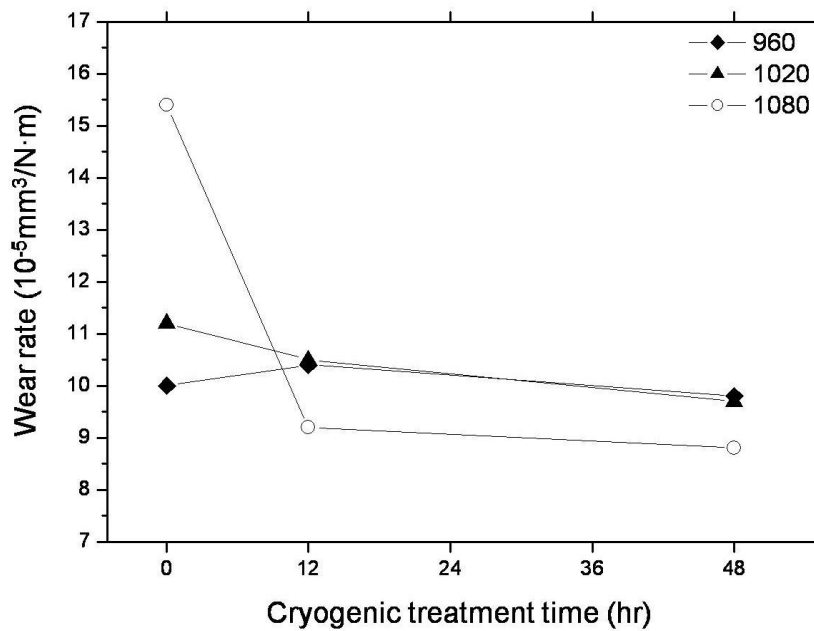


Fig. 4. 42. Change in wear rate of the STD11 steel quenched at 960, 1,020 and 1,080 °C with cryogenic treatment time.

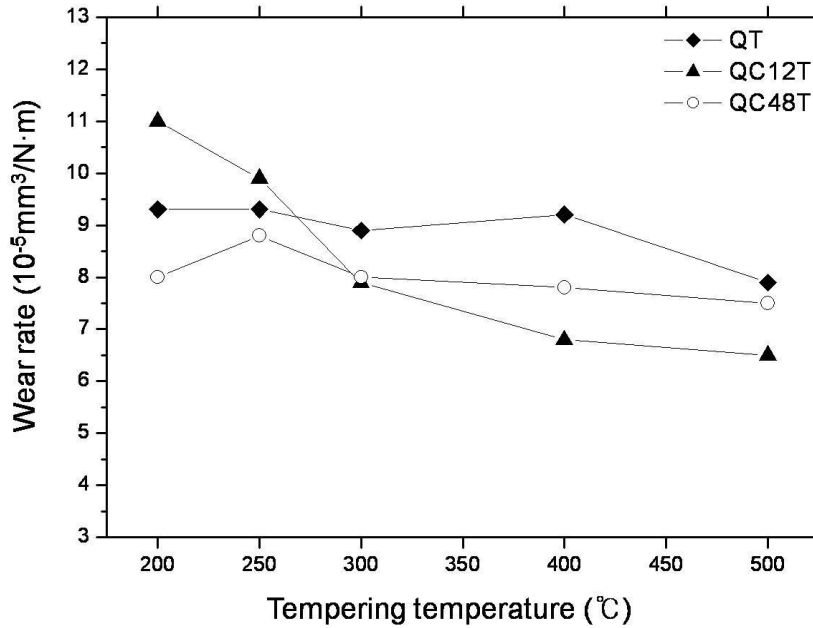


Fig. 4. 43. Change in wear rate of STD11 steel quenched at 960 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

