creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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

dCollection

공학석사 학위논문

준안정 오스테나이트계 스테인리스강의 전해연마 유기 마르텐사이트 변태에 관한 연구

A study on electrochemical polishing induced martensitic transformation of metastable austenitic stainless steels

2023년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

정 찬 우

준안정 오스테나이트계 스테인리스강의 전해연마 유기 마르텐사이트 변태에 관한 연구

A study on electrochemical polishing induced martensitic transformation of metastable austenitic stainless steels

지도 교수 한 홍 남

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2023년 8월

서울대학교 대학원
재료공학부
정 찬 우

정찬우의 공학석사 학위논문을 인준함
2023년 8월

위 원 장 _____ 이 명 규 _____ (인)

부위원장 _____ 한 홍 남 _____ (인)

위 원 _____ 강 승 균 _____ (인)

초 록

전해연마(electrochemical polishing; EP) 중 준안정 오스테나이트계 스테인레스강의 표면에서 전하의 축적에 의해 발생하는 응력유기 마르텐사이트 변태 메커니즘을 바탕으로 표면 거칠기, 화학조성 및 전해질 3가지 실험 조건이 마르텐사이트 상변태 속도론에 미치는 영향을 분석하였다. 전해연마에 의한 마르텐사이트 변태의 속도론을 관찰하기 위한 주요 EP 실험에 앞서, 먼저 시간을 달리하는 전처리 EP를 진행하여 다양한 표면 상태를 가지는 샘플을 준비한 후, 진공 열처리를 통해 모두 오스테나이트를 초기상으로 하는 최종 샘플을 제조하였다.

표면 돌기의 기준 길이가 작을수록 그리고 표면 돌기의 평균 제곱근 편차(R_q) 및 첨도(R_{ku})가 클수록 마르텐사이트 상분율이 높은 것으로 관찰되었다. 준안정 오스테나이트상의 화학적 조성은 안정성과 관련이 있으며, 상온에서의 마르텐사이트 변태를 위한 임계자유에너지가 작을수록 마르텐사이트 상분율이 높은 것으로 관찰되었다. 또한 유전율이 높은 전해액을 사용한 경우에 마르텐사이트 상분율이 높은 것으로 관찰되었다.

본 연구의 결과는 통전소성(electroplasticity)의 기원으로 알려진 전류 또는 전하의 비열 효과가 전하 축적에 의한 원자 간 위치에너지의 변화와 밀접한 관련이 있음을 실험적으로 보여주고 있다.

주요어 : 통전소성, 비열효과, 응력유기 마르텐사이트 변태, 상호작용에너지, 전해연마유기 마르텐사이트 변태, 준안정 오스테나이트

학 번 : 2021-24882

목 차

초 록 i

목 차 ii

그림 목차 iv

표 목차 viii

제 1 장 서 론 1

1. 1. 통전소성 3

1. 2. 전해연마 4

1. 3. 연구의 필요성 및 목적 7

제 2 장 실험 방법 8

2. 1. 시편 정보 8

2. 2. 시편 준비 10

2. 3. 전해연마 실험 12

2. 4. 거칠기 측정 14

2. 5. 미세조직 관찰 17

제 3 장 결과 및 고찰 18

3. 1. 전해연마 실험결과 18

3. 1. 1. 초기 시편 거칠기 분석 18
3. 1. 2. 전해연마 시간에 따른 거칠기 분석 21
3. 1. 3. 미세조직 분석 25

3. 2. 조건별 비교분석 29
3. 2. 1. 거칠기에 따른 상분율 비교 29
3. 2. 2. 강종에 따른 상분율 비교 33
3. 2. 3. 전해질에 따른 상분율 비교 38

3. 3. 마르텐사이트 상변태 속도론 43
3. 3. 1. 돌기에 축적되는 전하량 43
3. 3. 2. 임계 자유 에너지 47

3. 4. 비열효과에 대한 고찰 49
3. 4. 1. 축적전하 유기 응력 49
3. 4. 2. 축적전하 증가 방안 49

제 4 장 결 론 51

참고문헌 52

Abstract 56

그림 목차

Figure 1. The number of published articles which include keywords such as “electroplasticity”, “electropulsing”, and “electrically assisted” in the past 20 years

Figure 2. Schematic diagram of EP and oxidation−reduction reactions occurring around the surface asperity of metallic specimen

Figure 3. Experimental scheme: (a) EP treatment for removing oxidation layer and impurities, (b) Quartz sealing of specimen for protection of EP−treated surface during heat

Figure 4. AFM images of 3×3 μm^2 region for morphological analysis of asperity: (a) The 3D image, (b) Z−axis height distribution contour map

Figure 5. Surface roughness parameters and base length of asperity with heat treatment (HT) by different EP time (60s, 120s and 180s): (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base length l

Figure 6. #A surface roughness parameters and base length of asperity over EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base

length

Figure 7. #B surface roughness parameters and base length of asperity over EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base length

Figure 8. #A surface roughness parameters and base length of asperity over EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% ethanol: (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base length

Figure 9. Martensite fraction during EP time for #A (#A60, #A120, #A180)'s surface using an electrolyte of 10% perchloric acid and 90% acetic acid(10P90A): (a) a graph, (b) images measured through EBSD

Figure 10. Martensite fraction during EP time for #B (#B60, #B120, #B180)'s surface using an electrolyte of 10% perchloric acid and 90% acetic acid(10P90A): (a) a graph, (b) images measured through EBSD

Figure 11. Martensite fraction during EP time for #A (#A60, #A120, #A180)'s surface using an electrolyte of 10% perchloric acid and 90% ethanol(10P90E): (a) a graph, (b) images measured through EBSD

Figure 12. Surface roughness parameters, base length of asperity and martensite fraction of #A60 and #A180 during EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku}, (c) base length and (d) martensite fraction

Figure 13. EP-induced stress caused by the number of electrons per single Fe atom flowing into the asperity

Figure 14. Surface roughness parameters, base length of asperity and martensite fraction of #A120 and #B60 during EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku}, (c) base length and (d) martensite fraction

Figure 15. Temperature-dependent Gibbs free energy change of martensite and austenite calculated by Thermo-Calc at room temperature (25 ℃) and Ms temperature: (a) #A (-87℃), (b) #B (-81℃)

Figure 16. Surface roughness parameters, base length of asperity and martensite fraction of #A60 during EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid and 90% acetic acid or a mixture of 10% perchloric acid and 90% ethanol: (a) R_q, (b) R_{ku}, (c) base length and (d) martensite fraction

Figure 17. Oxygen concentration according to distance from surface during EP

Figure 18. Charge build-up according to the permittivity on asperity with R_q 2.21 and base length 300nm at 20V

Figure 19. Number of electron per Fe atom according to the R_{ku} and base length of asperity

Figure 20. EBSD phase maps of the same site surface of #A60 after EP treatment by electrolyte of 10P90A: (a) 180s, (b) 240s

Figure 21. Interaction energy generated inside the #A and #B unit cell by EP-induced stress; the number of electrons Fe per atom corresponding to the EP-induced stress are shown in the top axis of the graph from the calculation in Fig. 13.

표 목차

Table 1. The chemical composition (wt. %) of two similar alloys #A and #B

Table 2. Setting values for EP equipment

Table 3. Measurement conditions for AFM

제 1 장 서 론

전류가 재료의 물리적 성질에 영향을 준다는 E. S. Machlin[1]의 연구가 보고된 1959년으로부터 약 60여년간 공학분야에서는 제조 및 가공 산업의 전반적인 혁신을 가져올 수 있는 '전류'를 이용하기 위해 다양한 연구를 수행해오고 있다. 특히 재료공학 분야에서는 금속재료의 미세구조나 기계적 성질을 크게 변화시키기 위해 전류를 인가하는 다양한 연구를 진행하고 있으며, 현재까지도 학계 및 산업계에 보고되지 않은 흥미로운 결과들을 도출해내고 있다. 근래 20년간 전류의 영향에 대한 연구논문은 그림 1과 같으며, 관심과 중요성이 커지는 만큼 급격히 그 숫자가 증가하고 있음을 보여준다. 지금까지 보고된 연구를 종합하면 재료가 변형 중에 전류를 인가하는 경우와 변형이 없는 상태에서 전류를 인가하는 경우로 분류 할 수 있으며, 최근에는 전류가 재료 안에서 구체적으로 어떠한 영향을 미치는지를 미세구조적 관점으로 규명하고, 이렇게 규명된 메커니즘을 바탕으로 더욱 다양한 연구가 진행되고 있다.

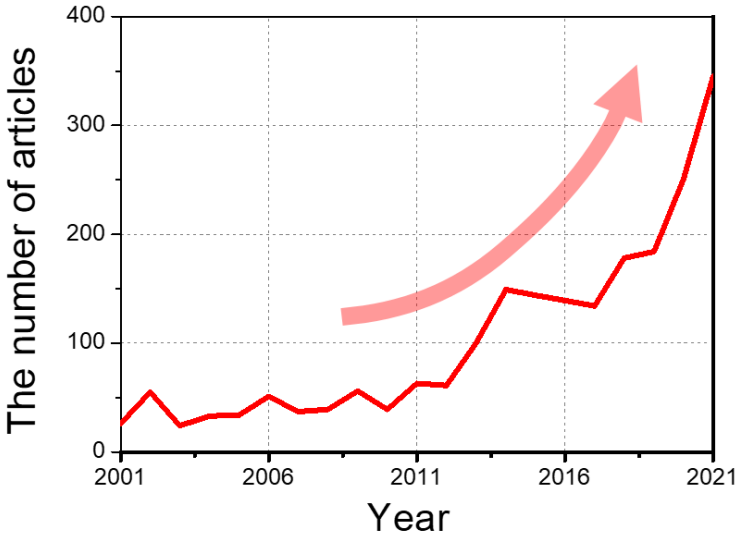

Figure 1. The number of published articles which include keywords such as "electroplasticity", "electropulsing", and "electrically-assisted" in the past 20 years

1. 1. 통전소성(Electroplasticity)

재료가 변형 중에 전류가 인가되면 유동응력이 감소하고 연성이 상당히 증가하게 되는데 이러한 현상을 통전소성 효과라고 부른다. Troitskii[2]는 최초로 1969년에 아연, 주석, 납 등 다양한 금속재료를 활용한 인장 및 압축 실험에서 펄스 전류가 인가된 경우 유동응력이 감소되는 현상을 관찰하고 보고하였다. 이후 Conrad 등[3, 4]은 다양한 재료의 소성변형 중 전류를 가하는 광범위한 연구를 수행하였고, 줄 발열(Joule heating)에 의한 열 효과(Thermal effect) 외에도 높은 인가 전류는 금속의 연성을 분명히 향상시킬 수 있음을 보고하였다. 따라서 2000년대는 많은 연구자들이 본격적으로 알루미늄, 구리 및 황동 합금을 포함한 다양한 금속재료가 전류 하에서 소성변형 시 나타내는 기계적 거동을 분석하였고[5-7], 줄 발열에 의한 열 효과와 구분되는 비열 효과(Athermal effect)의 규명을 위해 노력하였다.

지금까지 다양한 금속재료의 미세구조 변화에 대한 전류의 영향을 조사한 연구들로 미루어 전류가 열 효과와 동반된 비열 효과는 열 효과뿐인 대조군과 비교하여 금속 원자의 이동성을 향상시켜 확산 속도를 가속화 시킨다는 공통된 의견을 확인할 수 있다[8-10]. 어닐링(Annealing)[11-13], 에이징(Aging)[14-16], 용해(Dissolution)[17, 18], 재결정(Recrystallization)[19], 치유(Healing)[20, 21]와 같은 구체적인 미세구조 변화가 전류에 의한 비열효과를 통해 가속화 될 수 있음을 보여주고 있기 때문이다.

통전소성 현상은 줄 발열에 의한 큰 온도 상승 없이 전류 하에서 변형 시에도 인장률이 현저하게 증가됨으로써 비열 효과의 존재를 다시금 증명하였으며[10, 22, 23], 현재는 통전소성의 근본적인

메커니즘을 설명하기 위한 여러 연구가 보고되었다. Kim 등[24]은 제1원리 계산, 미세구조기반 유한요소 시뮬레이션 및 실험적 접근 방식을 기반으로 통전소성의 기원을 설명하였는데, 전류의 비열효과가 전류하에서 결함 근처의 전하 불균형에 의해 유도되는 입계, 전위, 자유표면 등과 같은 결함 근처의 원자 결합 강도의 약화로 설명될 수 있다고 제안하였다. Rudolf 등[25]은 전위, 결함 및 원자가 전류를 통한 열포논에 의해 산란 될 수 있으며 열 포논 및 전자 영향 모두가 통전소성을 위한 실행 가능한 메커니즘이 될 수 있다고 제안하였다.

