

## Fe-Ni-Mn-(Ti)계 마르에이징강에서 역변태 오스테나이트의 거동

金成俊

한국기계연구원 재료기술연구부

(1992. 12. 18접수)

## Behavior of Reverted Austenite in Fe-Ni-Mn-(Ti) Maraging Steels

Sung-Joon Kim

Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Metals

Changwon, Kyungnam, 641-010, Korea

(Received Dec. 18, 1992)

**요약** : Fe-Ni-Mn-(Ti)계 마르에이징강을 용체화처리한 후 400℃부터 550℃ 사이에서 장시간 시효처리할 때 생성되는 역변태 오스테나이트의 거동을 투과전자현미경 및 분석전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 시효온도와 시간에 따라 Widmanstätten, granular, lath-like 및 재결정 오스테나이트 등 4 종류의 역변태 오스테나이트가 관찰되었으며, 역변태 오스테나이트들은 기지 조직인 마르텐사이트보다 많은 니켈과 망간을 함유하고 있었다. Widmanstätten과 lath-like 오스테나이트는 기지 조직과 일정한 방위관계를 이루고 있으며 방위관계는 시효조건과 합금조성에 따라 달라진다. 재결정 오스테나이트는 550℃ 이상의 고온에서 시효할 때 생기지만 불안정하여 냉각시 다시 마르텐사이트로 변태되는 경우도 발견되었다.

**Abstract** : The behavior of reverted austenite in Fe-Ni-Mn-(Ti) maraging steels has been investigated in the temperature range from 400℃ to 550℃ using TEM equipped with EDX. Four kinds of reverted austenite appeared depending on the aging temperatures and time : Widmanstätten, granular, lath-like and recrystallized austenite. The reverted austenites are enriched in Ni and Mn due to the dissolution of precipitates and redistribution of alloying elements. Widmanstätten austenite appears uniformly in the lath martensite having the K-S orientation relationship with the martensite lath, while lath-like martensites showed K-S and N relations depending on the chemistry and heat treating condition. The recrystallized austenite forms at 550℃ after long aging times : some becomes unstable and transforms to lath martensite on cooling.

**Key Words** : maraging steel, reverted austenites, precipitates, orientation relationship.

### 1. 서론

범위에서 과시효처리하면 역변태 오스테나이트( $\gamma$ )가 생성된다는 사실은 이미 오래 전부터 알려져 왔다.<sup>1</sup> 역변태 오스테나이트는 고강도, 고인성을 특징으로 하는 용체화 처리된 마르에이징강을 400~500℃ 온도

마르에이징강의 기계적 성질에 상당한 영향을 미치기 때문에 주로 기계적 성질과의 관계를 중심으로 많은 연구자들에게 관심의 대상이 되어 왔으나 그 형상과 생성기구, 그리고 결정학적 특성에 대해서는 아직 많은 연구가 이루어져 있지 않은 실정이다.

일반적으로 역변태  $\gamma$ 는 크게 기지 조직과 비슷한 형상의 lath-like  $\gamma$ 와 일정한 형상이 없는 granular  $\gamma$ 의 두 가지로 분류되고 있다.<sup>2~7</sup> Lath-like  $\gamma$ 는 대부분 마르텐사이트 경계를 따라 생성되어 길이 방향으로 성장하며 궁극적으로는  $\gamma$ 와 마르텐사이트가 혼합되어 2상 lamellar 조직을 형성하는 것으로 보고되고, 있고, granular  $\gamma$ 는 변태 전의  $\gamma$  입계로부터 성장하거나 lath-like  $\gamma$ 들이 성장하여 만날 때 생성되는 것으로 보고되고 있다.<sup>2~7</sup> 그러나 최근의 연구에 의하면 역변태  $\gamma$ 는 위에서 언급한 두 가지 뿐 아니라 Widmanstätten  $\gamma$ 와 재결정  $\gamma$  등 모두 네 가지의 역변태  $\gamma$ 가 관찰되고 있다.<sup>8</sup>