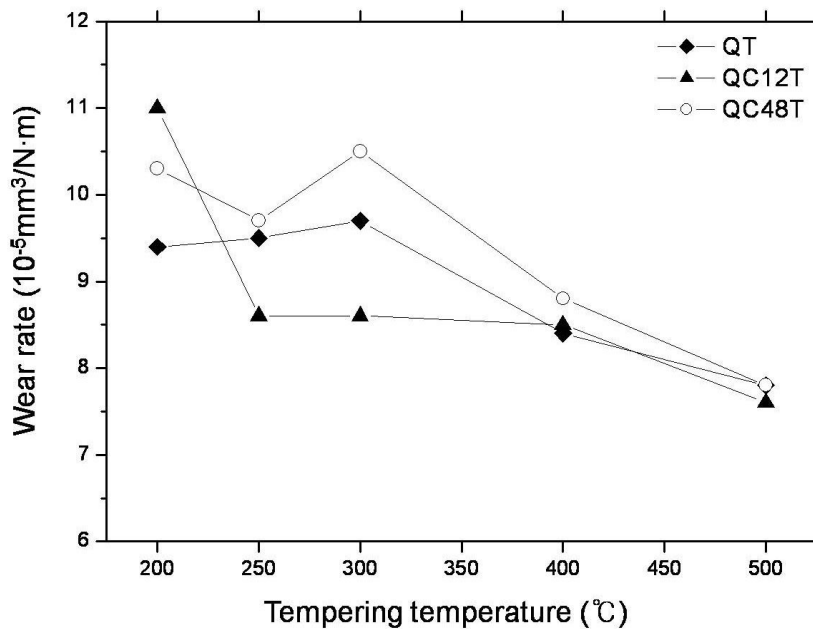


Fig. 4. 44. Change in wear rate of STD11 steel quenched at 1,020 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

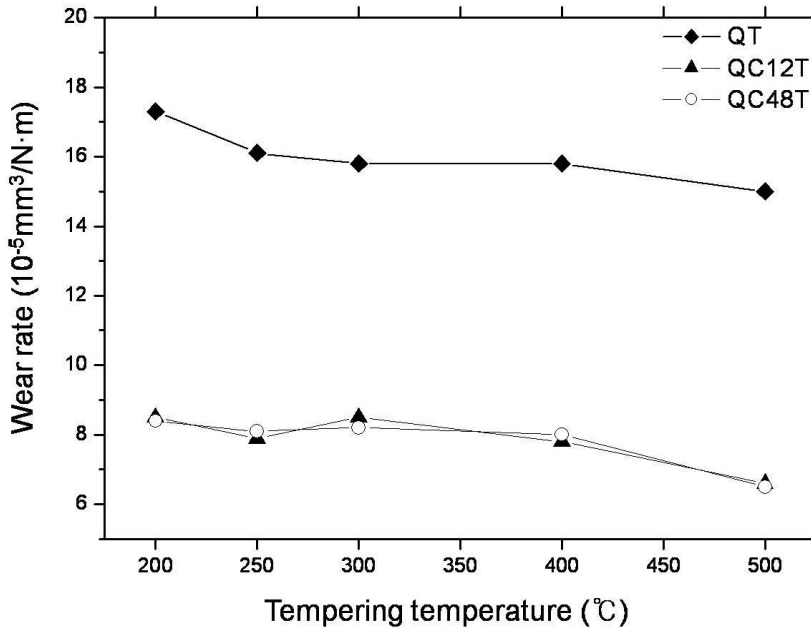


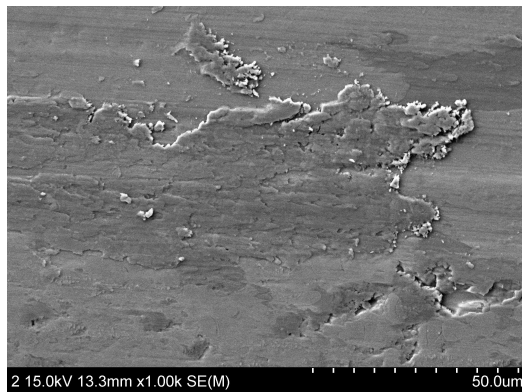
Fig. 4. 45. Change in wear rate of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 12 and 48 hrs, and then tempered at 200 ~ 500 °C, respectively.

