

고크롬 ($\alpha+\gamma$) 2상강의 결정립 성장기구

魏 明 鏞

충북대학교 공과대학 재료공학과

A study on the grain growth mechanism
 in dual-phase high Cr-steel

Myeong-Yong Wey

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University
 cheongju, 361-763, Korea

ABSTRACT

The grain growth characteristics of dual-phase ($\alpha+\gamma$) containing high Cr-steel have investigated using α -, γ -single phases and ($\alpha+\gamma$)dual-phase of 12%Cr Steel.

The heat treatment has performed at 1000-1200°C for 1-100hr.

The results are as follows :

- 1) The grain growth rate in ($\alpha+\gamma$) dual phase was substantially slower than that of single grain.
- 2) The relation between mean grain radius \bar{r} and annealing time t is, in general, described as following equation :

$$(\bar{r})^n - (\bar{r}_0)^n = k_n \cdot t \dots\dots (1)$$

- i) In the case of single phase of high Cr steel, Eq.(1) is described as $(\bar{r})^2 - (\bar{r}_0)^2 = k_2 \cdot t$ and the grain growth is controlled by boundary migration.
- ii) In dual phase, the grain growth needs diffusion of alloying elements because the chemical composition of α - and γ - phases differs from each other.

When the volume fraction of α -, γ -phase was almost equal and γ -phase in the case of 80 and 90% γ , Eq.(1) is described as $(\bar{r})^3 - (\bar{r}_0)^3 = k_3 \cdot t$ because the grain growth is controlled by volume diffusion

- iii) In the case of γ -rich phase (80 and 90% γ), the grain growth of minor phase (10 and 20% α) is described as $(\bar{r})^4 - (\bar{r}_0)^4 = k_4 \cdot t$ because the boundary diffusion is predominant rather than volume diffusion.

1. 서 론

일반적으로 2상 혼합조직은 단상조직에서는 볼 수 없는 우수한 기계적 성질을 나타낸다고 알려져 있는데, 그 중요한 원인 중의 하나는 결정립이 대단히 미세하다는 점이 지적되고 있다(1,2). 더욱이 결정립 미세화는 그 재료를 저온이나 실온에서 사용할 때, 강도의 손실없이 인성을 향상시키는 가장 신뢰성 있는 재료강화법

중의 하나이다.

그러나 결정립 성장에 대한 지금까지의 많은 연구는 거의 모두가 단상에서의 것이며, 혼합조직에 대한 연구도 대부분 정성적인 것이 대부분으로 2상 혼합조직일 때의 각 상의 결정립 성장기구에 대한 정량적인 연구는 거의 없는 것이 현실이다.

본 실험에서는 12%Cr강을 재료로 하여 단상과 2상조직의 결정립 성장기구를 밝히는 것을

목적으로 수행하였다. 이 12%Cr강은 내열성과 내식성이 우수하고, 기계적 강도가 높아 그 용도가 다양할 뿐만이 아니고, 최근 신소재 중의 하나로서 감쇄능이 특히 우수한 점에서도 널리 알려져^{3,4)} 주목받는 재료이다. 이러한 재료의 결정립 성장기구를 밝히는 것은 장차 재료설계에서 열적 안정성에 대한 기초적인 정보를 제공함에도 그 의의가 있다고 하겠다.

2. 실험방법

2-1. 시료제작

실험에 사용한 재료는 전해철(99.95%), 전해 크롬(99.7%) 및 고순도의 흑연을 소재로, 고주파 진공용해로를 사용하여 Ar분위기에서 탄소량을 0.006~0.102%로 증가시켜 5종류의 시편을 각각 200g씩 용해하였다. 이 주괴를 열간단조하여 두께 10mm의 각 봉으로 하고 표면을 셰이퍼 가공으로 8mm로 한 후, 25%의 냉간압연으로 6mm의 판재로 하였다. 이것을 1100°C에서 1시간 어닐링하고, 마지막으로 33%의 냉간압연으로 4mm씩 잘라내어 실험에 사용하였다.