1. 2. 전해연마(Electrochemical polishing; EP)

전해연마는 전기-화학적 반응을 이용한 금속재료의 연마 방법이며, 피연마재는 양극(Anode), 전극은 음극(Cathode)이 되어 전자가 양극에서 음극으로 이동하는데, 이때 양극의 금속이 이온으로 용해된다. 이를 통해 금속재료의 표면에 있는 요철 및 산화물과 같은 특정부분이 선택적으로 연마되어 표면이 평탄화 되고 거울처럼 광택하게 된다. 전해연마 중 금속시편인 양극에서 발생하는 반응을 대략적으로 그림 2에 나타냈다. 기계적 연마[26]나 집속 이온 빔 밀링(Focused ion beam milling; FIB)[27-29]과 같이 금속 시편의 표면을 변화시킬 수 있는 외력이나 변형이 가해지는 표면 처리 방식과 달리 전해연마는 전극과 공작물의 비접촉에 의한 연마이므로 정확한 미세구조 관찰을 위해 필요 시 최종 단계의 표면 처리 과정으로도 이용된다.

최근 금속시편의 미세구조 관찰을 위한 전해연마 중 준안정 스테인리스강의 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하는 현상이 최초로

관찰되었다. 본 연구실에서는 이 현상에 대해 외력과 변형이 가해지지 않는 순수한 전기화학적 공정인 전해연마가 시편표면에서 금속용출과 함께 전하 축적이 진행되는 과정임을 착안하여, 이를 통전소성과 유사한 현상으로 해석하였다. 시편 표면 돌기에 전하가 집중적으로 축적되면, 이 위치의 원자들에서 원자간 위치에너지의 변화가 발생하고, 이로 인해 평형원자간격이 변화되어 상당한 응력이 유발된다. 이렇게 전해연마에 의해 발생하는 응력의 크기는 제 1원리 계산으로부터 전하 축적량에 따라 계산되었으며, 이를 이용하여 응력유기 마르텐사이트 변태가 전해연마유기 마르텐사이트 변태의 원인임을 규명하였다[30].

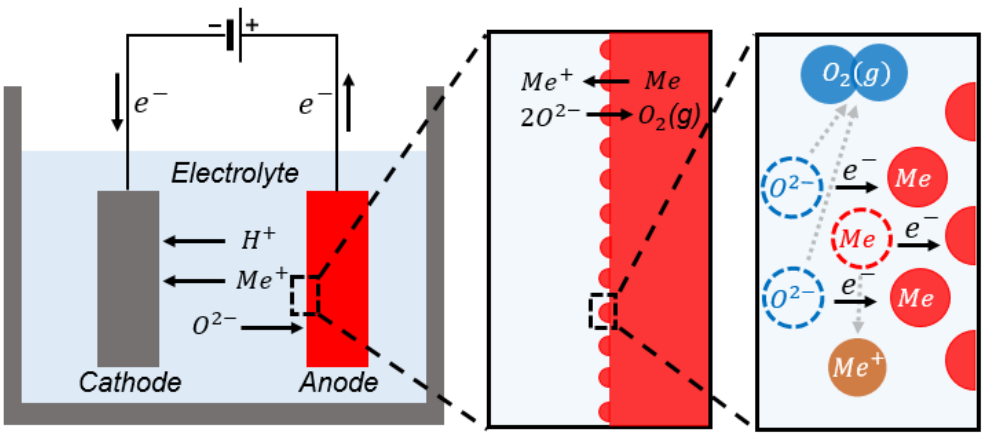

Figure 2. Schematic diagram of EP and oxidation–reduction reactions occurring around the surface asperity of metallic specimen

1. 3. 연구의 필요성 및 목적

앞서 언급된 통전소성 효과를 공정에 직접적으로 적용하기 위해 전기보조제조(Electrically-assisted manufacturing; EAM)에 대한 기술적인 연구는 지속적으로 증가하고 있다. 하지만 EAM 공정이 전통적인 열 역학적 공정에 비해 생산성, 효율성 및 재료 품질을 향상시키는데 사용할 수 있다는 보고[31, 32]에도 불구하고 현재 산업에 도입되어 적용된 실제 사례를 찾기 쉽지 않다. 전류 혹은 전하로 인해 발생하는 비열 효과에 대한 근본적인 메커니즘이 비교적 최근에 규명되기 시작하였고, 실제 공업에서 이용하기 위해 통제할 변수가 많아 결과에 대한 예측이 어렵기 때문이다.

따라서 본 연구는 표면 거칠기, 화학 조성 및 전해질 3가지 실험 조건이 마르텐사이트 상변태 속도론에 미치는 영향을 실험적으로 분석한 내용을 토대로 선행 연구에서 규명한 응력유기 마르텐사이트 모델을 발전시키고자 한다. 또한 마르텐사이트 변태를 유발하는 강력한 응력이 축적 전하에 의한 비열 효과임을 다시 한 번 확인하고, 이를 통해 차후 실질적인 전기보조제조 공정 설계뿐만 아니라 반도체/배터리의 전극 설계 시 활용할 수 있는 이론적/기술적 토대를 다지는데 그 의의가 있다.

제 2 장 실험방법

2. 1. 시편 정보

본 연구에서 사용된 소재들은 포스코에서 진공유도용융 방식으로 생산된 준안정 오스테나이트계 스테인리스강 판재이다. 잉곳은 두께 3mm로 열간 압연하고, 1100℃에서 5분 동안 어닐링 후 압하율 70%로 냉간 압연하여 두께 0.9mm로 만든 판재들을 제공받았다. 2가지 합금 #A, #B는 유사한 화학 조성을 가지며 표 1에 표기하였다.

Alloy	Element							
	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
#A	0.15	0.1	0.9	0.3	16	5	0.7	Bal.
#B	0.08	0.1	0.9	0.3	15.9	6.1	0.7	Bal.

Table 1. Chemical composition (wt. %) of two similar alloys #A and #B

2. 2. 시편 준비

먼저, 제공받은 판재는 법선 방향의 관찰을 위해 10mm * 20mm 크기의 직사각형 시편으로 가공되었다. 시편 표면의 산화층과 불순물을 제거하고, 표면 거칠기의 차이를 만들기 위해 #A 및 #B 시편은 20V 전압 하에서 60초, 120초, 그리고 180초 동안 10% 과염소산-90% 아세트산 혼합물을 전해질로 사용하여 전해연마 처리되었다. 이후 전해연마 처리된 시편은 열처리 중 산화를 방지하기 위해, 진공 상태에서 석영관에 밀봉된 뒤 1100℃에서 1시간 풀림 열처리하여 100% 오스테나이트 상을 만든 뒤 수냉되었다. 전해연마 시간을 조절함으로써 #A와 #B 강종에 대해 표면 거칠기가 다른 6가지의 시편이 준비되었으며, 서술상의 편의를 위해 각각 #A60, #A120, #A180, #B60, #B120, #B180으로 명명한다. 시편을 준비하는 과정은 그림 3에 나타냈다.

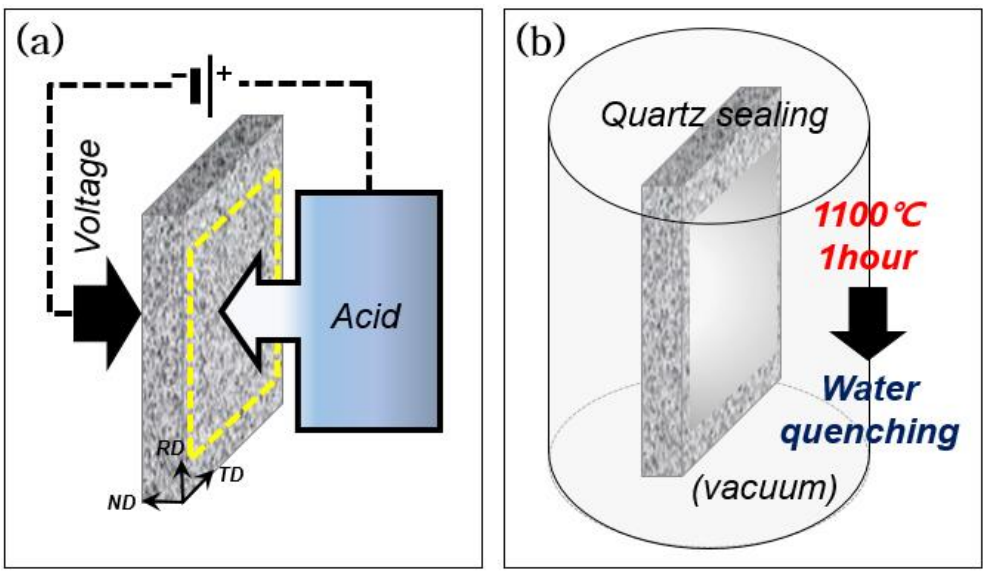

Figure 3. Experimental scheme: (a) EP treatment for removing oxidation layer and impurities, (b) Quartz sealing of specimen for protection of EP-treated surface during heat

2. 3. 전해연마 실험

전해연마는 Struers 사의 lectropol-5 모델을 사용하였고, 표 2에 나타낸 장비의 설정 값으로 모든 실험이 동일한 조건 하에서 30초, 60초, 120초, 그리고 180초 간 수행되었다. 또한 전기화학적 반응 시 음극에서 수소 충전에 의한 마르텐사이트 발생[33]을 피하기 위해 시편 관찰면이 양극으로 설정되었다.

먼저 강종에 따라 시편 표면에서 발생하는 마르텐사이트 변태의 특징을 비교하기 위해 조성이 다른 #A와 #B는 10% 과염소산-90% 아세트산의 혼합물을 전해질로 하여 동일한 조건하에 전해연마 처리되었다. 더하여, 표면 거칠기에 따른 전해연마 특성을 파악하기 위해 동일한 강종에 대해 초기 거칠기의 차이를 만든 뒤 전해연마 처리하였다. 마지막으로, 전해질 종류에 따른 특징을 비교하기 위해 10% 과염소산-90% 에탄올의 혼합물을 전해질로 사용하여 추가적인 전해연마 실험을 수행하였다.

	Mode	Area	Temp.	Volt.	Flow rate
Setting value	Only polishing	$1cm^2$	25℃	20V	13

Table 2. Setting values for EP equipment

2. 4. 거칠기 측정

전해연마 중 전기화학 반응은 시편 표면에서 발생하기 때문에 표면의 형상과 밀접한 관련이 있다. 따라서 전해연마 된 시편 표면의 형상을 측정하기 위해 주사탐침현미경(Atomic force microscopy; AFM)이 사용되었으며, 해당 장비는 0.05nm 분해능을 갖는 Park systems 사의 NX-10 모델이다. 표 3에 측정에 사용된 장비의 설정값을 나타냈다. 주사탐침현미경을 통해 획득한 데이터를 가공하여 표면에 존재하는 형상을 그림 4와 같이 3차원적으로 정량화 하였으며, XEI 소프트웨어를 사용하여 표면 돌출부의 형태학적 분포와 관련된 거칠기 매개변수를 얻었다. 다양한 모양과 크기의 돌기를 통계적으로 분석하고자 선 거칠기를 통해 추출한 평균 제곱근 편차(R_q)와 첨도(R_{ku})를 사용하였으며, 이는 아래의 식과 같다[34, 35]

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l}\int_0^l Z^2(x)dx} \qquad (1)$$

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^{\,4}}\left[\frac{1}{l}\int_0^l Z^4(x)dx\right] \qquad (2)$$

여기서 l과 x는 각각 돌기의 기준 길이와 기준 길이 내 절대 수평 좌표를 나타내고, Z(x)는 절대 수직 좌표를 나타낸다.

