

고탄소강의 흑연화에 미치는 Ni첨가의 영향

朴永九 · 禹基道 · 陳永喆 · 柳在化* · 朴宗鉉**

전북대학교 공과대학 신소재공학부, 신소재개발연구소
 *포항종합제철 기술연구소 박판연구팀
 **로얄초경

Effects of Ni additions on Graphitization in High carbon steel

Young-Koo Park, Kee-Do Woo, Young-Chul Jin, Jae-Hwa Ryu* and Jong-Hyun Park*

Faculty of Advanced Materials Engineering & Institute of Advanced Materials Development
 Chonbuk National University, Chonju 560-756
 *POSCO Technical Lab., Pohang, 790-784

** Royal Tungsten Carbide, Namdong Industrial Zone, Incheon, 405-310

ABSTRACT Graphitization of cementite in high carbon steels at subcritical temperature is reported. We have studied about the effects of Ni in these steels on graphitization. The chemical compositions of the specimens were Fe-(0.54, 0.7)%C-1.0%Si-0.1%Mn-(0.2~1.0)%Ni. After annealing at 650°C, 680°C and 700°C during various time the microstructures and hardness change were observed. In order to recover the initial hardness of high carbon steel, dissolution treatment of graphite was performed at 870°C. In case of 0.7%C steel, graphitization was accelerated rather 1.0%Ni addition steel than 0.2% and 0.54%Ni addition steels but the graphite is coarser. In case of 0.54%C-0.2%Ni steel, graphite particles were distributed relatively homogenously and finely. Nickel addition promotes graphitization of these steels but makes graphite blocky.

Key words : Graphitization, High carbon steel, Microstructure, Ni addition

1. 서 론

고탄소강은 강도 및 경도가 우수하나 성형성 및 절삭 가공성이 불량하여 사용에 제한을 받아 왔다. 이러한 이유로 최근에 고탄소강의 미세조직내 탄화물을 흑연화하여 이들 성질을 개선하기 위한 연구가 진행되어 왔다.¹⁻⁴⁾ 강 중의 탄소를 흑연화하여 페

라이트 기지 내에 흑연입자가 미세하게 분산된 조직이 되면 고탄소강이 저탄소강과 같은 저강도 고연성을 나타내게 된다. 이러한 흑연강을 성형이나 절삭 가공한 후에는 오스테나이트 영역으로 재가열하여 흑연을 재용해시키고 퀴칭과 템퍼링 처리로 강인화하여 고탄소강 본래의 기계적 성질을 얻을 수 있다. 일반적으로 강의 흑연화는 공석

세멘타이트를 어닐링하여 탄소와 페라이트로 분해시키는 것을 말하며 A1 변태점 이하에서 행한다. 그러나 탄소강에서 흑연화는 쉽지 않으며 대단히 느린 속도로 진행된다. 비급속 개재물, 냉간가공, 합금원소, 전조적등과 같은 인자들이 흑연화 거동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁵⁻¹⁰⁾. 이중에서도 합금 중 첨가원소의 영향은 탄소강의 흑연화에 있어 대단히 중요하다. 주철의 경우 흑연화 억제원소와 흑연화 촉진원소가 많이 보고되고 있다.¹¹⁻¹⁶⁾ 흑연화 억제원소는 주로 탄화물 생성원소에 속하는 Ti, Nb, Cr, Mo, Mn, W, Ta 등과 페라이트 중에서 용해도가 낮아 결정립계나 표면에 편석하기 쉬운 Sn, S, Se, P, Pb, As, Sb, Bi 등으로 나눌 수 있다. 또한 흑연화 촉진원소는 페라이트 안정화 원소인 Al, Si, Mg, Cu, Zn, Ca, Ba, Co 등과 오스테나이트 안정화 원소인 Ni이 있다. Mn은 흑연화 저해 원소로 예상되고 Si와 함께 고용 경화능이 크므로 연질의 흑연강판을 얻으려면 첨가량을 제한 하여야 하나 가공 후 경화성을 개선하기 위해서는 일정량 첨가되어야 한다. 일부에서는 Mn이 흑연화 억제원소인 S와 결합하여 MnS를 형성하여 흑연의 생성을 촉진할 수 있는 것으로 보고되어 있다¹⁷⁾. 고탄소강의 흑연화에 미치는 Ni의 영향에 관한 보고는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 흑연화 촉진 원소 중에서 그 첨가 영향이 명확히 규명되지 못한 Ni를 0.54% C와 0.7% C 함유 탄소강에 첨가하여 흑연화 거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 시편은 Fe-C-Si-Mn을 기본조성으로 하여 Ni를 0.2-1.0%까지 변화시켰으며, 합금의 제조는 전해철과 고순도 Mn, Si, Ni 및 가탄제를 정량하여 진공고