Table 1은 본실험에 사용한 시료의 화학조성과 γ 상의 체적분율을 표시한 것이다.

2-2. 결정립 성장

결정립을 성장시키기 위해 시료의 표면을 에머리 종이로 1200번까지 연마하고, 초음파 세척하여 건조시킨 후, 6mm ϕ 의 석영관에 넣어 진

공분입한 후, 1000°C, 1100°C 및 1200°C에서 1~100시간 어닐링하여 결정립을 성장시킨 다음, 석영관을 깨면서 팽창하였다.

2-3. 조직해석

열처리를 끝낸 시료는 중심부를 절단하여 표준연마를 하고, vibromet polisher를 이용하여 마무리 연마를 한 후, 표면을 부식(부식액: 염산과 증류수를 5:4의 비율로 한 액)시켜 α 상, ($\alpha+\gamma$) 2상 및 γ 상을 출현시켜 광학현미경으로 조직을 촬영한 후, 각 상의 조직사진을 Image Analyzer(Quantimet 520)를 이용, 각 상의 평균입자반경 (\bar{r})² - (\bar{r}_0)² 와 이들 α 및 γ 상의 체적분율 f_α , f_γ 를 구하였다.

한편, 정량조직학⁵⁾에 의하면 체적분율 f 는 단면상에서의 면적율과 같으며, 결정립반경 r 은 단면상에서의 결정립반경 r' 과는 $r = \frac{2}{3} \cdot r'$ 의 관계가 있다고 한 사실을 참조하였다.

3. 실험결과

3-1. 현미경 조직

1200°C에서 10시간 어닐링하였을 때의 α , γ 상과 ($\alpha+\gamma$) 2상 조직을 비교한 것이 Fig 1이다. 2상 조직중 검게 보이는 결정립이 γ 상이고, 흰색 결정립이 α 상이다. 이들 조직사진에서 알 수 있는 바와 같이 2상 혼합조직의 결정립은 α 및 γ 단상일 때의 결정립에 비해 대단히 미세하며, 특히 α 및 γ 상의 비율이 거의 같은 55% γ 일 때 2상의 전체평균 결정립이 가장 미세하였다.

Table 1. Chemical composition(wt%) and γ -phase content of specimen.

| element specimen | C | Si | Mn | P | S | Cr | Volume fraction of γ -phase at 1100°C |
|---------------------|-------|------|------|-------|-------|------|-------------------------------------------------|
| A0 | 0.006 | 0.03 | 0.05 | 0.005 | 0.008 | 12.4 | 0.0 |
| A1 | 0.035 | 0.02 | 0.04 | 0.004 | 0.009 | 12.3 | 0.4 |
| A2 | 0.058 | 0.02 | 0.04 | 0.006 | 0.009 | 12.3 | 0.55 |
| A3 | 0.084 | 0.02 | 0.04 | 0.005 | 0.009 | 12.2 | 0.8 |
| A4 | 0.102 | 0.02 | 0.04 | 0.008 | 0.009 | 12.3 | 0.9 |

이와 같은 미세한 2상조직의 결정립도 장시간 열처리하면 서서히 성장해가는 모습을 나타낸 것이 Fig 2이다.

3-1. 현미경 조직

1200°C에서 10시간 어닐링하였을 때의 α , γ 단상과 ($\alpha+\gamma$) 2상 조직을 비교한 것이 Fig 1이다. 2상 조직중 검게 보이는 결정립이 γ 상이고, 흰색 결정립이 α 상이다. 이들 조직사진에서 알 수 있는 바와 같이 2상 혼합조직의 결정립은 α 및 γ 단상일 때의 결정립에 비해 대단히 미세하며, 특히 α 및 γ 상의 비율이 거의 같은 55% γ 일 때 2상의 전체평균 결정립이 가장 미세하였다.

이와 같은 미세한 2상조직의 결정립도 장시간 열처리하면 서서히 성장해가는 모습을 나타낸 것이 Fig 2이다.

