

STD11강의 상변화 및 기계적 성질에 미치는 초심냉처리의 영향

김형준* · 장우양**†

*조선대학교 재료공학과, **(주)계양정밀

Effect of Cryogenic Treatment on the Phase Change and Mechanical Property in STD11 steel for Die and Tool

H.J. Kim*, W.Y. Jang**†

*Keyyang Precision Co., Ltd., Gimcheon 740-180, Korea

**Dept. of Metallurgy & Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract Effects of austenitizing, cryogenic treatment and tempering conditions on the phase change, microstructure and Vickers hardness value have been studied in STD11 steel for tool and die. The volume fraction of retained austenite increased with a rise in austenitizing temperature, while the volume fraction of eutectoid M_7C_3 carbides decreased. The retained austenite could be reduced by cryogenic treatment *i.e.*, maintaining at LN_2 temperature ($-196^\circ C$) for 12hrs but a little amount of retained austenite did not transform to martensite further although holding time increased to 24 hrs or more. The microstructure of the quenched and then cryogenic-treated specimen showed nano-sized and needle-shaped carbides in matrix due to the decomposition of martensite by tempering, but that of the one without cryogenic treatment still revealed retained austenite by tempering even at $500^\circ C$.

(Received April 29, 2015; Revised May 8, 2015; Accepted May 19, 2015)

Key words : STD11 steel, Austenitizing temperature, Cryogenic treatment, Tempering, Retained austenite, Needle-like carbide

1. 서 론

최근 차체 경량화에 따른 고강도 강관의 적용범위가 확대되고 있으며 이러한 고강도 강관은 성형시 프레스 압력이 크고 가공발열도 크기 때문에 금형의 마모, 소착 및 금형 연화 등의 문제[1, 2]가 발생하게 되어 기존의 금형재료와는 다른 강종 개발 또는 새로운 열처리 공정이 요구되고 있다.

그 동안 열처리 생산현장에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 퀴칭 후 2~3회 템퍼링하거나 또는 퀴칭-템퍼링 공정 중간에 심냉처리($0^\circ C \sim -100^\circ C$)를 실시하여 잔류 오스테나이트의 마르텐사이트화를 통하여 원하는 기계적 성질을 얻는 공정을 채택하고 있으나 만족할 만한 결과를 얻지 못하고 있는 실정이다.

한편 금형공구강에 대한 전통적인 퀴칭-템퍼링 공

정 중 초심냉처리(Cryogenic treatment) - 오스테나이트화처리(Austenitizing) 후 액체질소 온도에서 몇 개는 수 시간에서 수십 시간 침지한 후 상향 퀴칭 - 하여 조직을 치밀하게 하고 마르텐사이트의 분해와 미세한 탄화물의 석출을 유도하여 기계적 성질을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있다[3-7].

그러나 잔류 오스테나이트의 저감, 내마모성의 획기적인 개선 및 치수 변형을 방지할 목적으로 실시되는 초심냉처리 공정은 아직 국내 열처리 산업현장에서는 시도되지 않고 있다. 특히 차체 경량화를 위한 자동차의 고강도강 채용이 증가하는 현 시점에서 프레스 성형용 금형의 내마모성 개선 및 장수명화를 위한 금형강의 초심냉처리기술 개발은 필연적이다.

따라서, 본 연구에서는 STD11강의 상변화 및 기계적 성질에 미치는 초심냉처리의 영향에 대한 기초 자료를 마련하기 위하여 Fe-11.3wt%Cr-1.47wt%C

†Corresponding author. E-mail : wyjang@chosun.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

에 소량의 Mo 및 V 등과 같은 탄화물 형성원소를 포함한 STD11강의 오스테나이트화 온도, 초심냉처리 시간 및 템퍼링 온도 등에 따른 상변화, 경도, 미세조직 및 탄화물의 석출 등에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 합금은 환봉상태의 열간압출한 지름 30 mm의 냉간금형용 STD 11 강으로서 화학 조성은 Table 1과 같다.

