



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](#) 

2013년 2월
석사학위논문

STD11강의 열처리 조건에 따른 모상 안정화 및 내마모 특성

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재공학전공)

최 원 일

STD11강의 열처리 조건에 따른 모상 안정화 및 내마모 특성

Effect of Heat Treatment Conditions on the Stabilization
and Wear Resistance in STD11 Steel

2013년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재공학전공)

최 원 일

STD11강의 열처리 조건에 따른 모상 안정화 및 내마모 특성

지도교수 장 우 양

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2012년 10월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재공학전공)

최 원 일

최원일의 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)

2012년 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 프레스 금형 소재의 특성 및 종류	3
1. 기계 구조용 탄소강 및 탄소 공구강	3
2. 프레스 금형용 합금 공구강	3
3. 고속도 공구강 및 분말 야금 공구강	4
4. 프리하든강과 초경합금	4
5. 프레스 금형용 세라믹	4
제 2 절 Fe-Cr-C강의 상변태	6
1. Fe-Cr-C강의 상태도	6
제 3 절 마르텐사이트 변태	8
1. 무확산변태	8
2. Habit plane	9
3. 결정격자 방위관계	9
4. 표면기복	10
5. 협동적 원자운동에 의한 변태	11
6. 마르텐사이트의 미세조직	12

제 4 절 오스테나이트의 안정화	14
1. 안정화 및 안정화 원인의 분류	14
2. 변태온도의 범위	15
3. 오스테나이트화 온도 및 퀴칭온도의 효과	16
4. M_S 온도 이상에서의 유지	17
제 5 절 마르텐사이트의 템퍼링	19
제 3 장 실험방법	24
제 1 절 시편	24
제 2 절 열처리	24
1. 오스테나이트화 처리 및 퀴칭	24
2. 상향 퀴칭	25
3. 크라이오 처리	25
4. 템퍼링	26
제 3 절 미세조직 관찰	27
제 4 절 X-선 회절시험	27
제 5 절 기계적 성질	28
1. 경도시험	28
2. 마모시험	28
제 4 장 결과 및 고찰	30
제 1 절 오스테나이트의 안정화 특성	30
1. 오스테나이트화 조건에 따른 미세조직 및 상변화	30
2. 오스테나이트화 조건에 따른 경도 변화	42
3. 마모 특성에 미치는 잔류 오스테나이트의 영향	45

제 2 절 크라이오처리에 의한 잔류오스테나이트의 마르텐사이트 변태	48
1. 크라이오 처리에 따른 미세조직 및 상변화	48
2. 크라이오 처리에 따른 경도 변화	50
3. 마모 특성에 미치는 크라이오처리의 영향	52
제 5 장 결 론	54
참 고 문 헌	55

LIST OF TABLES

Table 2. 1. Materials for the moulds used in the press forming	5
Table 2. 2. Carbides claimed to form during tempering of Fe-C martensite	20
Table 3. 1. Chemical composition of the alloy used in this study(wt.%)	24
Table 4. 1. EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) results of matrix, carbide and (matrix + carbide) of the STD11 steel austenitized at 1,080 °C × 40 min	36

LIST OF FIGURES

Fig. 2. 1. Equilibrium phase diagram of Fe-X %Cr-1.5 %C	7
Fig. 2. 2. CCT Diagram of Fe-11.5 %Cr-2.1 %C-X(X=Mo, V) steel	7
Fig. 2. 3. Schematic diagram showing the free energy change for a martensite transformation	8
Fig. 2. 4. Diagram of martensite crystal, showing shear and surface tilting	9
Fig. 2. 5. Schematic diagram of $\gamma \rightarrow \alpha'$	10
Fig. 2. 6. Schematic diagram of martensite transformation	11
Fig. 2. 7. Diagram illustrating both deformations required for formation of martensite phase; (a) lattice deformation, (b) slip type and (c) twin type	12
Fig. 2. 8. Morphology and crystallography of α' (bcc or bct) martensite in ferrous alloys	13
Fig. 2. 9. Change in M_s temperature and austenite grain size with austenitizing temperature	16
Fig. 2. 10. Change in M_s temperature with heating time of austenitization	16
Fig. 2. 11. Change in the amount of retained austenite with quenching temperature (in carbon steel)	18
Fig. 2. 12. Effect of aging at 250°C (> M_s) on M_s temperature (Fe-1.06 %C-1.63 %Cr)	18

Fig. 2. 13. Carbon segregation during quenching of iron-carbon martensites, as detected by electrical resistivity measurements	19
Fig. 2. 14. Tempering of low-carbon martensite at 150 °C, as indicated by changes in electrical resistivity	22
Fig. 2. 15. Hardness of iron - carbon martensites tempered 1 hr at 100 °C to 700 °C	23
Fig. 3. 1. Horizontal tube furnace for tempering	25
Fig. 3. 2. Schematic diagram for cryogenic treatments; (a) LN ₂ dewer, (b) LN ₂ , (c) Cu tube, (d) specimen, (e) DC motor, (f) DC power supply, (g) thermocouple, (h) data logger and (i) recorder	25
Fig. 3. 3. Cooling curves obtained from cooling apparatus for sub-zero and cryogenic treatments	26
Fig. 3. 4. Schematic diagram of quenching, cryogenic treatment and tempering process	27
Fig. 3. 5. High speed universal wear tester	28
Fig. 4. 1. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 900 °C with holding time	32
Fig. 4. 2. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 960 °C with holding time	33
Fig. 4. 3. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,000 °C with holding time	33

Fig. 4. 4. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,040 °C with holding time	34
Fig. 4. 5. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,080 °C with holding time	34
Fig. 4. 6. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,100 °C with holding time	35
Fig. 4. 7. EDS (Energy Dispersive X - ray Spectrometer) spectrum of matrix, carbide and (matrix + carbide) of the STD11 steel austenitized at 1,080 °C × 40min	37
Fig. 4. 8. SEM images of the STD11 steel austenitized at (a) 900 °C x 40min , (b) 1,000 °C x 40min and (c) 1,100 °C x 40min.	38
Fig. 4. 9. Change in Cr content in matrix of the STD11 steel austenitized at 900 °C with austenitizing time	40
Fig. 4. 10. Change in Cr content in matrix of the STD11 steel austenitized at 1,020 °C with austenitizing time	40
Fig. 4. 11. Change in Cr content in matrix of the STD11 steel austenitized at 1,100 °C with austenitizing time	41
Fig. 4. 12. Schematic diagram illustrating the formation of austenite around carbide particles in ferrite	41
Fig. 4. 13. Schematic illustration of the formation of austenite around a carbide in ferrite as a function of time	42

Fig. 4. 14. Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing time	44
Fig. 4. 15. Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing temperature	44
Fig. 4. 16. Change in wear rate of STD11 steel with austenitizing temperature and time	45
Fig. 4. 17. Wear trace of the STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 20, 40 and 80 min	47
Fig. 4. 18. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 900 °C for 40 min, and then cryogenic-treated at -196 °C for 24 hrs	49
Fig. 4. 19. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,000 °C for 40 min, and then cryogenic-treated at -196 °C for 24 hrs	49
Fig. 4. 20. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,100 °C for 40 min, and then cryogenic-treated at -196 °C for 24 hrs	50
Fig. 4. 21. Change in Vickers hardness of the STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 40 min with or without cryogenic-treatment	51
Fig. 4. 22. Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 40 min with or without cryogenic-treatment	52
Fig. 4. 23. Wear trace of the STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 20, 40 and 80 min	53

Abstract

Effect of Heat Treatment Conditions on the Stabilization and Wear Resistance in STD 11 Steel

By Choi Won Il

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

Dept. of Advanced Parts & Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Effect of austenitization and cryogenic treatment conditions on the the stabilization of parent phase and mechanical property has been studied in the STD11 steel for cold-work tool and dies.

When austenitizing temperature is low or holding time is short, not only the mixture of α' martensite and M_7C_3 , but α -ferrite is revealed. However, When austenitizing temperature is high or holding time increases, austenite is retained as well the mixture of α' martensite and M_7C_3 . The optimal austenitizing conditions, which absent α -ferrite or retained austenite in matrix, are $1,000\text{ }^\circ\text{C}\times 20\text{min}$ or $1,040\text{ }^\circ\text{C}\times 10\text{min}$ in this study.

The retained austenite shown at improper austenitizing conditions is contributed to the lowering martensitic transformation temperature ($M_s \sim M_f$) by the stabilizayion of parent phase. The retained austenite is transformed to martensite by cryogenic treatment *i.e.*, by immersing into liquid nitrogen.

The mechanical properties such as hardness and wear resistance are closely allied to resulting micrstructure after heat treatment; The retained austenite as well α -ferrite revealed at improper austenitizing conditions abruptly decreased hardness or wear resistance. The cryogenic treatment is necessity to decrease

the volume fraction of the retained austenite revealed after quenching because the retained austenite exerts a harmful influence on the mechanical properties of the STD 11 steel.

제 1 장 서 론

산업 전반에 사용되는 많은 구조 부품들은 동일한 한 부품에서도 서로 상반되는 물성이 요구되는 경우가 대부분이다.

즉, 부품의 표면에서는 내마모성, 내열성, 무윤활성 또는 내식성 등과 같은 성질이 요구된다고 하더라도 재료의 내부는 취성과피에 대한 안전성 확보를 위해 높은 인성을 요구하는 경우가 한 예가 될 수 있다^{1~3)}.

특히 자동차, 가전, 전자 및 소비재 등을 이루는 복잡한 형상의 금속, 플라스틱 및 유리 등과 같은 구성부품들을 소성가공 또는 압출성형에 의해 대량생산하는 금형은 표면에서는 내마모성, 내식성 및 내윤활성 등과 같은 기능뿐만 아니라 인성 확보에 의해 사용 중 파단이 일어나지 않아야 한다^{2,3)}.

금형은 사용 용도에 따라 프레스 금형, 플라스틱 금형, 다이캐스팅 금형, 단조금형, 분말성형용 금형, 유리 및 고무 성형용 금형 등으로 구분되며 금형의 종류에 따라 사용되는 합금 및 요구되는 성질이 다르다.

이 중 프레스 금형강은 Fe-Cr-C-X(X=W, Mo, Nb 등)계 합금이 주로 사용되고 있다. 프레스 금형으로서 원하는 성질을 얻기 위해서는 원하는 금형을 가공하여 진공 중에서 퀴칭한 후 적당한 온도에서 템퍼링처리하여 탄화물+템퍼드 마르텐사이트 혼합조직을 갖도록 한다^{4,5)}.

그러나 최근 피가공재인 강관의 고강도화와 생산성 향상을 위한 타발속도의 고속화 등에 따라 금형이 받는 기계적 및 열적 부하가 증가하기 때문에 금형소재 역시 합금계의 개선, 열처리 공정의 최적화 및 표면 코팅 등을 통하여 이에 상응하는 기계적 특성을 만족하여야 한다.

프레스 금형강인 STD11계는 Fe-1.40~1.60 %C-0.60 %Mn-0.60 %Si-11.00~13.00 %Cr-0.300 %Ni-0.70~1.20 %Mo-1.10 %V-1.00 %Co-0.03 %P-0.03 %S의 화학조성을 갖는 강종으로서 경도, 내마모성 및 충격특성 등에 영향을 미치는 미세조직, 잔류 오스테나이트의 양, 탄화물의 크기 및 분포, 결정립 크기 등이 열처리 조건에 따라 다르게 나타나기 때문에 오스테나이트이징, 냉각조건, 서브제로처리, 크라이오처리 및 템퍼링 조건 등과 같은 열처리 공정변수에 대한 체계적 검토가 필요하다^{6~16)}.

특히 프레스 금형강인 STD 11강과 같은 고합금강에서는 오스테나이트화 조건에 따라 오스테나이트의 Cr 및 C의 양이 달라지고 이에 따라 오스테나이트의 화학적 안정화(Chemical stabilization)가 일어난다^{17~21)}. 이와 같이 오스테나이트의 화학적 안정화가 일어나면 퀴칭 후에 오스테나이트가 잔류하게 되며 이러한 잔류 오스테나이트는 프레스 금형의 기계적 성질을 저하시키거나 또는 치수 변화를 초래하게 된다.

본 연구에서는 프레스 금형강의 대표적인 합금인 STD 11강의 화학적 안정화를 규명하기 위하여 퀴칭 후 잔류하는 오스테나이트 및 탄화물의 체적분율 등에 미치는 오스테나이트화 온도 및 시간의 영향을 조사하였다. 또한 잔류 오스테나이트의 크라이오처리에 의한 마르텐사이트로의 변태 거동을 조사하기 위하여 액체질소 온도에 유지하여 미세조직 및 기계적 성질에 대하여 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 프레스 금형 소재의 특성 및 종류²²⁾

1. 기계 구조용 탄소강 및 탄소 공구강

프레스 금형 재료로 사용하는 기계 구조용 탄소강 및 탄소 공구강에는 SM45C와 STC3 등이 있다. STC3은 탄소 함유량 1.00 ~ 1.10 %의 고탄소 공구강으로 가공성이 양호하고 쉽게 구할 수 있으며, 가격이 저렴하여 소량 생산의 가벼운 가공 조건부위에 활용하고 있다. 그러나 이 강종은 열처리시 경화능이 좋지 않기 때문에 수냉 담금질하며 변형이나 균열을 유발할 수 있으므로 충분한 주의가 필요하고, 사용상 인성과 내마모성이 합금강이나 기타 특수강에 비해 떨어진다는 단점이 있다. 그러므로 가공품의 품질 특성이 까다롭지 않은 금형에 제한적으로 사용하는 것이 바람직하다.

2. 프레스 금형용 합금 공구강

프레스 금형용 합금 공구강에는 STS3, STS93, STF4, STD11 등이 있다. STS3은 STC3에 비해 변형이 적고 쉽게 경화되므로 열처리시 유냉 경화한다.

STS93은 합금 공구강 중 가장 저렴한 강종이며, 경제적이나 STS3에 비해 성능이 떨어진다. STF4는 약 Mo 을 약 0.5 % 함유하여 경화능과 내마모성이 우수하며, STD11은 고탄소-고크롬계에 Mo과 V을 소량 함유하여 경화능과 내마모성이 뛰어나기 때문에 양산용 금형 재료로 가장 널리 사용하고 있다.

STD11은 열처리 과정에서 STC3 및 STS3보다 치수 변화가 적고 공냉으로 경화가 가능하며 경화층 깊이도 깊다. 프레스용 펀치와 다이의 적절한 경도는 파손이 우려되지 않을 때 HRC 62 ~ 63으로 관리하며, 파손이 우려되는 곳은 HRC 58 ~ 60 정도가 좋다. 박판용 다이의 경우, 경도값은 최소한 HRC 61 ~ 62 이상으로 관리해야 한다.

3. 고속도 공구강 및 분말 야금 공구강

고속도 공구강에는 주로 Mo계의 SHK51 ~ 57까지가 주로 활용되며 고속도 공구강은 내마모성, 인성이 탁월하여 대량 생산용 금형이나 난삭용 금형재료로 적합하다. 일반적으로 내마모성에는 강재의 경도 외에 탄화물의 종류, 양, 입도 및 분포 등이 관여되며 동일 경도에서는 탄화물 양이 많을수록 내마모성이 크고 탄화물 입자가 미세할수록 좋다. 또한 가공 재료의 재질, 윤활 방법 등에 의해서도 영향을 받으며 저속에서는 경도, 고속에서는 탄화물 양의 영향을 크게 받는다.

4. 프리하든강과 초경합금

프리하든강은 열처리가 불필요한 강종으로 일본의 히다치 금속, 다이도 특수강 등에서 생산되고 있다. STD11, STD61강에 비해 고가이나 열처리가 불필요하므로 다품종 소량 생산용 금형에는 경제적이다.

초경 합금의 활용에 있어서 프레스기의 요구 조건으로는 충분한 프레스기 능력(하중), 균일한 다이 슬라이딩, 다이와 램의 평행도와 수직도, 정확한 재료 장입 장치, 정확한 스톱퍼, 안정 장치(재료 장입 불량시 디텍터 등) 등을 들 수 있다. 일반 공구강에서 치핑이나 마모가 적으며 초경 합금 사용시에도 초경 합금 고유의 성능을 양호한 상태로 발휘할 수 있다.