한편, lath-like  $\gamma$ 는 기지 조직인 lath 마르텐사이트와 일정한 방위관계를 가지고 있는데, 주로 Kurjmov-Sachs (K-S) 방위관계와 Nishiyama (N) 방위관계를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>2,4~9</sup> 그러나 이들 방위관계에 미치는 인자들에 대해서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 Fe-Ni-Mn-(Ti)계 마르에이징강을 400~500°C 온도범위에서 과시효처리할 때 생성되는 역변태  $\gamma$ 들의 종류 및 형상, lath 마르텐사이트와의 방위관계, 그리고 위의 결과에 영향을 미치는 요소들을 주로 투과전자현미경(TEM)과 분석전자현미경(AEM)을 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 Fe-Ni-Mn-(Ti)계 마르에이징강의 화학조성은 Table 1과 같으며, 이들은 진공유도로에

Table 1. Chemical composition of alloys studied. (w/o)

Alloy	Fe	Ni	Mn	Ti
B-0	bal.	20.8	3.23	<.01
B-1	bal.	20.5	3.50	0.80

서 용해한 후 1200°C에서 단조한 다음 적당한 크기로 절단하였다. 용체화 처리는 950°C에서 1시간 동안 유지시킨 후 수냉하였으며 시효처리는 400~550°C의 온도 범위에서 시행하고 모든 열처리는 진공 속에서 행하였다.

투과전자현미경 관찰을 위한 디스크는 상온에서 95% Acetic Acid Glacial + 5% HClO<sub>4</sub> 용액을 사용하여 Twin-Jet Polisher에서 만들었으며 TEM에서의 가속전압은 200KeV로 하여 관찰하였다.

## 3. 실험결과

실험에 사용된 Fe-Ni-Mn-(Ti)계 마르에이징강은 상용되고 있는 Fe-Ni-Co-Mo계 마르에이징강과 마찬가지로 용체화 처리 후 뚜렷한 시효경화 현상을 보이는 합금으로서 지금까지 Co와 Mo를 대체하기 위한 대상의 하나로 많은 연구가 진행되어 왔다. Ti를 함유하지 않는 Fe-Ni-Mn 합금과 약 1% 정도의 Ti를 함유하고 있는 Fe-Ni-Mn-Ti 합금은 모두 시효가 진행되면 매우 미세한 석출물을 균일하게 분포시켜 강도를 증가시킨다.<sup>5,10</sup>

### 3. 1. Fe-Ni-Mn 합금

Photo. 1(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 B-0 합금을 400°C에서 10시간 이상 시효시키면 미세한 *fcc*(face centered tetragonal)  $\theta$ -NiMn상이 석출한다.<sup>11</sup> 그러나 시효시간이 길어짐에 따라 석출물의 성장과 함께 석출물과 비슷한 형상을 지닌 Widmanstätten  $\gamma$ 가 매우 균일하게 생성되는 현상이 관찰되었다. Photo. 1(b)는 B-0 합금을 400°C에서 290시간 시효했을 때 석출물과 Widmanstätten  $\gamma$ 가 동시에 나타나는 모습을 보여주는 것으로서, 지금까지 많은 사람들은 이들 Widmanstätten  $\gamma$ 를  $\theta$ -NiMn 석출물이 성장한 것으로 생각해 왔다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 Widmanstätten  $\gamma$ 와  $\theta$ -NiMn 석출물은 형태상 식별이 거의 불가능하며 두 상 모두 기지 조직인 마르텐사이트와 일정한 방위관계를 가지고 있는데, 공공롭게도 그 방위관계가 마르텐사이트 조밀면과 조밀방향으로 일치하며 면간거리도 비슷하여 구별을 더욱 어렵게 한다. 그러나 빔의 방향지수를 높여 암시야상을 관찰하면 두상의 구별이 가능해지는데, 대개 석출물의 모양이 Widmanstätten  $\gamma$ 에 비해 두껍고 짧은 판상의 모습을 하고 있다. 그리고

