

## Fe-25Mn-1.5Al-0.5C강의 고온 산화 거동과 표면 결함

朴信華 · 洪淳澤\* · 金泰雄\* · 鄭澣相\*\*

포항산업과학연구원

\*포항제철(주) 기술연구소

\*\*경북대학교 공과대학 금속공학과

### High Temperature Oxidation Behavior and Surface Defect in Fe-25Mn-1.5Al-0.5C Steel

Shin Hwa Park, Soon Taik Hong\*, Tai Wung Kim\* and In-Sang Chung\*\*

Advanced analysis team, RIST P.O. Box 135, Pohang, 790-600 Korea

\*Technical Research Lab., POSCO, P.O. Box 36, Pohang, 790-785 Korea

\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, 702-701 Korea

**Abstract** The high temperature oxidation behavior and the surface defect in Fe-25Mn-1.5Al-0.5C steel was investigated by XRD (X-ray Diffractin) and electron microscopy. The intra- and inter-granular oxides were formed by the selective oxidation of manganese and aluminum, which were identified to MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase. Aluminum nitride (AlN) was formed in front of these oxides. The  $\gamma$ -matrix was transformed to  $\alpha$ - and  $\epsilon$ - phases by the selective oxidation of manganese. The surface defect, micro-scab was induced by the difference of the high temperature ductility between the matrix and the inter-granular oxide.

(Received March 22, 2000)

**Key words:** Fe-Mn-Al-C steel, High temperature oxidation, Surface defect, Oxidation induced phase transformation, Internal oxidation

## 1. 서 론

오스테나이트계 Fe-Mn-Al-C계 합금은 스테인레스강의 대체[1,2], 극저온용[3-5] 및 비자성 소재[6,7]로서 많은 연구가 진행되어 왔으며, 1990년대에는 기존의 Fe-Mn-Al-C계 합금에서 상대적으로 Al 첨가량을 줄여, 자동차 외관재로 적용할 수 있을 정도의 높은 성형성과 강도를 가진 새로운 Fe-Mn-Al-C강이 개발되었다[8]. 이러한 Fe-Mn-Al-C강에 대한 연구는 주로 기계적 특성 및 성형성에 미치는 Mn, Al, C의 영향[8-10]과 Cr-Ni계 스테인레스강의 Cr을 Al로 대체하였을 때의 내식성과 내산화성에 대해서 수행되었으며, 대부분 Al 함량이 7wt% 이상으로 높은 강종에 대한 연구가 주를 이루고 있다[3-7].

특히, 이 합금계에서의 고온 산화거동에 관한 연구는 이들 강이 직접 사용되는 1000°C 이하의 온도에서 주로 수행되었으며, 판재의 열간압연을 위한 슬라브 재가열 온도인 1200°C 이상에서의 산화거동에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 또한 자동차 외관용으로 개발된, Al 함량이 1.5wt%로 낮은 Fe-25Mn-1.5Al-0.5C 합금에

대한 고온 산화 거동은 전무한 상태이다. 뿐만 아니라, 이 강은 열간압연 시 판재의 표면에 다량의 스킵(scab) 결함이 발생하는 까닭에 이에 관한 원인 규명도 필요하다.

따라서 본 연구에서는 상온에서 높은 강도와 우수한 성형성을 나타내는 Fe-25Mn-1.5Al-0.5C강에서 열간압연을 위한 슬라브 재가열 온도인 1250°C에서의 고온 산화거동 및 스킵 결함의 발생 원인을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

강괴는 진공 유도 용해로를 이용하여 용해한 후 120×120×180 mm의 25 kg 사각 몰드에 주조한 다음 3 mm 두께까지 열간압연하여 준비하였다. 원자발광분광 분석법으로 분석한 시료의 화학조성은 Table 1과 같다. 산화시험 시편은 X선 회절과 주사전자현미경 분석에

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

C	Mn	Si	Al	N	P	S
0.55	24.9	0.13	1.59	0.0135	0.008	0.005

편리하도록 각각  $12 \times 12$  mm와  $8 \times 12$  mm로 절단한 다음 grit 번호 600인 SiC 연마지로 표층부를 약 500  $\mu\text{m}$  정도 연마하여 제거 하였다. 표층을 제거한 것은 강괴의 재가열과 열간압연 과정에서 형성된 열연판 표면의 불균일 층이 산화거동에 미치는 영향을 배제하기 위한 것이다.