	Head mode	Source	Data width/height	Scan rate	X−Y scan size
Measurement condition	Non contact	Z−axis height	512pxl/ 512pxl	0.3Hz	$3 \times 3\ \mu m^2$

Table 3. Measurement conditions for AFM

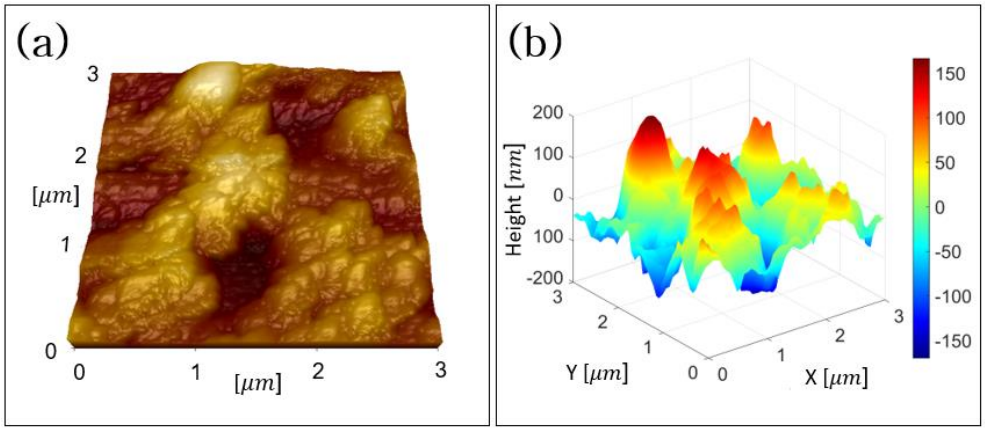

Figure 4. AFM images of 3×3 μm^2 region for morphological analysis of asperity: (a) The 3D image, (b) Z−axis height distribution contour map

2. 5. 미세조직 관찰

미세조직 관찰을 위해 전계방사 주사전자현미경(Field Emission scanning electron microscope; FE-SEM)은 ZEISS 사의 GeminiSEM 560 모델이 사용되었다. 장착된 전자후방산란회절 검출기(Electron backscatter diffraction system; EBSD)는 가속전압 15kV, 조리개 크기 60㎛로 설정하여 시편의 손상과 오염을 최소화하였고, 관찰 위치는 시편 중앙을 500배율로 확대하여 Step size 0.4㎛ 조건으로 EBSD 패턴을 수집하였다. 분석에는 EDAX 사의 TSL OIM Analysis 7 소프트웨어가 사용되었다.

제 3 장 결과 및 고찰

3. 1. 전해연마 실험결과

3. 1. 1. 초기 시편 거칠기 분석

본 전해연마 실험에 사용될 시편을 만들기 위해 시간을 달리하는 전처리 전해연마를 수행하여 다양한 표면 상태를 가지는 샘플을 준비한 뒤, 진공 열처리를 통해 100% 오스테나이트상을 갖는 최종 샘플을 제조하였다. 표면의 거칠기 매개변수 R_k 및 R_{ku} 그리고 돌기의 기준 길이(l)가 60초, 120초 및 180초의 전처리 전해연마 시간에 따라 나타나는 결과값을 그림 5에 나타냈으며, 각 결과값은 로그 정규분포를 따른다. #A 강종은 전처리 전해연마가 60초, 120초 및 180초간 수행되었을 때, R_q 평균값이 각각 104.5nm, 77.9nm, 50.3nm, R_{ku} 평균값은 2.21, 2.15, 2.11, 기준 길이 평균값은 301.8nm, 289.7nm, 295.5nm로 측정되었다. #B 강종은 전처리 전해연마가 60초, 120초 및 180초간 수행되었을 때, R_q 평균값이 각각 82.2nm, 56.1nm, 40.9nm, R_{ku} 평균값은 2.16, 2.08, 2.01, 기준 길이 평균값은 323.9nm, 348.5nm, 319.1nm로 측정되었다.

진공 열처리 전 전처리 전해연마 시간을 증가함에 따라 #A와 #B 모든 강종에서 R_q와 R_{ku} 평균값은 감소하며, 돌기 기준 길이는 크게 변화하지 않는 것으로 확인되었다. 이는 강종과 무관하게 전처리 전해연마 시간을 달리하여 진공 열처리할 경우 돌기의 크기와 관련된 기준 길이가 아닌 높이와 형태에 관련된 거칠기 매개변수를 변화시키는

것이 가능하다는 것을 보여준다. 동일한 시간동안 전처리 전해연마를 수행할 경우 #A 강종은 #B 강종보다 R_q와 R_{ku} 평균값이 컸으며, 돌기 기준 길이 평균값은 작았다.

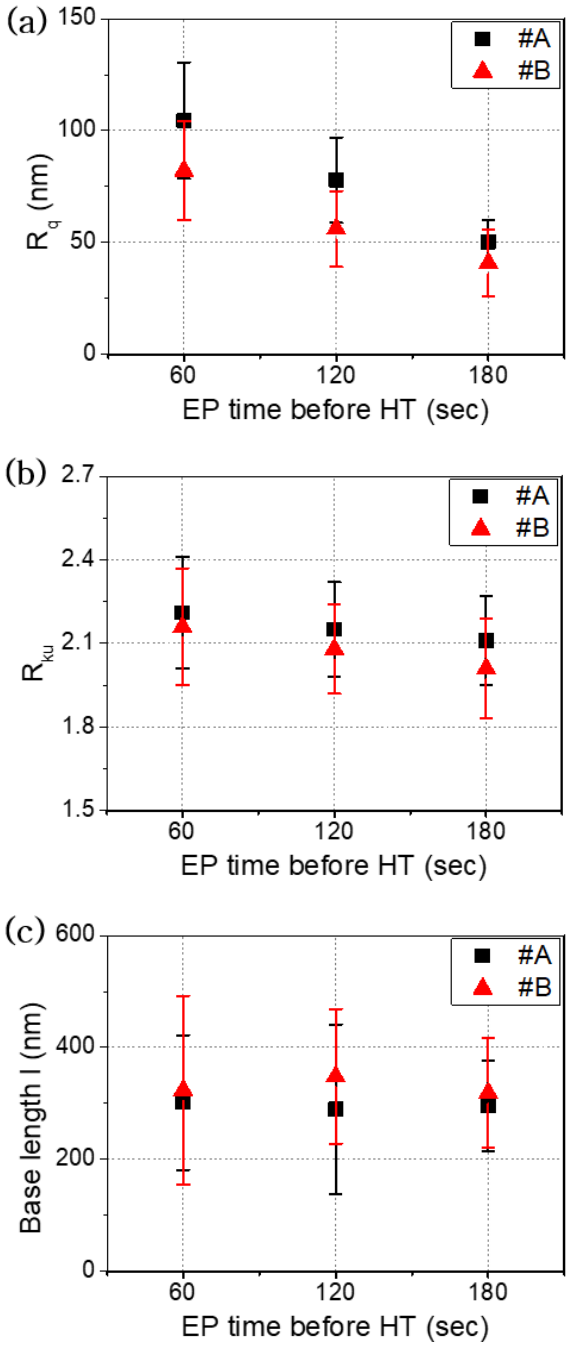

Figure 5. Surface roughness parameters and base length of asperity with heat treatment (HT) by different EP time (60s, 120s and 180s): (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base length l

3. 1. 2. 전해연마 시간에 따른 거칠기 분석

그림 6, 7은 #A, #B 시편 각각에 대하여 10% 과염소산-90% 아세트산의 혼합액을 전해질로 사용하여 전해연마 시간에 따라 거칠기 매개변수와 돌기의 기준 길이가 변화하는 양상을 나타낸 결과이며, 그림 8은 #A 시편에 대해 전해질을 10% 과염소산-90% 에탄올의 혼합액 사용하여 전해연마 처리한 결과이다.

모든 시편은 전해연마 시간에 따라 R_q 값이 증가한 뒤 서서히 감소하는 경향을 가졌다. 30초 시점 R_q 평균값이 증가하는 이유는 추후 3. 1. 3. 미세조직 분석에서 다루는 마르텐사이트 상변태와 관련 있다. 전해연마 초기에 표면의 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하여 부피를 팽창시키는 반응[36]을 집중적으로 일으키는데, 이때 생성되는 마르텐사이트 높이 증가량이 용출되는 돌기의 높이 감소량보다 크기 때문이다. 시간이 경과함에 따라 마르텐사이트로 변태할 수 있는 표면의 오스테나이트 면적이 감소하므로 상변태율 속도가 감소하며, 변태 완료된 마르텐사이트도 용출되므로 R_q 평균값은 초기에 비해 감소한다.

R_{ku} 평균값도 R_q와 같은 경향성을 갖는데 거칠기 매개변수 첨도, R_{ku}의 정의에 따라 30초 시점 표면에서 상변태된 마르텐사이트는 초기 오스테나이트 돌기 형태와 비교하여 첨(Sharp) 하며, 시간이 경과함에 따라 전해연마되어 완만한 형태를 가지기 때문이다.

돌기 기준 길이 분포를 통해 준비된 #A, #B 시편 표면에는 수백 nm 수준의 크기를 갖는 돌기가 존재하며, 평균값은 300nm 내외로 전해연마 전 후의 차이가 작다. 전해연마를 통해 생성된 마르텐사이트가 높이와 관련된 매개변수에는 영향을 주나, 돌기 면적과 관련된 매개변수에는 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

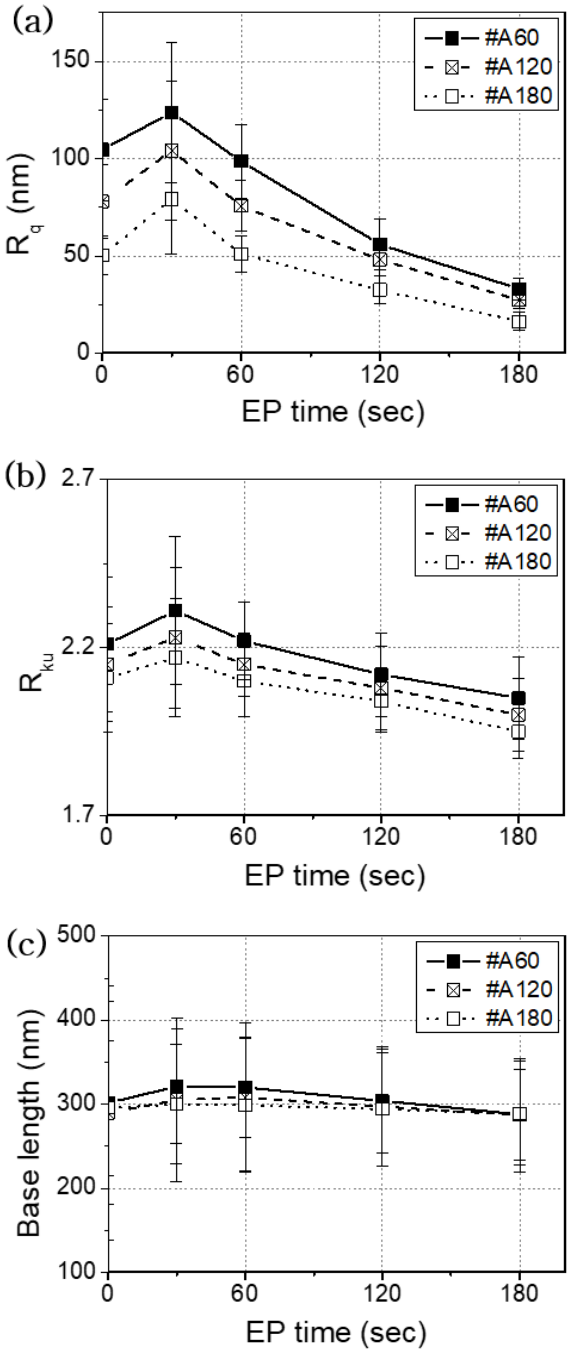

Figure 6. #A surface roughness parameters and base length of asperity over EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base length

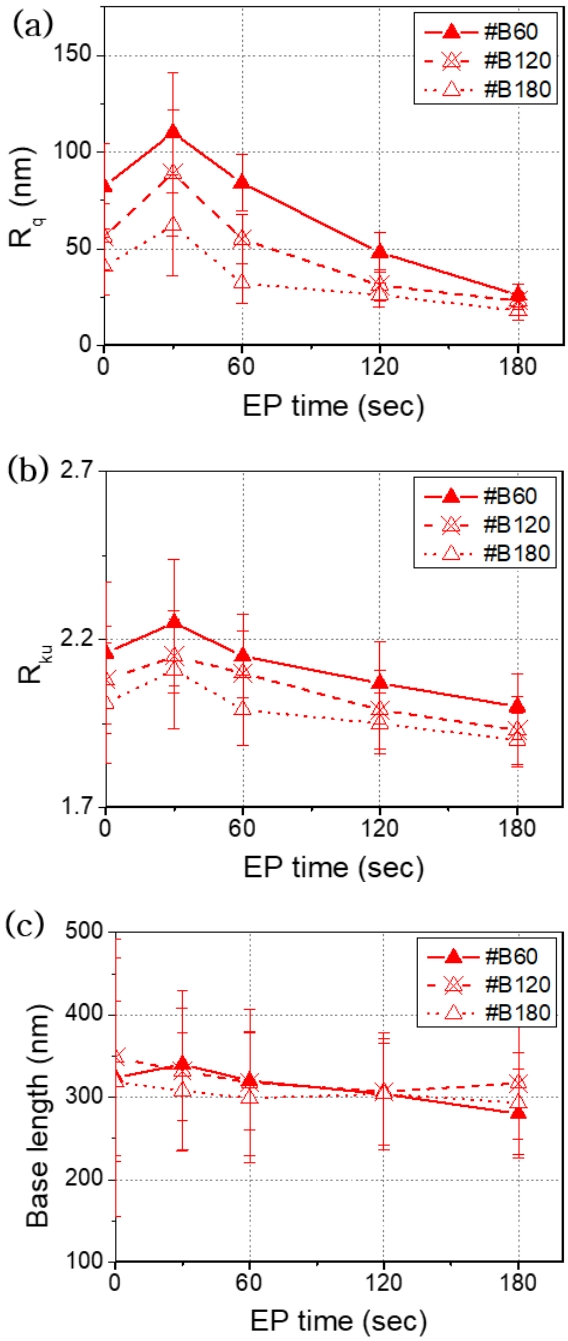

Figure 7. #B surface roughness parameters and base length of asperity over EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base length