5. 프레스 금형용 세라믹

프레스 금형 등 금형용 세라믹으로는 산화물계의 지르코니아(ZrO_2), 알루미나-지르코니아($ZrO_2-Al_2O_3$), 질화규소(Si_3N_4), 시알론(SIALON) 및 탄화규소(SiC) 등을 들 수 있다. 또한 세라믹을 금형 재료 부품으로 사용할 때 특징은 ① 고경도에 의한 내마모성, ② 고온에서의 기계적 강도 유지, ③ 화학적 안정성에 의한 내식성 및 피가공물과의 비친화성, ④ 경량화에 의한 취급의 용이성이 있다.

Table 2. 1. Materials for the moulds used in the press forming²²⁾.

Alloys	Designation Number			Alloying element(%)							
	KS	JIS	AISI	C	Mn	Cr	Mo	W	V	Co	Ni
Carbon steel	SM45C	S45C		0.48	0.9	-	-	-	-	-	-
Carbon tool steel	STC3	SK3	W1	1.10	0.5	-	-	-	-	-	-
Alloy tool steel	STS3	SKS3	O1	1.00	1.2	1.0	-	1.0	-	-	-
	STS31	SKS31		1.05	1.2	1.2	-	1.5	-	-	-
	STS93	SKS93		1.10	1.1	0.6	-	-	-	-	-
	STF4	STF4	A2	0.60	1.0	1.0	0.5	-	-	-	-
	STD11	SKD11	D2	1.60	0.6	13.0	1.2	-	0.5	-	2.0
	STD12	SKD12		1.05	0.6	5.5	1.2	-	0.5	-	-
High speed tool steel	SKH51	SKH51	M2	0.90	0.4	4.5	5.5	6.7	2.2	-	-
	SKH55	SKH55		0.90	0.4	4.5	6.2	6.7	2.3	5.5	-
	SKH57	SKH57		1.30	0.4	4.5	4.0	11.0	3.7	11.0	-
Sintered alloy steel		(HAP10)		1.35	-	5.0	6.0	3.0	3.8	-	-
		(HAP40)		1.30	-	4.0	5.0	6.0	3.0	8.0	-
		(HAP50)		1.50	-	-	6.0	8.0	4.0	8.0	4.0 (Si)
		(HAP72)		2.0	-	4.0	10	12	4.5	12	-
Free-hardened steel		(MZ100)		1.20	-	4.0	5.0	8.5	3.0	10	-
		(HPM2)		0.4	1.0	2.0	0.55	-	<0.03 (P)	<0.03 (S)	0.8 (Si)
WC	V1	V1	WC	5.0	-	-	-	88.0	-	3.0	-
	V2	V2		5.0	-	-	-	85.0	-	5.0	-
	V3	V3		5.0	-	-	-	78.0	-	8.0	-
	V4	V4		5.0	-	-	-	75.0	-	15.0	-
	V5	V5		5.0	-	-	-	70.0	-	19.0	-
	V6	V6		5.0	-	-	-	68.0	-	25.0	-

제 2 절 Fe-Cr-C강의 상변태

1. Fe-Cr-C강의 상태도⁴⁾

Fig. 2.1은 Fe-Cr-1.5%C계 합금 상태도를 나타낸다²³⁾. Fe-Cr-C계 합금에서 생성될 수 있는 상은 Cr의 함량에 따라 다르나 M_3C (~ 15 wt%Cr), M_7C_3 (~ 55 wt%Fe), $M_{23}C_6$ (~ 30 wt%Fe) 및 M_3C_2 (~ 20 wt%Fe) 등과 같은 탄화물과 흑연, α -페라이트, Cr-페라이트, 오스테나이트 및 시그마상(FeCr) 등이 있다⁴⁾.

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

특히 Cr의 함량이 12.7 wt%인 STD 11 냉간 금형강의 경우 공석변태온도 직상에서는 $\alpha + \gamma + M_7C_3$ 가 평형상으로 존재하나 공석변태온도인 750 °C 이하에서는 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 얻어진다. 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 오스테나이트의 양 및 정도 등을 나타내고 있다.

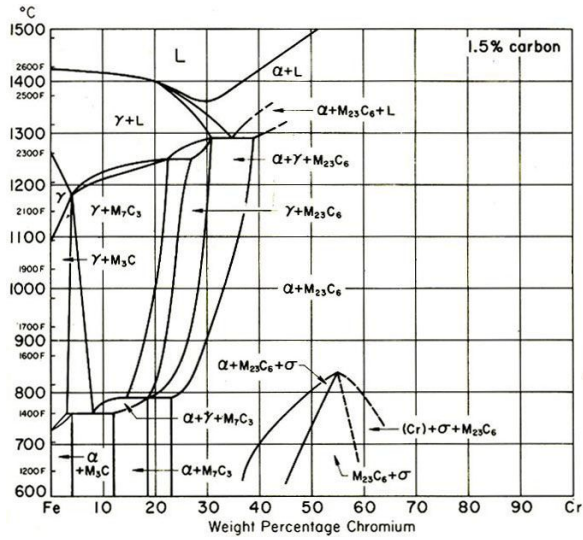


Fig. 2. 1. Equilibrium phase diagram of Fe-X %Cr-1.5 %C⁴⁾.

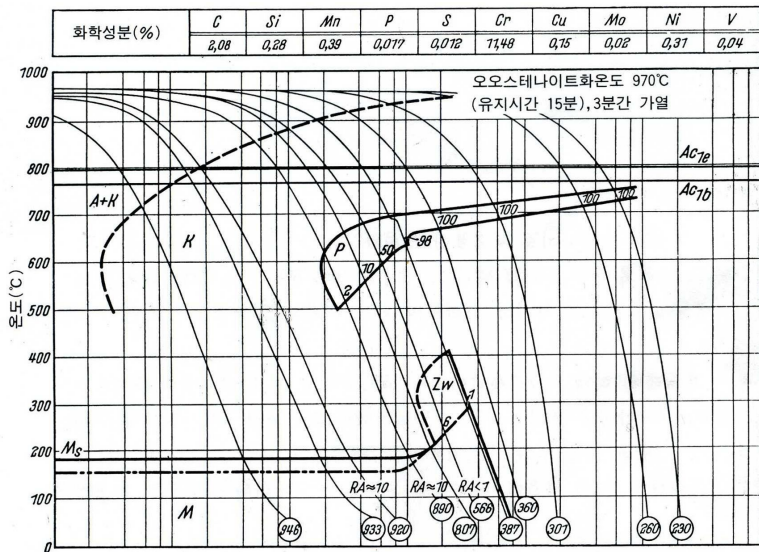


Fig. 2. 2. CCT Diagram of Fe-11.5 %Cr-2.1 %C-X(X=Mo, V) steel²³⁾.

- | | |
|---|---|
| <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 3 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^{24,25)}.

Fig. 2. 3을 보면 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 가 일어나기 위해서는 γ 의 자유에너지 보다 α' 의 자유에너지가 낮아야 한다. 그러나 변태에는 계면에너지, 변태이외의 에너지 등과 같은 여분의 에너지를 필요하므로 γ 와 α' 의 자유에너지차가 그것을 넘지 않으면 안 된다. 즉, 변태에는 구동력(Driving force)이 필요하다. 따라서 동일탄소량의 γ 와 α' 가 평형하는 온도 T_0 보다 적당히 낮은 온도까지 과냉해야 변태가 일어나기 시작한다. 이 과냉도는 강의 경우는 큰 편이어서 200 °C정도이다²⁵⁾.

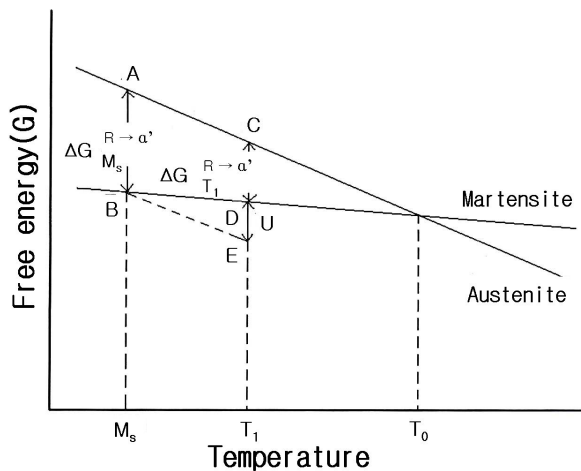


Fig. 2. 3. Schematic diagram showing the free energy change for a martensite transformation²⁵⁾.

2. Habit plane

한 개의 모상결정 중에 형성된 α' 판은 habit plane^{25,27,28)}이 라고 부른 모상격자의 특정면에 평행으로 되어 있다. 보통 이 habit plane은 고지수의 결정학적 면이다. 예컨대, 고탄소강의 α' 판의 habit plane은 $\{225\} \gamma$ 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 $\{111\} \gamma$, 0.4 ~ 1.4w/o C에서는 $\{225\} \gamma$, 1.4 ~ 1.8w/o C에서는 $\{259\} \gamma$ 이다. 이처럼 α' 는 모상의 특정면에서만 생성된다는 것이 α' 반응의 특성으로 되어 있다. Fig. 2. 4는 마르텐사이트의 특정면인 habit plane을 나타내고 있다²⁶⁾.

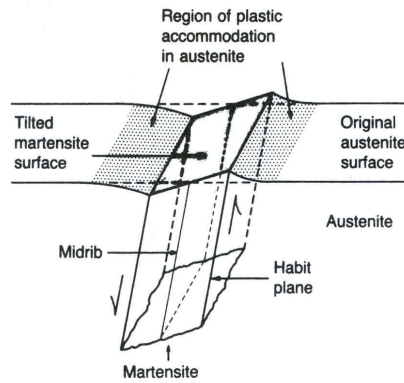


Fig. 2. 4. Diagram of martensite crystal, showing shear and surface tilting²⁸⁾.

3. 결정격자 방위관계

마르텐사이트 변태에서는 생성상의 결정방위와 모상의 결정방위가 일정한 관계를 유지하고 있다. 예컨대 탄소강의 경우는 $(111) \gamma // (011) \alpha'$, $[\bar{1}01] \gamma // [\bar{1}\bar{1}1] \alpha'$ 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-30 wt%Ni 합금에서는 $(111) \gamma // (011) \alpha'$, $[11\bar{2}] \gamma // [0\bar{1}1] \alpha'$ 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°의 차가 있다. 또 Ni강 (22 w/o Ni, 0.8 w/o C)에서는 Greninger-Troiano의 관계가 성립한다. 이와 같이 강 성분내에 따라 일정한 격자방위관계가 있는 것이 α' 의 특성으로 되어 있다^{28,29)}.

4. 표면기복

α' 가 생기면 표면에 요철이 나타난다. 강에 Ni 등을 다량 넣어서 실온에서 오스테나이트 상으로 만든 다음, 표면을 곱게 연마하여 M_s 점 이하로 냉각해서 α' 를 생성 시키면 α' 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 γ 과 α' 의 경계에서 선에 굴절이 생긴다.

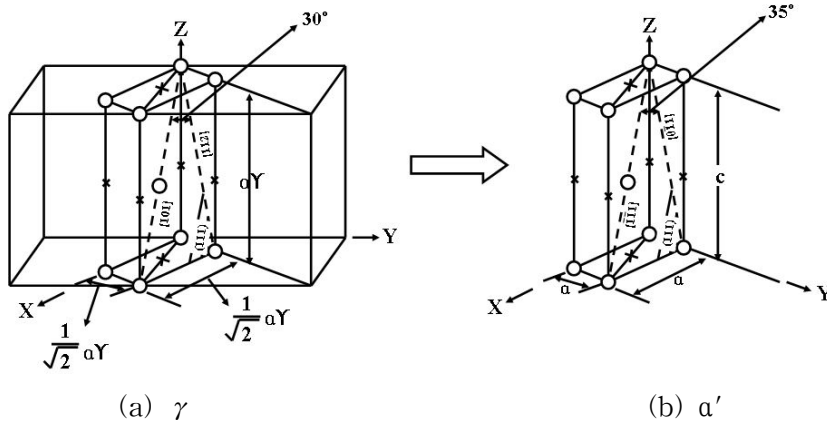


Fig. 2. 5. Schematic diagram of $\gamma \rightarrow \alpha'$ ²⁴⁾.

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 표면의 증거이다^{24,28,29)}.

5. 협동적 원자운동에 의한 변태

전술한 바와 같이 마르텐사이트는 무확산변태이므로 어떤 체적의 γ 가 그대로 구조가 다른 α' 에 변태하는 것이다. 이 경우 어떤 방식에 의해서 α' 결정이 만들어지는가가 문제이다. 단지 간단하게 γ 결정이 깨져서 한 원자씩 독립적으로 움직여서 α' 결정으로 되는 방식도 생각할 수 있지만, 생성된 α' 결정에는 일정한 habit plane이 있으며 γ 정과 α' 결정사이에 일정한 방위 관계가 있다는 점 등을, 표면에 일정한 형태변화가 있다는 것과 같이 생각해 보면, 마르텐사이트 변태 중에는 그러한 외형적 변화만이 아니고 내부적으로도 원자가 질서있는 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^{24,28}.

Fig. 2. 6에서 보는 바와 같이 (a)의 결정괴 γ 가 (b)의 결정괴와 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 정도로는 불충분하며, 변태하는 부분에 현저한 소성변형이 일어나서 그것을 보충하지 않으면 안된다. 물론 이것은 변태의 진행과 평행해서 행해진다^{28,30}.

이 보충변형의 방법은 보통의 소성변형의 경우와 같이 전위의 운동이라고 믿고 있다. 그것이 완전전위이면 slip으로 되면 부분전위이면 격층결함 또는 내부쌍정으로 된다. Fig. 2. 6의 α' 내부의 이러한 결함들은 보통의 소성변형시 보다는 월등히 많은 수가 존재한다. 실제로 이와 같은 보충변형의 흔적으로서 격자결함들이 α' 결정 내에 존재함이 전자현미경으로 관찰된다.

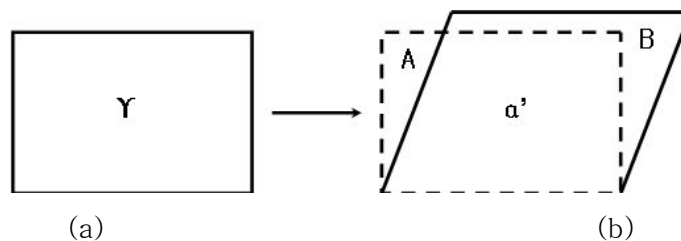


Fig. 2. 6. Schematic diagram of martensite transformation^{24,31}.

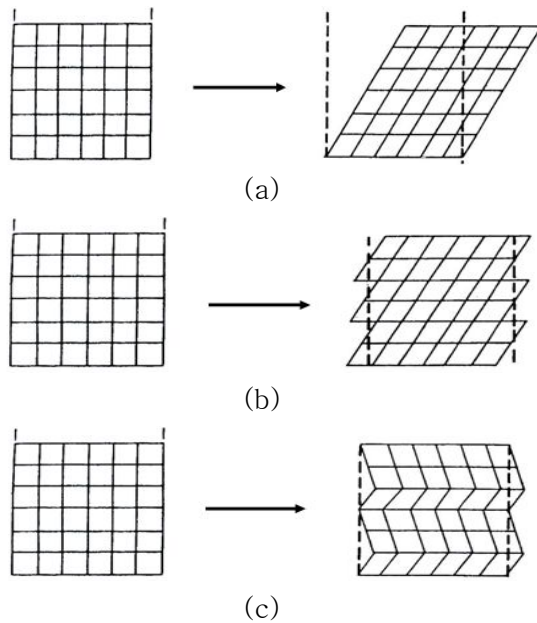


Fig. 2. 7. Diagram illustrating both deformations required for formation of martensite phase; (a) lattice deformation, (b) slip type and (c) twin type^{31,32}.

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^{24,28}.

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

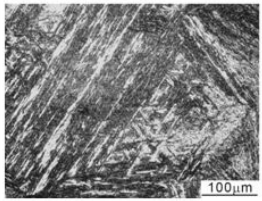
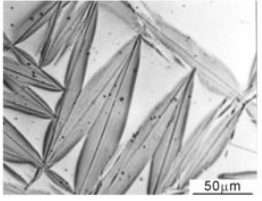
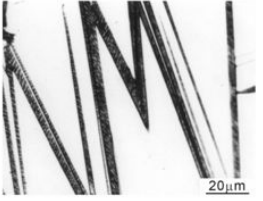
	Lath (Fe-9%Ni-0.15%C)	Lenticular (Fe-29%Ni-0.26%C)	Thin plate (Fe-31%Ni-0.23%C)
			
Substructure	Dislocation	Dislocation Twin (midrib)	Twin
Habit plane	$\{111\}_A$ $\{557\}_A$	$\{259\}_A$ $\{3\ 10\ 15\}_A$	$\{3\ 10\ 15\}_A$
O.R.	K-S	N-W G-T	G-T
Ms	high ←		→ low

Fig. 2. 8. Morphology and crystallography of α' (bcc or bct) martensite in ferrous alloys³²⁾.