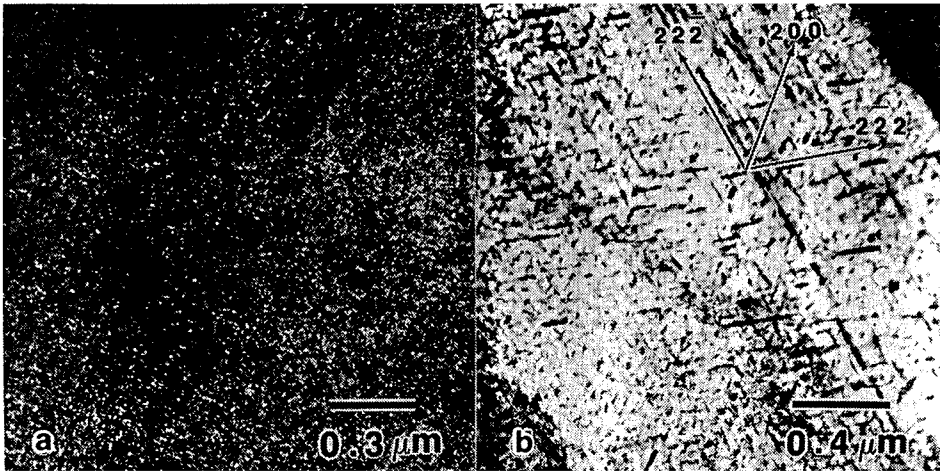


Photo 1. Alloy B-0 aged at 400°C. (a) Dark field (DF) micrograph taken from precipitate spot after 100 hrs: (b) Bright field (BF) micrograph showing θ-NiMn precipitates and Widmanstätten austenite after 290 hrs.

Table 2. Chemical composition of 4 phases (a/o) in alloy B-0 aged for 290 hrs at 400°C:

Fe	Ni	Mn	
Matrix	83.37	15.72	0.91
Lath-like γ	75.61	20.82	3.57
Wikmanstätten γ	50.03	41.76	8.21
Precipitate	17.91	50.86	31.23

이들을 EDX를 이용하여 분석한 결과 Table 2에서와 같이 Fe, Ni, Mn 세 원소의 함량이 뚜렷하게 구별되었다.

θ-NiMn 석출물과 Widmanstätten γ, 그리고 마르텐사이트 기지 조직은

$$\{011\}_M // \{111\}_{NiMn} // \{111\}_A$$

$$\langle 11\bar{1} \rangle_M // \langle 10\bar{1} \rangle_{NiMn} // \langle 01\bar{1} \rangle_A$$

의 방위관계를 가지는 것으로 밝혀졌으며<sup>11)</sup>, B-0 합금의 경우 시효온도와 시간의 증가에 따라 석출물이 매우 빠른 속도로 채용되어 Widmanstätten γ의 성장을 촉진시킨다. 위에서 첨자 M은 마르텐사이트 기지상, A는 γ, 그리고 NiMn은 석출물을 나타낸다. Widmanstätten γ와 마르텐사이트 사이의 방위관계는 이

들 두 상 사이에 가장 많이 발견되는 것으로 알려져 있는 K-S 방위관계이다.

Widmanstätten γ와는 독립적으로 lath 마르텐사이트와 거의 같은 형상을 가지는 lath-like γ와, 일정한 모양을 유지하지 않는 granula γ 및 재결정 γ가 생성되는데, 이 중 재결정 γ의 생성은 비교적 높은 시효온도와 장시간의 시효를 필요로 한다. Photo. 2는 B-0 합금을 500 °C에서 한 시간 시효시켰을 때 관찰되는 lath-like γ로서

$$[110]_M // [211]_A$$

$$(001)_M // (01\bar{1})_A$$

기지 조직인 마르텐사이트와 Nishiyama(N) 방위관계를 가지는 것을 잘 보여 주고 있으며, 이들은 시간이 경과하면 Photo. 3과 같이 γ와 마르텐사이트가 변갈아가며 혼합되어 있는 lamellar 조직을 형성한다. Lath-like γ도 lath 마르텐사이트와 마찬가지로 packet을 형성하는 경향이 높으며, 이들도 packet 내에서는 일정한 방향을 가지는 것으로 관찰되었다.