Fig. 1 Grain growth in single- and dual-phase steels at 1200°C

Fig.2 Grain growth in dual-phase steels at 1000°C

3-2. 결정립의 평균반경

Fig 3은 α 및 γ 단상과 약 55% γ 를 가진 ($\alpha+\gamma$) 2상강을 1200°C에서 1~100시간 동안 어닐링 하였을 때의 결정립 평균반경을 가열시간 t 에 대해 정리한 것이다. 이 그림에서도 ($\alpha+\gamma$) 2상일 때의 결정립성장이 단상인 경우에 비해 대단히 느리다는 사실을 알 수 있다. 다음은 이 고크롬강에서의 단상과 2상을 분리하여 각 상의 결정립 평균반경의 결과를 살펴보았다.

3-2-1. α 및 γ 단상의 결정립 평균반경

Fig 3에서 나타난 α 단상과 γ 단상의 결정립성장을 살펴보면, α 상의 성장속도가 γ 상보다 빠름을 알 수 있다. 이것은 bcc 결정구조를 갖는 α -ferrite와 fcc 결정구조를 갖는 γ -austenite와의 결정구조에 기인하는 확산성의 대·소에 기인하는 결과로 생각된다.

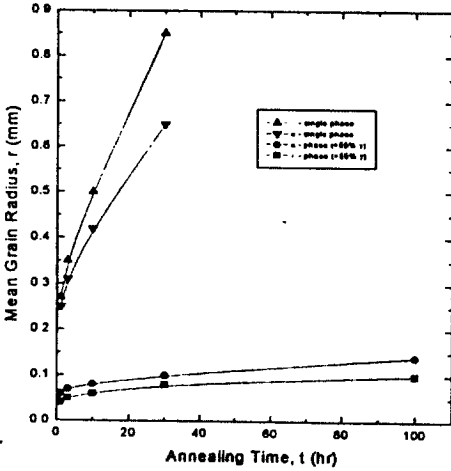


Fig. 3 Grain growth in dual-phase steels at 1000°C

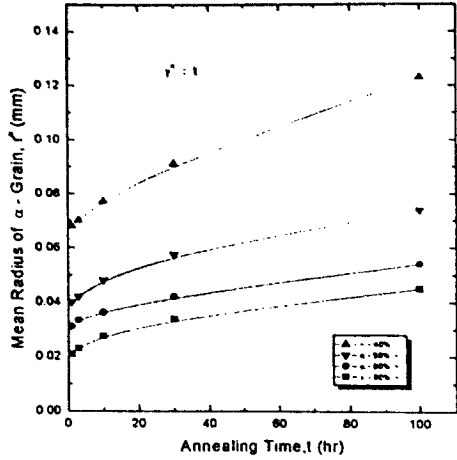


Fig. 4 Grain size of α - and γ - phase in dual-phase steels annealed at 1000°C for 30 hr.

Fig 4에서 α 상의 결정립은 어닐링 시간의 경과에 따라 평균 반경이 γ 상의 체적분율의 증가에 따라 작아지고, Fig 5에서는 γ 상의 결정립 평균반경이 γ 상의 체적분율의 증가에 따라 더욱 더 커졌음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 1100°C와 1200°C에서도 같은 경향을 나타내었다. 또

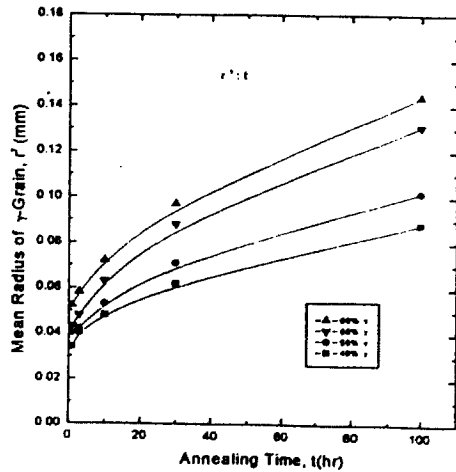


Fig. 5 Relation between $(r)^2$ and t for α - and γ - phase at 1200°C

3-2-2. ($\alpha+\gamma$) 2상의 결정립 평균반경

고Cr 2상 ($\alpha+\gamma$)강을 1000°C에서 1~100시간 어닐링하였을 때의 α 상과 γ 상의 결정립 평균반경의 변화를 나타낸 것이 Fig 4와 Fig 5이다.