제 4 절 오스테나이트의 안정화

1. 안정화 및 안정화 원인의 분류³³⁾

오스테나이트로부터 마르텐사이트로의 변태를 어렵게 하는 것을 오스테나이트의 안정화(Stabilization of austenite)라고 하며 이러한 현상은 여러 요인에 의해 일어난다.

안정화는 보통 다음과 같이 분류할 수 있다.

- (1) 화학적 안정화(Chemical stabilization)
- (2) 열적 안정화(Thermal stabilization)
- (3) 기계적 안정화(Mechanical stabilization)

일반적으로 마르텐사이트 변태는 화학적 자유에너지와 비화학적 자유에너지에 의해 제어된다. 화학적 자유에너지는 세가지 인자에 의존한다. 첫째는 화학조성의 변화이며 본질적으로 원자의 확산과정에 근거한다. 두 번째는 규칙구조의 형성 또는 격자간 원자의 재배열과 같이 결정구조의 변화없이 원자 배열상태의 변화이다. 이러한 두 인자들은 합금계의 엔탈피 및 엔트로피를 변화시킨다. 세 번째 인자는 내부응력이며 주로 엔탈피에 영향을 준다.

화학적 자유에너지 차 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 는 변태 구동력(Driving force)이며 비화학적 자유에너지로 바뀐다. 후자는 일부 오스테나이트→마르텐사이트변태 중에 일어날 수 밖에 없는 γ 상과 α' 상과의 계면에너지 등과 같은 격자 불완전성과 관련된 에너지로서 변태가 진행되는 중에 소비되거나 나중에는 열로 바뀐다. 이러한 에너지들은 변태 생성물의 핵생성 및 성장을 위한 활성화 에너지의 일부분을 구성한다.

원자공공이 증가하면 원자공공에 의해 핵생성 장소가 증가하므로 γ 상은 덜 안정화된다. 결정립 경계는 및 기타 다른 격자 불완전성 역시 핵생성 장소로 작용하며 γ 상이 안정화되지 않도록 한다. 한편으로는 이러한 격자 불완전성이 변태 생성물의 성장을 억제하므로 γ 상을 안정화시키는 역할을 하기도 한다. 이러한 다양한 형태의 격자결함 중 어느 것이 더 지배적인가는 화학조성 또는 격자 불완전성에 달려 있다.

화학적 안정화의 기구를 다음과 같이 일곱 가지로 나눌 수 있다. “+” 부호는 안정화에 기여하는 항이며, “-” 부호는 불안정화에 기여하는 항이다.

가. 화학적 안정화

- (1) 조성의 변화(원자의 확산) “+”
- (2) 원자의 재배열 “+”
- (3) 내부 압축응력 및 인장응력 “±”

나. 비화학적 안정화

- (4) 내부 전단응력(장범위 격자 변형) “-”
- (5) 격자 불완전성 및 단범위 격자 스트레인
 - ㄱ. 성장 방해 “+”
 - ㄴ. 핵생성 장소 “-”
- (6) 코트렐 분위기 및 정합 석출 “+”
- (7) 공공의 응결(핵생성 장소) “-”

2. 변태온도의 범위³⁴⁾

대부분의 마르텐사이트 변태에서는 변태 개시온도 M_s 및 변태종료온도 M_f 사이에는 차이가 있으며, 이것은 시편 전체에 걸쳐서 변태온도가 일정하지 않다는 것을 의미한다. 바꾸어 말하면 변태가 먼저 일어난 구역보다 변태가 늦게 일어난 구역의 기지가 더 안정하다고 말할 수 있다.

한 예로 Ni 함량이 약 30 %인 Fe-Ni합금에서 M_s 온도는 실온 이하가 된다. 따라서 변태중에 원자에 확산효과를 무시할 수 있다. 더욱 격자의 규칙화가 일어나지 않는다. 따라서 M_s 온도가 실온이하인 Fe-Ni합금에서는 기구 (1) 및 (2)는 배제해도 좋다. 만약 α 상의 결정이 생성되면 α 상 주위에 내부응력이 발생한다. 인장응력이 발생하는 구역에서는 쉽게 상변태가 일어나나 압축응력이 일어나는 구역에서는 상변태가 억제되어 M_s 온도가 낮아진다. 그러므로 이 경우에는 기구 (3)이 적용된다.

상변태가 일어나지 않은 나머지 구역은 우선적인 핵생성 장소로서 덜 적합하여 분할효과(Partitioning effect)가 작용하며 이것은 기구 (5)가 작용하는 것을 의미한다. 따라서 고Ni Fe-Ni합금에서는 기구 (3) 및 (5)에 의해서 변태온도에 범위(차이)

가 발생한다. 따라서 Ni농도가 더 낮은 합금에서는 더 높은 M_s 온도를 갖기 때문에 냉각속도가 충분히 늦다면 기구 (1)이 작용한다.

3. 오스테나이트화 온도 및 쿨링온도의 효과

가. M_s 온도의 효과

Sastri³⁵⁾ 등은 오스테나이트화 온도가 높으면 M_s 온도가 높은 것으로 보고 하고 있다. Fig. 2. 9는 오스테나이트화 온도가 높으면 γ 상 즉 오스테나이트의 결정립 크기가 증가하는 것을 나타낸다. 또한 Fig. 2. 10과 같이 가열시간이 길어지면 M_s 온도는 높아진다. 이러한 실험적 사실을 해석해 보면 보다 더 높은 쿨링온도에서는 더 많은 원자공공에 동결을 가져오고 따라서 더 많은 핵생성 장소를 기대할 수 있기 때문에 기구 (7)을 적용할 수 있다. 그러나 이러한 현상이 실제적으로 어떻게 유효한지는 불확실하다.

한편 쿨링온도가 높아질수록 격자변형은 더 커진다; 따라서 M_s 온도의 상승을 기대할 수 있다. 그러나 이러한 효과는 크지 않을 수도 있다. M_s 온도를 상승시키는 더 그럴듯한 이유는 변태 중에 보족전단에 필요한 에너지가 감소하기 때문이다.

이것은 더 높은 온도로 가열함에 따라 격자불안정성이 소멸되는 것에 기인한다.

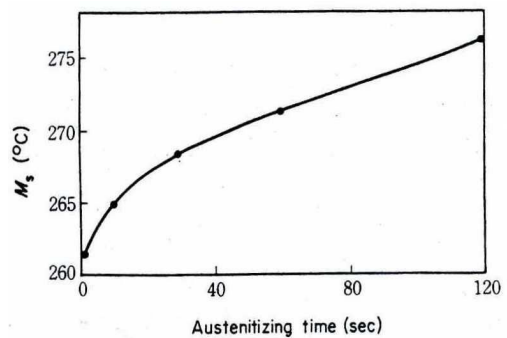
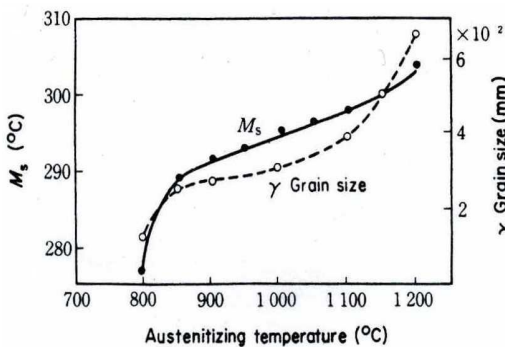


Fig. 2. 9. Change in M_s temperature and austenite grain size with austenitizing temperature³⁵⁾. Fig. 2. 10. Change in M_s temperature with heating time of austenitization³⁵⁾.

나. 잔류 오스테나이트 양의 효과

M_f 온도가 실온이하인 합금에서 오스테나이트에 일부분이 실온까지 퀴칭한 후에 변태하지 않고 남는다. 잔류오스테나이트의량은 퀴칭조건에 의존한다.

Tamaru³⁶⁾등은 Fig. 2. 11에서와 같이 탄소함량이 증가하면 잔류오스테나이트의 양이 증가하는 것으로 보고하였다. 이러한 효과는 탄소함량이 증가함에 따라 M_s 및 M_f 온도의 저하에 기인한다. 잔류오스테나이트량은 특정한 오스테나이트아이징 온도에서 최대값을 갖는다. 너무 낮은 오스테나이트아이징 온도에서는 철 탄화물의 불충분한 용해 때문에 잔류오스테나이트량이 제한적이다. 한편 오스테나이트아이징 온도가 모든 탄소가 용해되는 900 ~ 1,000로 높아지더라도 잔류오스테나이트량은 여전히 증가한다. 증가하는 이유는 다음과 같다. 열처리에 의해 격자불안정성이 소멸하고 오스테나이트 결정립경계가 감소하면 기구 (5) “+”에 비해 기구 (5) “-”가 더 우세하게 된다. 더 퀴칭온도가 상승하면 잔류오스테나이트가 최대치에 이르고 다시 감소하기 시작한다.

4. M_s 온도 이상에서의 유지

Okamoto³⁷⁾등은 볼 베어링용 Cr강을 이용하여 오스테나이트아이징 온도로부터 냉각 중 M_s 온도 이상에서 유지하였을 때 M_s 온도가 어떻게 영향을 받는지를 연구하였으며 그 결과는 Fig. 2. 12와 같다. 초기에는 유지시간이 증가함에 따라 M_s 온도는 감소하였으며 이러한 M_s 온도의 감소는 오스테나이트의 안정화를 의미한다. 다시 M_s 온도는 약 2분이 지나면 증가하였으나 그 이후로는 큰 변화는 관찰되지 않았다. 유지시간이 더욱더 길어지면 베이나이트 변태에 의해 M_s 온도의 급격한 감소가 일어났다.

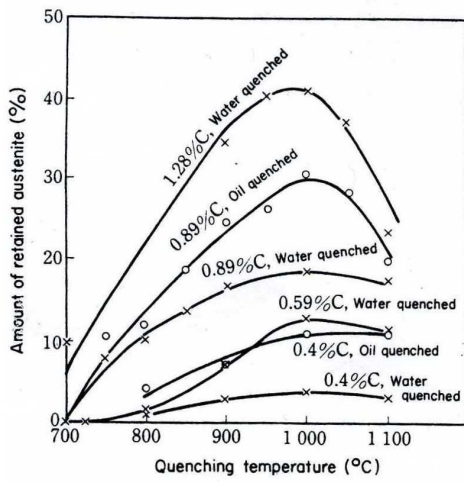


Fig. 2. 11. Change in the amount of retained austenite with quenching temperature (in carbon steel)³⁶⁾.

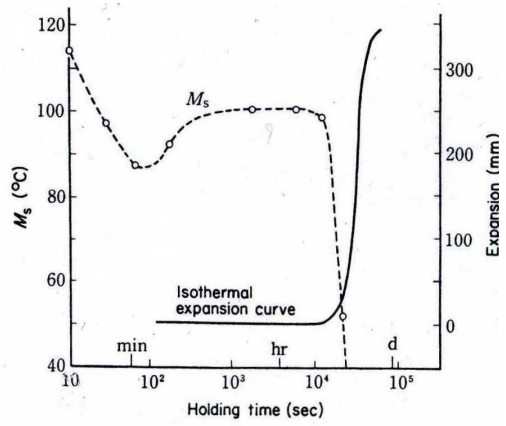


Fig. 2. 12. Effect of aging at 250°C (>M_s) on M_s temperature (Fe-1.06%C-1.63%Cr)³⁷⁾.

제 5 절 마르텐사이트의 템퍼링³⁸⁾

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 M_s 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. 13과 같다³⁸⁾.

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

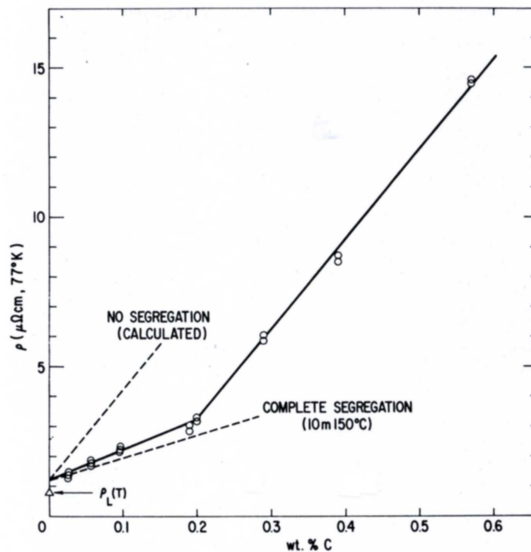


Fig. 2. 13. Carbon segregation during quenching of iron-carbon martensites, as detected by electrical resistivity measurements³⁸⁾.

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 ϵ -탄화물의 석출에 우선하여 C원자는 {100}면을 따라 클러스터를 이룬다.

Table 2. 2은 Fe-C강에서 볼 수 있는 여러 탄화물을 나타낸다.

Table 2. 2. Carbides claimed to form during tempering of Fe-C martensite³⁹⁾

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

Hirotsu 등^{40,41)}에 의하면 1.1 %C강을 퀴칭 후 $120^{\circ}C$ 에서 템퍼링하였을 때 석출하는 첫 번째 탄화물은 ϵ 이 아니라 η 탄화물인 것으로 보고하고 있다. η 탄화물의 두께가 3 ~ 5nm 밖에 되지 않고 또한 형상이 불규칙하기 때문에 두 탄화물의 구별은 쉽지 않다.

Williamson 등⁴²⁾에 의하면 오스테나이트화 처리한 후 퀴칭하여 마르텐사이트 + 잔류 오스테나이트 조직을 갖는 Fe-1.2 %C강을 $150^{\circ}C$ 에서 16시간 템퍼링하여 η 탄화물의 결정방위 관계를 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

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

χ 탄화물 역시 고온 템퍼링 중에 생성되는 시멘타이트와 구별이 쉽지 않다. χ 탄화

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

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

이러한 강들에서 대부분의 C 원자는 ε -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. 14는 저탄소 Fe-C합금을 150 °C 템퍼링하였을 때 전기저항의 변화를 나타낸다⁴³⁾. A는 퀸칭 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 퀸칭 시 서냉하였을 때 시멘타이트의 초기 형상은 침상의 형태이다.

탄화물의 통상적인 핵생성장소는 낮은 템퍼링온도에서는 래스 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 템퍼링 할 때 나타나는 가장 큰 특징은 급격한 경도저하이다. 이러한 경도변화는 2번째 구역에서 시작하여 빠르게 상대적으로 일정한 값에 이르게 된다. 이와 같은 급격한 회복과정 중에는 마르텐사이트 래스 내에 있는 전위 셀 벽들은 소멸되며 미세하고 침상의 결정립 구조가 만들어진다.

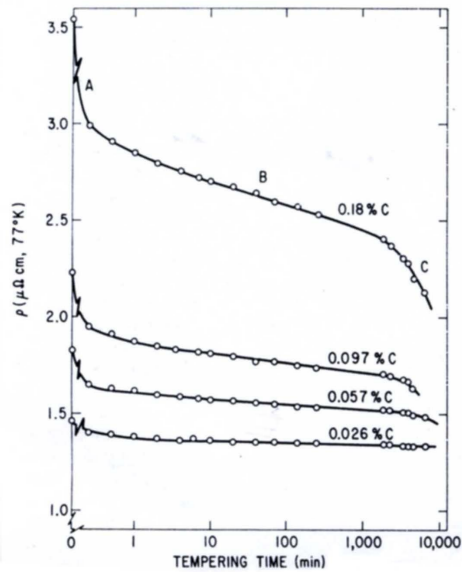


Fig. 2. 14. Tempering of low-carbon martensite at 150 °C, as indicated by changes in electrical resistivity⁴³⁾.

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. 15은 Fe-C합금을 퀀칭한 후 100 ~ 700 °C에서 1시간 템퍼링하였을 때의 경도변화를 나타낸다⁴³⁾. 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. 15에서 보여 준 여러 단계의 경도변화는 막대모양의 Widmanstätten Fe₃C입자의 생성, 결합구조의 회복, 탄화물 입자의 구상화, 재결정 및 탄화물의 입자성장과 관련이 있다.