### 3. 2. Fe-Ni-Mn-Ti 합금

티타늄이 첨가된 B-1 합금의 경우도 전체적인 변화 양상은 B-0 합금과 거의 비슷한지만 석출물의 조성은

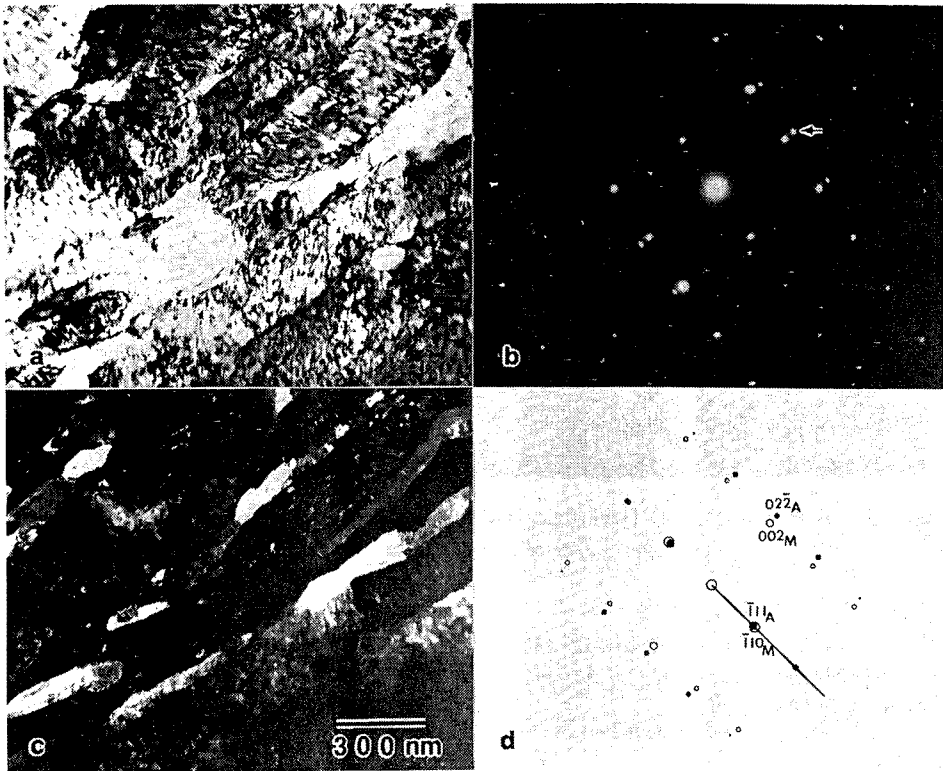


Photo 2. Alloy B-0 aged at 500°C for 1 hr. (a) BF micrograph; (b)  $[110]_M//[211]_A$  SADP; (c) DF micrograph taken the austenite spot indicated by the arrow in (b); (d) schematic diagram of SADP showing N relationship between lath-like austenite and matrix.

B-0 합금의 경우와 완전히 다른 *hcp* (hexagonal close packed)  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 상으로 확인되었다.<sup>10</sup>  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 석출물은  $\theta$ -NiMn보다 훨씬 미세하고 석출물의 성장속도도 매우 느리기 때문에 Widmanstätten  $\gamma$ 와의 구별이 B-0 합금의 경우보다 훨씬 쉽다. Photo. 4(a)는 B-1 합금을 450°C에서 290시간 시효시킨 시편의 명시야상으로서 매우 조대하게 성장한 Widmanstätten  $\gamma$ 와 미세한  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 석출물들이 함께 공존하고 있는 것을 뚜렷하게 보여 주고 있다. 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 Widmanstätten  $\gamma$ 와  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti 역시 B-0 합금에서와 마찬가지로 같은 방향으로 배열되어 있으며 이들은 마르텐사이트 기지와 다음과 같은 방위관계를 가진다.