주파 유도로를 이용하여 고순도 Ar분위기 하에서 용해하였다. 도가니는 고순도 알루미늄 나제를 사용하였으며, 용해온도는 1600°C이고, 주입온도는 1580°C로 사각 금형에 주입하여 5kg 중량의 주괴를 제조하였다. 주조한 주괴의 화학적 조성은 표 1과 같다.

Table 1 Chemical composition of the specimens (wt%).

comp. spec.	C	Si	Mn	Ni	P	S	Fe
C5 Ni	0.54	1.0	0.1	0.2	0.001	0.001	Bal
Ni 02	0.70	1.0	0.1	0.2	0.001	0.006	Bal
Ni 05	0.70	1.0	0.1	0.5	0.001	0.007	Bal
Ni 10	0.70	1.0	0.1	1.0	0.001	0.007	Bal

주조한 주괴를 1200°C에서 10시간동안 Ar가스 분위기 하에서 균질화 처리한 후 1200°C에서 열간압연을 시작하고 압연 마무리 온도는 750°C로 하였다. 압연후 판의 최종두께는 3.0mm로 한후 수냉하였다. 열간압연한 시편들의 흑연화 경향을 조사하기 위하여 염욕로 (NaCl : BaCl₂ = 1 : 1) 에서 650°C, 680°C, 700°C로 각각 온도를 달리하여 5분에서 50시간까지 여러 시간 별로 유지한 후 공냉하였다. 흑연화처리 후, 흑연화가 양호한 시편을 선택하여 고탄소강 본래의 강도와 경도를 회복시키기 위하여 흑연을 재용해하기 위한 열처리를 하였다. 열처리 온도는 탄소의 고용 범위가 넓은 870°C에서 6분, 15분, 30분간 각각 오스테나이트 처리후 수냉하였다. 제조한 모든 시편은 탈탄층을 고려하여 시편의 1/3을 연마 제거한 후 4% Nital로 에칭하고 광학 현미경으로 미세 조직을 관찰 하였다. 또한 흑연생성 초기의 흑연모양 및 핵생성 위치를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JSM 6400)을 이용하였다. 광학 현미경 조직에 나타난 개재물과 흑연

및 탄화물에 대하여 EDS(ISIS-300)를 이용하여 성분 분포 등을 조사하였다. 흑연립의 크기와 수는 상분석기(Image analysis)를 이용하여 측정하였다. 흑연화 처리한 시편의 경도는 Rockwell B로, 퀴칭처리한 시편의 경도는 Rockwell C로 측정하였다. 경도값은 시편 중심부위를 각각 7회씩 반복하여 측정한 후 최소값과 최대값을 제외한 나머지를 평균하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열간압연 조직과 개재물

열간 압연한 후 시편의 미세조직은 그림 1에서 보는 바와 같이 주조조직이 파괴되고 미세한 펄라이트 조직을 나타내고 있다. Ni를 첨가하면 공석 반응을 일으키는 탄소함량이 감소하고 공석온도를 저하시킨다. 이에 따라 펄라이트 내 층상간격을 감소시킨다.¹⁸⁾