보통 탄소강에서는 Fig. 2. 15에서와 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.

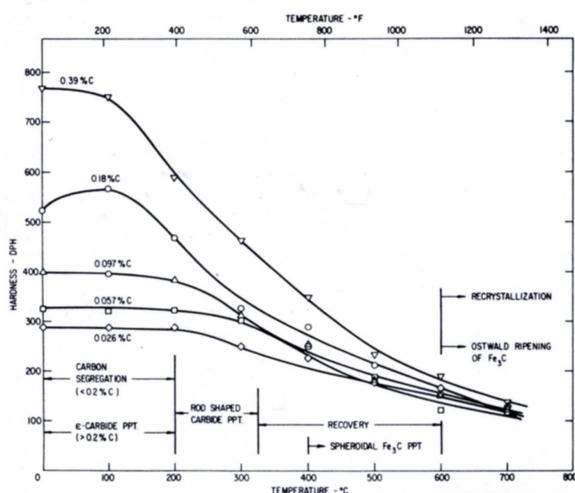


Fig. 2. 15. Hardness of iron-carbon martensites tempered 1 hr at 100°C to 700 °C⁴³⁾.

그러나 탄소강에 탄화물 형성원소인 Cr, Mo, V, Ti 또는 W 등이 첨가되면 500 ~ 600 °C 온도 범위에서 2차 경화라고 하는 추가적이고 중요한 강화기구가 작용한다. 이러한 강화기구는 Fe₃C의 재고용 및 V₄C₃, Mo₂ 및 W₂C 등과 같은 합금 탄화물의 석출에 기인한다.

이러한 탄화물들은 퀴칭된 마르텐사이트에 존재하는 전위에 매우 미세한 정합 석출물로 생성된다. 2차경화시 MoC 침상 탄화물은 길이가 10 nm, 지름이 1.5 nm이다⁴⁴⁾. V₄C₃ 탄화물은 지름이 10 nm이며, 두께가 1 nm인 판상 탄화물로 생성된다. 이러한 2차 경화강에서 0.2 %의 Nb를 첨가하면 전위와 무관하게 기지에 미세하게 분산된 NbC의 생성에 의해 추가적인 경도 향상을 기대할 수 있다⁴⁵⁾.

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 30 mm인 환봉상태의 STD 11강은 표면의 산화물 층을 제거한 후 $t = 4$ mm인 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. 오스테나이트화처리 및 퀴칭

환봉 상태의 STD 11강을 $t = 4$ mm로 절단하여 절삭유를 제거한 후 알코올로 건조하였다. 산화를 방지하기 위하여 건조한 시편을 스테인레스 호일로 밀봉하여 Fig. 3. 1과 같은 수평형 관상로에서 900, 1000, 및 1100 °C에서 40분간 가열하여 오스테나이트화 처리하였다. 오스테나이트화 처리 후 탄화물의 성장 억제와 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 변태에 의해 α' 마르텐사이트를 생성시키기 위해 급냉하였다.



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

2. 상향 켄칭(Up-hill quenching)

STD 11강은 급냉 후 켄칭응력을 완화하기 위하여 유냉한 후 바로 100 °C 끓는 물에서 30분 동안 유지하여 공기 중에 냉각하였다.

3. 크라이오 처리

켄칭한 시편들에 대하여 크라이오 처리를 실시하기 위하여 Fig. 3. 2와 같이 용적 100 l의 액체질소 용기에 지름 55 mm, 길이 100 cm의 동 파이프를 수직으로 세워 온도 구배가 완만한 냉각장치를 제작하였다.

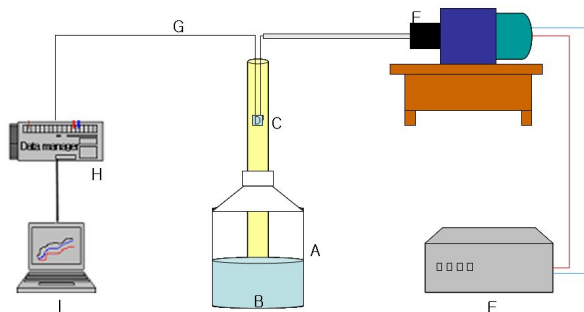


Fig. 3. 2. Schematic diagram for cryogenic treatments; (a) LN₂ dewar, (b) LN₂, (c) Cu tube, (d) specimen, (e) DC motor, (f) DC power supply, (g) thermocouple, (h) data logger and (i) recorder.

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

퀵냉한 시편들의 크라이오처리는 액체질소 온도 즉 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 유지하였다. 이 때 시편의 냉각속도 및 가열속도는 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

Fig. 3. 3은 냉각장치에 의해 얻어지는 냉각곡선의 한 예를 나타낸다.

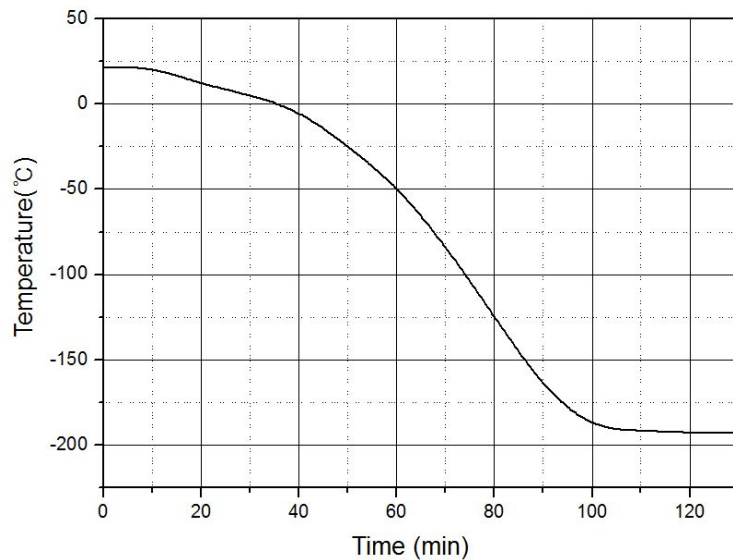


Fig. 3. 3. Cooling curves obtained from cooling apparatus for sub-zero and cryogenic treatments.

4. 템퍼링

퀵냉 및 크라이오처리한 STD 11 강을 200, 400 및 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분 동안 유지한 후 공랭하여 미세조직, 상변화, 경도값 및 마모량 등의 변화를 조사하였다.

Fig. 3. 4는 본 실험에서 실시한 전체적인 열처리 공정 및 실험과정을 나타낸다.

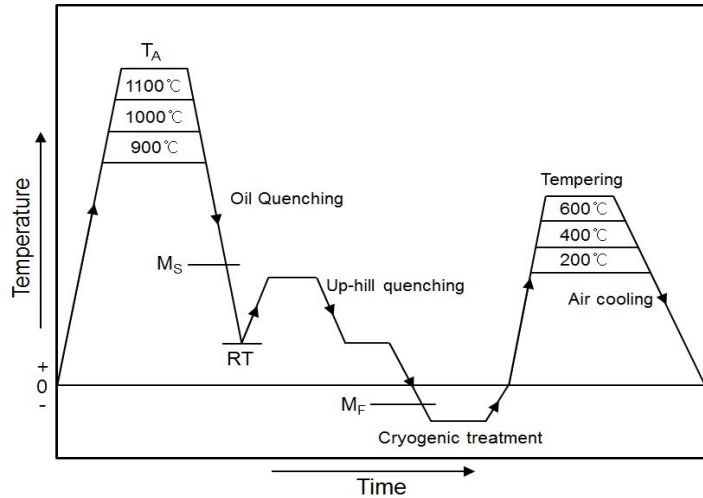


Fig. 3. 4. Schematic diagram of quenching, cryogenic treatment and tempering process.

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 μm 크기의 알루미나로 최종 연마하였다. 최종연마된 시편들은 10 ~ 12 %나이트로 에칭하여 광학현미경 및 전계주사전자현미경(FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다.

또한 열처리 조건에 따른 기지 및 탄화물의 화학성분은 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 분석하였다.

제 4 절 X-선 회절시험

열처리 조건에 따른 결정구조 및 상변화를 조사하기 위하여 X-선 회절 시험하였다. 시편은 #1500의 SiC연마지로 연마후 Al_2O_3 (0.05 ~ 1 μm) 입자 및 다이아몬드 페이스트(0.25 μm)로 미세연마하였다. CuK α 특성 X-선을 사용하여 전압 40KV 및 전류 30mA에서 40° ~ 90°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 50 kg, 하중시간은 15초이었다. 경도값은 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

2. 마모시험

열처리 조건에 따른 시편들의 마모특성을 비교하기 위하여 Fig. 3. 5와 같은 고속마모시험기를 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. 마모하중은 20 ~ 70 N, 마모속도는 0.59 ~ 3.38m/s 그리고 마모 거리는 100 ~ 400m로 변화시켰으며 마모시험 중 시편의 온도 상승을 방지하기 위하여 마모시험편을 압축공기로 냉각하였다.



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

마모량(Amount of wear loss) 및 마모율은 마모 흔적의 가로 길이(b)를 측정하여 식 (3. 1) 및 (3. 2)에 의해 각각 계산하였다.

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

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

W; amount of weight loss(mg)

W_s ; specific wear rate($\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)

B; thickness of wear disc(= 3 mm)

b; width of wear trace

r; radius of wear disc

Fig. 3. 5와 같은 고속마모시험기를 이용하여 마모시험 할 때 마모흔의 위치는 원주방향으로 7 mm지점에 4회시험을 실시하였다. 그 이유는 시편이 환봉상태로 압출이 될 때 표면과 내부의 냉각속도의 차에 의하여 탄화물 분포가 다르다. 그렇기 때문에 원주방향으로 7mm지점에서 시험을 하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 오스테나이트의 안정화 특성

1. 오스테나이트이징 조건에 따른 미세조직 및 상변화

오스테나이트로부터 마르텐사이트의 변태는 화학조성 또는 원자배열과 관련되는 화학적 자유에너지와 변태시 개재되는 탄소성 변형에너지와 관련되는 비화학적 자유에너지와 관련이 있다⁴⁶⁾.

따라서 특정한 온도(T_0 온도) 이하에서 오스테나이트의 자유에너지가 마르텐사이트의 자유에너지보다 낮으면 오스테나이트 상태로부터 냉각 중에 오스테나이트 → 마르텐사이트 변태가 일어난다. 그러나 화학적, 열적 또는 기계적 안정화에 의해 오스테나이트의 자유에너지가 상승하면 오스테나이트 → 마르텐사이트 변태는 일어나지 않고 급냉 후에도 오스테나이트는 잔류한다.

Fig. 4. 1 ~ 4. 6은 여러 온도 및 시간에서 퀘칭한 시편들의 X-선 회절시험결과를 나타낸다. Fig. 4. 1은 900 °C에서 10 ~ 80분 동안 오스테나이트화처리한 후 퀘칭유에 유냉한 시편들의 X-선 회절시험 결과이다. 유지시간이 짧은 10분의 경우 bcc 구조의 α -페라이트와 trigonal구조의 복합탄화물인 M_7C_3 탄화물 피크를 볼 수 있다.

이 때 Cohen법에 의해 계산된 α 철의 격자상수(a) $a = 2.874\text{\AA}$ 로서 as-received 상태의 시편과 큰 차이를 나타내지는 않은 것으로 미루어 900 °C × 10분의 가열조건에서는 시편의 가열이 충분하지 않아 오스테나이트화가 일어나지 않은 것으로 판단된다.

그러나 900 °C에서 유지시간이 20 ~ 80분으로 증가하면 M_7C_3 탄화물 피크의 강도는 감소하고 마르텐사이트 X-선 회절 피크의 특징인 $2\theta = 64.6, 82.2$ 에서 반가폭이 큰 회절피크들이 나타났다. 이러한 X-선 회절 피크들의 반가폭은 유지시간이 증가함에 따라 증가하였으나 900 °C × 80분의 가열조건에서도 오스테나이트화처리 는 완료가 충분하지 않고 ($\alpha + \alpha'$) 혼합조직이 나타났다.

한편, Fig. 4. 2은 960 °C에서 10 ~ 80분 동안 오스테나이트화처리한 후 퀘칭유

에 유능한 시편들의 X-선 회절시험 결과이다. 900 °C에서 오스테나이트화처리한 시편들과 큰 차이를 나타내지는 않으나 가열온도가 높기 때문에 오스테나이트 구역에 도달하는 시간이 짧게 되어 동일한 유지 시간에서도 900 °C의 오스테나이트 화처리에 비해 α' 마르텐사이트의 체적분률은 증가하였다.

1,000, 1,020 및 1,040 °C가열에서도 유사한 변태거동을 나타냈으나 이러한 온도에서는 잔류 오스테나이트 피크가 관찰되었으며 오스테나이트화 온도가 상승하거나 유지시간이 증가하면 잔류 오스테나이트 피크의 적분강도 즉 잔류 오스테나이트의 체적분률은 증가하였다. 특히 가열 온도가 1,080 °C이상으로 상승하면 마르텐사이트 피크의 적분강도는 감소하고 오스테나이트 피크의 적분강도는 급격히 증가하였다.

이와 같이 각 상들의 상대적인 체적분률이 변하는 이유는 오스테나이트화 온도 및 시간에 따라 기지에 용해되는 탄화물의 양이 달라지고 이에 따라 변태시 화학적 자유에너지 변화($\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$)가 변하기 때문이다.

Fe-X 합금에서 $\Delta G_{Fe-X}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 는 식 (1)과 같다⁴⁷⁾.

$$\Delta G_{Fe-X}^{\gamma \rightarrow \alpha'} = (1-X)\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha'} + X\Delta G_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} + \Delta G_M^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (1)$$

여기서,

X ; 합금원소 X의 농도

$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha'}$; Fe의 화학 자유에너지

$\Delta G_X^{\gamma \rightarrow \alpha'}$; 용매원자 X의 화학 자유에너지

$\Delta G_M^{\gamma \rightarrow \alpha'}$; 고용체의 화학 자유에너지

T = 800 ~ 1000 °C 일 때 첫 번째 항⁴⁸⁾은

$$\Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1,474 - 3.4 \times 10^{-3} T^2 + 2 \times 10^{-6} T^3 \quad (2)$$

두 번째 항⁴⁹⁾에서

$$\Delta G_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} = \Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} - T \Delta S_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (3)$$

여기서 용매원자의 $\Delta S_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} = 0$ 이므로

$$\Delta G_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} \approx \Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (4)$$

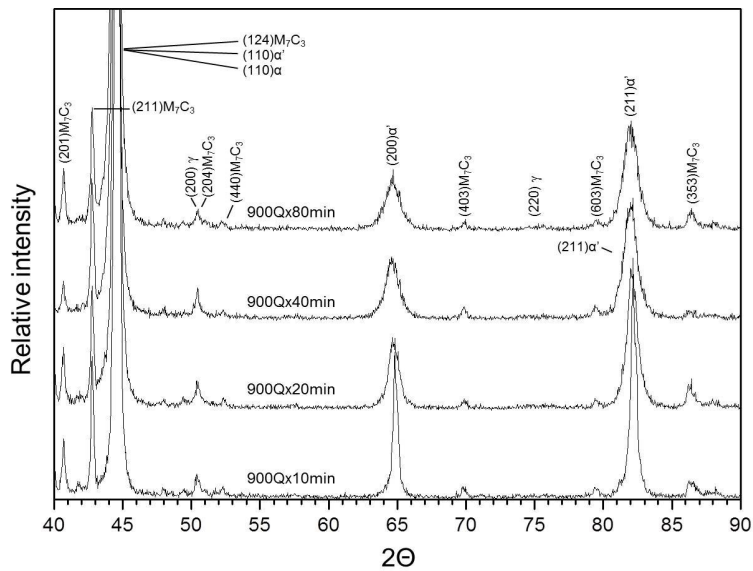


Fig. 4. 1. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 900 °C with holding time.