산화시험은 대기 분위기의 머플로에서 행하였으며, 유지시간은 열간압연 조업시 슬라브를 장입한 후 추출하는데 통상 걸리는 3시간으로 하였다. 가열 온도는 일반 강보다 고 Mn강의 고온강도가 더 높기 때문에 압연기의 부하를 저감시키기 위해서 일반강의 가열온도보다 약간 높은  $1250^\circ\text{C}$ 로 하였다.

산화층의 형상과 산화과정에서 초래된 합금원소의 재분포는 산화시험한 시료를 단면방향에서 SEM(Scanning Electron Microscope)/EDS(Energy Dispersive Spectrometer)/WDS(Wave Length Dispersive Spectrometer)로 조사, 분석하였으며, 상 분석은 X선 회절장치를 이용하였다.

재가열로에서 형성된 두꺼운 외부 산화층은 열간압연 전단에 설치되어 있는 고압수를 이용한 산화층 제거장치(hydraulic descaler)에 의해서 제거된다. 그러므로

판표면 결합 형성에 밀접한 연관성을 가지고 있는 것은 잔존하는 산화층과 내부 산화층이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 물과 염산의 체적비가 1:1인 염산용액에서 외부 산화층을 산세하여 제거한 다음 잔존하는 산화층에 대해서 분석하였다. 내부 산화층의 깊이 방향 분석은 불안정한 오스테나이트 상이 변형유기 마르텐사이트 변태를 일으키는 것을 피하기 위하여, 초산에 10% 과염소산을 혼합한 용액을 이용하여 상온에서 20V 전압으로 전해연마하는 방법을 이용하였으며, 약 200  $\mu\text{m}$ 씩 제거한 다음 수행하였다. 깊이 방향으로의 X선 회절분석은 표층부에서의 X선 회절강도를 높이기 위하여, 시료에 입사되는 X선의 입사각을 1도로 고정하고 X선 검출기만 주사하는 2 $\theta$  주사법으로 분석하였다. 모든 분석은 Cu 특성 X-선을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 25Mn-1.5Al-0.5C-Fe강의 고온 산화 거동

$1250^\circ\text{C}$  고온 산화시킨 다음 수냉한 시료의 전체적인 산화층 단면 형상을 관찰한 결과가 Fig. 1이다. 이 결과에 의하면, 산화층은 거시적으로 Mn과 Al이 선택적

Fig. 1. SEM micrograph and EDS analysis of a cross-section of oxide layers in an automotive high-Mn steel oxidized at  $1250^\circ\text{C}$  for 2 hr in air and then water quenched; (a)secondary electron image (b)X-ray map of Fe (c)X-ray map of Mn and (d)X-ray map of Al.

산화물 일으키면서 이들 원소가 고갈된 모재와 결정립계 및 입내 산화물로 구성된 내부 산화층(Fig. 1, G, F 층)과 외부 표면 산화층(Fig. 1, E, D, C, B, A 층)으로 분류할 수 있다. 이들 산화층을 산화과정에서 일어난 성분원소의 재분포와 형성된 산화물의 상을 상세하게 조사한 앞선 결과에 의하면, 이들 산화층은 Fig. 1 (c)에서처럼 7개의 층으로 분류할 수 있는 것으로 밝혀져 있다[11]. 따라서 본 연구에서는 외부 표면 산화층을 제외한 열연판 표면결합과 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 생각되는, 결정립계 산화가 일어난 내부 산화 영역에 대해서만 기술한다.