본 연구에서도 니켈 첨가에 따라 펄라이트 patch가 미세하게 발달하는 것으로 나타났다. 0.5%C 시편인 C5Ni의 경우에는 입계 페라이트가 다량 나타나며, 모든 조성의 열간 압연 시편에서 그림2의 화살표로 표시한 바와 같이 개재물이 분포하였으며 이들 개재물을 EDS분석한 결과 Al_2O_3 , SiO_2 , MnS 및 이들의 복합 개재물이며 대부분은 Al_2O_3 로 확인되었다. 이러한 개재물은 압연 중에 개재물/페라이트 계면 또는 개재물 자신이 파괴된 조직 사이에 공격을 만들기 때문에 흑연화를 촉진하는 것으로 알려지고 있다
(8,10,16,19-21)

3.2 흑연화 처리 조직

Ni첨가에 따른 미세조직의 변화를 조사하기 위하여 열연한 시편에 대하여 650, 680,

700°C에서 흑연화 어닐링을 하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 5시간과 10시간의 흑연화 처리시 Ni량 증가에 따라 페라이트 결정립의 성장속도는 감소하고 있음을 알 수 있다. 어닐링 시간 경과에 따라 0.2%와 0.5% Ni 첨가의 경우는 구상탄화물은 거의 분해되었으며, 페라이트 결정립 성장과 흑연

Fig. 1 Optical microstructures of Ni addition steels. (a) Ni0.2, (b) Ni1.0, and (c) C5Ni

Fig. 2 Various kinds of inclusions (◀ mark) in these Ni addition steels.

립의 조대화가 관찰된다. 1.0% Ni 첨가 합금의 경우에는 흑연립의 이상성장이 관찰되며 크기가 50 μm 이상 되는 흑연립도 관찰되었다. 또한 분해되지 않은 구상 탄화물을 부분적으로 관찰할 수 있었다. 이와 같이 Ni량 증가에 따라 초기 페라이트 결정립의 성장이 저해되나 1.0%

Ni을 첨가한 시편의 50시간 흑연화처리 경우에는 조대 페라이트 결정립과 미세 결정립이 편재하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 정상 결정립 성장이 억제되었던 페라이트의 2차 재결정으로 인한 이상 결정립 성장 때문으로 생각된다. 흑연화 후 전체적인 흑연립의 크기는 0.7%C

Fig. 3 Optical microstructures in Fe-0.7%C-1.0%Si-0.1%Mn-X%Ni steels annealed at 700°C.

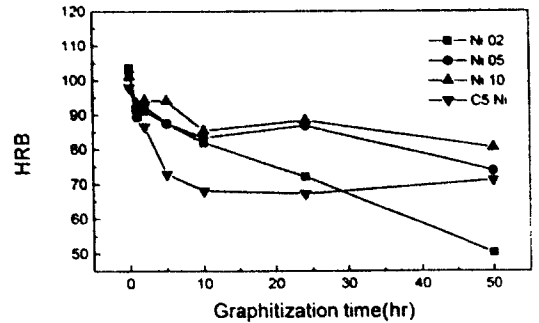


Fig. 5 The change of hardness in Fe-0.7% C-1.0% Si-0.1% Mn-X% Ni steels annealed at 700°C during various graphitization time.

Fig. 4 The shape change of pearlite patch after graphitization annealing in Ni 0.2 steel annealed at 680°C during (a) 4h, and (b) 5h.

합유 시편의 경우가 0.54% C 시편의 경우보다 조대하고, 그 형태는 0.54% C 합유 시편의 경우는 구형에 가까운 반면 0.7% C 합유 시편의 경우는 별 모양을 하고 있다. 또한 일정시간 경과 후 흑연립이 갑자기 나타나는 것으로 보아 그림 4와 같이 퍼얼라이트 patch가 흑연으로 일시에 변화하는 것으로 생각된다.