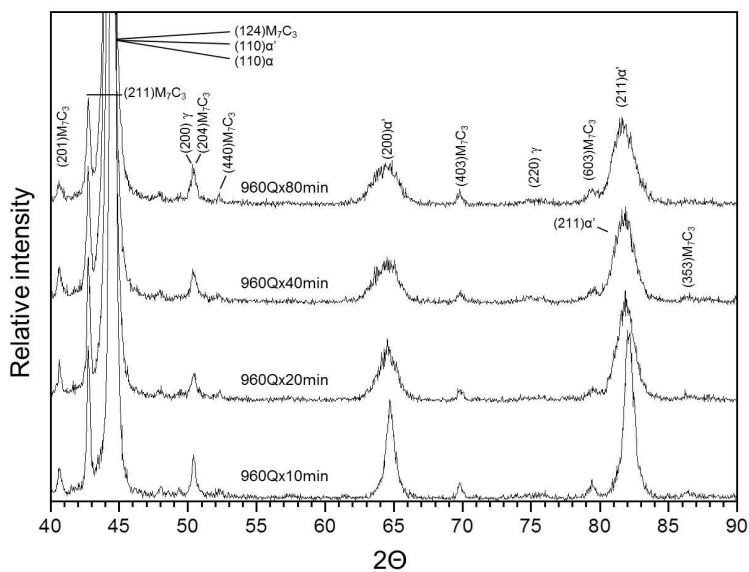


Fig. 4. 2. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 960 °C with holding time.

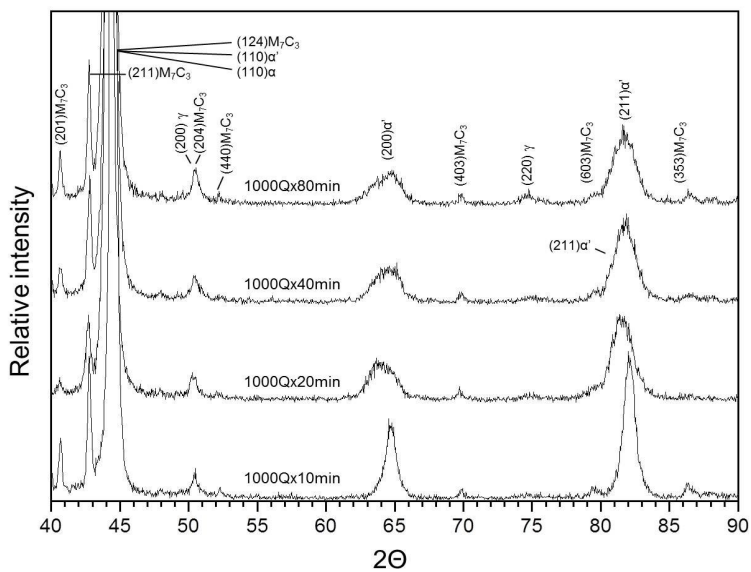


Fig. 4. 3. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,000 °C with holding time.

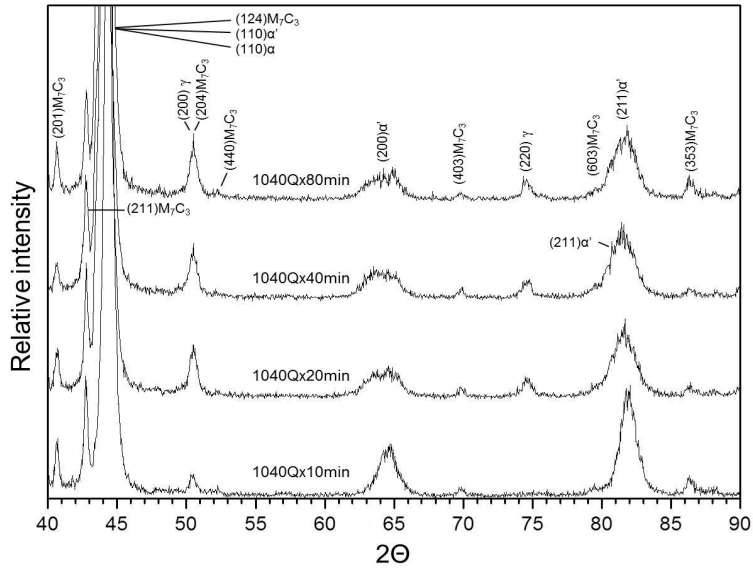


Fig. 4. 4. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,040 °C with holding time.

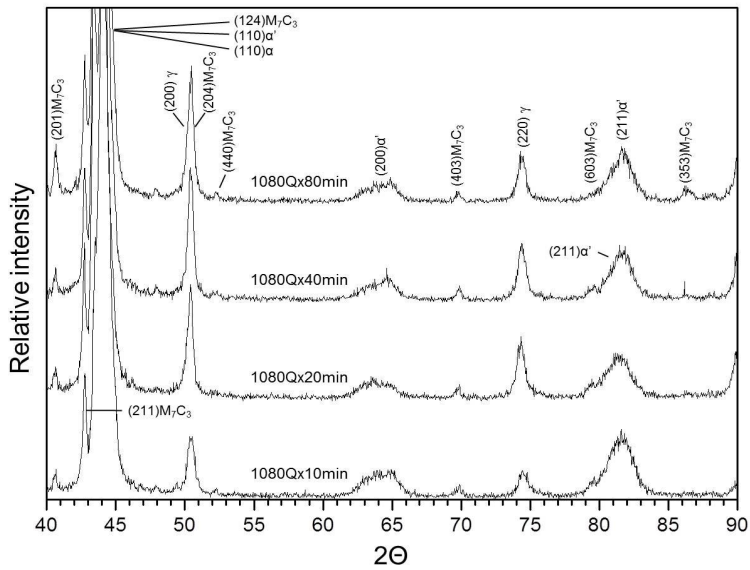


Fig. 4. 5. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,080 °C with holding time.

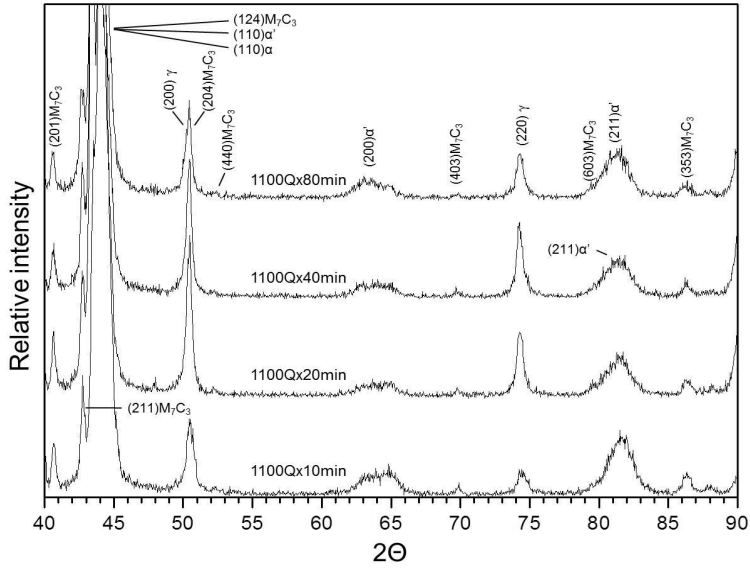


Fig. 4. 6. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,100 °C with holding time.

세 번째 항은 이상용액으로 간주하여 무시할 수 있다.

따라서 식 (1)은 식 (5)와 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} = (1-X) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha'} + X \Delta \Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (5)$$

여기서,

$$\Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} ; \text{합금원소 } X \text{가 } \gamma \text{에 고용될 때 엔탈피 변화}$$

식 (5)에서 γ 에 합금원소가 고용될 때 $\Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 값이 양이면 Ms온도는 상승하고

$\Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 값이 음이면 Ms온도는 낮아진다. Fe-X계 합금에서 γ 에 C 원자가 고용될 때 $\Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} = 8,100 \text{ cal/mol}$, Cr원자가 고용될 때는 $\Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'} = 1,200 \text{ cal/mol}$ 로 알려져 있다⁵⁰⁾.

따라서 Fig. 4. 3 ~ 4. 6에서 가열 온도 1,000 °C이상에서 마르텐사이트 피크의 적분강도는 감소하고 오스테나이트 피크의 적분강도가 증가하는 이유는 오스테나이트의 안정화와 관련이 있다. 즉 오스테나이트화처리 중에 기지의 탄화물의 분해에 의해 C, Cr 및 Mo 등과 같은 합금원소가 기지에 고용되는 양(X)이 증가함에 따라 즉 $X\Delta H_X^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 가 증가함에 따라 오스테나이트는 화학적으로 안정화되고 이에 따라 Ms온도는 저하하고 잔류 오스테나이트의 양이 증가하기 때문이다.

Fig. 4. 7는 1,080 °C에서 40분 유지 후 유냉한 시편에 대하여 전체(기지+탄화물), 기지(탄화물이 없는 부분) 및 탄화물의 Fe, Cr 및 Mo의 양을 EDS로 분석한 결과를 나타낸다. 시편 전체의 EDS 분석결과를 보면 Fe, Cr 및 Mo의 양은 각각 84.02, 11.07 및 1.3 wt%로서 Table 4. 1에 나타낸 시편의 화학조성과 거의 같은 값을 나타낸다. 그러나 기지 또는 탄화물을 분석한 결과를 보면 기지에서는 Fe, Cr 및 Mo의 양이 각각 87.92, 8.26 및 0.69 wt%이며, 탄화물의 경우에는 Fe, Cr 및 Mo의 양이 각각 40.52, 48.27 및 1.53 wt%이었다.

따라서 Fig. 4. 8과 같이 오스테나이트화처리 온도 및 유지시간이 증가함에 따라 탄화물의 체적분률이 감소하여 기지에 합금원소의 고용양이 증가하면 오스테나이트는 화학적으로 안정화되고 잔류 오스테나이트의 체적분률은 증가하게 된다.

Table. 4. 1. EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) results of matrix, carbide and (matrix+carbide) of the STD11 steel austenitized at 1,080 °C×40 min.

	(wt%)		
	Matrix+Carbide	Matrix	Carbide
Fe	84.02	87.92	40.52
Cr	11.07	8.26	48.27
Mo	1.30	0.69	1.53

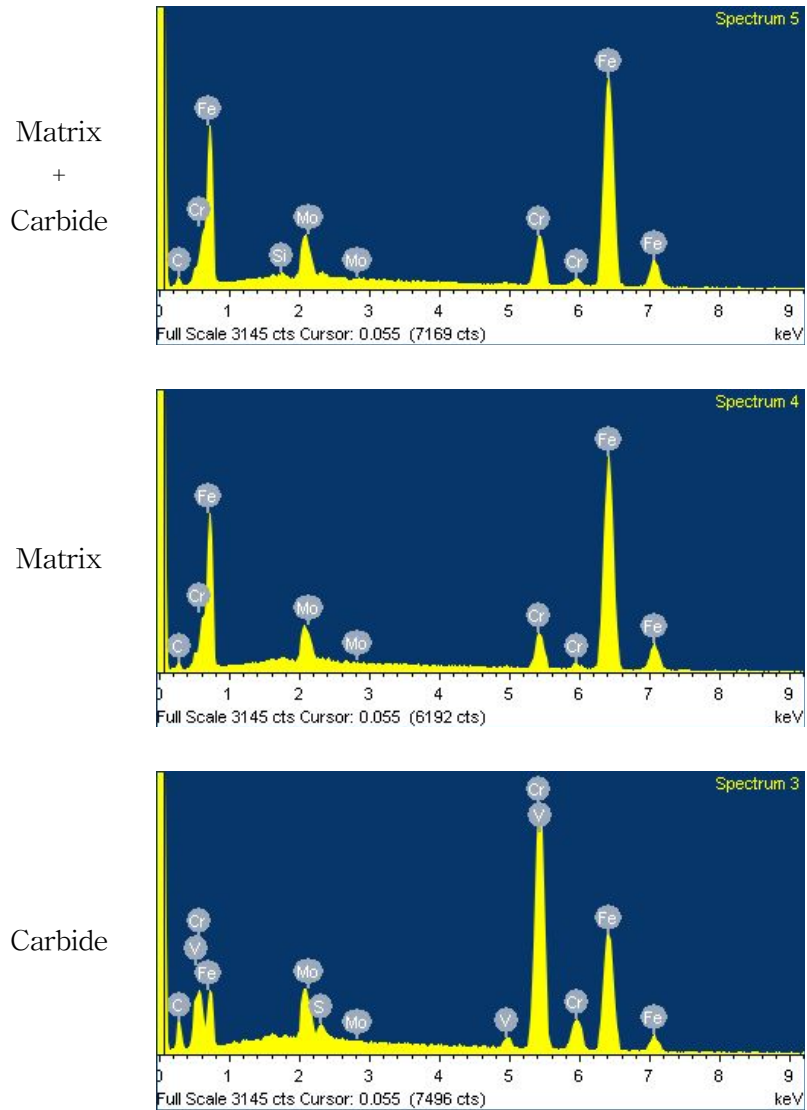


Fig. 4. 7. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) spectrum of matrix, carbide and (matrix+carbide) of the STD11 steel austenitized at 1,080°C×40min.

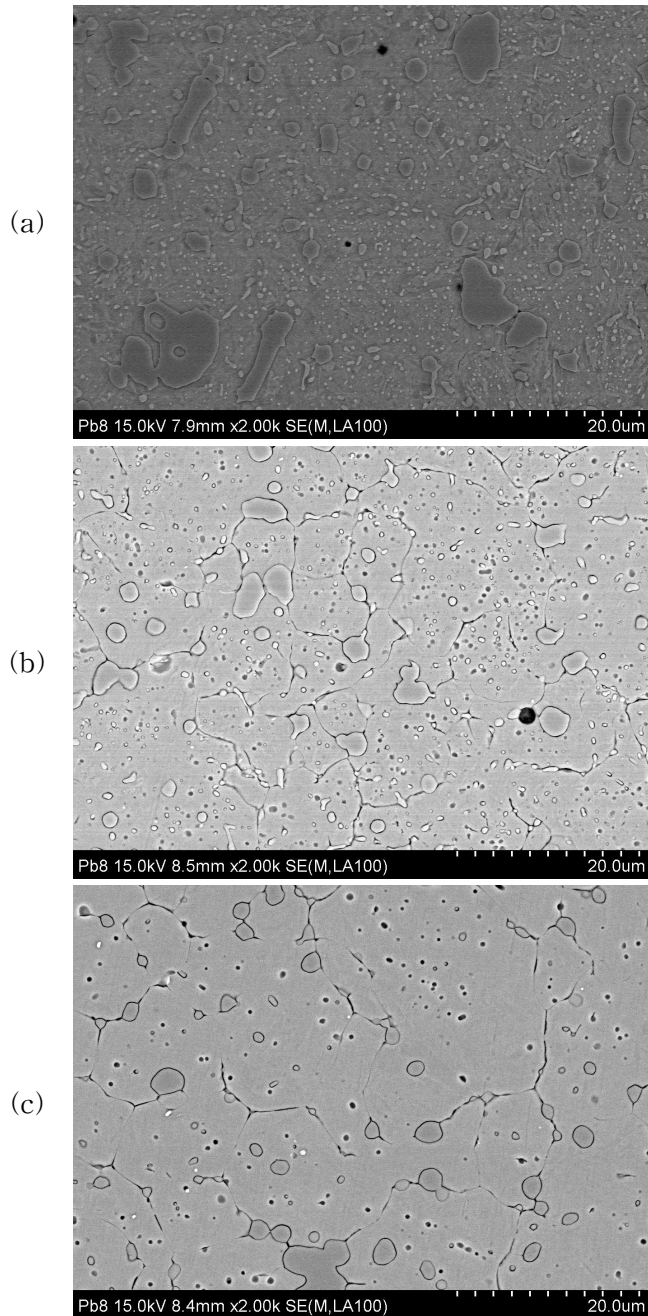


Fig. 4. 8. SEM images of the STD11 steel austenitized at (a) 900 °C x 40min , (b) 1,000 °C x 40min and (c) 1,100 °C x 40min.

Fig. 4. 9 ~ 4. 11은 오스테나이트화처리 온도가 각각 900, 1,020 및 1,100 °C인 시편들에 대하여 유지시간에 따른 기지의 Cr양의 변화를 나타낸 것이다. 오스테나이트화처리온도가 낮은 900 °C인 경우 오스테나이트화 초기인 10, 20분에서는 기지 내 Cr의 양은 7 ~ 8 wt% 이었으나 유지시간 40분 이상에서는 10 wt%로 증가하였다. 그러나 오스테나이트화처리 온도가 1,000 °C로 상승하면 유지시간이 10 ~ 20분으로 짧더라도 기지 내 Cr의 양은 평형농도로 판단되는 9 ~ 10 wt% 내외로 증가하였으며 1,100 °C에서도 9 ~ 10 wt% 내외로 유사한 경향을 나타냈다.