Fig 6은 $(\alpha+\gamma)$ 2상조직 중 γ 상의 체적분율과 α, γ 결정립의 평균반경과의 관계를 정리하여 본 것으로, 2상조직의 경우, α, γ 의 체적분율이 약 50 : 50 일 때에 2상의 평균 결정립이 가장 작음을 알 수 있다.

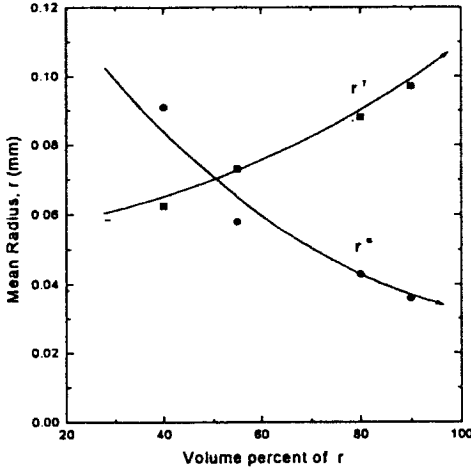


Fig. 6 Relation between $(r)^3$ and t for γ -phase in dual-phase steels at 1000°C

4. 고찰

4-1. 단상의 결정립 성장 법칙

결정립의 성장은 입계에너지의 총합을 감소시켜 안정화하기 위해 일어나는 현상으로, 큰 결정립은 성장하고, 보다 작은 결정립은 수축-소멸되어가는데 그 결과로서, 전체의 결정립반경은 커진다. 이와 같은 관계는 Gibbs-Thomson 식으로부터 유도되어지는데, 그 과정은 다음과 같다.

지금 성장도 수축도 하지 않는 입계 결정립 반경을 r_c 라 하고, 이 결정립과 접하고 있는 반경 r 의 결정립에 대해 생각해 보면, 이 두 결정립 사이에는 내압의 차로 인하여 에너지차(ΔG)가 생기는데, 이 ΔG 는 다음과 같은 관계식으로 표현된다.

$$\Delta G = g \cdot 2\sigma \cdot V \cdot \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \dots (1)$$

식 중 g 는 실존하는 결정립이 진원(眞圓)이 아니고, 다면체에 가까운 것임을 고려한 형상인자로, M.Hillert⁶⁾에 의하면 이 g 의 값은 약 1/2인 것으로 알려져 있다. 또 σ 는 입계에너지이고, V 는 몰용적이다. 지금 $r > r_c$ 인 경우를 생각해 보면, 내압의 차에 따라 반경 r_c 인 경우를 생각해 보면, 내압의 차에 따라 반경 r_c 인 결정립측으로부터 반경 r 인 결정립쪽으로 입계를 횡단하는 원자의 이동이 일어나게 되어 반경 r 인 결정립은 성장하고, 반경 r_c 인 결정립은 작아지게 된다. 이 때의 결정립성장 속도 dr/dt 은 일반적으로 물질이동 현상에 따른 일반법칙에 따라 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dr}{dt} = M \times \Delta G \dots (2)$$

(2)식 중 M 은 입계의 이동도로서 순금속의 경우에는 입계의 두께 δ 와 입계에 따른 확산계수 D_{gb} 와의 사이에 다음과 같은 관계를 갖음이 Turnbull⁷⁾에 의해 밝혀져 있다.

$$M = D_{gb} / \delta \cdot R \cdot T \dots (3)$$

따라서 지금까지의 관계식 (1), (2) 및 (3)을 정리하면 다음 식이 얻어진다.

$$r \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{\sigma V D_{gb}}{\delta \cdot RT} \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \dots (4)$$