그림 5에 흑연화한 강도의 정도를 나타내었다. Ni0.2의 경우는 강도가 계속적으로 감소하고 있는데 이는 흑연화 시간 경과에 따라 Ni0.5나 Ni1.0시편보다 초기 흑연화와 퍼얼라

이트 중의 Fe₃C의 구상화 및 페라이트 결정립의 성장이 빠르기 때문인 것으로 보인다. C5Ni 시편의 경우는 흑연화 시간이 경과함에 따라 10시간까지 정도의 급격한 하락이 관찰되는데 이는 10시간까지는 흑연화가 진행되고 있기 때문이며, 10시간 이후에 강도값의 변화가 거의 없는 것은 흑연화가 완료되었기 때문으로 보인다. 그림6은 0.54% C에 0.2% Ni을 첨가한 시편에 대하여 흑연화 거동을 관찰한 것이다. 1시간 흑연화 처리한 경우 페라이트 결정립의 성장이 관찰되며, 미세 흑연립을 관찰할 수 있었다. 2시간에서는 다수의 흑연립들이 관찰되며, 5시간에서는 일부 분해되지 않은 구상 시멘타이트와 결정립의 급격한 성장과 흑연립의 급격한 증가를 관찰할 수 있다. 시간이 경과함에 따라 10시간까지는 흑연립은 조대화 되고 있으며, 구상 세멘타이트가 거의 관찰되지 않는 것으로 보아 10시간에서 흑연화가 완료된 것으로 생각된다. 일반적으로 흑연화 완료 후에 큰 흑연립의 연속적인 성장은 작은 입자에서 큰 입자로 탄소의 확산으로 단위 부피당 흑연핵 수의 감소를 수반한다고 보고되어 있다¹⁾ 그러나 본 연구의 경우에는 그림 6

Fig. 6 Optical microstructures of C5Ni steel annealed at 700°C during (a)1hr, (b)2hr, (c)5hr, (d)10hr, (e)24hr, and (f)50h

Fig. 7 Optical microstructures of C5Ni steel annealed at 650°C, 680°C and 700°C.

에서 보는 바와 같이 흑연화가 완료된 10시간 이후의 흑연화 처리에서는 흑연립의 성장이 반대의 현상을 나타내고 있다. 이는 24, 50시간에서 확인할 수 있듯이 페라이트의 재

결정으로 새로운 페라이트가 형성되어 페라이트 계면이 증가하고 이들 계면이 흑연립에서 확산되어 오는 탄소atom 일부 수용하여 흑연립 부피증가에 따른 자유에너지

증가를 완화시키기 때문인 것으로 생각한다. 흑연화는 결국 C원자의 확산에 의한 상변태이므로 TTT 그래프의 C형 곡선이 존재하고 따라서 흑연화 속도는 어닐링 온도에 큰 영향을 받는다.^{6,20,22)} 그림 7은 C5Ni시편에 대하여 650, 680, 700°C에서 각 시간동안 흑연화한 강의 조직변화를 나타낸 것이다. 모든 온도에서 5시간 흑연화시 흑연화가 거의 완료되었으며, 680°C에서 흑연화 처리한 경우가 흑연립의 수도 가장 많았고 흑연립도 미세하였다. 흑연립의 크기는 650°C에서 흑연화 처리한 경우에 가장 컸다. 이는 각 성분별에 따라 어느 한정된 범위의 온도에서만 흑연화가 진행되며, 이러한 온도 범위 내에서도 흑연립의 생성과 성장이 가장 빠르게 진행되는 온도는 AC1점 이하 60°C부근이라는 연구 결과와 잘 일치한다.⁸⁾ 그림 8에 각 온도에 따른 흑연립의 수와 입자크기의 변화를 나타내었다. 역시 680°C에서 흑연화 처리할 경우 흑연립의 수가 가장 많으며 그 크기도 비교적 미세한 것을 알 수 있다.