환봉 상태의 STD 11강을 $t = 4$ mm로 절단하여 수평형 관상로에서 960, 1,020 및 1,080°C에서 40 분간 가열하여 오스테나이트화 처리 후 유냉하였다. 유냉한 후 쿨링용력을 완화하기 위하여 100°C 끓는

물에서 30분 동안 유지하여 공기 중에 냉각하였다. 쿨링한 시편들의 초심냉처리는 액체질소 온도 즉 -196°C에서 12시간, 48시간 유지하였다. 이 때 시편의 냉각속도 및 가열속도는 1.5°C/min으로 하였다. 또한 초심냉처리 후 200~500°C에서 60분 유지한 후 공냉하여 미세조직, 상변화 및 경도값의 변화를 조사하였다.

시편의 미세조직은 0.05 μm 크기의 알루미늄으로 최종연마한 후 $\text{FeCl}_3(2.5\text{gr}) + \text{Picric acid}(5\text{gr}) + \text{HCl}(2\text{ ml}) + \text{Ethanol}(120\text{ ml})$ 를 사용하여 에칭(Etching)하여 전계방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electrom microscope)으로 관찰하였다. 열처리 조건에 따른 상변화를 조사하기 위하여 $\text{CuK}\alpha$ 특성 X-선을 사용하여 전압 40 kV 및 전류 30 mA

Table 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.

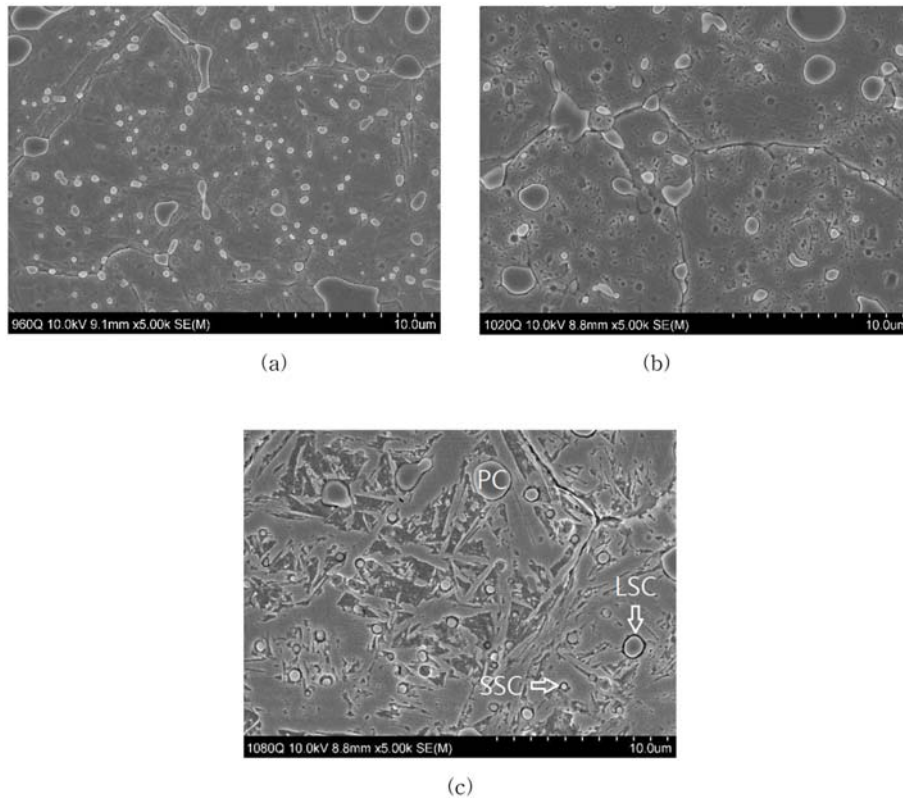


Fig. 1. FESEM micrographs of STD11 steel with austenitizing temperature; (a) 960°C \times 40 min, (b) 1,020°C \times 40 min and (c) 1,080°C \times 40 min.