한편 Fig. 4.46 및 4.47은 960, 1,020 °C 및 1,080 °C에서 퀴칭한 시편과 퀴칭하여 48시간 크라이오처리한 후 템퍼링한 시편들의 마모흔을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸다. Fig. 4.46에서 오스테나이트화 온도 즉 잔류 오스테나이트의 체적분률에 따른 마모흔을 비교하면 잔류 오스테나이트의 체적분률이 적은 960 °C에서 오스테나이트화한 경우에는, 시편과 상대재의 마찰 마모에 의해 시편의 표면에서 마모가 일어났으며 일부 산화된 표면이 관찰되었다. 그러나 오스테나이트화 온도가 상승하여 잔류 오스테나이트의 체적 분률이 증가하면 기지의 낮은 강도에 때문에 탄화물의 이탈에 의한 debris가 관찰되었다.

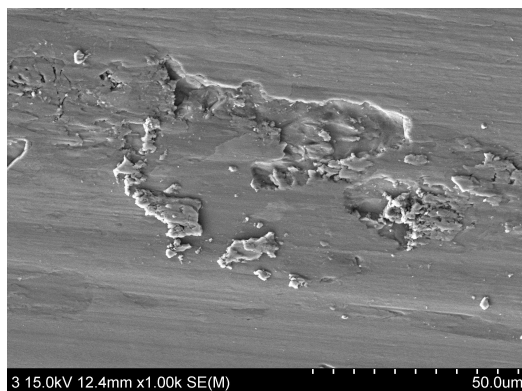
또한 1,012 °C에서 퀴칭하여 48시간 크라이오처리한 후 200, 300 및 500 °C에서 템퍼링한 시편들의 마모흔을 주사전자현미경으로 관찰한 Fig. 4.48을 보면 크라이오처리후 템퍼링에 의해 기지에 석출한 미세한 탄화물에 의해 마모기구가 바뀌는 것을 알 수 있었다. 즉 마모 표면에서 소성변형의 흔적들이 관찰되었으며 특히 500 °C 템퍼링에 의해 2차 경화가 일어나는 Fig. 4.48의 (c)에서는 마찰 마모저항이 큰 것을 알 수 있다.



(a)

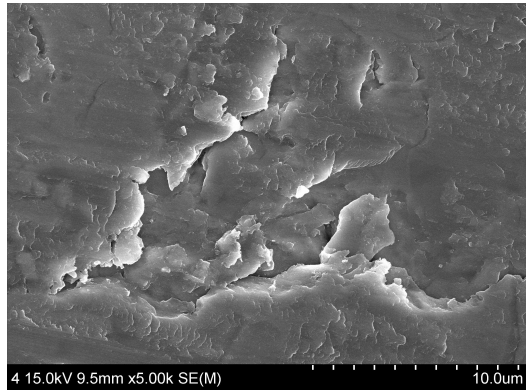


(b)

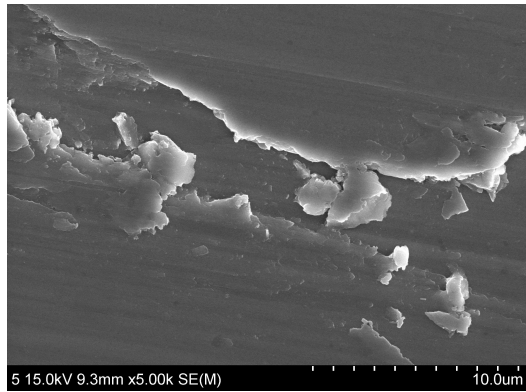


(c)

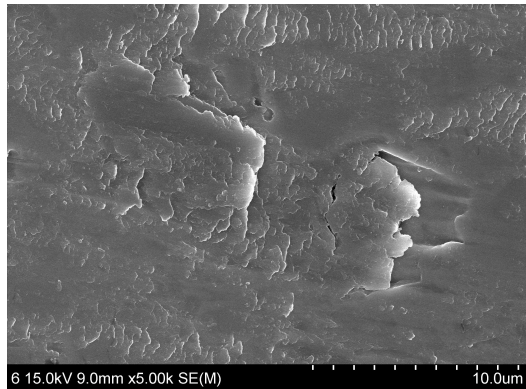
Fig. 4. 46. Wear trace of STD11 steel with austenitizing temperature; (a) 960 °C, (b) 1020 °C and (c) 1080 °C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. 47. Wear trace of STD11 steel quenched at 1,080 °C, immersed in LN<sub>2</sub> for 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500 °C, respectively.



