



가공된 층상조직의 구상화 속도의 해석 Analysis of Rate Equation for Spheroidization of Cold Rolled Lamellar Pearlite Structure

위 명 용

충북대학교 공과대학 금속공학과

Myeong Yong Wey

Dept. of Metall. Eng., Chonbuk Nat. Univ.

ABSTRACT

The spheroidization of cold rolled lamellar pearlite in annealing at the temperatures between 600 and 700°C has been studied by quantitative micrography. It was found that the spheroidization proceeded as two stages. The first stage was the stage of relieving the stored energy by cold work, the second was the stage of reducing the interface energy between ferrite and cementite. The spheroidization rate combining the spheroidization rate of each stages is described by the following equation :

$$d(1/S)/dt = k_3 \cdot D/(1/S) \{ \sigma V/(1/S) + k_4 \cdot \exp(-bt) \}$$

Where, S is the total area of the interface between ferrite and cementite per unit volume, D is the diffusion coefficient, σ is the boundary energy, V is the volume fraction of the cementite, and k_3 , k_4 , b are constants.

1. 서 론

공정반응이나, 공석반응에 의해 생성되는 층상조직은 용점 가까운 온도나, 두 상간의 결정학적인 관계가 완전하지 못한 경우에는 가열에 의해 층상조직이 붕괴되어¹⁾, 계 전체의 계면에너지의 총화가 낮은 상태로 이행하는데, 이것이 층상조직의 구상화이다. 철강에 대한 층상 펄라이트 조직의 구상화는 그 전형적인 예인데, 실용적으로 대단히 중요하여 많은 연구가 되어왔다²⁾. 그러나 거의 모두가 정성적인 연구로, 층상조직으로부터 구상조직으로의 속도론적인 측면에서의 연구는 적을 뿐만이 아니고, 특히 구상화처리 전에 가공을 가하여 구상화를 촉진시킨 경우의 속도론적인 연구는 거의 없

는 실정이다.

본 연구에서는 층상펄라이트조직을 20%냉간가공을 가한 경우의 구상화속도를 정량적으로 해석함을 그 목적으로 하였다. 시료는 가장 대표적인 층상조직을 갖는 Fe-C 탄소강과 이 강에 실용상 중요한 합금원소인 Cr을 소량 첨가한 Fe-C-Cr 합금의 층상펄라이트를 택하였다.

2. 실험방법

2.1. 층상조직의 제작, 가공 및 구상화처리

시료의 제작은 전해철과 고순도의 흑연 및 순Cr을 원료로 아르곤분위기에서 고주파 용해하였다. 용해한

Table 1. Composition of the Specimens.

Specimen	wt % C	wt % Cr
Fe-C	0.86	—
Fe-C-Cr	0.85	0.30

주괴는 7 mm 각봉으로 단조후, 30 mm 씩 절단하여 1000°C에서 20 분간으로 오스테나이트화 처리한 다음, Fe-C 합금은 670°C, Fe-C-Cr 합금은 700°C의 항온로에 옮겨, 전자는 2 분간, 후자는 10 분간 등온변태 시킨후 소입하여 층상펄라이트 조직을 형성시켰다. 이와같이 만든 층상조직을 나타내는 시료를 20%냉간 압연한 다음, 3 mm 씩 잘라내어 석영판에 진공봉입후 600, 650 및 700°C의 각 온도에서 Fe-C 계 시편은 0.2~10 시간까지, Fe-C-Cr 계는 0.5~100 시간까지 구상화 열처리후, 연마, 부식을 거쳐 주사전자 현미경으로 조직관찰하여 조직사진을 얻었다. 이때 사용한 시편의 화학조성은 Table 1 과 같다.