주철중에서 Ni 첨가의 영향은 흑연화를 조장하며 Chill을 감소시키고 페라이트 중에 분포하여 고용경화 효과를 나타낸다. 주철 중 Ni의 흑연화능은 Si의 1/3 정도인 것으로 알려져 있다²³⁾. 본 연구의 결과로 볼 때 탄소강 중에서 Ni는 흑연화를 촉진하나 탄소량이 많은 경우 흑연화 공정 중에 미세한 펄라이트 patch가 발달되고 이들 patch가 흑연화 어닐링 중에 어느 잠복기를 거쳐 갑자기 흑연으로 변화하여 흑연립은 상대적으로 조대하게 나타나는 것으로 생각한다.

3.3 재고용처리

고탄소강 본래의 경도를 회복시키기 위하여 흑연화가 양호한 시편을 택하여 870°C에 재가열하여 흑연을 재용해 처리하였다. 가

능한 빠른 시간내에 흑연을 재고용시키는 것이 공업적으로 유용한 재료를 얻을 수 있다. 그림 9에서 보는 바와 같이 흑연립은 15분 흑연화처리시 거의 재용해가 이루어졌음을 확인 할 수 있다. 그림 10은 각 시간동안 흑연화처리한 시편에 대하여 재용해 시간에 따른 경도변화를 나타내었다. 6분 동안 재용해 처리한 경우 0.7%C의 경우는 64(HRC), 0.5%C의 경우는 58(HRC)를 나타내었다. 흑연화 처리하지 않은 열연 시편을

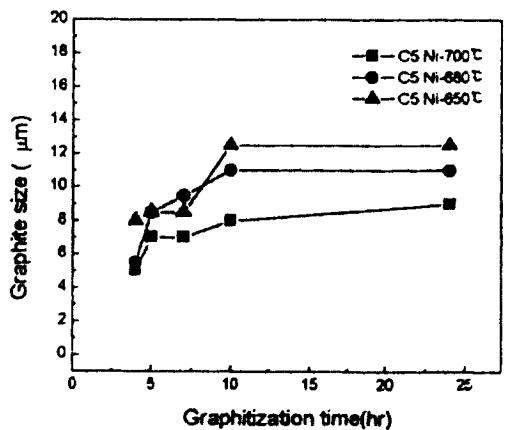
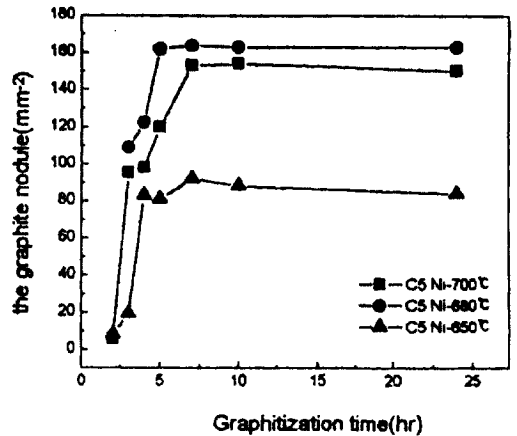


Fig. 8 Number of the graphite nodule and graphite size change in C5Ni steel annealed at 680°C

Fig. 9 Optical microstructures of C5Ni addition steels graphitization annealed at 700°C, followed by quenching after 870°C austenization annealing during (a)2min, (b)6min, (c)15min, and (d)30min.

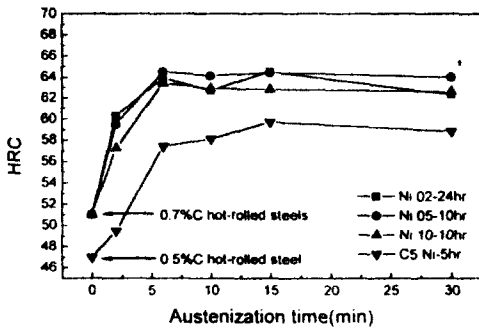


Fig. 10 Hardness curves in Ni addition steels annealed at 700°C, followed by quenching from 870°C.