## 제 5 장 결 론

프레스 금형강으로 사용되는 STD 11강의 오스테나이트화 조건, 크라이오처리 및 템퍼링 조건 등에 따른 미세조직 변화 및 내마모 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 마모 조건에 따른 마모율을 비교한 결과 마모율은 마모하중 및 마모속도의 증가에 따라 증가하였으나 마모거리의 증가에 따라 감소하였다.

(2) 일정한 온도에서 오스테나이트화 시간이 증가함에 따라 탄화물의 체적분율은 감소하고 결정립 크기는 증가하였으며 이에 따라 비커어스 경도값은 감소하였다. 또한 오스테나이트화 온도가 상승함에 따라 탄화물 용입량은 증가하고 이에 따른 모상의 화학적 안정화에 의해 잔류 오스테나이트의 체적분율은 증가하였다.

(3) 크라이오처리 즉 액체질소(-196℃)에 12시간 동안 침지함으로써 오스테나이트 → 마르텐사이트 변태에 의해 잔류 오스테나이트의 제거가 가능하였으나 액체질소 침지시간이 24, 48시간 증가하더라도 잔류 오스테나이트의 체적분율은 더 이상 큰 변화가 없었다. 크라이오처리에 의해 비커어스 경도값은 증가하였으며 최대 경도값은 1,080 °C에서 퀘칭한 후 액체질소에 24시간 동안 크라이오처리한 시편에서 HV = 819로 가장 높게 나타났다.

(4) 낮은 온도의 템퍼링에 의해  $2\theta = 43.4^\circ$ 에서 새로운 회절 피크가 나타났으며 이는 오스테나이트 → 베이나이트 변태 중 베이나이트에 석출한 천이 탄화물( $\epsilon$ ;  $Fe_{2.4}C$ )로 판단되며 탄화물 피크의 적분강도는 템퍼링 온도가 상승하면 증가하였으나 500 °C 템퍼링에서는 탄화물 피크는 소멸되었다.

(5) 템퍼링 온도가 상승하면 경도값이 감소하였으나 500 °C 템퍼링에서는 탄화물 석출에 의한 2차 경화에 의해 다시 증가하였다.

(6) 마모율은 오스테나이트화 온도가 상승함에 따라 즉 잔류 오스테나이트의 체적분율이 증가함에 따라 증가하였다. 크라이오처리한 시편에서 마모율은 템퍼링 온도가 상승함에 따라 감소하였으며 이러한 이유는 템퍼링에 의해 균일하게 석출된 미세 탄화물이 내마모성 향상에 기여하였기 때문이다.