$$\begin{aligned} & \{011\}_M // \{0001\}_{Ni_3Mn} // \{111\}_A \\ & \langle 11\bar{1} \rangle_M // \langle 1120 \rangle_{Ni_3Mn} // \langle 011 \rangle_A \end{aligned}$$

Photo. 4(b)는 같은 시효조건을 가진 시편에서 lath-like  $\gamma$ 가 마르텐사이트 lath들과 lamellar 조직을 형성하는 것을 보여 주며, 이들 역시 K-S 방위관계를 가지는 것으로 관찰되었다. 한편, Photo. 4(a)와 4(b)에서 관찰된 마르텐사이트 기지 조직, lath-like  $\gamma$ , Widmanstätten  $\gamma$ , 그리고 석출물의 성분을 EDX를 이용하여 분석해 보면 Table 3과 같은 결과를 얻을 수 있다. 앞의 B-0 합금의 경우와 마찬가지로 Widmanstätten  $\gamma$ 의 Ni 및 Mn 함량이 lath-like  $\gamma$ 의 경우보다 훨씬 높는데, 이 사실로 보아 두  $\gamma$ 의 생성기구가 서로 다른 것을 알 수 있다.

Photo. 5(a)는 보다 높은 온도인 500°C에서 100시간 동안 시효시킨 시편에서 나타나는 granular를 보여 주는 것이다. Granular는 lath-like  $\gamma$  또는 Widmanstätten  $\gamma$ 와 같이 마르텐사이트 기지와 특정한 방위관계를

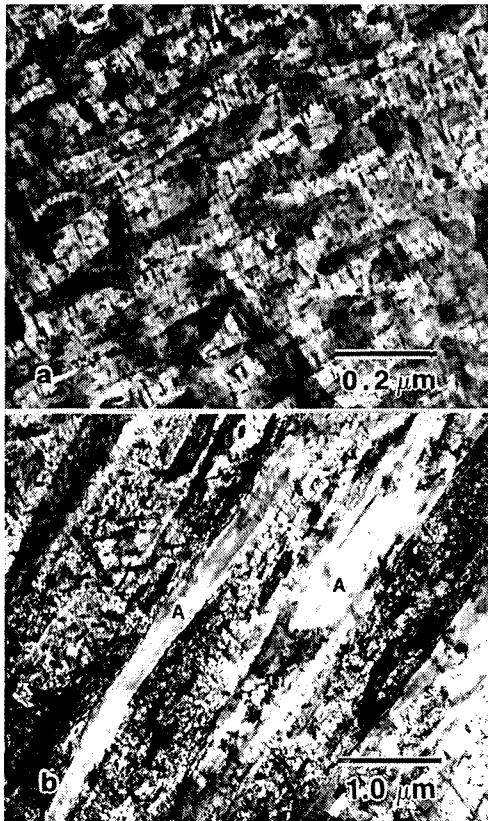


Photo 3. Alloy B-0 aged at 500°C for 100 hrs. (a) BF micrograph; (b) DF micrograph taken from the austenite spot.