2.2. 조직해석

층상조직으로부터 구상조직으로의 변화과정을 정량적으로 나타내는 데에는 여러방법이 제기되어 있으나^{3,4)}, 본 연구에서는 펄라이트와 세멘타이트간 계면의 총면적 S의 변화를 구상화의 척도로 하는 방법을 택하였다. 계면의 총면적 측정은, 조직사진상에 임의로 그은 단위길이의 테스트선과 계면과 교차하는 교점의 수 P_L 을 구하여 $S=2P_L$ 의 관계^{5,6)}로 구하였다. 이와같은 관계는 층상조직이나 구상화조직의 어느 경우에도 성립하기 때문에 구상화 과정에 있는 조직의 해석에는 유용한 것으로 알려져 있다.

한편, 펄라이트의 층간격($\bar{\sigma}_0$)은 Saltykov에 의한 $S=2/\bar{\sigma}_0$ 의 관계식⁷⁾을 사용하였다.

3. 실험결과

3.1. 가공초기의 층상조직

Photo.1은 구상화 처리 이전의 초기 펄라이트 조직을 20%냉간압연 하였을 때의 SEM 조직이다. 이들 조직에서 펄라이트상과 세멘타이트상과의 계면적 S와 평균 층간격 $\bar{\sigma}_0$ 를 전술한 방법으로 구한 결과 Fe-C 합금의 경우, $S=6400 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$, $\bar{\sigma}_0=0.3 \mu\text{m}$ 였고, Fe-C-Cr 합금의 경우는, $S=5300 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$, $\bar{\sigma}_0=0.4 \mu\text{m}$ 였다.



Photo 1. Microstructure of cold rolled pearlite ($\times 3,500$).

(a) Fe-C, (b) Fe-C-Cr

3.2. 구상화 열처리에 의한 조직의 변화

Photo.2.3은 Fe-C 계와 Fe-C-Cr 계의 펄라이트 조직을 600°C에서 전자는 0.2 h~10 h 까지, 후자는 0.5 h~100 h 까지 구상화열처리 하였을 때의 조직변화의 한 예이다. 어느 경우에도 같은 온도에서는 가열시간이 길수록 구상화율이 많아졌으며, Cr을 첨가한 경우가 훨씬 구상화가 지연되었다. 이들 구상화 과정에서 이상계면의 총면적 S를 구하여, 가열시간 t와의 관계를 구한 것이 Fig.1,2이다. 어느 계에서도 가열시간의 증대와 온도의 상승에 따라 구상화가 촉진되며, 동시에 상경계면적 S 값이 감소하여 갔다.