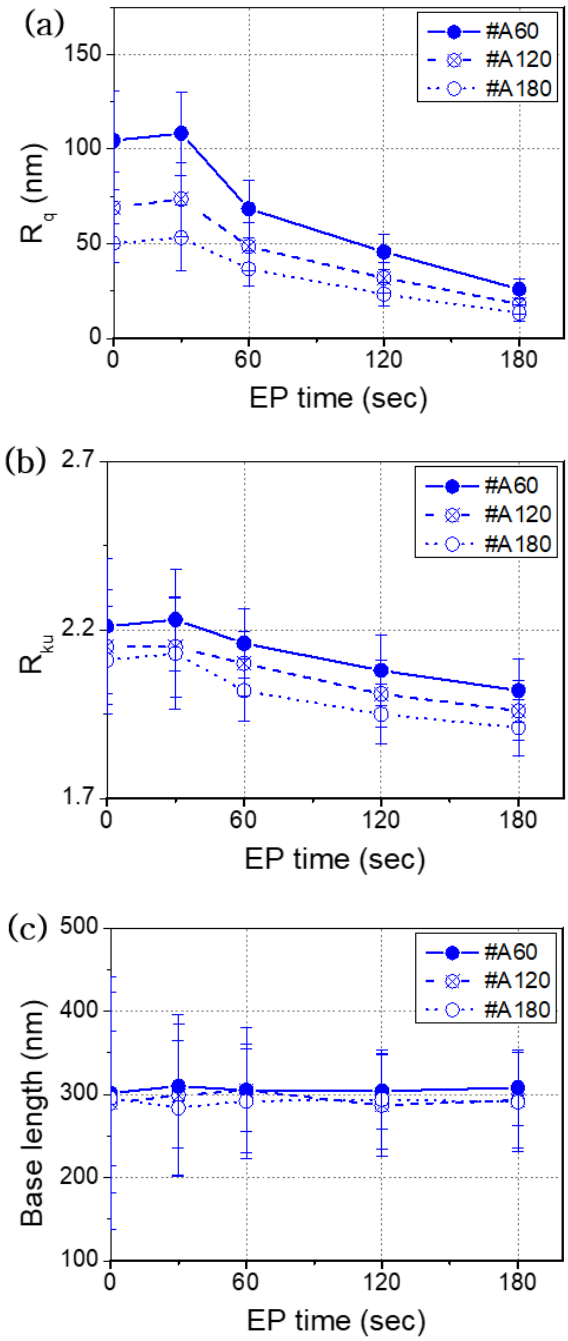

Figure 8. #A surface roughness parameters and base length of asperity over EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% ethanol: (a) R_q, (b) R_{ku} and (c) base length

3. 1. 3. 미세조직 분석

표면 거칠기와 강종, 전해질 차이에 의한 전해연마 유기 마르텐사이트는 미세조직 관찰로 수집된 상분율 데이터를 활용하여 분석되었다. 그림 9, 10은 #A, #B 시편 각각에 대하여 10% 과염소산-90% 아세트산의 혼합액을 전해질로 사용하여 전해연마 시간에 따라 마트텐사이트 상분율이 변화하는 양상을 나타낸 결과이며, 그림 11은 #A 시편에 대해 전해질을 10% 과염소산-90% 에탄올의 혼합액으로 전해연마 처리한 결과이다. 모든 시편은 조성에 관계없이 시간의 경과에 따라 마르텐사이트 상분율이 급격하게 증가한 이후 일정 시간 시점 이후 증가량이 감소하여, 일정 상분율에 수렴하는 양상을 보인다.

주목할만한 점은 동일한 강종 내에서 초기 거칠기 차이로 인한 마르텐사이트 상분율 결과가 뚜렷하게 차이를 보이며, 진공 열처리 전 전처리 전해연마 시간이 늘어날수록 상분율이 낮아지는 경향성을 갖는다는 것이다. 또한 전해질 차이로 인한 상분율의 차이도 주목할만하며, 10% 과염소산-90% 아세트산 혼합액을 전해질로 전해연마 하였을 때보다 아세트산을 에탄올로 변경하여 10% 과염소산-90% 에탄올 혼합액을 전해질로 하였을 때 상분율이 높게 관찰되었다.

초기 거칠기, 강종, 전해질이 다를 경우 전해연마 과정에서 변태되는 마르텐사이트 속도의 차이가 존재하며, 결과적으로 상분율의 차이로 나타났다.

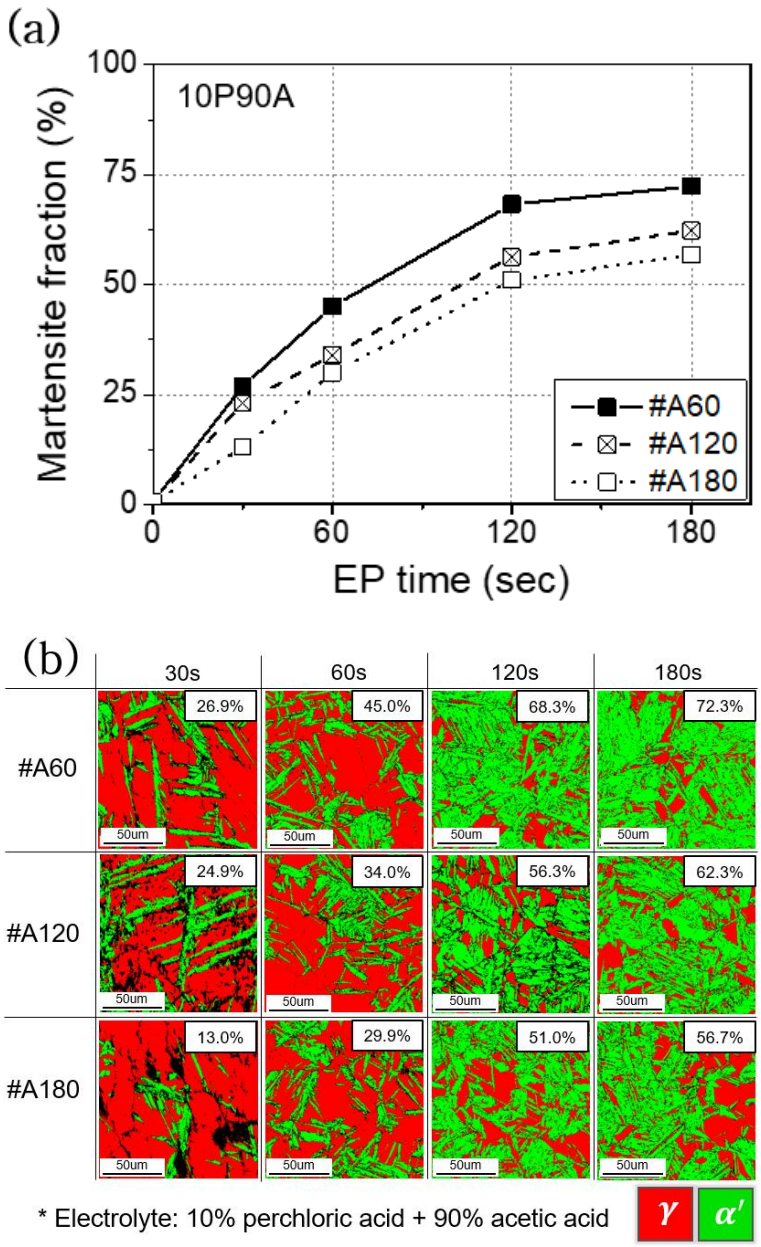

Figure 9. Martensite fraction during EP time for #A (#A60, #A120, #A180) surface using an electrolyte of 10% perchloric acid and 90% acetic acid(10P90A): (a) a graph, (b) images measured through EBSD

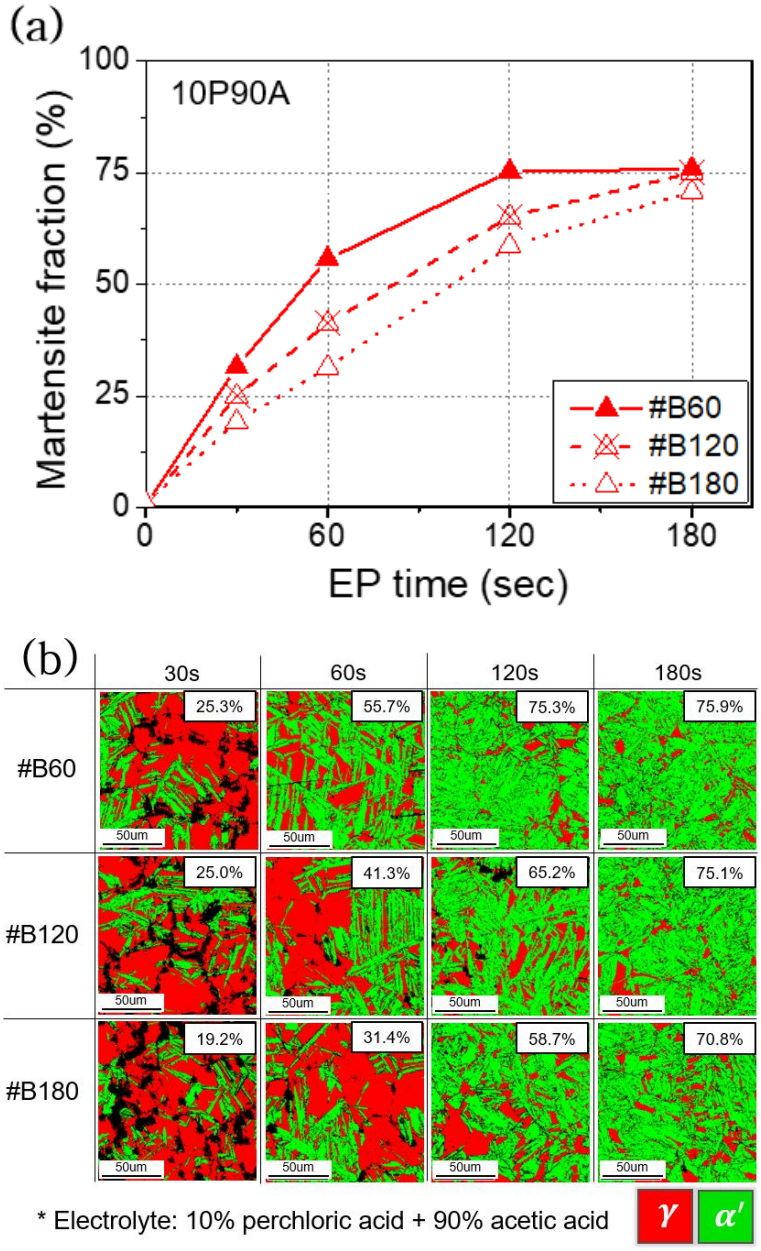

Figure 10. Martensite fraction during EP time for #B (#B60, #B120, #B180) surface using an electrolyte of 10% perchloric acid and 90% acetic acid(10P90A): (a) a graph, (b) images measured through EBSD