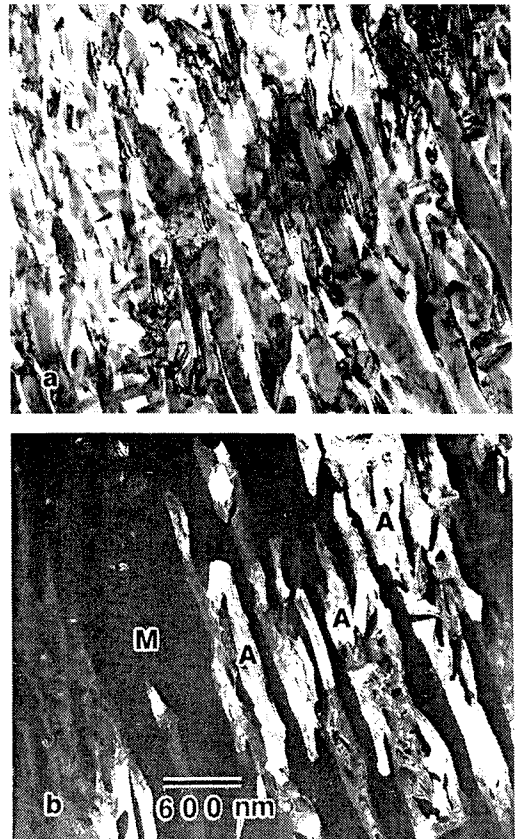


Photo 4. Alloy B-1 aged at 450°C for 290 hrs. (a) BF micrograph showing fine Ni<sub>3</sub>Ti precipitates and large Widmanstatten austenites; (b) DF micrograph showing lath-like austenites forming a lamellar structure with the martensite laths.

Table 3. Chemical composition of 4 phases (a/o) in alloy B-1 aged for 290hrs at 450°C.

	Fe	Ni	Mn	Ti
Matrix	81.31	15.84	2.26	0.59
Lath-like $\gamma$	75.36	20.40	3.69	0.55
Widmanstatten $\gamma$	54.09	33.52	9.50	2.88
Precipitate	13.77	70.67	3.51	12.05

가지는 것이 아니라 독립적으로 존재한다. 재결정  $\gamma$ 는 550°C에서 500시간 이상 장시간 시효시켰을 때 관찰되었는데, lath-like  $\gamma$  또는 granular  $\gamma$ 가 매우 높은 전위

밀도를 가지는 것과는 달리 Photo. 5(b)에서처럼 전위는 전혀 관찰되지 않는 것으로 관찰되었으며, 마르텐사이트와의 일정한 방위관계는 관찰되지 않았다. 그리고 이들 재결정  $\gamma$ 는 매우 불안정하여 쉽게 새로운 마르텐사이트로 변태되는 것으로 확인되었다.<sup>10</sup>

#### 4. 고찰

일반적으로 마르에이징강의 과시효시 나타나는 것으로 알려져 있는 lath-like  $\gamma$  또는 granular  $\gamma$  두 가지의 역변태  $\gamma$  뿐 아니라 본 연구에서는 Widmanstatten

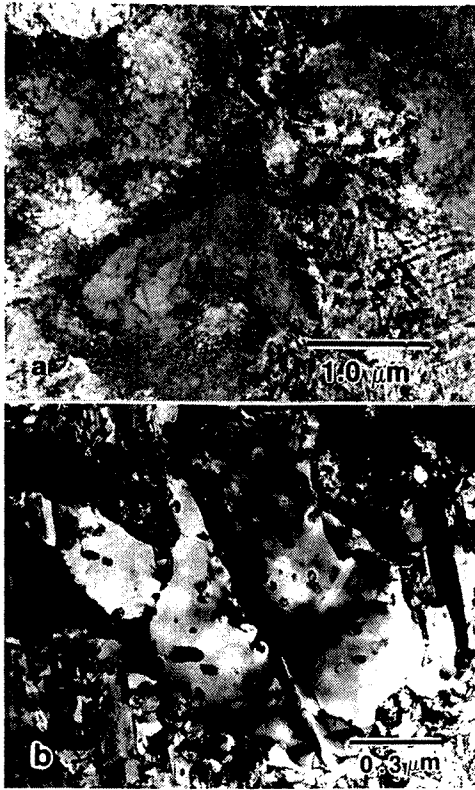


Photo 5. Alloy B-1. (a) Granular austenite observed from the specimen aged at 500°C for 100 hrs; (b) recrystallized austenite observed from the specimen aged at 550°C for 500 hrs.