## 참 고 문 헌

- (1) W.D. Forgeng and W.D. Forgeng Jr., Constitution of Ternary Alloys, in ASM Int'l H/B Committee(ed.), *ASM H/B Vol. 8(8th ed.)*, ASM Int'l, Ohio, (1980) 402-404.
- (2) S.D. Carpenter and D. Carpenter, *Mater. Letters*, 57 (2003) 4456.
- (3) 西川友章, *JFA*, 23(4) (2008) 4.
- (4) 森讓一郎, *塑性と加工*, 50(587) (2009) 1069.
- (5) 關谷, 井上辛一郎, *自動車技術*, 62(6) (2008) 31.
- (6) P. Cohen and D. Kamody, *Cutt Tool Eng.*, 150(7) (1998) 46.
- (7) M. Preiado, P.M. Bravo and J.M. Alegro, *J. Mater Process Technol.*, 176(1-3) (2006) 41.
- (8) D.N. Colins and J. Dormer, *Heat Treat Met.*, 3 (1997) 71.
- (9) A. Bensely, A. Prabhakarn, Lal D. Mohan and G. Nagarajan, *Cryogenics* 45(12) (2005) 747.
- (10) H.S. Yang, J. Wang, B.L. Shen, H.H. Liu, S.J. Gao and S.J. Huang, *Wear*, 26 (2006) 1150.
- (11) V. Leskovsek, M. Kalin, J. Vizintin, *Vaccum*, 80 (2006) 507.
- (12) P.F. Stratton, *Mater Sci Eng(A)*, 449-451, (2007) 809.
- (13) [www.ford.com](http://www.ford.com)
- (14) [www.ibm.com](http://www.ibm.com)
- (15) [www.sydensen.com](http://www.sydensen.com)
- (16) Jun Wang, Ji Xiong, Hongyuan, Hong-Shan Yang, Hao-Huai Liu and Bao-Luo Shen, *Mater. Progress Technol*, 209 (2009) 3236.
- (17) Shaohong Li, Yunzi Xie and Xiaochun Wu, *Cryogenics*, 50 (2010) 89.
- (18) Debdulal Das, Rajdeep Sarkar, Apurba Kishore Dutta and Kalyan Kumar Ray, *Mater. Sci. Eng.(A)*, 528 (2010) 589.
- (19) Debdulal Das, Apurba Kishore Dutta and Kalyan Kumar Ray, *Mater. Sci. Eng.(A)*, 527 (2010) 2194.
- (20) S. Huth, N. Krasokha and W. Theisen, *Wear*, 267 (2009) 449.

- (21) 이수진, 조정기, 지무성, 홍영환 역, 강의 열처리도해와 조직, 원창출판사, 인천
- (22) R. M. Deacon, *ibid.*, 166.
- (23) 최종술, “마르텐사이트 變態”, 연세대금속상변태연구실, 동화기술, (1984) 4.
- (24) C. Robert, *Metal Handbook*, ASM., 9 (2004) 165.
- (25) D. A. Porter, K. E. Easterling, “Phase Transformations in Metals and Alloys”, Chapman & Hall, (1992).
- (26) G. Krauss, “Principle of Heat Treatment of Steel”, Amer. Soc. for Met., (1985).
- (27) K. Wakasa, C. M. Wayman, *Metallography*, 14 (1981) 49~60.
- (28) H. Liu, J. Wang, H. Yang and B. Shen, *Mater. Sci. & Engr.(A)*, 478 (2008) 324.
- (29) A. R. Marder, “Phase Transformation of Ferrous Alloys”, AIME, (1984) 11~41.
- (30) A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, “Morphology and Crystallography of Martensite in Ferrous Alloys”, Kyoto University, Japan, (2003).
- (31) D.M. Lal, S. Ranganarayan and A. Kalanidhi, *Cryogenics Int'l J.*, 41 (2001) 149-155.
- (32) P. Sekhar Babu, P. Rajendram and K.N. Rao, *IE(I) Journal-MM*, 86 (2005) 64-66.
- (33) R.M. Kelkar, “An Understanding of Mechanism behind Property Enhancement as an Effect of Cryogenic Treatment on M2 Tool Steel” Mater’s Thesis, Illinois Inst. of Tech., Chicago, 2003.
- (34) R.F. Barron and R.H. Thompson, *Proc. of 1989 Cryogenic Engr. Conf.*, Los Angeles, July 24-28, (1989) Bp-17.
- (35) D.N. Collins, *Heat Treatment Metals*, 23(2) (1996) 40.
- (36) 大和久 重雄, *한국열처리공학회지*, 18 (2005) 54.
- (37) H. Liu, J. Wang, H. Yang and B. Shen, *Mater. Sci. & Engr.(A)*, 478 (2008) 324.
- (38) A. Akhbarizadeh, A. Shafyei and M.A. Golozar, *Materials & Design*, 30 (2009) 3259.