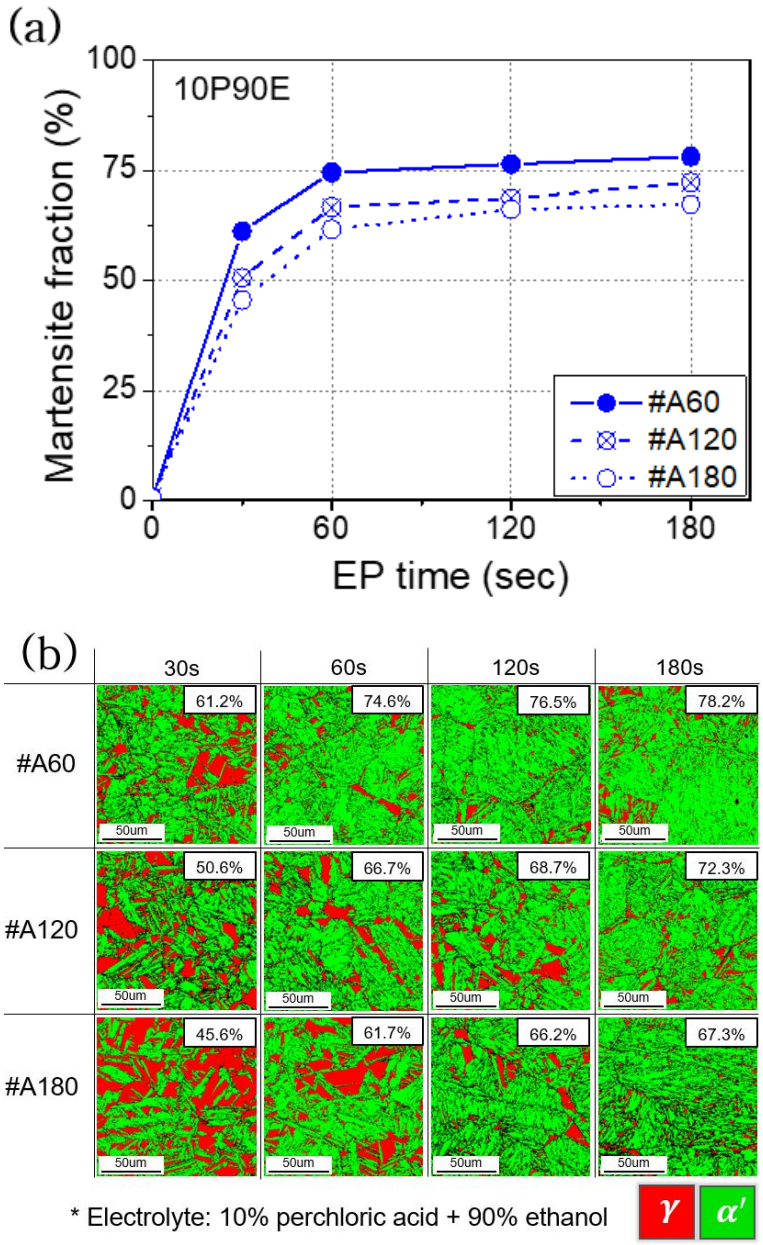

Figure 11. Martensite fraction during EP time for #A (#A60, #A120, #A180) surface using an electrolyte of 10% perchloric acid and 90% ethanol(10P90E): (a) a graph, (b) images measured through EBSD

3. 2. 조건별 비교분석

3. 2. 1. 거칠기에 따른 상분율 비교

초기 표면 거칠기 상태에 따라 전해연마 이후의 표면 거칠기가 달라진다는 것은 이미 여러 연구로부터 보고되어왔다[37, 38]. 본 연구에서는 동일한 강종 표면에 다양한 표면 거칠기를 만들기 위해 2. 2. 시편 준비 과정에서 전처리 전해연마 처리시간을 조절하였고(그림 3), 최종적으로 다양한 표면 거칠기를 갖는 시편을 확보할 수 있었다(그림 5). 전해연마 실험을 통해 각 시편의 거칠기 매개변수가 시간에 따라 변화하는 양상을 확인하였으며(그림 6 ~ 8), 초기 거칠기 차이로 인하여 전해연마 처리 시 변태되는 마르텐사이트 상분율을 관찰하였다(그림 9 ~ 11).

여기에서 초기 표면 거칠기 차이에 따라 상분율이 가장 큰 차이를 보이는 동일한 강종 및 전해질 실험 내 두 시편을 선정하였으며, #A60, #A180 시편에 대해 10% 과염소산-90% 아세트산으로 전해연마 처리한 결과를 비교 및 분석하기 편하도록 그림 12에 별도로 나타냈다. #A60, #180 두 시편의 초기 거칠기 매개변수는 R_q 평균값이 104.5nm, 50.3nm로 #A60이 약 54.2nm 높았으며 이 수치는 #A180의 두 배에 해당하는 수치이다. 또한 R_{ku} 평균값이 2.21, 2.11로 #A60이 약 0.10 높았으며, 돌기 기준 길이 평균값은 301.8nm, 295.5nm로 #A60이 약 6.3nm 높았다. 전해연마 처리 30초 수행 후 마르텐사이트 상분율이 각각 26.9%, 13.0%로 #A60이 약 13.9% 높았고, 전해연마 처리가 지속됨에 따라 #A60은 #A180보다 높은 마르텐사이트 상분율을 유지하며 180초 수행 후 72.3%로 #A180의 56.7%보다 약 15.6%

높게 나타났다.

선행 연구에서 전해연마 중 발생하는 마르텐사이트는 전해연마 중 돌기에 축적되는 전하에 의한 응력이 원인임을 규명하였으며, 이해를 돕기 위해 DFT 계산을 바탕으로 돌기에 축적된 전하가 (111)면으로 유입되는 양에 따라 순철(Fe) 원자당 유도되는 응력을 그림 13에 나타냈다. 제1원리 계산에 따르면 응력의 크기를 결정짓는 중요한 요소는 금속표면 돌기에 축적되는 전하의 양이며, 그 값은 R_{ku}가 증가할수록 선형적으로 증가하고 돌기 기준 길이가 증가할수록 지수적으로 감소한다. 따라서 전해연마 시 #A60와 #A180의 돌기 기준 길이의 변화가 크지 않고, #A60의 R_q, R_{ku} 값이 #A180의 값보다 크다면 축적되는 전하의 양이 상대적으로 많을 것이므로 큰 응력이 발생하는 #A60의 상분율이 높은 것이 설명되며, 선행 연구가 규명한 메커니즘에 대한 강력한 근거로 활용할 수 있다. 결론적으로 표면의 거칠기 특성은 형태학적으로 축적 전하량을 결정하는데 중요한 요소임을 확인하였다.

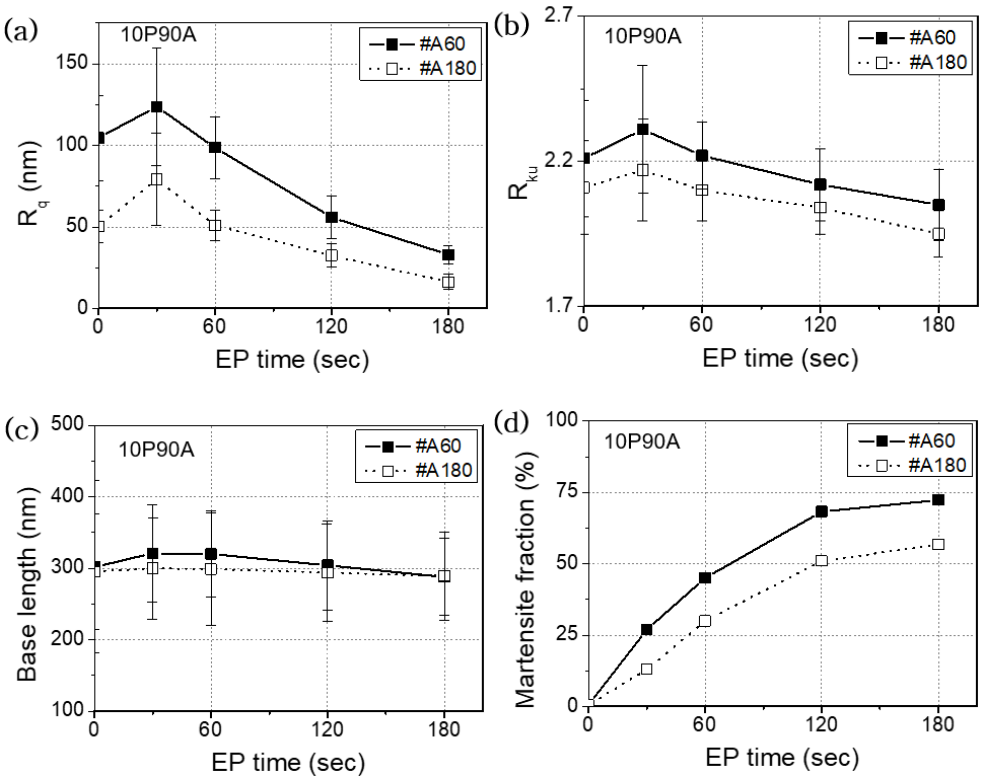

Figure 12. Surface roughness parameters, base length of asperity and martensite fraction of #A60 and #A180 during EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku}, (c) base length and (d) martensite fraction

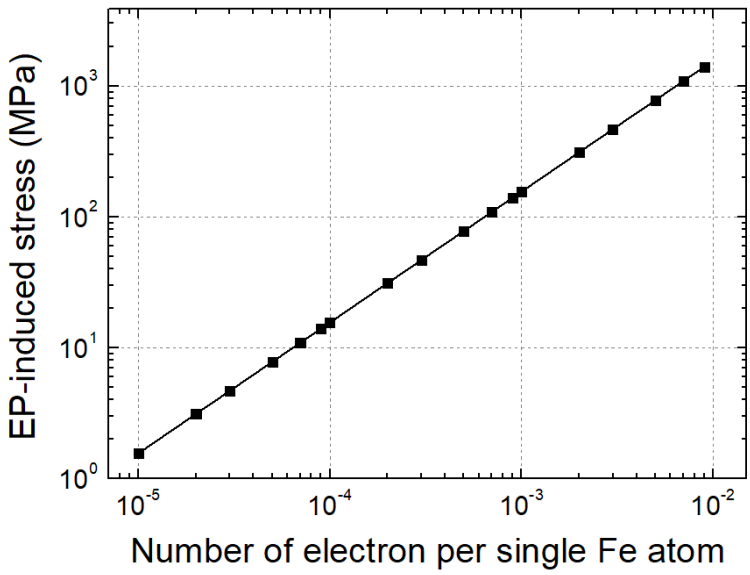

Figure 13. EP−induced stress caused by the number of electrons per single Fe atom flowing into the asperity

3. 2. 2. 강종에 따른 상분율 비교

다음으로 실험에 사용된 #A와 #B 두 강종의 화학적 조성 차이에 의한 마르텐사이트 변태 특징을 비교하고자 그림 5에서 열처리된 6가지 시편(#A60, #A120, #A180, #B60, #B120, #B180) 중 거칠기 매개변수가 최대한 유사한 두 시편을 선정하였고, #A120과 #B60에 대해 10% 과염소산-90% 아세트산의 혼합물을 전해질로 하여 비교하였다. #A120, #B60 두 시편에 대한 거칠기 매개변수 R_q, R_{ku}와 돌기의 기준 길이, 상분율을 비교하기 편하도록 그림 14에 나타냈다. #A120과 #B60 시편의 거칠기와 관련된 그림 14(a) ~ (c)에서 시간의 경과에 따른 거칠기 변화 경향 자체는 유사하였으나, 그림 14(d) 시간에 따른 마르텐사이트 상분율에서 #A120 시편보다 #B60 시편의 상분율이 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있었다.

초기 R_q 평균값은 #A120이 77.9nm, #B60이 82.2nm로 #B60이 약 4.5nm 높았고, R_{ku} 평균값은 #A120이 2.15, #B60이 2.16으로 #B60이 약 0.01 높았으며, 돌기 기준 길이는 #A120이 289.7nm, #B60이 323.9nm로 #B60이 약 34.2nm 높았다. 앞서 거칠기 특성에 따라 돌기에 축적되는 전하의 양이 결정된다는 결론에 따라 R_{ku}값이 비슷할 경우 돌기 기준 길이가 #A120보다 높은 값을 갖는 #B60에는 상대적으로 축적되는 전하의 양이 적다. 그럼에도 불구하고 전해연마 30초 시점 #B60의 마르텐사이트 상분율은 31.5%로 #A120의 23.0%보다 약 8.5% 높았으며, 전해연마 180초 후에는 #B60이 75.9%로 #A120의 62.3%보다 13.6%의 높은 상분율을 보였다.