에서 40°~85°의 범위의 X선 회절 도형을 얻었다. 경도값을 비교하기 위하여 비커어스 경도시험기를 이용하여 각 시편들의 경도값을 측정하였으며 이 때 시험하중은 50 kg, 시험시간은 15초이었다. 경도값은 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

오스테나이타이징 온도에 따른 미세조직의 변화를 조사하기 위하여 960, 1,020 및 1,080°C에서 각각 40분간 유지한 후 유냉한 시편들(960Q, 1020Q 및 1080Q)의 미세조직을 비교하였다. Fig. 1은 오스테나이타이징 온도에 따른 주사전자현미경 사진을 나타낸다. 모든 시편에서 응고시 생성된 10 μm 내외의 1차 탄화물(PC)과 초석 또는 공석생성물인 1 μm 이하 또는 2~3 μm 크기의 2차 탄화물(LSC 또는 SSC)이 결정입내 또는 결정립계에서 관찰되었다. 오스테나이타이징 온도가 960°C에서 1080°C로 상승하면 1차 탄화물의 체적분율은 큰 변화가 없었으나 2차 탄화물의 체적분율은 감소하였다.

Fig. 2는 Fig. 1과 같이 오스테나이타이징 온도가 다른 시편들의 X선 회절시험 결과를 나타낸다. 모든 시편에서 M_7C_3 탄화물, 마르텐사이트 및 잔류 오스테나이트 피크들을 볼 수 있었으나 이들의 적분강도는 오스테나이타이징 온도에 따라 다르게 나타났다. 즉 오스테나이타이징 온도가 상승하면 잔류 오스테나이트 피크의 적분강도는 증가하였으나 마르텐사이트 피크의 적분강도는 감소하였다. 이와 같이 오스테나이타이징 온도가 높을 때 오스테나이트 피크의 적분강도가 높은 이유는 오스테나이타이징 온도가 상승함에 따라 M_7C_3 탄화물이 분해되어 기지에 고용되는 합금원소의 양이 증가하여 모상의 화학적 안정화가 일어나기 때문이다. 즉 모상의 안정화가 일어나면 M_s 온도는 저하하게 되고 오스테나이트→마르텐사이트 변태에 필요한 변태구동력은 감소[8]하여 잔류 오스테나이트의 체적분율은 증가하게 된다.

한편 Fig. 3은 상변화에 미치는 초심냉처리의 영향을 알아보기 위하여 1,080°C에서 퀴칭하여 액체질소 온도인 -196°C에서 0, 12, 24 및 48시간 동안 침지한 시편들(QC00, QC12, QC24 및 QC48)의 X선 회절시험 결과를 나타낸다. 잔류 오스테나이트는

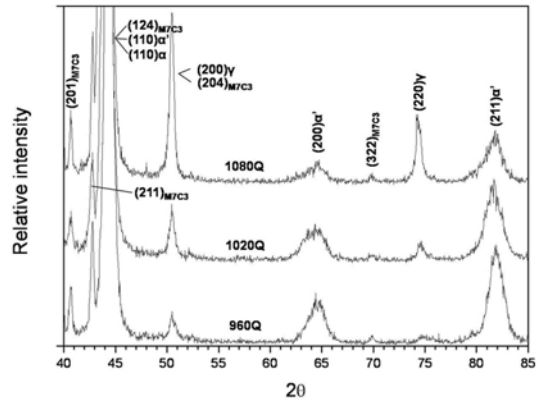


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of STD11 steel with austenitizing temperature.

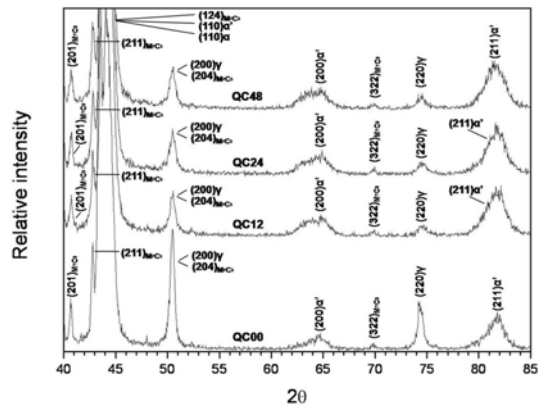


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of STD11 steel quenched at 1,080°C and then immersed in LN₂ for 12, 24 and 48 hrs, respectively.

액체질소에 12시간 동안 침지함으로써 대부분이 마르텐사이트로 변태하였다. 그러나 액체질소 침지시간이 24 및 48시간으로 증가하더라도 소량의 오스테나이트는 잔류하는 것으로 확인되었다.