$\gamma$ 와 재결정  $\gamma$  등 모두 4 가지의 역변태  $\gamma$ 가 관찰되었다. Fe-Ni-Mn 및 Fe-Ni-Mn-Ti 합금에서 Widmanstatten  $\gamma$ 와 lath-like  $\gamma$ 의 조성을 EDX를 이용하여 분석한 결과  $\gamma$  안정화 원소인 Ni과 Mn의 함유량이 기지 조직들보다 높은 것이 확인되었는데, 이는 시효시 생성된 석출물들이 재용해되는 것과 평형상태에 따른  $\gamma$ 와 마르텐사이트 사이의 원소 재분배에 기인하는 것으로 생각된다. 이들 역변태  $\gamma$ 들 중 granular  $\gamma$ 가 가장 먼저 생성되며 대개 변태 전의  $\gamma$ 입계 또는 잔류  $\gamma$ 로부터 생성되고 많은 전위를 함유하고 있다.

Widmanstatten  $\gamma$ 는 lath 마르텐사이트 전체에 매우 균일하게 생성하고 분배되어 있으며 석출물들과 공존하고 있다. Widmanstatten  $\gamma$ 는 침상 또는 막대기

형상을 하며 마르텐사이트 기지와는 K-S 방위관계를 갖는다. K-S 방위관계는 12개의 variant를 가지기 때문에 항상 명시야상에서 3개의 서로 다른 방향으로 배열된 Widmanstatten  $\gamma$ 를 관찰할 수 있으며, 이들은 대개 twin 관계를 형성한다. 그러나 Widmanstatten  $\gamma$ 가 어떠한 생성기구에 의해 lath 마르텐사이트 내에 균일하게 생성되는지는 아직 밝혀지지 않고 있다.

Lath-like  $\gamma$ 는 마르텐사이트 lath들의 경계 또는 변태 전  $\gamma$  경계를 따라 생성되는 경우가 대부분이지만 마르텐사이트 lath 내에서 생성되는 경우도 종종 발견되고 있다.<sup>9</sup> Lath-like  $\gamma$ 들은 거의 한 방향으로 배열되어 성장하며 폭 방향으로의 성장속도는 매우 느리다. 고속도강에서는 lath의 폭 방향으로의 성장이 탄화물 입자들에 의해 방해되기 때문으로 보고되고 있으나<sup>12</sup> 본 연구에 사용된 Fe-Ni-Mn-(Ti) 합금에서는 탄화물이 생성되지 않으므로 인접한 lath-like  $\gamma$ 들 사이의 방해에 의해 성장이 억제되는 것으로 설명되고 있으며 성장범위가 마르텐사이트 lath 내부로 제한되기 때문에 역변태  $\gamma$  lath가 마르텐사이트 lath보다 미세한 것으로 관찰되고 있다.<sup>13</sup>

Lath-like  $\gamma$ 와 마르텐사이트 기지와는 방위관계는 지금까지 대부분의 연구자들에 의해 K-S 관계를 가지는 것으로 보고되어 왔으나 최근의 몇몇 연구에서는 N 관계도 보고되고 있다.<sup>7-9</sup> 그러나 K-S와 N 관계는 정확하게  $5^{\circ} 16'$ 의 각도만 차이를 가지는데, 투과 전자현미경을 이용한 회절도형에서는 회절 spot의 elongation 때문에 완전한 구분을 하는 것이 거의 불가능하다.<sup>6</sup> 본 연구에서는 500°C와 550°C에서 오직 N 관계만 관찰되고 400°C 및 450°C에서는 N 관계가 관찰되지 않았다. 따라서 N 관계는 시효온도가 높은 경우에만 생성되는 것으로 생각된다. Lath-like  $\gamma$ 는 마르텐사이트 lath와 매우 비슷한 형상 및 결정학적 특성을 가지기 때문에 마르텐사이트 변태와 같이 diffusionless shear에 의해 생성되는 것으로 간주되기 쉽다. 그러나 Table 2 및 3의 EDX 분석에서 밝혀진 바와 같이 lath-like  $\gamma$ 가 비록 lath 마르텐사이트와 비슷한 조성을 가지고는 있으나 보다 높은 Ni과 Mn을 함유하고 있으므로 확산이 완전히 배제된 것이라고 보기는 어렵다. 따라서 이를 bainitic mechanism에 의해 생성된다고 한 Jana와 Wayman의 견해가 옳다고 생각된다.<sup>14</sup>