4. 고 찰

4.1. 층상조직의 구상화속도식

층상조직의 구상화과정은 계면에너지의 총량을 감소해 가는 과정으로 조직의 조대화 현상의 하나이다. 이런

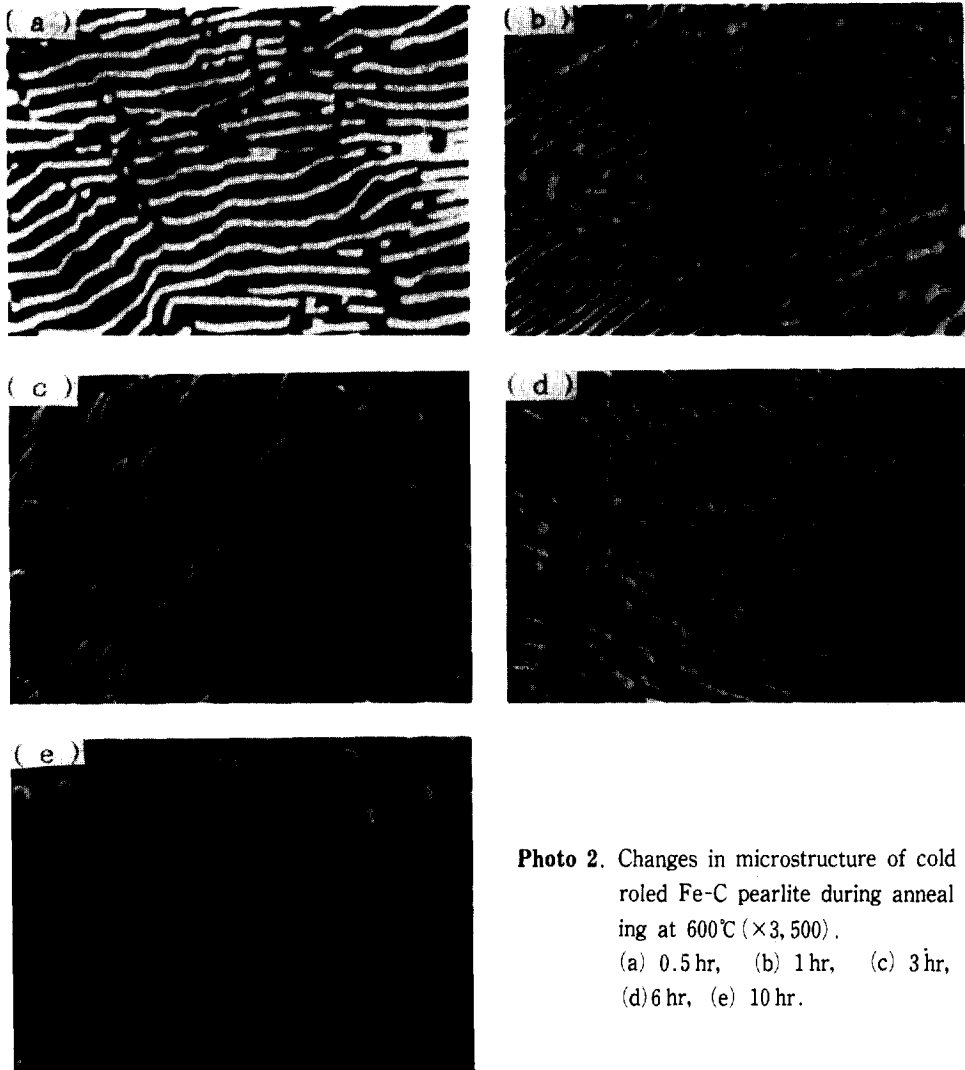


Photo 2. Changes in microstructure of cold rolled Fe-C pearlite during annealing at 600°C ($\times 3,500$).
 (a) 0.5 hr, (b) 1 hr, (c) 3 hr, (d) 6 hr, (e) 10 hr.

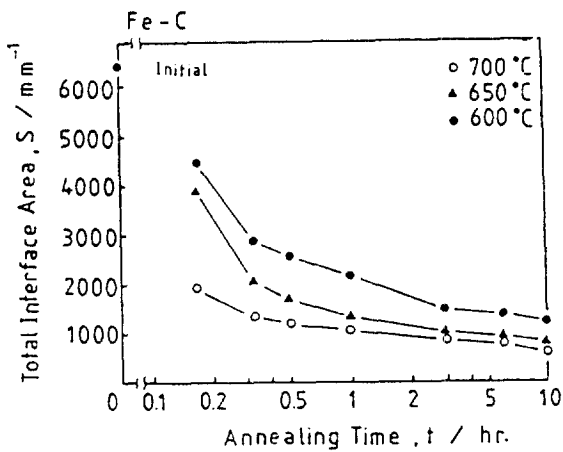


Fig. 1. Decrease of the total interface in cold rolled Fe-C pearlite during annealing at 600, 650 and 700°C.