냉간금형용 STD 11강에서 주 합금원소인 Cr은 탄화물 분배계수가 $K_{Cr}^{\theta/\alpha} = 25$ 로 다른 합금원소에 비해 매우 큰 원소로서 C 원자와 쉽게 탄화물을 형성하는 것으로 보고되고 있다. 그러나 STD 11강과 유사한 조성을 갖는 Fe-X%Cr-1.5% 평형상태도⁴⁾에 따르면 공석조성에서 액체상태(L)로부터 냉각할 때 $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+M_7C_3 \rightarrow \gamma+M_7C_3 \rightarrow \alpha+\gamma+M_7C_3 \rightarrow \alpha+(\alpha+M_7C_3)+M_7C_3$ 순으로 냉각 중에 상변화가 일어난다.

반대로 오스테나이트화처리를 위해 가열하면 750 °C근방에서 α 페라이트와 복합탄화물인 M_7C_3 계면에서 필름 형태의 오스테나이트가 형성된다. 이 때 오스테나이트의 성장 즉 페라이트-오스테나이트 계면이동은 오스테나이트 내의 탄소 확산에 의해 제어되며 이 때 계면에서는 국부적인 평형상태가 유지된다³¹⁾.

Fig. 4. 12는 오스테나이트화처리 초기에 탄화물 주위에 오스테나이트 필름이 생성되어 페라이트 증으로 성장하는 모양을 나타낸다. 또한 Fig. 4. 13은 초기 탄화물의 반경이 r_a 일 때 오스테나이트화처리 시간에 따른 오스테나이트 및 탄화물의 크기의 변화를 나타낸다. 오스테나이트화처리 초기에 반경 r_a 인 탄화물은 유지시간이 증가함에 따라 그 크기가 감소하여 결국 시간 t' 에서 탄화물은 소멸한다. 탄화물이 사라지더라도 페라이트 또한 오스테나이트에 의해 소멸하여 페라이트-오스테나이트 계면은 계속 확장된다²⁵⁾.

그러나 그 크기가 수 μm 인 초정 탄화물과 1 μm 내외의 초석 또는 공석반응에 의해 석출된 탄화물이 나타나는 STD 11강의 경우에는 Fig. 4. 13과 같이 오스테나이트화처리 온도에서 우선적으로 기지에 용입되는 탄화물은 크기가 미세한 초석 및 공석 탄화물로 판단된다.

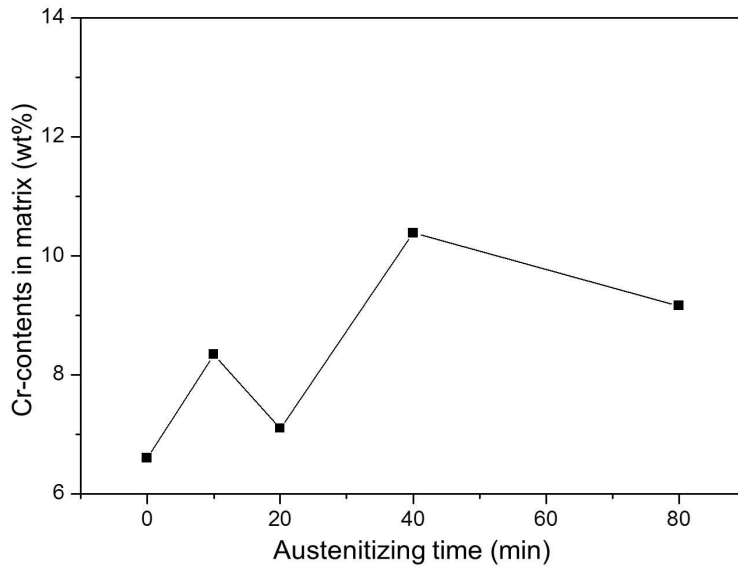


Fig. 4. 9. Change in Cr content in matrix of the STD11 steel austenitized at 900 °C with austenitizing time.

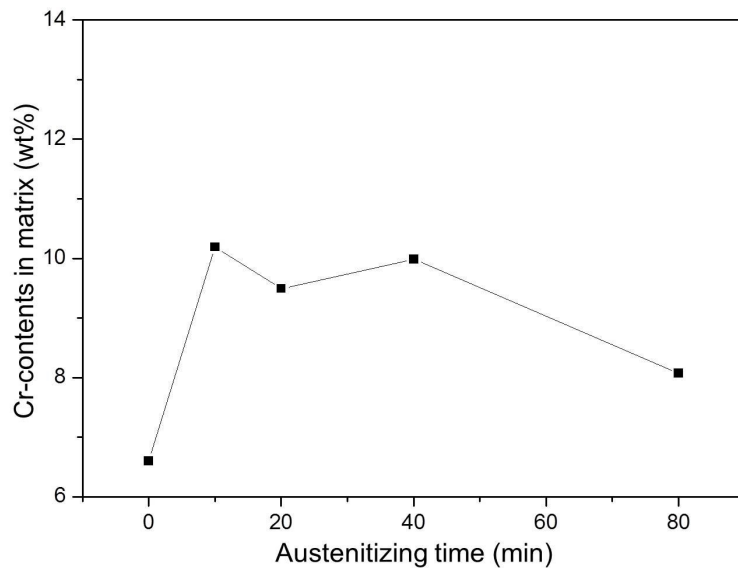


Fig. 4. 10. Change in Cr content in matrix of the STD11 steel austenitized at 1,020 °C with austenitizing time.

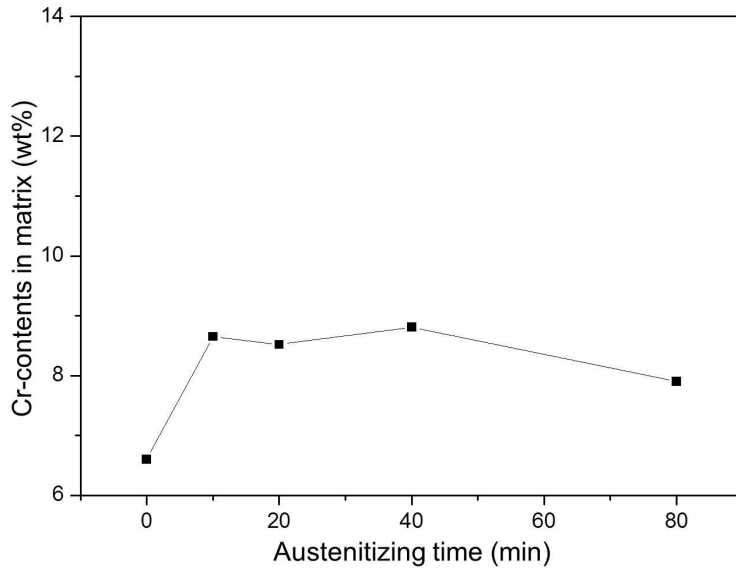


Fig. 4. 11. Change in Cr content in matrix of the STD11 steel austenitized at 1,100 °C with austenitizing time.

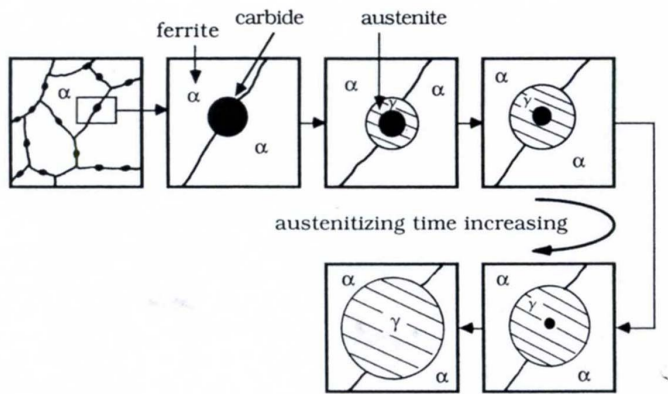


Fig. 4. 12. Schematic diagram illustrating the formation of austenite around carbide particles in ferrite ²⁵⁾.

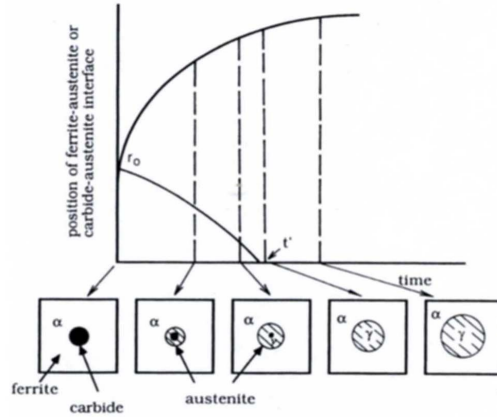


Fig. 4. 13. Schematic illustration of the formation of austenite around a carbide in ferrite as a function of time²⁵⁾.

2. 오스테나이타이징 조건에 따른 경도 변화

STD11강을 냉간금형 및 공구용 소재로 사용하기 위해서는 강도, 파괴인성 및 내마모성 등과 같은 양호한 기계적 성질이 요구되고 있으며 이러한 기계적 성질을 평가하는 간단한 방법으로는 경도시험법이 있다.

오스테나이트화처리 조건에 따른 STD11강의 경도값의 변화를 비교하기 위하여 다이아몬드 압자를 이용하여 하중 50 kg, 유지시간 15초에서 비커어스 경도시험을 하였으며 그 결과는 Fig. 4. 14 및 4. 15와 같다.

Fig. 4. 14는 STD11강을 900 ~ 1,100 °C에서 각각 10 ~ 80분간 유지한 시편들의 경도값의 변화를 나타낸다. 오스테나이트화처리 온도가 900 °C 일 때 유지시간이 짧은 10분의 경우에는 시편이 오스테나이트 구역까지 충분히 가열되지 않아 as-received 상태인 페라이트의 경도(HV = 245)를 나타낸다. 그러나 유지시간이 20, 40 및 80 분으로 증가하면 페라이트의 오스테나이트화가 충분히 일어나 마르텐사이트의 체적분률의 증가에 따라 경도값은 HV = 670이었다.

한편, 오스테나이트화처리 온도가 960, 1,000 및 1,020 °C로 상승하면 오스테나이트화처리 온도가 높아 질수록 최대 경도(HV = 739)에 도달하는 시간이 짧아졌다. 즉, 960 °C에서는 최대경도에 도달하는 유지시간이 40 분이었으나 1,000 또는 1,020 °C에서는 20분이었다.

철강재료에서 마르텐사이트는 α 페라이트를 C 원자의 고용도가 큰 오스테나이트 영역까지 가열하여 탄화물이 석출되지 않도록 급냉함으로써 얻어지는 C 과포화 고용체로서 이 때 강도 또는 경도는 고용탄소 및 밀도가 높은 전위에 의해 얻어진다. 마르텐사이트변태에 의해 충분한 강도를 확보하기 위해서는 i) 오스테나이트 구역까지 가열, ii) 이 온도에서 합금원소의 확산에 필요한 시간 동안 유지 그리고 iii) 탄화물 석출이 일어나지 않을 정도의 빠른 냉각속도로 M_f 온도이하까지 냉각하여야 한다.

따라서 Fig. 4. 14에서 1,020 °C 이하의 오스테나이트화처리의 경우 퀴칭 후 최대 경도에 미치지 못하는 이유는 오스테나이트화 처리 온도가 낮거나 또는 유지시간이 짧아 완전한 페라이트→오스테나이트처리가 일어나지 않았기 때문이다.

한편, 이와는 반대로 오스테나이트처리 온도가 1,080 및 1,100 °C로 상승하면 오스테나이트처리 초기인 10분에서 최대 경도값에 근접하나 유지시간 20분 이후에는 경도값은 HV = 500 ~ 550 내외로 급격히 저하하였다.

이러한 경도값의 변화는 오스테나이트화처리 온도가 낮은 경우와는 다르게 오스테나이트화처리 온도가 너무 높거나 그 온도에서 유지시간이 길어지면 역변태 즉 페라이트→오스테나이트변태는 완료되거나 기지에 고용되는 합금원소 양이 증가하게 된다. 이에 따라 모상의 안정화가 일어나 급냉 후에 기지에 오스테나이트가 잔류하게 되며 이러한 잔류 오스테나이트가 기지에 존재하면 경도는 저하하게 된다.

또한 오스테나이트화처리 온도가 1,080 및 1,100 °C로 높거나 유지시간이 길어지면 경도가 저하하는 또 다른 이유는 이러한 오스테나이트화처리 조건에서의 결정립 성장과도 관련이 있다.

즉 Hall-Petch 식에 의하면 항복강도(σ_y)는 결정립 크기(D)와 $\sigma_y \propto D^{-1/2}$ 인 관계가 있으므로 Fig. 4. 14와 같이 오스테나이트화처리시 가열온도가 높거나 유지시간이 길어지면 결정립이 성장하여 강도는 저하하게 된다.

한편 Fig. 4. 15는 Fig. 4. 14를 재구성한 것으로 동일한 유지시간별로 오스테나이트화 온도에 따른 비커어스 경도 변화를 나타낸다. 유지시간이 10분인 경우 오스테나이트화 온도가 상승함에 따라 경도값은 증가하였다.

그러나 유지시간이 20, 40 및 80분인 경우, 경도값은 특정한 오스테나이트화 온도에서 최대 경도값을 나타냈으며 최대 경도에 도달하는 오스테나이트화 온도는 유지시간이 증가할수록 낮아졌다. 또한 이들 시편에서 경도값은 최대 경도에 도달한 후 오스테나이트화 온도가 상승에 따라 저하하였으며 이는 전술한 바와 같이 모상 안정화 및 결정립 성장에 기인하기 때문이다.

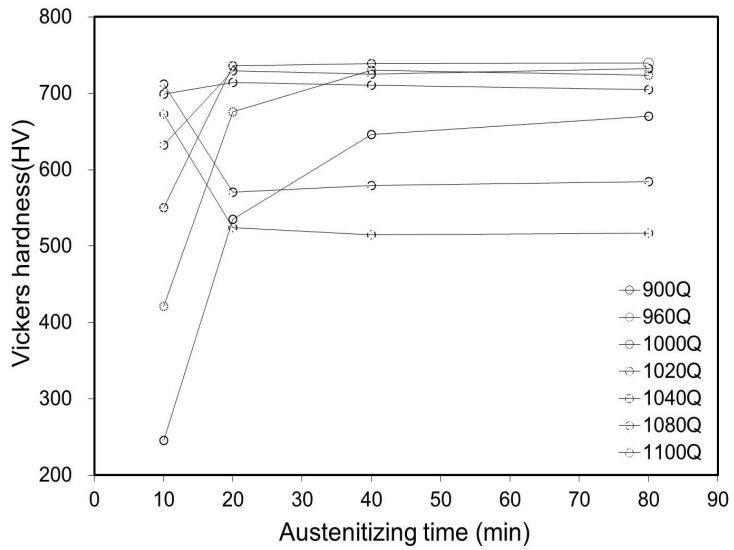


Fig. 4. 14. Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing time.

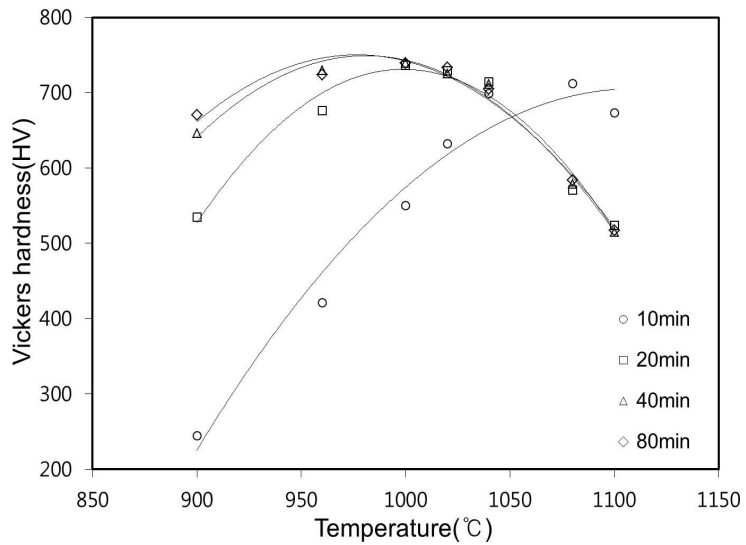


Fig. 4. 15. Change in Vickers hardness value of STD11 steel with austenitizing temperature.

3. 마모 특성에 미치는 잔류 오스테나이트의 영향

공구강의 마모 특성은 공구의 수명을 결정하는 중요한 인자로서 미세조직에 영향을 미치는 합금원소 및 열처리 등에 의해 영향을 받는다. 특히 STD 11강과 같은 내마모 공구강에서 마모 특성은 마르텐사이트의 morphology, 잔류 오스테나이트의 체적분률, 탄화물의 종류 및 형상 등에 의해 변한다¹⁸⁾.