Fig. 4는 960, 1020 및 1080°C에서 오스테나이타이징 처리하여 퀴칭한 시편들의 경도값과 함께 이들 시편들을 각각 12~48 시간 액체질소에 침지한 시편들의 경도값의 변화를 나타낸다. 오스테나이타이징 온도가 960, 1,020 및 1,080°C로 상승함에 따라 비커어스 경도값은 각각 HV = 780, 753 및 621로 감소하였다.

오스테나이타이징 처리 온도의 상승에 따른 이러한 경도값의 감소는 결정립 크기, 잔류 오스테나이트 및 탄화물의 체적분율 등과 밀접한 관련이 있다. 즉,

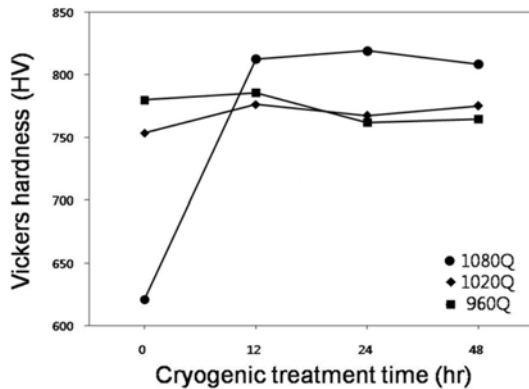


Fig. 4. Change in Vickers hardness of STD11 steels quenched at 960, 1020 and 1,080°C with cryogenic treatment time.

Fig. 4에서 오스테나이트이징 온도가 상승하면 결정립 크기 및 잔류 오스테나이트의 체적분율은 증가하고 탄화물의 체적분율은 감소하게 되어 경도값은 감소한다.

그러나 이들 시편을 초심냉처리하면 세 시편 모두 12시간 동안의 초심냉처리에 의해 경도값은 증가하였으며 증가폭은 잔류 오스테나이트가 가장 많았던 1080°C에서 퀘칭한 시편에서 HV = 819로 가장 컸다. 이러한 이유는 최종적으로 얻어지는 마르텐사이트 내의 C의 함량과 밀접한 관계가 있다. 즉, 1,080°C에서 오스테나이트이징 처리시에는 오스테나이트에 상대적으로 더 많은 양의 C 원자가 고용되어 잔류한다. 그러나 이후 초심냉처리에 의해 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하게 되면 이 때 얻어진 마르텐사이트는 C 원자의 높은 함량때문에 높은 경도를 나타내게 된다.

고합금 마르텐사이트를 템퍼링하는 경우 (i) 0단계; C 원자의 클러스터 형성, (ii) 1단계; 100~300°C의 탄화물(η 또는 ϵ 탄화물) 석출 단계, (iii) 2단계; 잔류 오스테나이트의 분해(α + 세멘타이트), (iv) 3단계; 300°C 이상에서 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[4, 9-12].

퀘칭 후 템퍼링시 상변화에 미치는 초심냉처리의 영향을 조사하기 위하여 1,080°C에서 퀘칭한 후 바로 템퍼링한 시편과 퀘칭한 후 초심냉처리하여 템퍼링한 시편들의 상변화를 조사하였다.

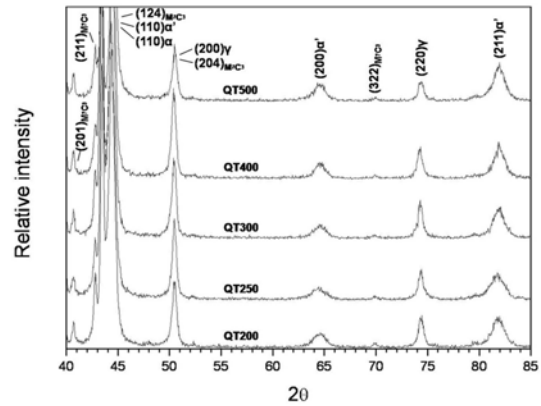


Fig. 5. X-ray diffraction patterns ($2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$) of STD11 steel quenched at 1,080°C, and then tempered at 200~500°C, respectively.

Fig. 5는 1,080°C에서 퀘칭한 후 200, 300, 400 및 500°C에서 1시간 동안 템퍼링한 시편들(QT200, QT250, QT300, QT400 및 QT500)의 X-선 회절 시험결과를 나타낸다.