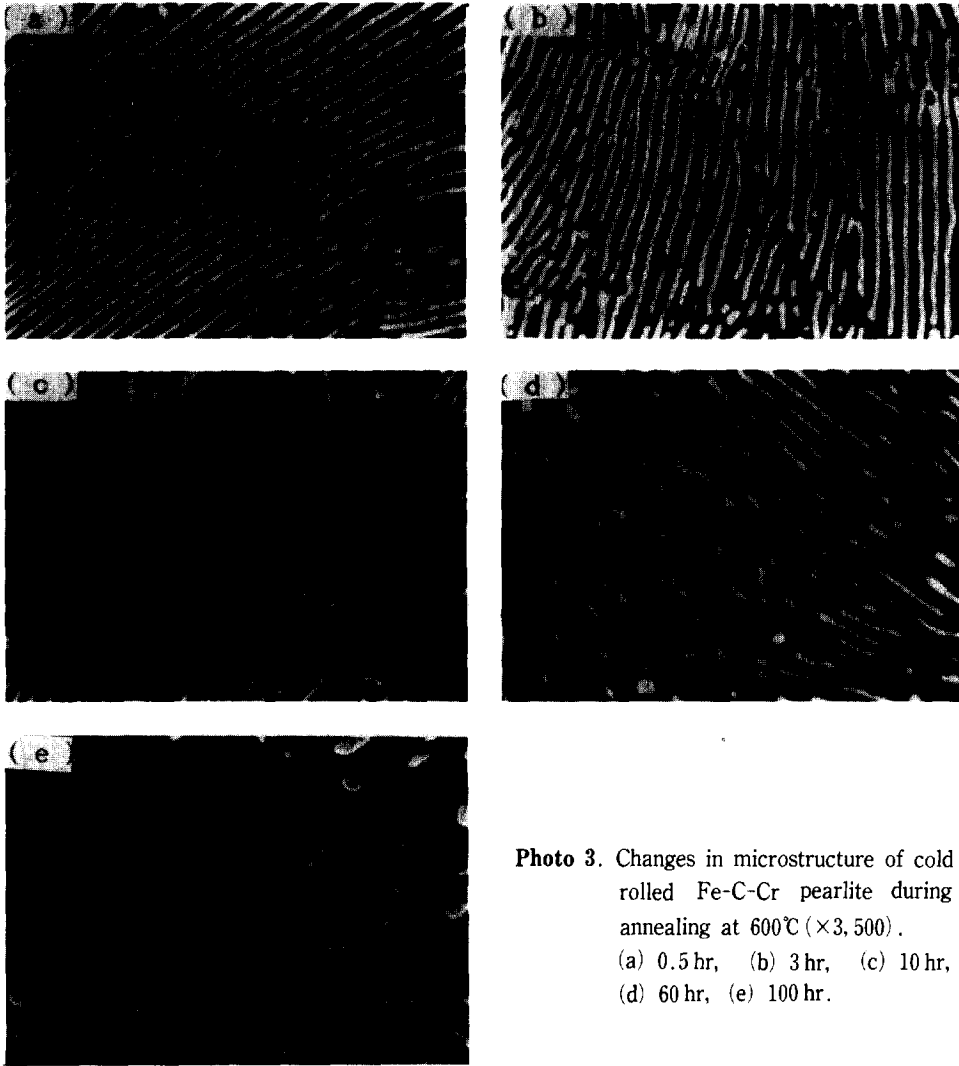


Photo 3. Changes in microstructure of cold rolled Fe-C-Cr pearlite during annealing at 600°C ($\times 3,500$).
 (a) 0.5 hr, (b) 3 hr, (c) 10 hr, (d) 60 hr, (e) 100 hr.

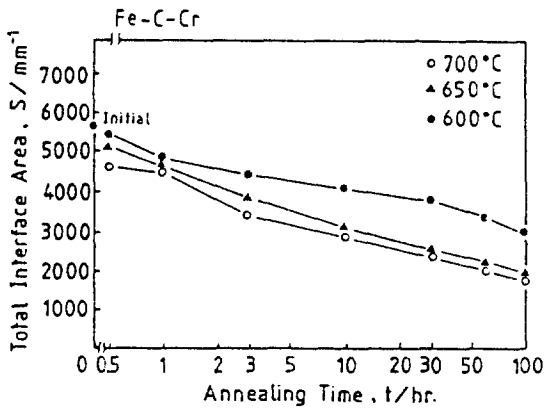


Fig. 2. Decrease of the total interface in cold rolled Fe-C-Cr pearlite during annealing at 600, 650 and 700°C.