- (39) F. Cajner, V. Leskovsek, D. Landek and H. Cajner, Mater. & Manufacturing Processes 24, (2009) 743.
- (40) R. Kelkar, P. Nash and Y. Zhu, Heat Treating Progress, (2007) 57.
- (41) C.L. Gogte, K.M. Iyer, R.K. Paretker and D.R. Peshwe, Mater. & Manufacturing Processes 24, (2009) 718.
- (42) W.C. Leslie, The Physical Metallurgy of Steels, Hemisphere Publishing Corp., New York, (1981) 226.
- (43) G.R. Speich, Trans. AIME, 245 (1969) 2553.
- (44) Y. Hirotsu, S. Nakagura and S. Oketani, Proc. Int'l Conf. Tech. Iron & Steel, Tokyo (1971) 1140.
- (45) Y. Hirotsu and S. Nakagura, Acta Metall., 20 (1972) 645.
- (46) D.L. Williamson, K. Nakazawa and G. Krauss, Met. Trans.(A), 10A (1979) 1351.
- (47) G.R. Speich, Trans AIME, 245 (1969) 2553.
- (48) R.W.K. Honeycomb, H.J. Harding and J.T. Irani, High Strength Materials Wiley, New York, (1965) 213.
- (49) R.W.K. Honeycomb, Metallography 1963, Special Report 80, Iron and Steel Inst., London (1964) 245.
- (50) D. Das, A.K. Dutta and K.K. Ray, Wear 266, (2009) 297.
- (51) Fanju MENG, Kohsuke TAGASHIRA, Ryo AZUMA and Hideaki SOHMA, ISIJ. 34 (1994) 205.
- (52) D. Das, A.K. Dutta and K.K. Ray, Mater. Sci. Technol. 25, (2009) 1249.
- (53) ZHU Yuan-zhi, YIN Zhi-min, ZHOU Yong, LEI Quan-feng and FANG Wen-sheng. J. Cent. South Univ. Technol. 12. (2008) 454
- (54) Akihisa Inoue, Shunsuke Arakawa and Tsuyoshi Masumoto, Trans. JIM. 19. (1977) 1978
- (55) C.H Sun, "The effect of microstructure and the mechanical properties of AISI D2 tool steel by deep cryogenic treatment", 8 (2006) 10.
- (56) Shaohong Li, Tinzi Xie and Xiaochun Wu. Cryognics 50. (2010) 89.

## 감사의 글

우선 저에게 석사과정 동안 많은 것을 가르쳐 주시고 지도해 주신 장우양 교수님께 진심어린 마음으로 머리숙여 감사드립니다. 부족한 저에게 항상 많은 것을 채워주셨고 지도교수님으로 모셨다는 것만으로도 보람을 느꼈습니다. 다시 한번 머리숙여 감사드립니다.

또한, 인자하신 모습으로 좋은 말씀들을 해주시고 학문 외적으로도 많은 지혜를 주신 강조원, 고제만, 박창선 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 최병상 교수님과 장희진 교수님 두 분 모두 석사과정을 마무리 하기까지 저에게 많은 관심과 배려속에서 지도해 주셔서 감사드립니다.

대학원 생활을 하면서 좋은 말을 아낌없이 해주신 황철호 선생님과 박정수 선배님, 최용준 선배님, 최윤길 선배님, 윤성식 선배님께 감사의 마음을 전합니다. 그리고 1년간 실험실 생활을 같이 했던 성묵이형, 윤재형에게 감사의 마음을 전합니다.

그리고 소중한 저의 가족들과 친구 선규, 배영, 호영, 세훈, 상석, 송훈이와 그리고 대학원 동기인 승철이형과 한옥이, 옆에서 많이 응원해준 병걸이형, 석훈이, 웅건이형, 자연이누나, 영미누나와 저 때문에 고생 많이 한 후배들 원일이, 태진이, 용국이, 종철이, 대범이, 정인이와, 지능재료연구회(RIM) 후배들에게 감사의 마음을 전하고, 마지막으로 제가 힘들때면 언제나 응원해주고 걱정해준 은진이에게 고마움을 전하며 이제부터 시작이라는 마음으로 어디서든 최선을 다해 열심히 하도록 하겠습니다.