이 (4)식에 입계분포를 고려하여 해석하면 다음의 해가 얻어진다.^{8,9)}

$$(r)^2 - (r_0)^2 = \frac{\sigma V D_{gb}}{\delta \cdot RT} \cdot t \dots (5)$$

이 식중 가열시간 t 의 계수인 $\sigma V D_{gb} / 2\delta RT$ 는 결정립 성장에서의 속도정수로, 이를 k_2 로 표시하고, 이 k_2 의 각 파라미터에 가장 적절하다고 생각되는 문헌값¹⁰⁾들을 대입하면, 1200°C에 대한 속도정수의 값은 다음과 같은 근사값을 얻을 수 있다.

$$k_2 = \frac{\sigma V D_{\alpha\gamma}}{2\delta RT} \approx 5.78 \times 10^{-6} \text{ (mm}^2/\text{sec)} \dots\dots\dots (6)$$

한편, 본 연구에서 얻은 α와 γ 단상강에 대한 실험값을 관계식 (5)에 준하여 정리한 것이 Fig 7 이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 α 및 γ 단상의 경우, 모두 좋은 직선성을 나타냄으로써 (5)식의 $(\bar{r})^2 : t$ 법칙이 잘 적용됨을 알 수 있다. 더욱이 이것은 Fig 7의 직선의 기울기로부터 α 및 γ 상의 속도 정수 $k_{\frac{\alpha}{\gamma}}$ 와 $k_{\frac{\gamma}{\alpha}}$ 를 구하여 본 결과, $k_{\frac{\alpha}{\gamma}} = 3.44 \times 10^{-6}$ (mm²/sec)와 $k_{\frac{\gamma}{\alpha}} = 6.304 \times 10^{-6}$ (mm²/sec)를 얻었는데, 이 값은 앞에서 적절하다고 사료되는 문헌값을 (5)식에 대입하여 얻은 (6)식의 값과도 거의 동일함을 알 수 있다. 따라서 고크롬 단상강에서의 결정립 성장은 입계이동에 의해 율속되는 성장임을 알 수 있다.

4-2. 2상의 결정립 성장법칙

2상조직에서의 결정립성장도 단상의 경우와 마찬가지로 입계 혹은 (α/γ)이상 계면에너지의 총합을 감소하기 위해 일어나는 현상이다.

그러나, 그 과정은 입계이동과 (α/γ)이상계면

이동과의 복합과정이며, 특히 여기서 후자의 경우는 조성의 변환을 동반하여야 하므로, 전자보다는 훨씬 그 이동속도가 늦다. 따라서 고Cr(α+γ)2상강에서의 결정립성장은 (α/γ)이상계면의 이동과정에 의해 율속되어지기 때문에 단상에서의 결정립성장법칙과 같이 결정립 평균반경의 2승법칙 ($\bar{r}^2 \propto t$)이 성립되지 않는다고 생각된다.

지금 (α+γ)2상인 복합조직에서 조직의 과반을 차지하는 상을 주상(Major-phase), 나머지의 상을 부상(Minor-phase)이라고 하면, 부상의 체적분율이 적을 때는 부상을 분산상으로 볼 수 있기 때문에 분산입자의 성장을 다룬 Ostwald성장의 개념을 여기에 도입·응용할 수가 있다. 그런데 부상입자의 성장이 주상중에서 체확산에 의해 율속이 되는 경우는 Ostwald성장의 3승법칙으로, 또 부상입자가 주상의 결정립의 코너에만 존재하여 입계를 확산경로로 하는 이른바 입계확산에 의해 율속이 되는 경우는 Ostwald 성장에서 4승법칙으로 그 결정립 성장을 기술할 수 있음이 알려져 있다.^{11,12)}

그러나 부상입자가 주상결정립의 코너에만 존재하더라도 주상의 확산성이 좋아 확산경로를 입계에만 의존하지 않고 입내로도 되는 경우는 확산경로가 훨씬 넓은 체확산이 오히려 지배적으로 되어 결과적으로 이 경우에는 Ostwald성장의 3승법칙에 따른다고 알려져 있다.¹³⁾