현상은 물질이동론에 의거 선형칙에 따라 해석하는 것이 일반적이다. 지금 조대화 속도를 ν 라 하면 다음과 같이 이동도 M 과 조대화의 구동력 ΔG 와의 곱으로 표현된다.

$$\nu = M \cdot \Delta G \dots\dots\dots (1)$$

그런데 본 연구에서와 같이, 계면의 총면적 S 의 역수가 2상조직의 치밀성을 나타내는 척도가 되는 경우, $1/S$ 의 시간 변화는 곧 조대화 속도 ν 에 해당된다. 한편 이동도는 확산계수 D 에 비례하고 조직의 치밀성 $1/S$ 에 반비례하며, 조대화의 구동력은 계면에너지 σ 와 계면의 총면적 S 의 곱에 비례할 것임으로 (1)식은 $\nu = d(1/S)/dt = k \cdot D / (1/S) \cdot \sigma S$ 가 될 것이고 이것을 적분하면 다음 식이 된다.

$$(1/S)^3 - (1/S_0)^3 = k_0 \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

식중 k_0 은 조대화의 속도정수이고, S_0 는 초기값으로 본 연구의 경우 총상조직을 20%냉간압연하였을 때의 값이 된다. 지금 앞의 Fig.1,2의 실험값을 (2)식에 의거 정리한 결과가 Fig.3,4이다. 이 결과를 보면 어느 경우에도 직선관계를 나타내지 못하고, 모든 온도에 걸

쳐 처음의 어느 시간까지는 곡선관계(stage 1)를, 그 이후에 직선관계(stage 2)를 나타내었다. 이것은 총상조직에 가공을 가하였을 경우의 구상화 전 과정은 (2)식만으로는 일률적으로 표현할 수 없음을 뜻한다고 하겠다. 즉 (2)식은 가공을 가하지 않은 경우의 구상화 과정, 환연하면 계면에너지를 감소하려는 힘만을 구동력으로 하여 진행되는 경우에 적합한 식으로 본 연구에서와 같이, 이러한 힘 이외에 냉간압연에 의해 도입된 축적에너지를 해방하려는 힘까지 구동력으로 가세하는 경우에는 (2)식만으로는 불충분함을 암시한다고 하겠다.

4.2. 가공된 총상조직의 구상화 속도식

순수한 펄라이트 총상조직이 아닌, 가공된 총상조직의 구상화 속도식을 얻어내기 위해서는 우선 곡선관계를 나타내는 stage 1과 직선관계를 나타내는 stage 2에 적합한 속도식을 얻은후, 이를 종합하여 전 과정을 표현하는 식을 얻어내는 순으로 진행한다.

stage 1인 곡선부분은 계면에너지를 감소시키려는 기본적인 구동력 이외에, 가공에 의해 도입된 축적에너지를 우선 해방시키려는 힘까지 합친 힘이 구동력이 되어 구상화가 진행된 결과로 사료되며, 이 경우는 특히 축

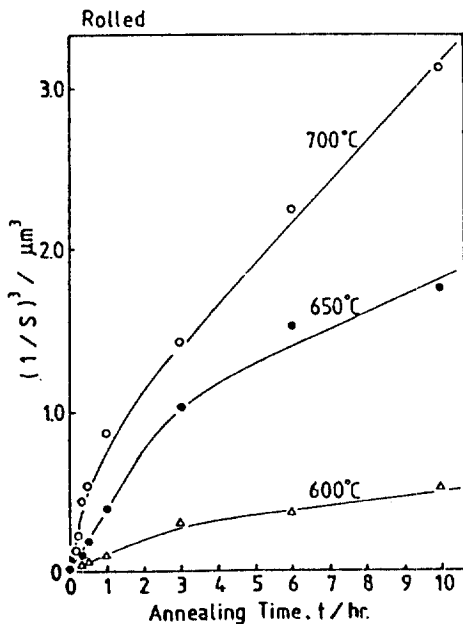


Fig. 3. Relation between $(1/S)^3$ and t in cold rolled Fe-C pearlite.