잔류 오스테나이트 피크는 400°C 이하의 템퍼링에서는 큰 변화가 없었으나 500°C 템퍼링에 의해 회절 피크의 강도가 감소하는 경향을 보였다. 또한 $2\theta = 64.6^\circ, 81.5^\circ$ 에서 나타나는 $\{200\}\alpha'$, $\{211\}\alpha'$ 마르텐사이트 피크의 반가폭은 템퍼링 온도의 상승에 따라 감소하였다.

Fig. 5에서 500°C 템퍼링에 의해 잔류 오스테나이트의 회절 피크가 감소하는 이유는 500°C에서 오스테나이트 → 베이나이트 변태[9, 12]가 일어나기 때문이다. 그러나 500°C에서 1시간 동안 유지하더라도 오스테나이트가 잔류하는 이유는 항온변태에 필요한 유지시간이 충분하지 못하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 400°C 이상에서 마르텐사이트 피크의 반가폭이 감소하는 이유는 템퍼링에 의해 급냉시 도입된 전위의 소멸[11]과 함께 준안정상인 마르텐사이트가 평형상인 페라이트와 탄화물로 바뀌기[10, 11] 때문이다.

한편 Fig. 6은 1,080°C에서 퀘칭하여 48시간 동안 액체 질소에 침지한 후 200, 300, 400 및 500°C에서 1시간 동안 템퍼링한 시편들(QC48T200, QC48T250, QC48T300, QC48T400 및 QC48T500)의 X-선 회절시험결과를 나타낸다. 초심냉처리를 하지 않은 Fig. 5의 경우와는 달리 전체적으로 초심냉

처리에 의해 잔류 오스테나이트의 체적분율은 감소하였으나 템퍼링온도가 400°C로 상승하더라도 잔류 오스테나이트의 체적분율에는 큰 차이가 없었다. 그러

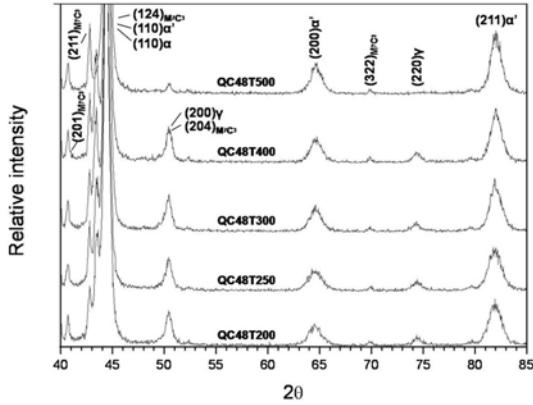


Fig. 6. X-ray diffraction patterns ($2\theta = 40^\circ \sim 85^\circ$) of STD11 steel quenched at 1,080°C, immersed in LN₂ for 48 hrs, and then tempered at 200~500°C, respectively.

나 500°C 템퍼링에서는 오스테나이트 → 베이나이트 변태에 의해 오스테나이트는 소멸하는 것으로 나타났다. 한편 마르텐사이트의 적분강도는 Fig. 5에 비해 Fig. 6에서 더 높게 나타났으며 이는 초심냉처리에 의해 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하였기 때문이다. 또한 Fig. 5에서와 마찬가지로 템퍼링 온도의 상승에 따라 전위의 소멸과 준안정 마르텐사이트로부터 탄화물의 석출에 의해 마르텐사이트 피크의 반가폭은 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 7 및 8은 1,080°C에서 퀴칭한 후 바로 템퍼링한 시편과 퀴칭한 후 초심냉처리하여 200, 300 및 500°C에서 템퍼링한 시편들의 미세조직을 나타낸다.

Fig. 7은 퀴칭한 후 바로 200~500°C에서 템퍼링한 시편들의 미세조직으로서 모든 시편에서 상당량의 잔류 오스테나이트와 폭 20~30 nm, 길이 100 nm 크기의 침상 탄화물이 관찰되었으며 템퍼링 온도가 상승함에 따라 이들의 체적분율은 증가하였다.