결정립계 및 입내 산화가 일어난, 내부 산화층의 형상을 확대 관찰한 결과가 Fig. 2이며, 산화과정 동안 발생된 합금원소의 재분포 상태를 WDS로 분석한 결과도 함께 주어져 있다. Fig. 2의 (b)-(e)에 보여준 결정립계와 입내 산화물에 대한 Fe, Mn, Al, O 원소들의 면분석 결과에 의하면, Mn과 Al은 결정립내 및 결정립계를 따라서 형성된 산화물로 농화되어 있다. 그리고 Fig. 1의 결정립계 및 입내 산화물이 형성된 F층 및 G층에서는 모재에서 Mn이 고갈되어 있다.

Fig. 3 (a)-(d)는 각각 외부 산화층을 산제한 후의

200 μm씩 전해연마한 다음 X-선 회절 분석한 결과이다. 외부 산화층을 산제한 다음 분석한 스펙트럼 (a)의 경우(Fig. 1의 F층)에는 α-Fe와 (Fe,Mn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 주된 상이며, 이 결과는 앞서의 WDS에 의한 면분석 결과와 상당히 일치함을 알 수 있다. 즉, 고 Mn강에서 Mn은 오스테나이트 안정화 원소로 알려져 있는데, F층의 경우에는 Mn이 선택적 산화를 일으켜 외부 산화층과 결정립내 산화물로 농화되면서, 기지의 Mn 농도가 낮아져서 오스테나이트상이 α-Fe로 변태되었기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Mn과 Al이 농화된 결정립내의 입상 산화물은 Mn과 Al이 선택적으로 산화되어 형성된 (Fe,Mn)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상인 것을 알 수 있다.

외부 산화층을 산제한 다음 과염소산에서 다시 200 μm 전해연마한 후 Fig. 1의 G층에서 얻은 스펙트럼

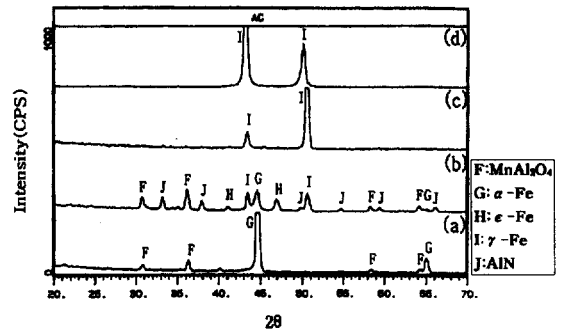


Fig. 3. X-ray diffraction patterns analyzed for intra- and intergranular oxidation; (a)after removing the external-oxide layer by pickling, (b) and (c)after removing about 200 μm and 400 μm by electropolishing, respectively.

Fig. 2. SEM micrograph and EDS analysis of a cross-section of boxed area 3 in Fig. 1; (a)secondary electron image (b)X-ray map of Fe (c)X-ray map of Mn (d)X-ray map of Al and (e)X-ray map of O.

Fig. 4. SEM micrograph and EDS analysis of of the oxidation and nitridation in the high Mn steel oxidized at 1250°C for 2 hrs in air (a)secondary electron image (b)X-ray map of O (c)X-ray map N.

(b)의 경우에는  $\alpha$ -Fe,  $\epsilon$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 와  $\text{AlN}$ 이 검출되었다. 스펙트럼 (b)를 얻은 후 다시 200  $\mu\text{m}$  전해연마 한 다음 얻은 스펙트럼 (c)에서의 주된 상은  $\gamma$ -Fe이었지만, 열연판을 연마한 상태, 즉 산화시험전에 얻은 스펙트럼 (d)와는 회절강도가 가장 강한 면지수에 차이를 나타내었다. 산화시험 전에는 (111)면의 회절강도가 가장 강한테 반해서 산화시험 후에는 (200)면의 회절강도가 가장 강하였다.