오스테나이트처리한 후 급냉한 시편의 경도는 탄소량에 따라 각각 HRC 65, 및 59 이어서 이는 재용해 처리에 따라 고탄소강 본래의 경도를 회복하였음을 확인할 수 있다. 여기서 흑연의 재용해 처리 초기부터 경도가 상승하는 것은 급냉으로 인한 마르텐사이트

변태 때문이다.

4. 결 론

0.54%C와 0.7%C 함유 탄소강에 Ni를 0.2, 0.5, 1.0% 첨가하여 어닐링 중의 흑연화 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni첨가에 따라 주조직과 열간압연 조직에서 퍼얼라이트가 미세화 되었고, 흑연화 어닐링 중에 흑연화가 촉진되었다.
2. 흑연화속도는 0.54%C-0.5%Ni 첨가 시편을 680°C에서 흑연화 처리한 경우가 가장 빨랐으며, 흑연립도 비교적 미세하고 균일하게 분포하였다. 0.7%C-1.0%Ni 함유 시편의 경우에는 흑연화 속도가 느리고 흑연립은 조대화 하였다.
3. 흑연화 거동은 0.54%C함유 합금의 경우

에는 페라이트 결정립의 성장으로 인한 결정립계 탄소의 확산이 흑연화의 중요 기구이고 0.7%C의 경우에는 펄라이트 patch의 흑연화가 중요기구이다.

4. C5Ni시편에서 흑연립은 870°C에서 15분 용체화처리시 거의 재용해 되었고, 고탄소강 본래의 정도가 회복되었다.

후 기

본 연구는 1996년도 포항종합제철주식회사 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊이 감사함을 드립니다.

참고문헌

1. Y.Kawano and K.Kurai : Castings, 45 (1973) 17
2. H.Sueryoshi, K.Suenaga and R.Tanaka : J. Japan Inst. Metals 48 (1984) 15
3. H.Sueyoshi, K.Suenaga, and R.Tanaka : J. Japan Inst. Metals 49 (1985) 20
4. 우기도, 박영구, 김석원, 진영철, 유재화, 나종필 : 열처리공학회지 11 (1998) 140
5. S.H.Weaver : Trans. ASME, 68 (1946) 631
6. G.T.Higgins and G.V.Jeminson : J. Iron and Steel institute, 203 (1965) 146
7. A. Okamoto : Met. Trans. 20A (1989) 1917
8. 末吉秀一, 末永勝郎 : 日本金屬學會誌, 42 (1978) 676
9. 福井 清 : 材料와 Process, 5 (1992) 1992
10. 李鏞河, 川野 豊 : 日本金屬學會誌, 45 (1981) 948
11. K.Pearce : J. Iron Steel Inst. 200 (1962) 28
12. B.F.Brown and M.F.Hawkes : Trans. Amer. Foundrymens' s Ass. 59 (1951) 181
13. W.S.Owen : J Iron and Steel Inst. 189 (1951) 117
14. C.E.Birchenall and H.W.Mead : J of Metals 8 (1956) 1004
15. H.Morrogh and W.J.Williams : 155 (1947) 321
16. 福井 清 : 材料와 Process, 7 (1994) 817
川野 豊 : 鑄物, 45 (1975) 17
17. W.Home-Rothery : The structure of
18. alloys of iron, Pergamon press, New York (1966) 288
19. 河端良和 : 材料와 Process 3 (1990) 751
20. 三原建治, 形浦安治, 音谷登平 : 日本金屬學會誌, 36 (1972) 424
21. 末吉秀一 : 日本金屬學會誌, 45 (1981) 304
J.E.Harris, J.A.Whiteman and
22. A.G.Quarrell : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 168
23. 김수영 : 철강재료, 대한금속학회편 (1992) 264