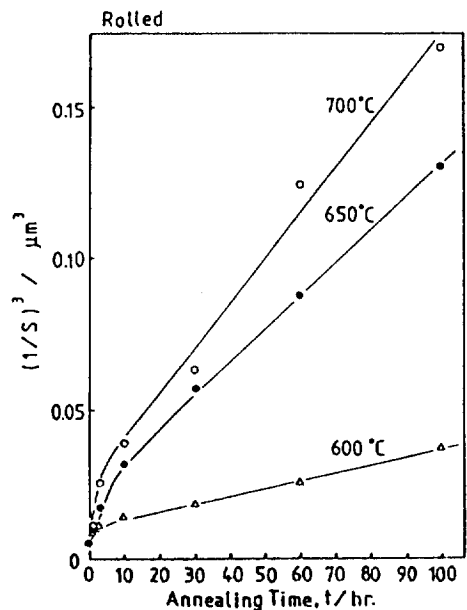


Fig. 4. Relation between $(1/S)^3$ and t in cold rolled Fe-C-Cr.

적에너지의 해방이 절대 지배적이 될 것이다. 이때의 구상화 속도는 그 축적에너지의 크기에 비례하고, 또 시간 t 에 감소될 것으로, 일반적으로 $\exp(-bt)$ 의 형식으로 주어지는 값에 비례할 것임으로 다음과 같이 표현될 것이다⁹⁾.

$$d(1/S)/dt = k_1 \cdot D_{(1/S)} \cdot k_2 \cdot \exp(-bt) \dots\dots\dots (3)$$

한편, stage 2인 직선부분은 급속한 축적에너지의 해방이후의 과정으로, 이번에는 계면적을 감소하려는 힘이 지배적으로 작용되어 진행될 것임으로 다음과 같은 속도식이 얻어진다¹⁰⁾.

$$d(1/S)/dt = k_1 \cdot D_{(1/S)} \cdot 2 \sigma V_{(1/S)} \dots\dots\dots (4)$$

이상에서 얻은 stage 1과 2에서의 속도식을 종합하면, 구상화 전과정을 나타내는 다음식이 얻어진다.

$$d(1/S)/dt = k_3 \cdot D_{(1/S)} \{ \sigma V_{(1/S)} + k_4 \cdot \exp(-bt) \} \dots\dots\dots (5)$$

이 (5)식중, 우측 제1항은 전술한 바와 같이 계면에

너지에 관한 항이며, 제2항은 가공에 의해 도입된 축적에너지에 관한 항이다. 이 식에서 시간 t 가 커지면 $\exp(-bt)$ 값은 영을 근사되어, (5)식은 (4)식과 같게 되어, 결국은 본 연구에서 설정한 stage 2에 해당하는 식이 됨을 알 수 있다. 이런 경우 문제는 (5)식중 시간 t 가 작을 때인 stage 1으로 집약된다. 따라서 t 가 작은 경우 지배적인 항은 제2항이 되는데, 이 값은 결국 (3)식에 해당되므로, 이 항의 타당성 여부가 곧 전과정을 나타내는 (5)식의 타당성 여부와 같게 될 것임으로 (3)식을 검토하기로 한다. 먼저 시간 t 가 충분히 작은 경우, (3)식을 적분하면, $(1/S)^2 - (1/S_0)^2 = b't$ 값을 얻게 되는데 앞의 Fig.1과 2에서의 S 값으로부터 $(1/S)^2$ 과 t 관계를 나타낸 것이 Fig.5, 6이다. 이들 그림에서 $t \approx 0$ 의 근방에서 plot된 점군에서 최소자승법에 의해 얻어진 직선의 기울기가 감쇠계수 b' 에 해당될 것이다.

본 연구의 Fe-C 및 Fe-C-Cr 계 합금에 대해서도 이와같은 방법으로 b' 값을 구한 결과를 Table 2에 실었다.