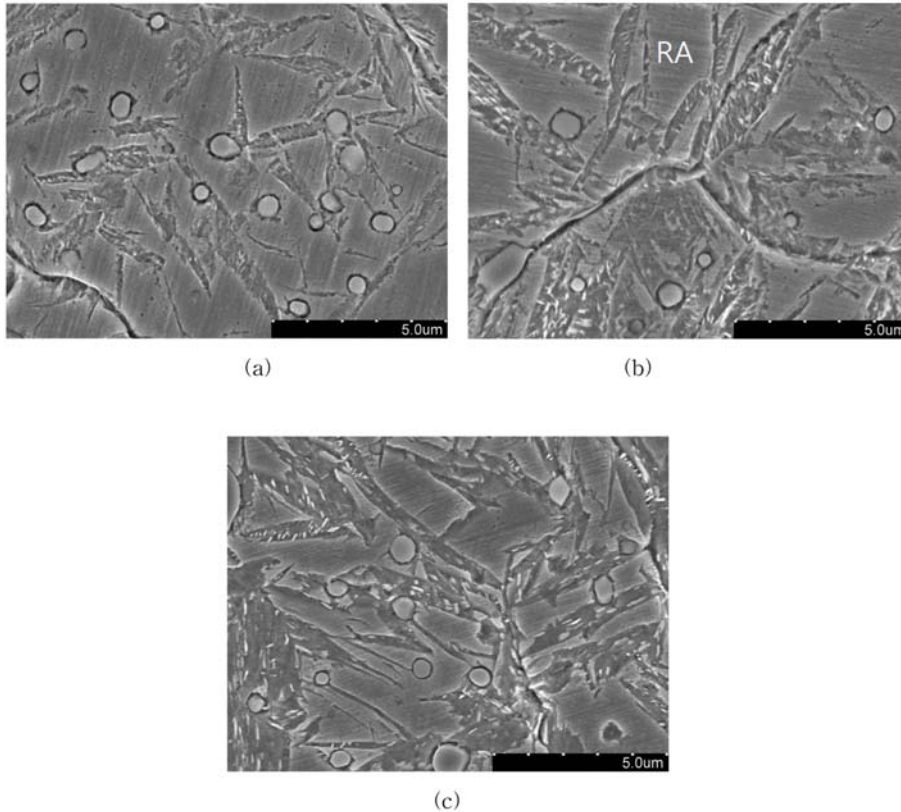


Fig. 7. FESEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,080°C, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (c) 500°C, respectively (RA; Retained austenite).