Fig. 4. 16은 900, 1,000 및 1,100 °C에서 40분간 유지한 후 유냉한 시편들을 마모 하중 20 N, 마모거리 200 m 및 마모속도 3.38 ㎥에서 마모시험하여 얻은 마모흔으로부터 구한 마모율을 나타낸다. 오스테나이트 온도에 따른 마모율을 비교하면 1,100 °C에서 10분간 오스테나이트화 처리한 시편의 마모율은 $1.6 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 이었으나 같은 온도에서 유지시간이 20, 40 및 80분으로 증가하면 마모율은 $2.4 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 로 크게 증가하였다. 이러한 마모율의 증가는 Fig. 4. 6의 X-선 회절 시험 결과로부터 알 수 있듯이 유지시간이 증가하면 잔류 오스테나이트의 체적분률이 증가하고 상대적으로 경한 마르텐사이트의 체적분률이 감소하기 때문이다.

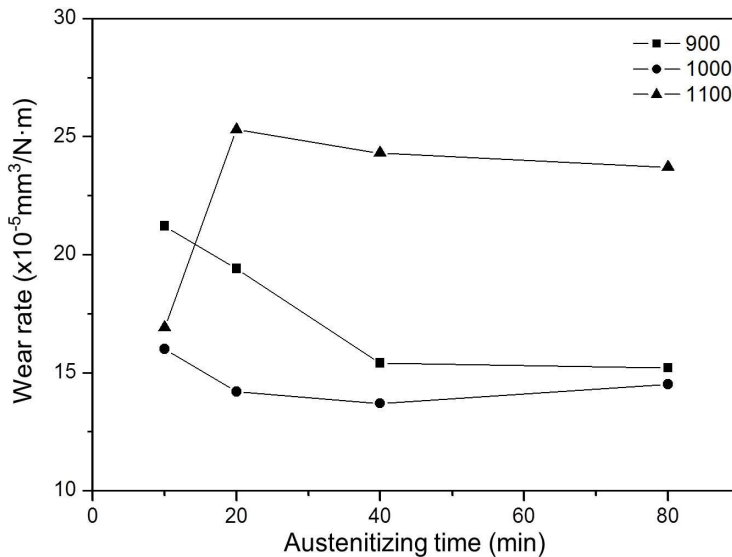


Fig. 4. 16. Change in wear rate of STD11 steel with austenitizing temperature and time.

그러나 900 °C에서 오스테나이트처리한 시편의 경우, 유지시간 10분에서 마모율은 $2.1 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 이었으나 유지시간이 증가하면 마모율은 감소하여 유지시간 40 또는 80분에서 대략 $1.5 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 이었다.

오스테나이트처리 온도가 900 °C인 경우, 이와 같이 유지시간이 길어짐에 따라 마모율이 감소하는 이유는 Fig. 4. 1과 같이 낮은 오스테나이트처리 온도에서는 유지시간이 짧으면 α 페라이트의 오스테나이트로의 역변태가 충분히 일어나지 않으므로 퀴칭 후 기지에는 α 페라이트가 남아 있으나 유지시간이 증가하면 역변태가 완전하여 퀴칭에 의해 마르텐사이트가 얻을 수 있기 때문이다.

한편 1,000 °C에서 오스테나이트화처리하여 기지에 α 페라이트 또는 잔류 오스테나이트가 거의 나타나지 않은 경우 마모율은 $1.4 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 으로 가장 낮게 나타났다.

이러한 결과를 종합하면 STD11강의 마모율은 미세조직과 밀접한 관련이 있으며 특히 부적절한 오스테나이트화처리에 의해 퀴칭 후 기지에 마르텐사이트 외에 α 페라이트 또는 잔류 오스테나이트가 존재하면 마모율은 급격히 저하하였다. 특히 이러한 마모율의 저하에는 잔류 오스테나이트가 절대적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 4. 17은 Fig. 4. 16에 나타낸 시편들 즉, 900, 1,000 및 1,100 °C에서 각각 10 ~ 80분간 유지한 후 유능한 시편들의 마모시험 후 얻어진 마모흔을 나타낸다.

마모율이 가장 낮은 1,000 °C에서 오스테나이트화처리한 시편의 경우, 마모시험시의 상대재인 WC제 디스크에 의해 경한 마르텐사이트가 연삭마모(Abrasive wear)기구에 의해 마모가 일어난 것으로 판단된다.

그러나 마모율이 큰 1,100 °C에서 오스테나이트화처리한 시편에서는 마모깊이가 깊어 마모흔의 폭이 클 뿐만 아니라 마모흔의 가장자리에서 소성변형된 흔적이 관찰되었으며 이는 낮은 경도값을 갖는 오스테나이트의 소성변형에 의한 것으로 판단된다.

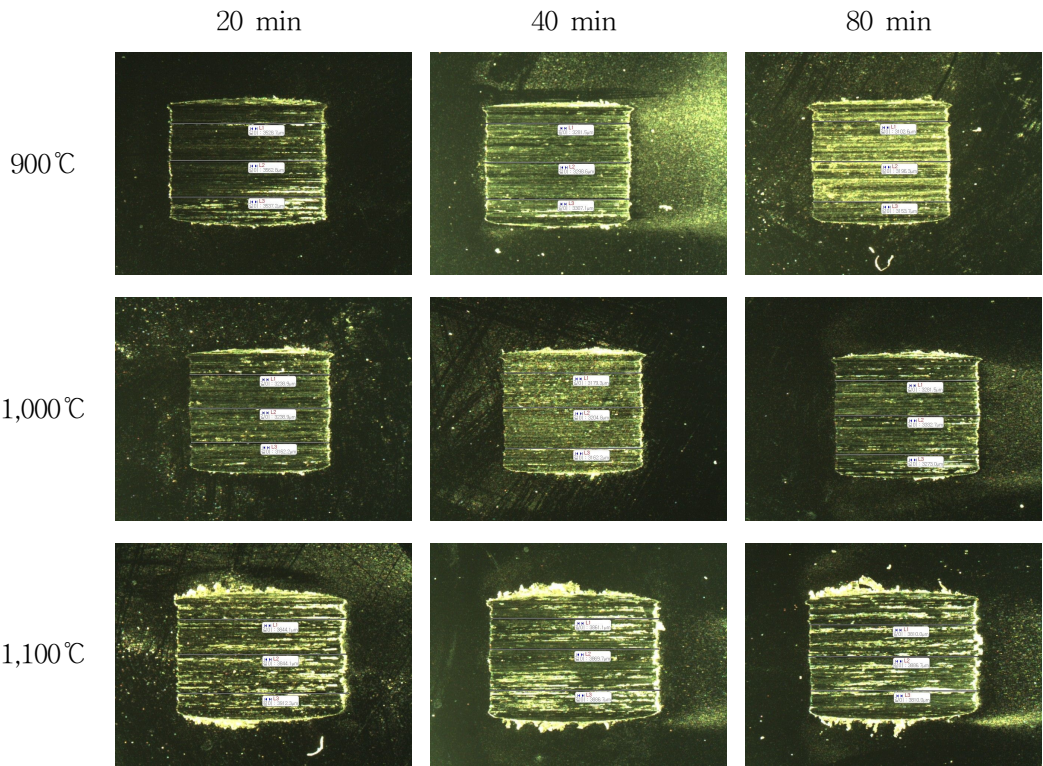


Fig. 4. 17. Wear trace of the STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 20, 40 and 80 min.

제 2 절 크라이오처리에 의한 잔류 오스테나이트의 마르텐사이트 변태

1. 크라이오 처리에 따른 미세조직 및 상변화

퀵칭 후 오스테나이트가 잔류하는 이유는 제 1 절에서 언급하였듯이 화학적 안정화에 의해 전단변태인 마르텐사이트변태의 시작온도인 M_s 온도가 실온이하로 저하하기 때문이다.

오스테나이트화처리 온도가 다른 시편들의 크라이오처리 영향을 알아 보기 위하여 900, 1,000 또는 1,100 °C의 오스테나이트화처리에 의해 기지조직이 $\alpha + \alpha' + M_7C_3$, $\alpha' + M_7C_3$ 또는 $\alpha' + \gamma + M_7C_3$ 인 시편들을 액체질소에 24시간 유지한 후 X-선 회절시험한 결과를 Fig. 4. 18 ~ 4. 20에 나타낸다.

900 °C의 오스테나이트화처리에 의해 기지조직이 $\alpha + \alpha' + M_7C_3$ 인 시편의 크라이오처리 결과를 나타낸 Fig. 4. 18을 보면 크라이오처리 전후의 상변화는 나타나지 않았다. 또한 1,000 °C의 오스테나이트화처리에 의해 기지조직이 $\alpha' + M_7C_3$ 시편에서도 크라이오처리에 의한 상변화는 확인되지 않았다.

그러나 Fig. 4. 20에서와 같이 1,100 °C의 오스테나이트화처리에 의해 기지조직이 $\alpha' + \gamma + M_7C_3$ 인 시편에서는 크라이오처리에 의해 오스테나이트의 X-선 회절피크인 (111) γ , (200) γ 및 (220) γ 피크의 적분강도는 감소하였으나 (200) α' 및 (211) α' 마르텐사이트 피크의 적분강도는 증가하였다. 이와 같은 오스테나이트 및 마르텐사이트 X-선 회절 피크의 상대적인 적분강도의 변화로부터 퀵칭 후 잔류하는 오스테나이트 즉, 화학적 안정화에 의해 마르텐사이트변태 시작온도가 실온이하인 오스테나이트가 크라이오처리에 의해 마르텐사이트로 변태하였음을 의미한다. 그러나 Fig. 4. 20에서 보면 액체질소 온도인 -196 °C에서 24시간 동안 유지하더라도 잔류 오스테나이트는 완전히 제거되지 않는 것이다.

한편, 퀵칭 후 부품을 실온이하의 저온에 장시간 침지시키는 크라이오처리는 잔류 오스테나이트의 제거는 물론 마르텐사이트 내에 과포화된 C원자를 재배열시키는 것으로 보고^{7,42~45)}되고 있으나 본 실험의 X-선 회절시험으로는 확인할 수 없었다.

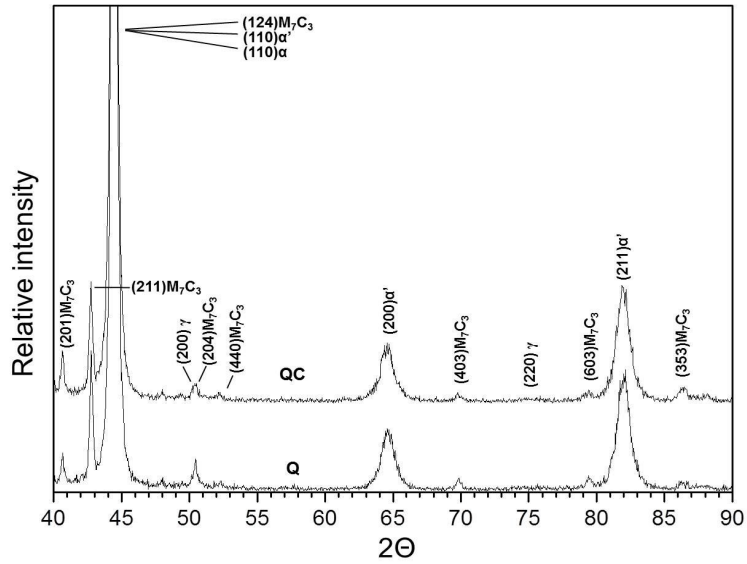


Fig. 4. 18. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 900 °C for 40 min, and then cryogenic-treated at -196 °C for 24 hrs.

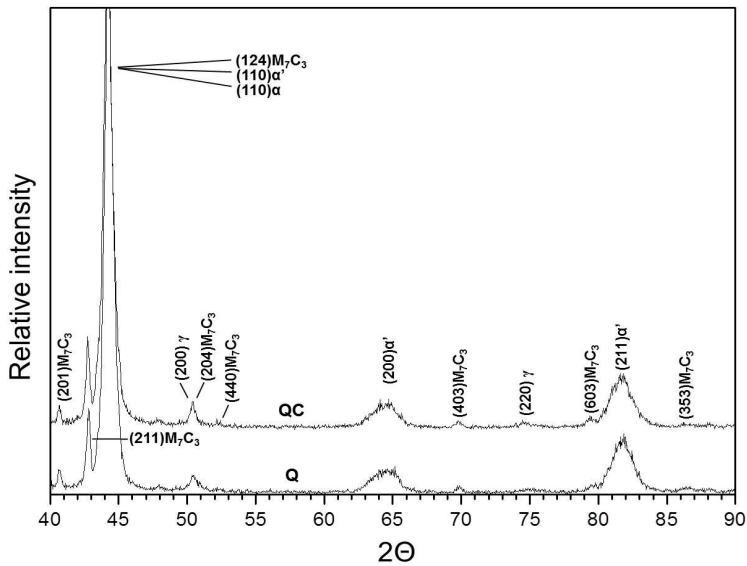


Fig. 4. 19. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,000 °C for 40 min, and then cryogenic-treated at -196 °C for 24 hrs.

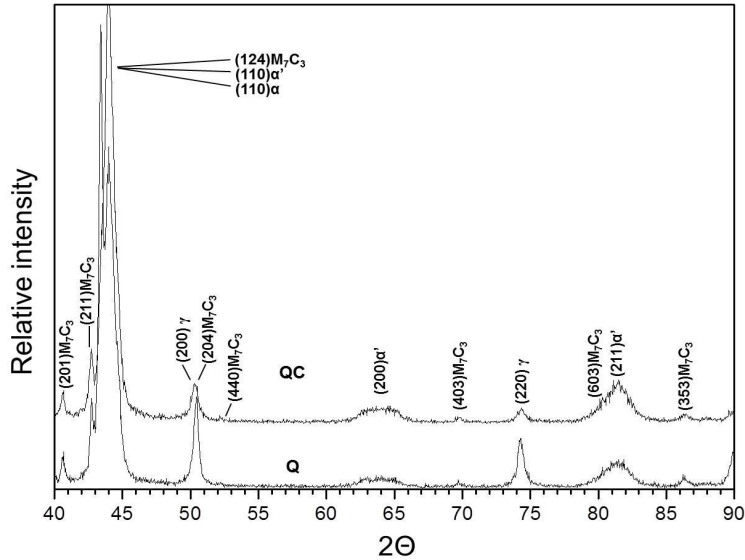


Fig. 4. 20. X-ray diffraction patterns of the STD11 steel austenitized at 1,100 °C for 40 min, and then cryogenic-treated at -196 °C for 24 hrs.

2. 크라이오 처리에 따른 경도 변화

여러 온도에서 오스테나이트화처리한 시편들의 크라이오처리에 의한 경도변화를 조사하기 위하여 900, 1,000 및 1,100 °C에서 퀴칭한 후 액체질소에 24시간 동안 침지한 시편들의 경도값을 비교하였으며 그 결과는 Fig. 4. 21과 같다.

Fig. 4. 21에서 900, 1,000 및 1,100 °C의 퀴칭에 의해 비커스 경도값은 각각 HV = 646, 739, 및 515이었다. 이러한 경도값의 변화는 잔류 오스테나이트 및 탄화물의 체적분율과 밀접한 관련이 있는 것으로 900 또는 1,000 °C의 오스테나이트화처리와 같이 오스테나이트화 온도 낮아져 페라이트의 오스테나이트화가 충분하지 않거나 오스테나이트화처리 온도가 높아서 오스테나이트가 잔류하는 경우에는 낮은 경도값을 나타냈다. 그러나 오스테나이트화처리 온도가 1,000 °C로 페라이트 또는 오스테나이트가 나타나지 않고 기지가 마르텐사이트+복합탄화물인 경우에는 최대 경도인 HV = 739이었다.

한편, 900, 1,000 및 1,100 °C에서 퀴칭한 시편을 액체질소에 24시간 동안 크라이오처리한 경도를 비교하면 900 또는 1,000 °C에서 퀴칭한 시편들은 크라이오처리 전후에 경도값의 큰 차이를 나타내지 않았으나 1,100 °C에서 오스테나이트화처리하여 많은 양의 잔류 오스테나이트를 포함한 시편에서는 크라이오처리후 경도값이 큰 폭으로 상승하였다. 이러한 경도값의 상승은 크라이오처리에 의해 잔류 오스테나이트가 경한 마르텐사이트로 변태하였기 때문이다.