이렇게 얻은 b' 의 값을 온도의 역수($1/T$)에 대하여

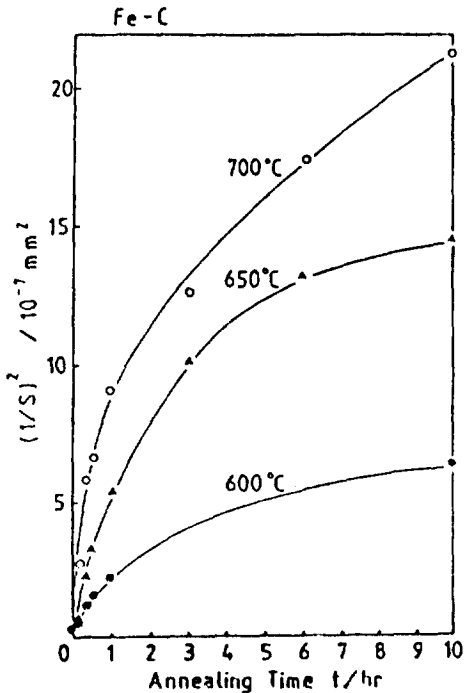


Fig. 5. Relation between $(1/S)^2$ and t in cold rolled Fe-C pearlite.

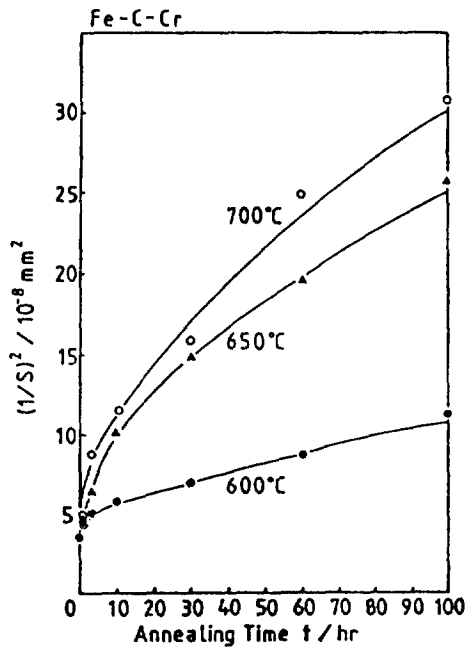


Fig. 6. Relation between $(1/S)^2$ and t in cold rolled Fe-C-Cr pearlite.

plot 한 것이 Fig.7이다. 그림에서와 같이 b' 값은 Arrhenius 형의 온도의존성을 잘 나타내고 있으므로 이 b' 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$b' = b_0 \cdot \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (6)$$

식중, b_0 , R, T는 각각 상수, 기체상수, 그리고 온도이며, Q는 활성화에너지로, Fig.7의 직선의 기울기로부터 Q값을 구한 결과, Fe-C 합금의 경우; $Q_1 \approx 120$ (KJ/mol), Fe-C-Cr의 경우; $Q_2 \approx 140$ (KJ/mol)을 얻었다. 그런데 본 연구에서와 같이 미리 층상조직에 가공을 가한 경우는 조직중에 많은 결함이 즉, 전위나 과잉공공이 도입되었으리라 생각된다. 따라서 구상화 열처리시 축적된 에너지를 해방해 나가는 과정은 주로 이들 과잉공공의 이동이 소과정으로 되어 일어났다고

생각된다. 이런 공공의 이동을 위한 활성화에너지는 치환형원자의 경우, 일반적으로 보고되어 있는 체확산의 경우의 약 반으로 추정되어지고 있다. 그런데 이들 보고^{11,12)}에 의하면 페라이트중에 대한 Fe 원자의 자기확산 활성화에너지는 700~750°C에서는 251.4(KJ/mol), 페라이트중의 Cr 원자의 것은 775~1698°C에서 238.8(KJ/mol)이다. 한편 본 연구에서 얻은 Q의 값을 보면, Fe-C의 경우의 120(KJ/mol), Fe-C-Cr의 경우의 140(KJ/mol)으로, 상기 문헌값들의 약 1/2에 해당되는 것으로 보아 대체로 타당한 것으로 사료된다. 이상과 같은 여러 검토의 결과, 시간이 짧은 stage 1에서는 과잉공공의 이동을 소과정으로 하는 축적에너지를 해방하려는 힘이 구상화를 위한 구동력으로 되어 진행되리라는 전체는 타당하다고 생각되며, 따라서 이 경우 축적 에너지의 해방과정은 (3)식으로 표현되어, 결국은 가공된 층상조직의 구상화 속도식은 (5)식으로 그전 과정을 정량화할 수 있다고 사료된다.