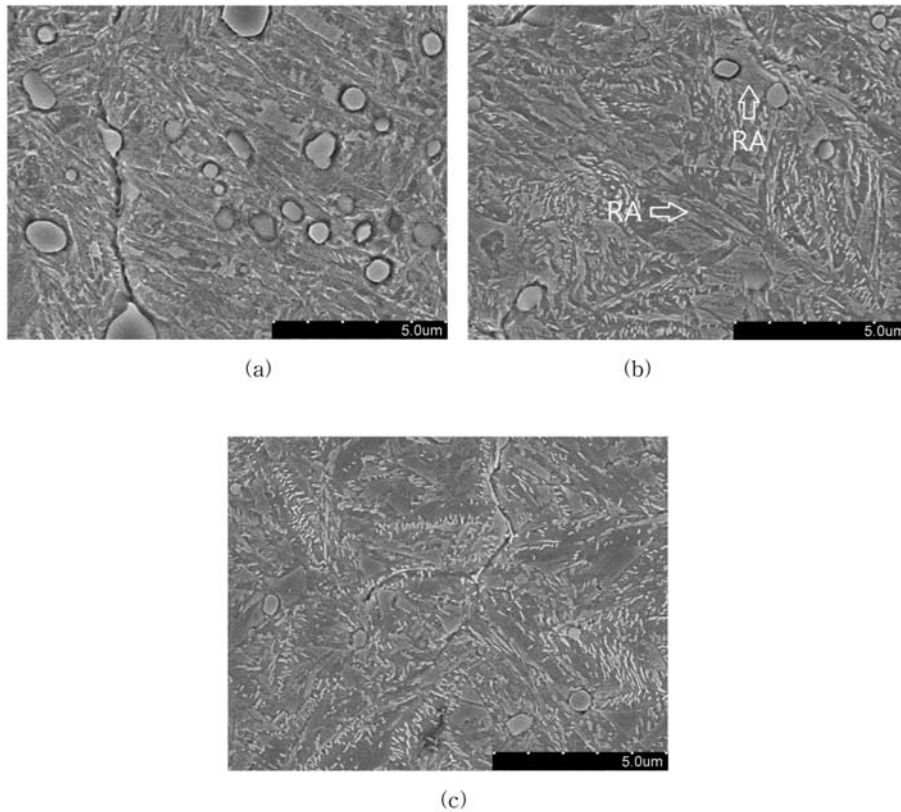


Fig. 8. FESEM micrographs of STD11 steel quenched at 1,080°C, immersed in LN₂ for 48 hrs, and then tempered at (a) 200, (b) 300 and (C) 500°C, respectively (RA; Retained austenite).

또한 Fig. 8은 퀴칭한 후 초심냉처리하여 200~500°C에서 템퍼링한 시편들의 미세조직을 나타낸다. Fig. 7에 비해 퀴칭 후 초심냉처리에 의해 잔류 오스테나이트의 체적분률은 현저하게 감소하였으며 오스테나이트 → 베이나이트 변태 또는 준안정상인 마르텐사이트로부터 탄화물의 석출에 의해 침상의 탄화물이 관찰되었으며 템퍼링 온도가 상승함에 따라 탄화물의 체적분율은 증가하였다.

4. 결 론

프레스 금형강으로 사용되는 STD 11강의 오스테나이트화, 초심냉처리 및 템퍼링 조건 등에 따른 상변화, 미세조직 및 경도값의 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 오스테나이트화처리 온도가 상승함에 따라 탄화물 용입량은 증가하고 이에 따른 모상의 화학적 안

정화에 의해 잔류 오스테나이트의 체적분률은 증가하였다.

2. 초심냉처리 즉 액체질소(-196°C)에 12시간 동안 침지함으로써 잔류 오스테나이트의 제거가 가능하였으나 액체질소 침지시간이 24, 48시간 증가하더라도 잔류 오스테나이트의 체적분률은 더 이상 큰 변화가 없었다.

3. 초심냉처리에 의해 비커어스 경도값은 증가하였으며 최대 경도값은 1,080°C에서 퀴칭한 후 액체질소에 24시간 동안 초심냉처리한 시편에서 HV = 819로 가장 높게 나타났다.

4. 400°C 이하의 템퍼링에서는 잔류 오스테나이트의 체적분률은 큰 변화가 없었으나 500°C 템퍼링에 의해 감소하였다. 또한 템퍼링 온도의 상승에 따라 전위의 소멸과 마르텐사이트로부터 탄화물의 석출에 의해 마르텐사이트 피크의 반가폭은 감소하였다.

후 기

본 연구는 2013년도 조선대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. 森讓一郎 : 塑性と加工, **50**(587) (2009) 1069.
2. 關谷 : 井上幸一郎, 自動車技術, **62**(6) (2008) 31.
3. A. Bensely, A. Prabhakarn, Lal D. Mohan and G. Nagarajan : Cryogenics, **45**(12) (2005) 747.
4. V. G. Gavriljuk, V. A. Sirosh, Yu. N. Petrov, A. I. Thyshchenko, W. Theisen and A. Kortmann : Met. & Mater. Trans.(A), **45A** (2014) 2453.
5. P. F. Stratton : Mater. Sci. Eng.(A), **449-451** (2007) 809.
6. D. N. Colins and J. Dormer : Heat Treat Met., **3** (1997) 71.
7. Hari Ghasemi-Nanesa and Mohammad Jahazi : *ibid*, **598** (2014) 413.
8. Zenji Nishiyama, Martensitic Transformation, Academic Press, London (1978) 304.
9. Akihisa Inoue, Shunsuke Arakawa and Tsuyoshi Masumoto : Trans JIM, **19** (1978) 11.
10. P. C. Chen and P. G. Winchell : Met. Trans.(A), **11A** (1980) 1333.
11. G. R. Speich and W. C. Leslie : *ibid*, **3** (1972) 1043.
12. Elliot Biro, Joseph R. McDermid, Samuel Vignier and Y. Norman Zhou : Mater. Sci. Eng.(A), **615** (2014) 395.