지금 평균 결정립반경을 \bar{r} , 가열시간을 t 라고 하였을 때, 부상입자의 성장이 주상중에서 체확산에 의해 율속되는 경우는

$$(r)^3 - (r_0)^3 = k_3 \cdot t \dots\dots\dots (7)$$

$$k_3 = \frac{8\sigma V' D_M}{9RT(k_M'' - 1)^2 X_M} \dots\dots\dots (8)$$

부상입자의 성장이 주상결정의 코너에만 존재하여 입계확산에 의해 지배되는 경우는 다음식에 의해 기술되어진다고 알려져 있다.^{14,15)}

$$(r)^4 - (r_0)^4 = k_4 \cdot t \dots\dots\dots (9)$$

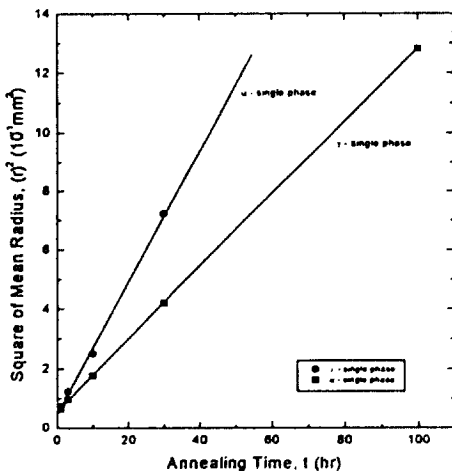


Fig. 7 Relation between $(\bar{r})^2$ and t for α-phases in dual - phase steels (10 and 20% α) at 1000°C

$$k_1 = \left(\frac{3}{4}\right)^3 \cdot \frac{2 \cdot V \cdot D_M^{n_b}}{RT} \cdot \frac{k_M^{n_b}}{(k_M^{n_b} - 1)^2} \cdot X_M \dots (10)$$

식 중 r_0 는 초기의 결정립반경, σ 는 계면에너지, V 는 볼용적, δ 는 입계의 넓이, $D_M^{n_b}$ 는 M원소의 입계확산계수, $k_M^{n_b}$ 는 부상과 주상간의 합금원소의 농도비, 즉 $M_M^{\gamma} / M_M^{\alpha}$ 의 값이다. 또 $k_M^{n_b}$ 는 합금원소 M의 입계에 대한 편석계수이다.

따라서, 본 연구에서 사용한 고Cr($\alpha+\gamma$)2상에서의 결정립 평균반경 \bar{r} 와 가열시간 t 와의 관계를 나타낸 그림 4와 5의 데이터값을 정리하여, 그 중 γ 상의 체적분율이 40 및 55%인 경우와 80% 및 90%인 경우 중 γ 결정립의 성장은 $(\bar{r})^3$ 과 t 와의 관계로, 그리고 γ 상의 체적분율이 80% 및 90%인 경우의 α 상의 결정립의 성장, 바꾸어 말하면, γ 상이 주상이고, 20 및 10%의 α 상이 분산상으로 되어 성장하는 경우는 $(\bar{r})^4$ 과 t 와의 관계를 각각 정리한 것이 그림 8과 9이다. 그림에서 보듯이 그 어느 경우에도 좋은 직선성을 나타냄으로써, 확산성이 나쁜 γ 상이 주상이고, α 상이 부상인 80% 및 90% γ 상일 경우, 즉 α 상의 결정립성장은 4승법칙으로, 그 이외의 2상은 모두 3승법칙이 잘 적용됨을 알 수 있다.

이상과 같이 고Cr($\alpha+\gamma$)2상간의 결정립성장은

γ 상의 체적분율이 40, 55, 80 및 90%인 경우의 γ 상의 결정립성장은 체확산이 율속하는 3승법칙에 의해 기술되고, γ 상의 체적분율이 80과 90%인 경우의 α 상의 결정립 성장은 입계확산이 율속하는 4승법칙에 의해 기술되어짐을 알 수 있었다.