Table 2. Release Constant b' .

Annealing Temp. (°C)	Release const. b' ($m^2 \cdot sec^{-1}$)	
	Fe-C	Fe-C-Cr
600	8.17×10^{-17}	6.67×10^{-19}
650	1.72×10^{-16}	1.83×10^{-18}
700	4.33×10^{-16}	4.67×10^{-18}

5. 결 론

가공된 층상조직의 구상화 과정을 정량적으로 파악하기 위하여 Fe-C계 및 Fe-C-Cr계 합금의 페라이트 조직을 제작 구상화 열처리 전 미리 냉간압연을 가한 시료를 사용하여 해석한 결과 다음 결과를 얻었다.

- 1) 가공된 층상조직의 구상화 과정은, 초기 과정은 곡선관계, 후기 과정은 직선관계를 나타낸다.
- 2) 구상화 초기과정은 가공에 의해 도입된 축적에너지의 해방을 위한 힘이, 그리고 후기 과정은 상계면에너지를 감소시키려는 힘이 구동력으로 되어 진행된다.
- 3) 구상화 반응을 위한 이상의 두 과정을 일률적으로 표현할 수 있는 속도식을 도출한 결과, 다음과 같은 식을 얻었다.

$$d(1/S)/dt = k_3 \cdot D/(uS) \{ \sigma V/(uS) + k_4 \cdot \exp(-bt) \}$$

「후 기」

본 연구는 1989년도 한국과학재단 연구비에 의해 이루어진 것으로, 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. J.D. Livingston and J.W. Cahn; Acta.

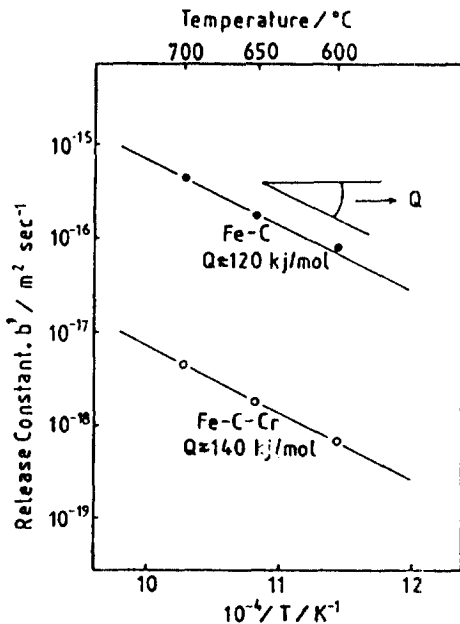


Fig.7. Arrhenius plot of release constant (b')

- Metall., 22 (1974) 495.
2. G. Krauss : Principles of Heat Treatment of Steel, ASM, Metals Park, (1980) 110.
3. E.A. Chojnowski and W.J.M. Tegart : Met. Sci. J., 2 (1968) 14.
4. S. Chattopadhyay and C.M. Sellars : Metallography, 10 (1977) 89.
5. C.S. Smith and L. Guttman : Trans. AIME, 197 (1953) 81.
6. E.E. Underwood : Quantitative Stereolgy, Addison-Wesley Publ.Co., (1970) 31.
7. J.E. Hilliard : Quantitative Microscope. ed by R. T. De Hoff and F.N. Phines, McGraw-Hill Book Co., N.Y.(1968).
8. K. Ishida, M. Ohkubo, M.Y. Wey and T. Nishigawa : J. Japan Inst. Metals 52 (4), (1988) 388.
9. J.G. Gyne : Recovery, Recrystallization and Grain Growth, (1965) 46.
10. 위명용 : 대한금속학회지, 27 (1), (1989) 83.
11. 邦武立郎 : 日本金屬學會會報, 3 (1964) 466.
12. 及川洪 : 鐵と鋼, 68 (1982) 1489.