표 1 을 참고하면 #A 와 #B 화학조성 중 가장 큰 차이를 보이는 것은 탄소 함량이며 각각 0.15, 0.08 중량%이므로, 이에 따른 영향을 분석하였다. 탄소(C)는 철강에서 침투형 고용체로서 격자 상수(lattice parameter)를 변화시키는 주요한 원소이며, 탄소 함량이 증가할수록 격자 상수는 증가한다[39, 40]. 이는 준안정 상태인 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변태하기 위해 필요한 임계 마르텐사이트 상변태 에너지 차이를 만들어주므로 아래와 같이 계산하였다. 준안정 오스테나이트에서 마르텐사이트 상변태 동역학은 각 상의 자유 에너지와 밀접한 관련이 있다. 따라서 Thermo-Calc[41]을 사용하면 조성에 따라 각 상의 자유 에너지를 계산할 수 있으므로 그림 15 에 #A 와 #B 에 대한 자유 에너지를 온도의 함수로 나타내고, 마르텐사이트 시작 온도(M_s)를 다음 방정식[42]을 통해 계산하여 #A(−87℃), #B(−81℃)로 표시하였다.

$$M_s(℃): 499-308C-32.4Mn-27Cr-16.2Ni-10.8Si-10.8Mo-10.8W \quad (3)$$

전해연마 중 상온에서 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하기 위한 상변태 에너지는 상온과 M_s에서 오스테나이트-마르텐사이트간 자유 에너지 차이를 계산함으로써 비교하였다. #A의 임계 마르텐사이트 상변태 에너지는

$$\Delta G_{M_s}^{\gamma\rightarrow\alpha'} - \Delta G_{25\,℃}^{\gamma\rightarrow\alpha'} = 2696 - 2393 = 303\ (J/mol)$$

으로 계산되었으며, #B의 임계 마트텐사이트 상변태 에너지는

$$\Delta G_{M_s}^{\gamma\rightarrow\alpha'} - \Delta G_{25\,℃}^{\gamma\rightarrow\alpha'} = 2648 - 2378 = 270\ (J/mol)$$

으로 계산되었다. 따라서 #B는 #A보다 상온에서 임계 마르텐사이트 상변태 에너지가 33 J/mol 작으므로 전해연마 유도 응력이 동일하거나 작은 경우에도 더 많은 돌기에서 임계 마르텐사이트 상변태 에너지 이상의 구동력으로 작용할 수 있으므로 #B가 전해연마가 진행되는 과정에서 #A보다 상분율이 높은 이유가 설명되며, 이 결과 역시 선행 연구가 규명한 메커니즘에 대한 강력한 근거로 활용할 수 있다. 결론적으로 강종의 화학적 조성은 열역학적으로 임계자유에너지를 결정하는데 중요한 요소임을 확인하였다.

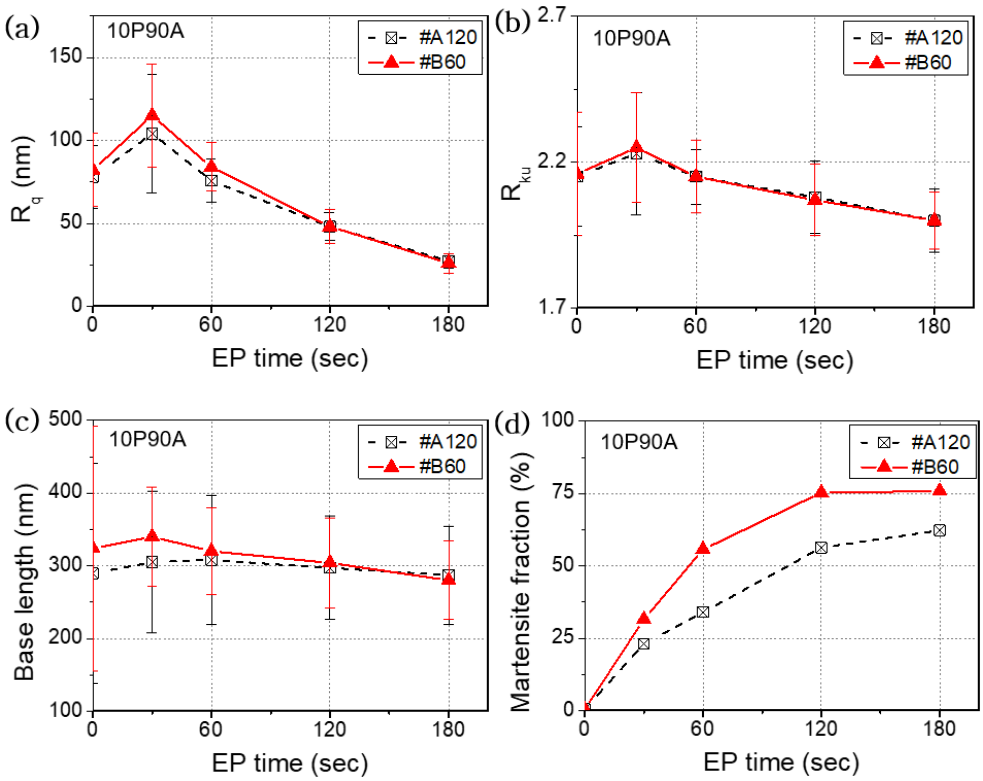

Figure 14. Surface roughness parameters, base length of asperity and martensite fraction of #A120 and #B60 during EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid, 90% acetic acid: (a) R_q, (b) R_{ku}, (c) base length and (d) martensite fraction

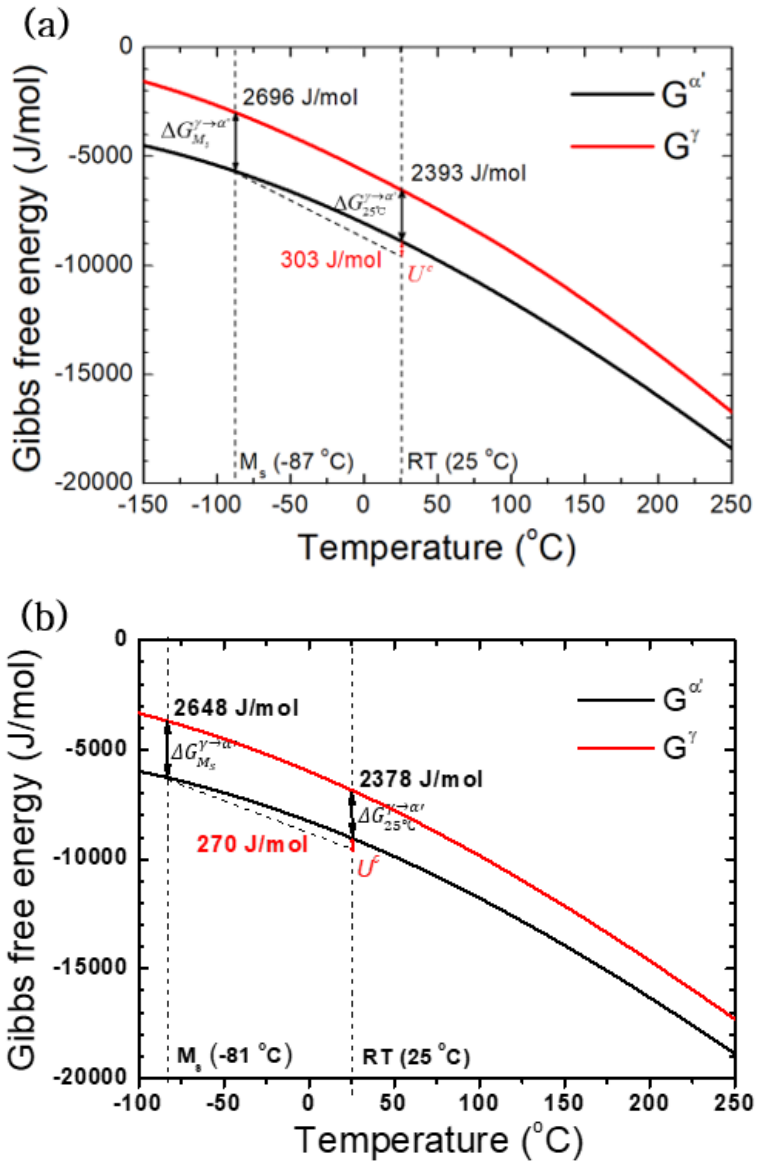

Figure 15. Temperature-dependent Gibbs free energy change of martensite and austenite calculated by Thermo-Calc at room temperature (25 ℃) and Ms temperature: (a) #A (-87℃), (b) #B (-81℃)

3. 2. 3. 전해질에 따른 상분율 비교

전해연마 공정에서 전해질의 종류는 금속표면의 거칠기를 변화시키는 중요한 요소이며, 여러 연구를 통해 유전율과 관련된 이온의 분극화에 따른 전류 밀도, 산 농도에 따른 부식 등이 전기화학적 반응에 의해 복합적으로 발생한다고 보고되고 있다[43-45]. 선행 연구[30]에서 사용된 과염소산-아세트산 혼합액은 일반적으로 대부분의 금속 전해연마에 사용되는 강산-약산 조합의 전해질이며[46], 시편의 종류 및 부피 비율에 따라 나타나는 표면 거칠기의 전해연마 결과가 다르다[43]. 본 연구에서는 앞서 과염소산-에탄올 혼합액을 대조군으로 선택하였다고 언급하였으며, 부피비율은 1:9로 같다. #A60에 대해 전해질 차이를 주고 전해연마 처리하여 비교한 결과를 그림 16에 별도로 나타냈다.

먼저 마르텐사이트 상분율을 비교하면 전해연마 처리 30 초 경과 10% 과염소산-90% 아세트산 혼합물(10P90A)을 전해질로 실험한 시편은 26.9%, 10% 과염소산-90% 에탄올 혼합물(10P90E)을 전해질로 실험한 대조군은 61.2%로, 10P90E 의 경우 약 34.3% 높았다. 전해연마 처리가 지속됨에 따라 10P90 가 더 높은 상분율을 보이며 180 초 후 10P90E 는 78.2%로 10P90A 의 72.3%보다 약 5.9% 높았다. 시편 표면의 거칠기 형상이 전하축적량에 대해 영향을 준다는 앞선 분석에 따르면 단순히 거칠기 매개변수인 R_q 와 R_{ku} 값이 낮은 10P90E 전해질에서 마르텐사이트 상분율이 높다는 것은 반대되는 결과이다. 따라서 전해질에 따라 나타나는 마르텐사이트 변태 특징을 비교하기 위해 시편 표면에서 발생하는 전기화학 반응에서 전하량과 관련된 유전율을 변수로 선정하고 분석하였다.

전해질에 전압이 가해질 경우 시편 표면으로부터 거리에 따라 전하가 유입될 수 있는 산소 이온 농도는 그림 17 과 같으며, 거리가 가까울수록 높은 산소 이온 농도로 인해 전기화학 반응이 빠르게 발생한다. 금속 용출 과정이 빠르게 발생함과 동시에 유입되는 전하의 속도도 증가하여 축적되는 전하량이 증가한다. 따라서 유전율에 따라 고정된 형상의 돌기 끝에 축적되는 전하량을 COMSOL 로 계산하여 그림 18 에 나타내고, 10P90A 와 10P90E 전해질의 유전율을 비교하였다. 혼합액이 전해질이면 유전율은

$$\varepsilon = \varepsilon_1 V_1 + \varepsilon_2 V_2 \qquad (4)$$

로 계산되며, 상온에서 과염소산 115, 아세트산 6 및 에탄올 22 의 유전율을 가지기 때문에, 10P90A 전해질의 유전율 ε_{10P90A} 은 17, 10P90E 전해질의 유전율 ε_{10P90E} 은 31 의 값을 갖는다. 축적 전하가 유전율에 비례한다는 결과에 따라 유전율이 약 1.8 배 높은 10P90E 전해질을 사용한 시편의 표면에 축적되는 전하가 많아 유도되는 응력이 크므로 거칠기 매개변수 R_q 와 R_{ku} 값이 낮더라도 마르텐사이트 상분율이 높은 이유가 설명되며, 선행 연구가 규명한 메커니즘에 대한 강력한 근거로 활용할 수 있다. 결론적으로 전해질의 유전율은 전기화학적으로 축적 전하량을 결정하는데 중요한 요소임을 확인하였다.