1,000 및 1,100 °C에서 퀴칭하여 액체질소 온도에서 크라이오처리한 시편들의 경도값을 비교하면 1,100 °C의 경우가 더 높게 나타났으며 이는 마르텐사이트 내의 고용탄소의 양에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 1,100 °C에서 퀴칭한 경우에는, 오스테나이트화처리에 의해 더 많은 양의 C원자가 모상에 고용되므로 오스테나이트가 잔류한다. 그러나 크라이오처리에 의해 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태한다면 이때 얻어진 마르텐사이트는 1,000 °C에서 오스테나이트화처리한 시편보다 C 원자의 함량이 더 높기 때문에 더 높은 경도를 나타내게 된다.

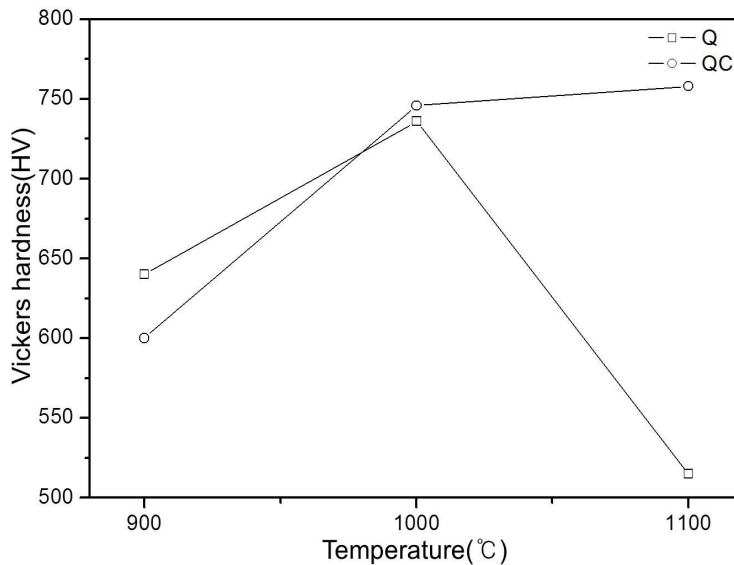


Fig. 4. 21. Change in Vickers hardness of the STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 40 min with or without cryogenic-treatment.

3. 마모 특성에 미치는 크라이오처리의 영향

Fig. 4. 22는 900, 1,000 및 1100 °C에서 40분 동안 오스테나이트화처리하여 크라이오처리한 시편들의 마모시험한 결과를 크라이오처리하지 않은 시편과 비교하여 나타냈다.

900 °C에서 오스테나이트화처리한 시편의 크라이오처리에 의해 마모율은 $1.5 \times 10^{-4} \text{mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$ 에서 $1.3 \times 10^{-4} \text{mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$ 로 감소하였으나 1,000 °C에서 오스테나이트화처리한 경우에는 마모율의 큰 차이를 나타내지는 않았다. 그러나 1,100 °C의 오스테나이트화처리에 의해 오스테나이트가 잔류하였으나 크라이오처리에 의해 잔류 오스테나이트가 제거된 시편에서 마모율은 $2.4 \times 10^{-4} \text{mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$ 에서 $1.2 \times 10^{-4} \text{mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$ 로 큰 폭으로 감소하였다.

한편, Fig. 4. 23은 900, 1,000 또는 1,100 °C의 오스테나이트화처리한 시편들에 대하여 크라이오처리 전후의 마모흔을 비교하여 나타낸 사진이다. 900 및 1,000 °C의 경우, 크라이오처리에 의해 마모흔의 크기에는 큰 변화가 없었으나 오스테나이트가 잔류한 1,100 °C의 경우에는 크라이오처리후 마모흔의 크기가 크게 감소하였다.

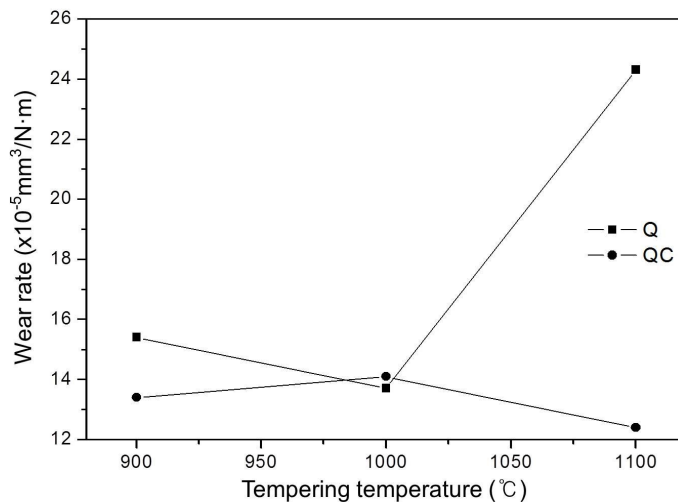


Fig. 4. 22. Change in wear rate of STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 40 min with or without cryogenic-treatment.

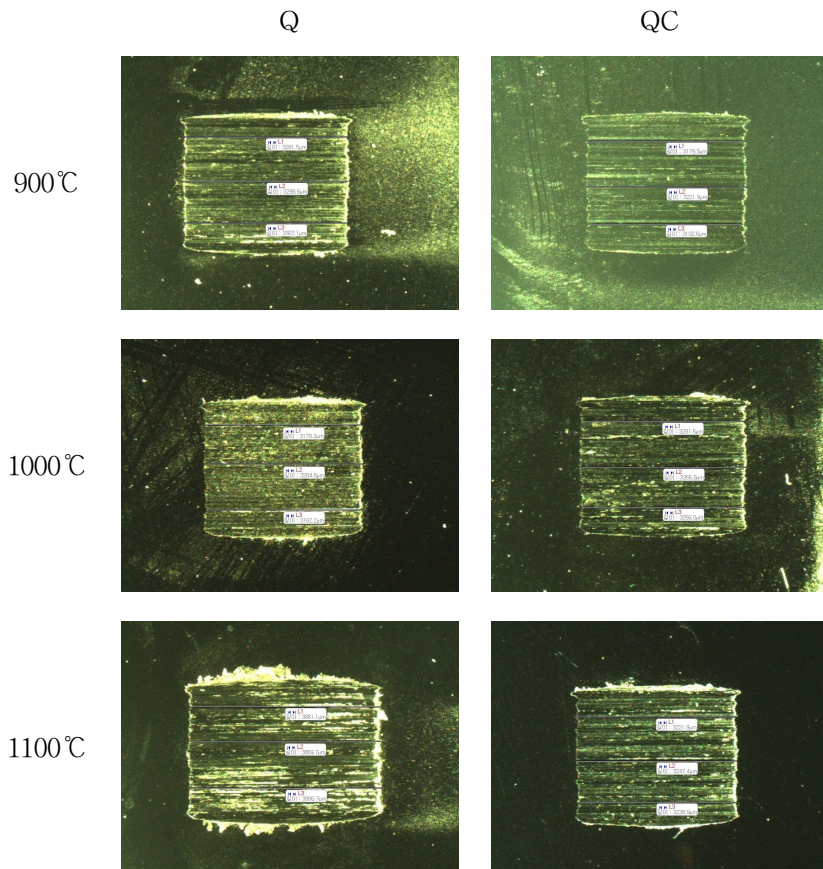


Fig. 4. 23. Wear trace of the STD11 steel austenitized at 900, 1,000 and 1,100 °C for 20, 40 and 80 min.

제 5 장 결 론

프레스 금형용 STD 11강의 잔류 오스테나이트 및 탄화물의 체적분율 등에 미치는 오스테나이트화 온도 및 시간의 영향과 또한 크라이오처리에 의한 잔류 오스테나이트의 마르텐사이트로의 변태 거동을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오스테나이트화처리 온도가 낮거나 유지시간이 짧은 경우 α 페라이트가 혼재된 ($\alpha + \alpha' + M_7C_3$) 조직이었으며 오스테나이트화처리 온도가 높거나 유지시간이 길어지면 잔류 오스테나이트가 포함된 ($\alpha' + \gamma + M_7C_3$) 혼합조직을 나타냈다. 본 실험에서 α 페라이트 또는 잔류 오스테나이트가 나타나지 않은 최적의 열처리 조건은 $1,000\text{ }^\circ\text{C} \times 20\text{min}$ 또는 $1,040\text{ }^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ 이었다.

2. 부적절한 오스테나이트화처리 조건에서 나타나는 오스테나이트는 모상의 화학적 안정화에 의한 마르텐사이트 변태 온도($M_s \sim M_f$)의 저하에 기인하는 것으로서 이는 크라이오처리 즉, 실온 이하의 낮은 온도에 장시간 유지함으로써 잔류 오스테나이트는 마르텐사이트로 변태하였다.

3. 경도 및 내마모성은 미세조직과 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 즉 부적절한 오스테나이트화처리에 의해 퀴칭 후 기지에 마르텐사이트 외에 α 페라이트 또는 잔류 오스테나이트가 존재하면 경도 및 마모율은 급격히 저하하였다.

특히 잔류 오스테나이트는 경도 및 내마모성과 같은 기계적 성질 저하에 절대적인 영향을 미치므로 잔류 오스테나이트 제거를 위해서는 크라이오처리와 같은 추가적인 열처리 공정이 필요하였다.

참 고 문 헌

- (1) 西川友章, JFA, 23(4) (2008) 4.
- (2) 森讓一郎, 塑性と加工, 50(587) (2009) 1069.
- (3) 關谷, 井上辛一郎, 自動車技術, 62(6) (2008) 31.
- (4) W.D. Forgeng and W.D. Forgeng Jr., Consitution 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.
- (5) S.D. Carpenter and D. Carpenter, Mater. Letters, 57 (2003) 4456.
- (6) D.M. Lal, S. Ranganarayan and A. Kalanidhi, Cryogenics Int'l J., 41 (2001) 149-155.
- (7) P. Sekhar Babu, P. Rajendram and K.N. Rao, IE(I) Journal-MM, 86 (2005) 64-66.
- (8) 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.
- (9) R.F. Barron and R.H. Thompson, Proc. of 1989 Cryogenic Engr. Conf., Los Angeles, July 24-28, (1989) Bp-17.
- (10) D.N. Collins, Heat Treatment Metals, 23(2) (1996) 40.
- (11) D.N. Collins and J. Dormer, *ibid.*, 24(3) (1997) 71.
- (12) F. Meng, K. Tagashira, R. Azumu and Hideaki Sohna, ISIJ 34 (1994) 205.
- (13) J.F. Huang, Y.T. Zhu, X.Z. Liao, J.J. Beyerlein, M.A. Bourje and T.E. Mitchell, Mater. Sci. & Engr.(A), 339 (2003) 241.
- (14) A. Molinari, M. Pellizzari, S. Gialanella, G. Strattelini and K.H. Stiasny, J. Mater. Processing Tech., 118 (2001) 350.
- (15) D.N. Collins, Advanced Mater. Processes, 154 (1998) 203.
- (16) 大和久 重雄, 한국열처리공학회지, 18 (2005) 54.
- (17) Jun Wang, Ji Xiong, Hongyuan, Hong-Shan Yang, Hao-Huai Liu and Bao-Luo Shen, Mater. Progress Technol, 209 (2009) 3236.
- (18) Shaohong Li, Yunzi Xie and Xiaochun Wu, Cryogenics, 50 (2010) 89.

- (19) Debdulal Das, Rajdeep Sarkar, Apurba Kishore Dutta and Kalyan Kumar Ray, Mater. Sci. Eng.(A), 528 (2010) 589.
- (20) Debdulal Das, Apurba Kishore Dutta and Kalyan Kumar Ray, Mater. Sci. Eng.(A), 527 (2010) 2194.
- (21) S. Huth, N. Krasokha and W. Theisen, Wear, 267 (2009) 449.
- (22) 김창균, 이건준, *최신 금형재료*, 기전연구소, 서울, (2001) 212~217.
- (23) E.C. Bain, *Alloying Element in Steel*, Amer. Soc. Met., Ohio (1961).
- (24) E.C. Bain, Trans Amer. Soc. Sreel Treating, 20 (1932) 385.
- (25) Charlie R. Brooks, *Principle of the Austenitization of Steels*, Elsevier Applied Science, London (1992) 101-129
- (26) R. M. Deacon, *ibid.*, 166.
- (27) B.A. Grange and J.M. Kiefer, Trans Amer. Soc. Met., 29 (1941) 85.
- (28) L.E. Samuels, *Optical Micrscopy of Carbon Steels*, Amer. Soc. for Metals, Ohio, (1980) 254.
- (29) 홍영환, 박정웅, 이대용, 이병엽 역, *탄소강의 열처리*, 원창출판사, 인천, (1992) 33.
- (30) G. Molinder, Acta Metallurgica, 4 (1956) 976.
- (31) R.R. Judd, and H.W. Paxton, Trans. of the Met. Soc., 242 (1968) 206.
- (32) M. Hillert, K. Nilsson and L.-E. Torndahl, J. Iron & Steel Inst., 209 (1971) 49.
- (33) Zenji Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic press, Inc., NewYork (1978) 304-305.
- (34) S. Takeuchi and H. Suzuki, *Sci. Rep. RITU (Tohoku Univ.)* A2 (1950) 43.
- (35) A.S. Sastri and D. R. F. West, *J. Iron Steel Inst.* 203 (1965) 138.
- (36) K. Tamaru and S. Sekito, *Kinzoku no Kenkyu* 8, (1931) 595.
- (37) M. Okamoto and R. Odaka, *J. Jpn. Inst. Met.* 16 (1952) 81.
- (38) R.W.K. Honeycomb, *Metallography 1963*, Special Report 80, Iron and Steel Inst., London (1964) 245.
- (39) R.W.K. Honeycomb, H.J. Harding and J.T. Irani, *High Strength Materials* Wiley, New York, (1965) 213.
- (40) J.H. Hollomon and L.D. Jaffe, Trans AIME, 162 (1945) 223.
- (41) R.A. Grange, C.R. Hiribal and L.F. Porter, Met. Trans(A), 8A (1977) 1775.
- (42) C.L. Gogte, K.M. Iyer, R.K. Paretker and D.R. Peshwe, Mater. & Manufacturing Processes 24, (2009) 718.

- (43) K.H.W. Seah, M. Rahman and K.H. Young, J. Engr. Manufacture 217 (2003) 29.
- (44) A. Akhbarizadeh, A. Shafyei and M.A. Golozar, Materials & Design, 30 (2009) 3259.
- (45) F. Cajner, V. Leskovsek, D. Landek and H. Cajner, Mater. & Manufacturing Processes 24, (2009) 743.
- (46) Zenji Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Academic press, Inc., NewYork (1978) 211.
- (47) *ibid*, 213.
- (48) W.S. Owen and A. Gilbert, J. Iron Steel Inst, 196 (1960) 142.
- (49) C. Zener, Trans. AIME, 167 (1946) 513.
- (50) J.C. Fisher, J. H. Hollomon and D. Turnbull, Ttans. AIME, 185 (1949) 691.

감사의 글

이 논문이 완성되기 까지 부족한 저에게 아낌없는 지도와 격려를 해주신 장우양 교수님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 논문심사과정을 통하여 세심한 지도와 조언을 해주신 강조원교수님, 박창선교수님, 최병상교수님, 장희진교수님 그리고 김정석 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

대학원 생활을 하면서 좋은 말 아낌없이 해주신 황철호 선생님과 박정수 선배님, 박찬홍 선배님 그리고 물리야금실험실 대학원 선배님들께 감사의 마음을 전합니다.

항상 아낌없는 응원과 격려로 대해준 준형, 정철, 제훈, 재훈, 경민, 시준, 보경, 홍섭 그리고 RIM(지능재료연구회)실 후배들 에게도 감사를 드리며, 대학원 생활에서 많은 도움을 준 우리 물리야금실험실 허용국, 김조은 그리고 2년 동안 동고동락한 강용권형님께에도 감사를 드립니다.

그리고 사랑하는 나의 남동생 최원석, 언제나 힘들 때 힘이 되어주신 친척 친지가족들에게 감사드며 지면에 열거하지 못한 분들께도 감사를 드립니다.

끝으로 저를 항상 믿어주시고 자랑스럽게 생각해주시고 사랑해주신 어머니, 하늘에 계신 아버지께 이 논문을 바칩니다.

2012년 11월 최 원 일 드림