재결정  $\gamma$ 는 매우 높은 시효온도와 장시간의 시효시

간을 필요로 하는데, 일반적으로 마르텐사이트 lath보다 훨씬 넓은 폭을 지니며 마르텐사이트와는 일정한 방위관계를 갖고 있지 않다. 재결정  $\gamma$  내에는 전위가 전혀 존재하지 않으며 재결정  $\gamma$  생성을 위한 구동력은 lath-like 오스테나이트에 함유되어 있는 많은 전위들에 축적되어 있는 에너지라고 생각된다. 그러나 이들 재결정  $\gamma$ 는 매우 불안정해서 냉각시 다시 새로운 마르텐사이트로 변태되는 것을 관찰할 수 있다.

### 5. 결 론

Fe-Ni-Mn 및 Fe-Ni-Mn-Ti계 마르에이징강을 과시효할 때 생성되는 역변태  $\gamma$ 의 거동을 분석 투과 전자현미경으로 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Granular, Widmanstätten, lath-like 및 재결정  $\gamma$  등 4가지의 역변태  $\gamma$ 가 시효온도와 시효시간에 따라 생성되었으며 모든 역변태  $\gamma$ 는 석출물의 재용해와 합금 원소의 재분배에 따라 Ni과 Mn의 함유량이 기지보다 높았다.
- 2) Widmanstätten  $\gamma$ 는 침상 또는 막대 형상을 하고 있으며 lath 마르텐사이트 전체에 고루 분포하며 성장속도가 매우 빠르고 마르텐사이트 기지와는 K-S 방위관계를 갖는다.
- 3) Lath-like  $\gamma$ 는 마르텐사이트 lath 경계 및 마르텐사이트 내부에서 생성되고 길이방향으로 성장하며 K-S 및 N 관계를 가지지만 시효조건과 합금조성에 따라 방위관계가 달라진다. 그리고 lath-like  $\gamma$ 의 생성기구는 bainitic mechanism을 따르는 것으로 생각된다.

- 4) 재결정  $\gamma$ 는 고온 및 장시간 시효시 생성되는데, 내부에 전위를 비롯한 결함을 거의 함유하지 않으며 불안정하여 냉각시 다시 새로운 마르텐사이트로 변태하기 쉽다.

### 6. 참고문헌

1. N. P. Allen and C. C. Earley, *J. Iron & Steel Inst.*, **166**, 281(1950).
2. J. Singh and C. M. Wayman, *Mat. Sci. Eng.*, **94**, 227(1987).
3. S. Floreen, *Met. Review*, **13**, 115(1968).
4. M. Enomoto and E. Furubarashi, *Trans. Japan Ins. Metals*, **18**, 817(1977).
5. M. Yodogawa, *Trans. Japan Ins. Metals*, **17**, 799(1976).
6. V. M. Kardonskiy, *Phys. Metals and Metall.*, **38**, No. 2, 128(1974).
7. V. I. Zel'dovich and V. D. Sadovich, *Phys. Metals and Metall.*, **34**, No.3, 66 (1972).
8. S. J. Kim, Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois (1990).
9. L. T. Shiang and C. M. Wayman, *Metallography*, **21**, 425(1988).
10. S. J. Kim and C. M. Wayman, *Mat. Sci. Eng.*, **A128**, 217(1990).
11. S. J. Kim and C. M. Wayman, *Mat. Sci. Eng.*, **A136**, 121(1991).
12. E. Kula and M. Cohen, *Trans. ASM*, **46**, 727(1954).
13. K. Wakasa and C. M. Wayman, *Acta Met.*, **29**, 973(1981).
14. S. Jana and C. M. Wayman, *Trans. AIME*, **239**, 1187(1967).