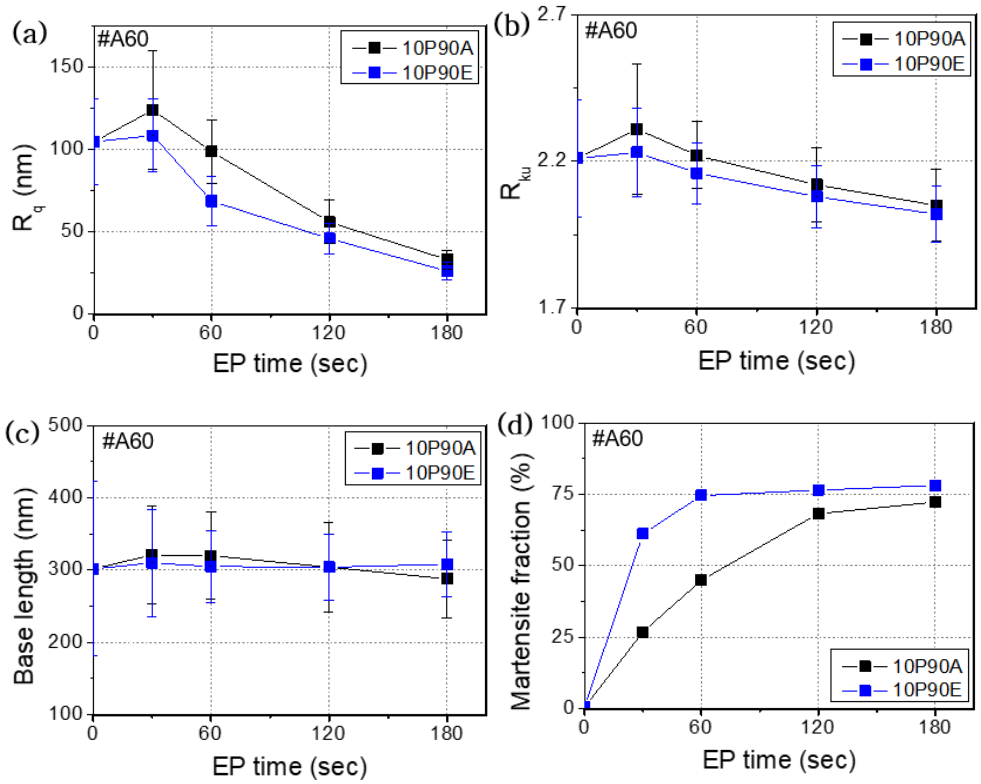

Figure 16. Surface roughness parameters, base length of asperity and martensite fraction of #A60 during EP time (30s, 60s, 120s and 180s) with a mixture of 10% perchloric acid and 90% acetic acid or a mixture of 10% perchloric acid and 90% ethanol: (a) R_q, (b) R_{ku}, (c) base length and (d) martensite fraction

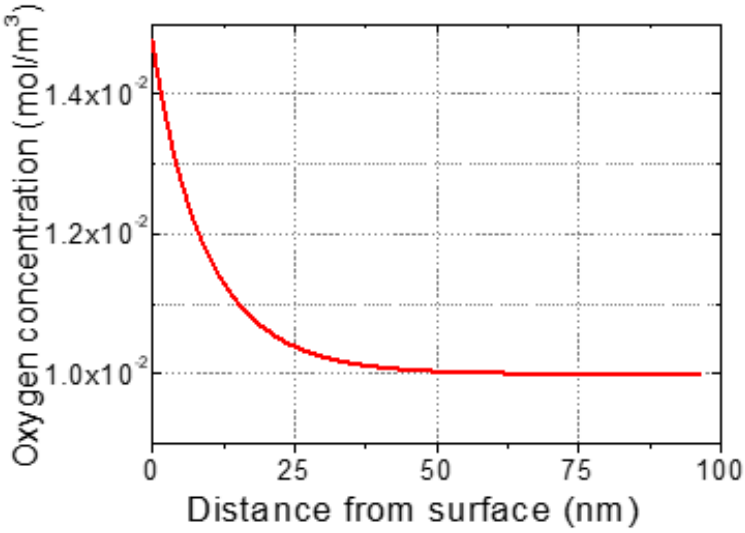

Figure 17. Oxygen concentration according to distance from surface during EP

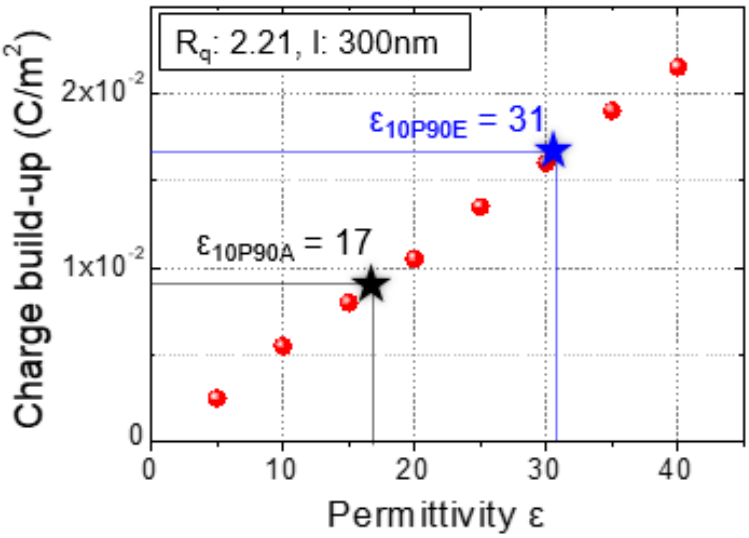

Figure 18. Charge build-up according to the permittivity on asperity with R_q 2.21 and base length 300nm at 20V

3. 3. 마르텐사이트 상변태 속도론

3. 3. 1. 돌기에 축적되는 전하량

앞선 거칠기 및 전해질 조건에 따른 실험 결과에 따르면 마르텐사이트를 유발하기 위한 응력은 표면 돌기에 축적되는 전하량에 의해 선형적으로 증가한다(그림 13). 따라서 표면 돌기에 축적되는 전하량을 정량화 하고자 거칠기 매개변수 R_q와 R_{ku}, 기준 돌기 길이 l에 대해 철 원자당 유입되는 전자의 수를 계산하여 그림 19에 나타냈다. 20V의 동일한 조건에서 돌기에 축적되는 전하량은 R_{ku}의 값에 의해 선형적으로 증가하며, 돌기 기준 길이인 l에 대해서는 지수적으로 감소한다. 돌기에 축적되는 전하량에 큰 영향을 미치는 요소는 기준 길이로 나타나지만, 전해연마 중 l은 수백nm 수준에서 변화가 거의 없다는 분석 결과(그림 6 ~ 8)로 미루어, 돌기에 축적되는 전하량은 전해연마 전 측정된 초기 l 값과 전해연마 중 변하는 R_{ku} 값에 의한 영향을 고려해야 함을 알 수 있다.

다음으로 전해질의 유전율은 전하의 이동속도와 관련되므로 돌기에 축적되는 전하량에 영향을 미친다. 따라서 그림 18에서 계산된 결과처럼 유전율이 증가하면 고정된 형상의 돌기에 축적되는 전하량은 선형적으로 증가한다. 또한 전해연마 공정이 전하가 유입되는 과정과 동시에 금속용출 되는 과정임을 고려하면, 시편 표면에서 생성된 마르텐사이트가 연마되어 층 아래의 오스테나이트가 나타난다. 따라서 동일한 곳을 관찰하기 위해 관찰 부위 근처에 비커스 경도기로 표시하고 위치를 찾아 EBSD로 재관찰한 결과를 그림 20에 나타냈다. 그림 20 (a)의 오른쪽 위 타원의 오스테나이트 영역이 (b)에서 마르텐사이트로

변하는 과정과 동시에 (a)의 왼쪽 아래 타원의 마르텐사이트 영역이 (b)에서 오스테나이트로 나타난 것은 이를 증명한다. 또한 그림 16 (d)를 참고하면 유전율이 높은 10P90E 전해질은 돌기에 축적되는 전하량이 높아 전해연마 초기 유도 응력이 강력하게 상변태를 발생시켰으나 이후 마르텐사이트가 연마되어 층 아래의 오스테나이트가 나타나서 마르텐사이트 상분율이 약 75%에서 더 이상 증가하지 않는 평형상태에 60초 시점 도달하였고, 10P90A 전해질에서는 약 70% 평형상태에 120초 시점 도달하였다.

이처럼 전해연마 공정에서 축적 전하량은 돌기의 형상 및 유전율에 의해 영향을 받으며, 축적 전하량이 증가할 경우 유도되는 응력이 증가한다는 것뿐만 아니라 전해연마 속도의 증가를 가져온다는 것을 확인하였다.

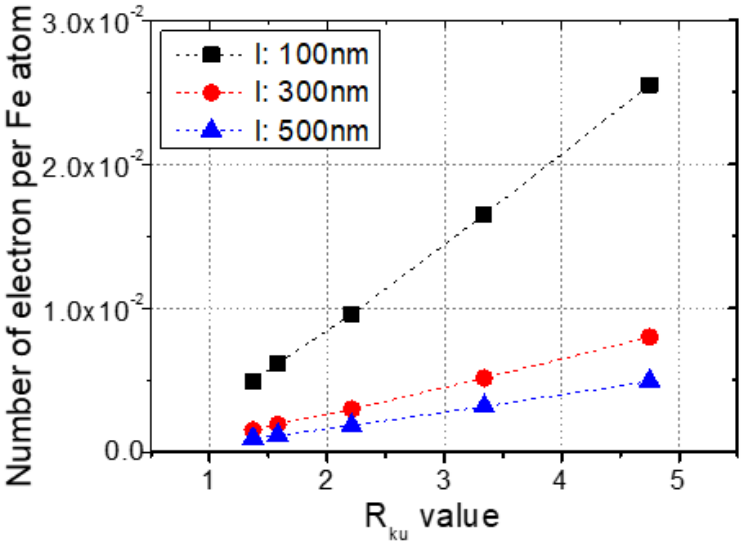

Figure 19. Number of electron per Fe atom according to the R_{ku} and base length of asperity

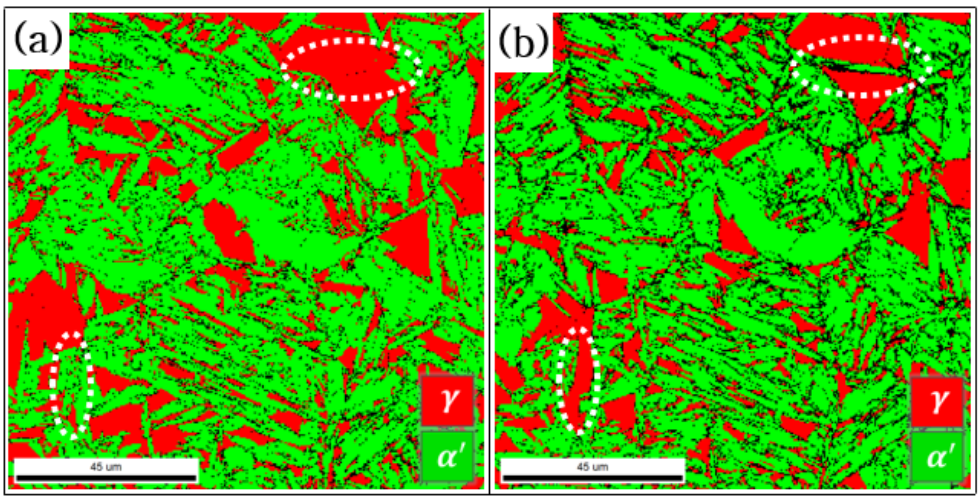

Figure 20. EBSD phase maps of the same site surface of #A60 after EP treatment by electrolyte of 10P90A: (a) 180s, (b) 240s

3. 3. 2. 임계 자유 에너지

강종의 화학적 조성이 다르기 때문에 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변태하기 위한 상온에서의 임계 자유 에너지가 다르다. 합금 원소가 철 구조안에 고용체로 위치하면 DFT를 통한 계산이 제한적이므로 순철 원자당 유입되는 전하량에 대한 전해연마 유기응력(그림 13)과 격자 변형 사이의 상호 작용 에너지 계산을 수행하였다. 자세한 계산 유도는 선행 연구[30]에 명시되어 있다. 계산된 상호 작용 에너지와 임계 마르텐사이트 상변태 에너지를 비교하기 위해 동일한 방법으로 #A와 #B 강종에 대한 상호 작용 에너지 계산을 수행하고, 그림 21에 나타냈다. #A와 #B의 임계 마르텐사이트 상변태 에너지는 각각 303 J/mol과 270 J/mol로 상호 작용 에너지와 대응하면 390 MPa, 347 MPa이므로, #B가 43 MPa 작다는 것을 보여준다.

합금의 화학적 조성은 임계 자유 에너지의 변화를 가져왔으며, 임계 마르텐사이트 상변태 에너지는 탄소의 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 따라서 0.15중량% 미만의 탄소강 표면에서 전해연마 유기 마르텐사이트 변태는 탄소함량이 적을수록 격자 변형에 의한 상호 작용 에너지가 작으므로 활발히 발생한다.

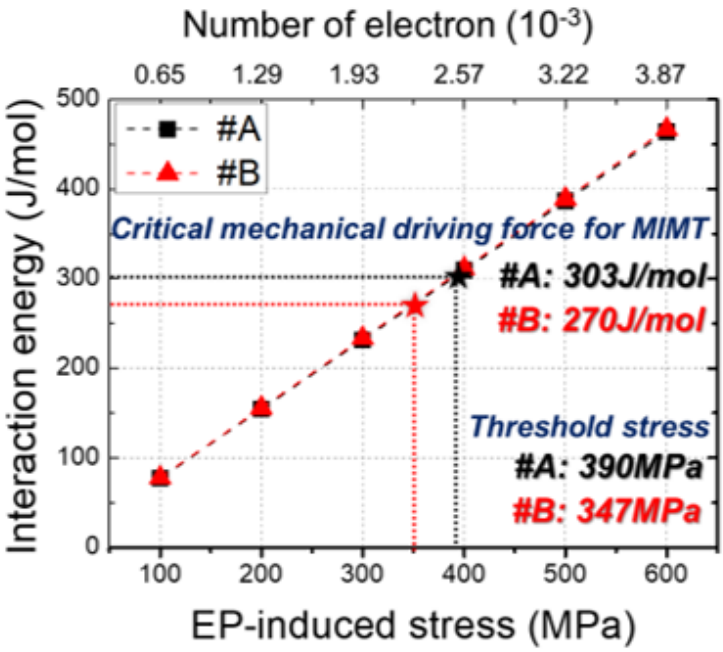

Figure 21. Interaction energy generated inside the #A and #B unit cell by EP-induced stress; the number of electrons Fe per atom corresponding to the EP-induced stress are shown in the top axis of the graph from the calculation in Fig. 13.