5. 결론

12%의 고크롬강에서 α , γ 단상과 ($\alpha+\gamma$)2상 혼합조직의 결정립 성장기구를 조사하기 위하여 1000°C ~ 1200°C에서 1~100시간동안 가열하였을 때의 결정립성장을 실험한 결과는 다음과 같다.

- 1) 단상간의 결정립성장은 결정립이동에 의해 율속되는 2승법칙에 따라 성장한다.
- 2) ($\alpha+\gamma$)2상조직의 결정립 성장은 단상조직에 비해 대단히 느리며, 두 상의 비율이 50 : 50일 경우 가장 느리다.
- 3) ($\alpha+\gamma$)2상조직에서, α 와 γ 상의 비율이 거의 같은 40%와 50%일 때와 γ 상의 비율이 80과 90%일 때의 γ 상의 성장은 체확산이 율속하는 3승법칙에 따른다.
- 4) 확산성이 나쁜 γ 상이 주상이고, α 상이 부상

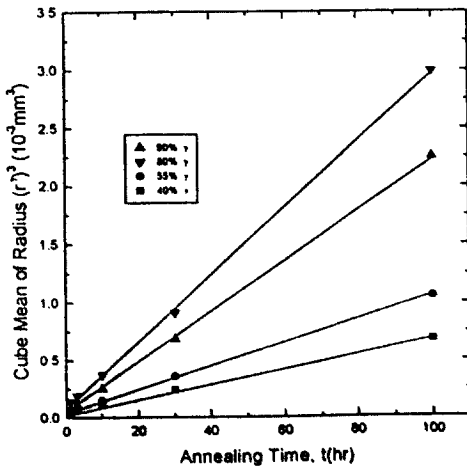


Fig. 8 Relation between $(r)^3$ and t for γ -phase in dual phase steels at 1000°C.

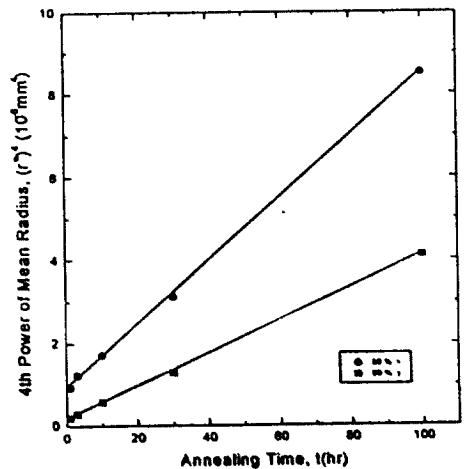


Fig. 9 Relation between $(r)^4$ and t for α -phase in dual phase steels (10 and 20% α) at 1000°C

인 경우의 α 상의 결정립성장은 입계 확산이 유효속하는 4승법칙에 따른다.

참고 문헌

1. K.Araki et al : Trans. ISIJ, 17(12) (1997)701
2. 위명용 : 대한금속학회지, 22(7) (1984)596
3. 杉本孝一 : 鐵と鋼, 14(1975)572
4. 佐木雄貞, 遠藤 稜 : 鐵と鋼, 2(1984)166
5. T. Sakuma and T.Nishizawa : Bulletin of the Japan Institute of Metals, 10(1971)279
6. M.Hillert : Acta Metall, 13(1965)227
7. D.Turnbull : Trans. AIME, 191(1951)661
8. I.M.Lifshits and Slyozov : J. Phyc.Chem.Solids, 19(1961)35
9. M.Hillert : Acta Metall, 13(1965)227
10. J.Fridberg, L.E.Torndahl and M.Hillert : Jernkont Ann, 153(1969)263
11. 위명용 : 대한금속학회지, 22(7)(1984)596
12. 阿部雅之, 日裏昭, 石田清仁, 西澤泰二 : 鐵と鋼, 70(1984)2025
13. 위명용, 박성진 : 대한금속학회지, 34(12)(1996)1543
14. M.H. Speight : Acta Met., 161(1968)133
15. A.J. Ardell : Acta Met., 20(1972)601