3. 4. 비열 효과에 대한 고찰

3. 4. 1. 전해연마 유기 마르텐사이트

본 연구 내용은 전류 또는 전하에 의해 발생하는 비열 효과가 축적전하로 인한 효과이며, 전해연마 조건 아래에서는 준안정 오스테나이트계 스테인리스강 표면에서 응력유기 마르텐사이트 변태가 발생한다는 것을 실험적으로 증명하였다. 상온에서 준안정상인 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하기 위해서는 임계 자유 에너지 이상의 구동력이 필요하므로, 구동력으로 작용하는 축적전하 유기응력과 화학적 조성에 의해 결정되는 임계 자유 에너지의 크기는 응력유기 마르텐사이트 변태에서 중요한 요소임을 확인하였다. 전해연마 시 표면 거칠기 매개변수 R_q 및 R_{ku} 가 높은 값을 갖는 시편 또는 유전율이 높은 전해질을 사용할 경우 구동력으로 작용할 축적전하 유기응력은 임계 자유 에너지보다 상당히 크므로 마르텐사이트 상분율을 증가시키며, 변태 속도에도 영향을 준다는 것을 보여주었다.

3. 4. 2. 축적전하 유기 응력

통전소성 효과는 전류 혹은 전하가 금속 내·외에 존재하는 다양한 결함에서 불균형한 움직임을 가지면서 축적되는 전하량에 의해 나타나는 효과이다. 국부적으로 축적전하량은 원자들에서 원자간 위치에너지의 변화를 순간적으로 만들어 내므로 평형원자간격이 변화하는데 이때 응력이 생긴다. 전해연마 실험은 전해질과 금속이 접촉한 표면에서 발생하는 전기화학적 반응이므로 극표면 중에서도 특히

돌기에 축적되는 전하량이 많다. 따라서 축적 전하량이 충분히 원자간 위치에너지 변화를 유발하였고, 마르텐사이트 변태를 발생시켰다. 공업적인 관점에서 금속용출 과정이 주요한 공정인 전해연마를 비열효과와 접목하여 활용할 수 있는 분야는 제한적이다. 그러므로 축적 전하에 의한 응력과 임계 자유 에너지만을 고려한 축적전하 유기 응력을 발전시켜야 한다. 자기장은 전류의 흐름에 저항을 줄 수 있는 물리적인 특성으로 인하여 축적되는 전하량 증가시키기 위한 방법으로 제안된다. 자기장 하에서 금속재료에 축적되는 전하량을 증가시킴으로써 축적전하 유기 응력을 정량화 한다면 공업적으로 다양한 분야에서 활용되는 것이 가능하다.

제 4 장 결 론

준안정 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에서 전하의 축적에 의해 발생하는 응력유기 마르텐사이트를 최초로 발견하고 변태 메커니즘을 밝힌 선행 연구를 바탕으로 표면 거칠기, 화학 조성 및 전해질 3가지 실험 조건은 마르텐사이트 상변태 속도론에 영향을 미친다는 것을 실험적으로 확인하였다.

먼저, 표면에 존재하는 돌기의 기준 길이가 작을수록 그리고 표면 돌기의 평균 제곱근 편차(R_q) 및 첨도(R_{ku})가 클수록 마르텐사이트 상분율이 높다는 것을 확인하였다. 다음으로, 준안정 오스테나이트상의 화학적 조성은 안정성과 관련이 있으며, 상온에서의 마르텐사이트 변태를 위한 임계자유에너지가 작을수록 마르텐사이트 상분율이 높은 것을 확인하였다. 마지막으로, 유전율이 높은 전해액을 사용한 경우에 마르텐사이트 상분율이 높다는 것과, 축적 전하량에 증가에 따른 마르텐사이트 상변태 속도 증가뿐만 아니라 마르텐사이트의 제거 속도도 증가됨을 확인하였다.

본 연구의 결과는 통전소성의 기원으로 알려진 전류 또는 전하의 비열 효과가 전하 축적에 의한 원자 간 위치에너지의 변화와 밀접한 관련이 있음을 실험적으로 보여주었으며, 추후 공업적으로 비열 효과를 정량화하고 활용할 수 있는 기반을 마련했다는 점에 의의가 있다.

참고문헌

[1] Machlin E. Journal of applied physics, 30 (1959) 1109.

[2] Troitskii O. ZhETF Pisma Redaktsiiu, 10 (1969) 18.

[3] K. Okazaki, M. Kagawa, H. Conrad, Scr. Metall., 12 (1978) 1063.

[4] H. Conrad, Materials Science & Engineering: A, 287 (2000) 276.

[5] C. Ross, J. T. Roth, ASME 2005 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (2005) 363.

[6] C. D. Ross, D. B. Irvin, J. T. Roth, J. Eng. Mater. Technol., 129 (2007) 342.

[7] W. A. Salandro, J. J. Jones, T. A. McNeal, J. T. Roth, S.-T. Hong, M. T. Smith, J. Manuf. Technol., 132 (2010) 051016.

[8] J. T. Roth, I. Loker, D. Mauck, M. Warner, S. F. Golovashchenko, A. Krause, Trans. NAMRI/SME., 36 (2008) 405.

[9] A. Lahiri, P. Shanthraj, F. Roters, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng 27 (2019) 085006.

[10] M. Biesuz, T. Saunders, D. Ke, M.J. Reece, C. Hu, S. Grasso, J. Mater. Sci. Technol. 69 (2021) 239-272.

[11] A. Ghiotti, S. Bruschi, E. Simonetto, C. Gennari, I. Calliari, P. Bariani, CIRP Ann. 67 (2018) 289-292.

[12] M.-J. Kim, K. Lee, K.H. Oh, I.-S. Choi, H.-H. Yu, S.-T. Hong, H.N. Han, Scr. Mater. 75 (2014) 58-61.

[13] M. Li, D. Guo, J. Li, S. Zhu, C. Xu, K. Li, Y. Zhao, B. Wei, Q. Zhang, X. Zhang, Mater. Sci. Eng. A. 722 (2018) 93-98.

[14] P.S. McNeff, B.K. Paul, J. Alloys Compd. 829 (2020) 154438.

[15] W. Wang, R. Li, C. Zou, Z. Chen, W. Wen, T. Wang, G. Yin, Mater. Des. 92 (2016) 135-142.

[16] J. Zhang, L. Zhan, Adv. Mater. Sci. Eng. 2014 (2014) 1-8.

[17] H.-J. Jeong, M.-J. Kim, J.-W. Park, C.D. Yim, J.J. Kim, O.D. Kwon, P.P. Madakashira, H.N. Han, Mater. Sci. Eng. A. 684 (2017) 668-676.

[18] Y.S. Zheng, G.Y. Tang, J. Kuang, X.P. Zheng, J. Alloys Compd. 615 (2014) 849-853.

[19] K. Jeong, S.-W. Jin, S.-G. Kang, J.-W. Park, H.-J. Jeong, S.-T. Hong, S.H. Cho, M.-J. Kim, H.N. Han, Acta Mater. 232 (2022) 117925.

[20] H.-J. Jeong, M.-J. Kim, S.-J. Choi, J.-W. Park, H. Choi, V.T. Luu, S.-T. Hong, H.N. Han, Appl. Mater. Today. 20 (2020) 100755.

[21] Z. Tang, H. Du, K. Tao, J. Chen, J. Zhang, J. Mater. Process. Technol. 263 (2019) 343-355.

[22] W. A. Salandro, A. Khalifa, J. T. Roth, Trans. NAMRI/SME., 37 (2009) 387.

[23] J. Magaree, F. Morestin, J. Cao, J. Eng. Mater. Technol. 135 (2013) 041003.

[24] M.-J. Kim, S. Yoon, S. Park, H.-J. Jeong, J.-W. Park, K. Kim, J. Jo, T. Heo, S.-T. Hong, S.H. Cho, Y. Kwon, I. Choi, M. Kim, H.N. Han, Appl. Mater. Today. 21 (2020) 100874.

[25] C. Rudolf, R. Goswami, W. Kang, J. Thomas, Acta Mater. 209 (2021) 116776.

[26] G. Yang, B. Wang, K. Tawfiq, H. Wei, S. Zhou, G. Chen, Surf. Eng. 33 (2017) 149-166.

[27] R.P. Babu, S. Irukuvarghula, A. Harte, M. Preuss, Acta Mater. 120 (2016) 391-402.

[28] E.J. Seo, L. Cho, J.K. Kim, J. Mola, L. Zhao, S. Lee, B.C., J. Alloys Compd. 812 (2020) 152061.

[29] P. Bała, M. Gajewska, G. Cios, J. Kawałko, M. Wątroba, W. Bednarczyk, R. Dziurka, Mater. Char. 186 (2022) 111766.

[30] H. J. Gwon, J. Y. Chae, C. W. Jeong, H. J. Lee, D. H. Kim, S. Y. Anaman, Dameul Jeong, H. H. Cho, Y. K. Kwon, S. J. Kim, H. N. Han, Acta Mater. 245 (2022) 118612

[31] W.-S. Chu, C.-S. Kim, H.-T. Lee, J.-O. Choi, J.-I. Park, Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Tech., 1 (2014) 75.

[32] C. Park, B.-S. Shin, M.-S. Kang, Y.-W. Ma, J.-Y. Oh, Int. J. Precis. Eng. Manuf., 16 (2015) 1385.

[33] Q. Yang, L. Qiao, S. Chiovelli, J. Luo, Scripta materialia 40(11) (1999) 1209-1214.

[34] A.Y. Adesina, M. Hussain, A.S. Hakeem, A.S. Mohammed, M.A. Ehsan, A. Sorour, Met. Mater. Int. (2021) 1-17.

[35] E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman, Roughness parameters, J. Mater. Process. Technol. 123 (2002) 133-145.

[36] H.N. Han, C.G. Lee, C.-S. Oh, T.-H. Lee, S.-J. Kim, Acta Mater. 52 (2004) 5203-5214.

[37] Löber, L. Flache, C. Petters, R. Kühn, U. Eckert, J., Rapid

Prototyp. J. 19 (2013) 173-179.

[38] Łyczkowska Widłak E, Lochyński P, Nawrat G., Materials. 13(11) (2020) 2557.

[39] Andreas Leineweber., High Pressure Research 34(4) (2013) 500-502.

[40] M. Onink, C. M. Brakman, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer, S. van der Zwaag, J. H. Root, N. B. Konyer, Scripta Metallurgica et Materialia 29(8) (1993) 1011-1016.

[41] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, Calphad. 26 (2002) 273-312.

[42] P. Payson, Trans. Am. Soc. Met. 33 (1944) 261-280.

[43] H. Ramasawmy, L. Blunt, International Journal of Machine Tools and Manufacture 42(5) (2002) 567-574.

[44] T. Kiyoshi and H. Masahisa, DENT. MATER. J. 27 (2008) 252-262.

[45] O. Piotrowski, C. Madore and Landolt, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2362-2369.

[46] S.H. Chang and S.K. Wu, J. Mater. Eng. Perform. 21 (2012) 2670-2674.

Abstract

A study on electrochemical polishing induced martensitic transformation of metastable austenitic stainless steels

Chanwoo Jeong

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Based on the mechanism of stress-induced martensitic transformation caused by the charge build-up on the surface of metastable austenitic stainless steels during electrochemical polishing (EP), the effect on the phase transformation kinetics was analyzed under three experimental conditions of the surface roughness, the chemical composition, and the electrolyte. Before the main EP experiments to observe the EP-induced martensitic transformation, pre-treated EPs by varying the EP time were performed to prepare samples with various surface states, and then vacuum heat treatment was carried out to make the initial phase of samples full austenite.

It was observed that the smaller the base length of the surface asperity and the larger the root mean square deviation (R_q) and

kurtosis (R_{ku}) of the surface asperity, the higher martensite phase fraction. The chemical composition of the metastable austenite phase is related to their stabilities, and the transformed martensite phase fraction was higher as the critical free energy for martensitic transformation at room temperature was smaller. In the case of using an electrolyte having a high permittivity, a higher martensite phase fraction was obtained.

The results of this study experimentally show that the specific athermal effect of electric current or charge, which is known to be the origin of electroplasticity, may be closely related to the change of interatomic potential energy caused by the charge build-up.

Keywords : Electroplasticity, Athermal Effect, Stress-induced Martensitic Transformation, Interaction Energy, Electrochemical Polishing Induced Martensitic Transformation, Metastable Austenitic Stainless Steels
Student Number : 2021-24882