$(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$  산화물과 더불어  $\text{AlN}$ 이 검출되는 원인을 조사하기 위하여 G층을 확대 관찰한 결과가 Fig. 4이다. G층에서는 결정립계 산화물과 더불어 결정립 내부에 각형의 입자들이 다량 존재하고 있으며, Fig. 2의 (c)-(e)에 주어진 WDS 분석결과에 의하면 이들 입자상은 산화물과는 달리 Mn과 O가 농화되어 있지 않고 단지 Al만이 농화되어 있는 경향을 나타내었다. 이들 각형의 입자들이 Fig. 3의 XRD 분석결과에서 관찰된  $\text{AlN}$ 인지를 확인하기 위하여 Al과 N에 대해서 면분석한 결과가 Fig. 4의 (c)이다. Fig. 4(c)를 보면 이들 입자에 Al과 N이 농화되어 있으므로 이들 입자가  $\text{AlN}$ 임을 알 수 있다. 즉, G 층에서는 결정립계를 따라서 형성된  $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$  산화층과 Mn이 산화층으로 농화되면서 형성된 Mn 고갈층 때문에  $\alpha$ -Fe와  $\epsilon$ -Fe가 형성되어 이러한 각 상들이 Fig. 3의 X선 회절분석에서 검출된 것으로 생각된다. 그러므로 열연판 표면결합과 밀접한 연관이 있는 것으로 알려져 있는 결정립계 산화는 Mn과 Al의 선택적 산화에 의해서 발생된 것임을 알 수 있다.

X선 회절분석 결과, 열연판의 표면은 불균일 층을 연마하여 제거한 상태에서는 완전히 오스테나이트 단상임에도 불구하고 산화시험 후에는  $\alpha$ -Fe와  $\epsilon$ -Fe가 검출되었다. 이는 산화과정에서 유입된 상변태 때문인 것으로 판단된다. 고 Mn강의 산화에 대한 앞선 연구들에 의하면 Mn의 선택적 산화에 의해서 산화과정에  $\alpha$ -Fe가 형성되는 것으로 보고하고 있지만[12], 아직까지  $\epsilon$ -Fe가 형성된다는 보고는 없으므로 이는 새롭게 관찰된 결과이다. 앞선 연구에서  $\epsilon$ -Fe가 관찰되지 않았던 것은  $\epsilon$ -Fe의 양과 분석방법의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

고 Mn강의 경우  $\alpha$ -Fe는 Mn의 농도가 18wt% 이하에서 형성되고,  $\epsilon$ -Fe는 18~24wt% 사이에서 형성되는 것으로 보고하고 있다[13]. 따라서 Mn의 선택적 산화에 의해서 Mn이 고갈되면서  $\alpha$ -Fe 상이 형성되는 경우에는  $\alpha$  상과 모재 오스테나이트 사이에는 비록 그 양이 적어서 X선 회절분석에서 검출되기 어려울지라도  $\epsilon$ -Fe

상도 함께 형성되어야 할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 앞선 연구자들의 산화시험[12]보다 더 고온에서 산화시험이 수행되었으며, 화학조성도 다르기 때문에 선택적 산화가 더 많이 진전되어 Mn이 고갈된 층의 두께가 증대되면서  $\epsilon$ -Fe 상의 양이 증대되었을 가능성이 크다. 또한 본 연구에서는 얇은 층에서의 X선 회절강도를 증대시키기 위하여 2 $\theta$  주사법을 사용하였기 때문에 더 쉽게 검출할 수 있었던 것으로 생각된다.  $\alpha$  상과  $\epsilon$  상은 산화시험 후 냉각을 수냉, 공냉, 노냉으로 바꾸어 비교하여도 그 양에서 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 보아서 냉각시 열적 변형에 의해서 초래되었다기 보다는 단지 Mn의 선택적 산화에 의해서 초래된 것으로 보인다.

### 3.2. 25Mn-1.5Al-0.5C-Fe강의 표면 스킵 결합

Fig. 5는 강괴를 분괴압연하여 슬라브를 제조한 다음 1250°C에서 3시간 재가열한 후 열간압연 과정에서 형성된 열연판 표면결합을 관찰한 결과이다. 스킵 형태의 결합은 대부분 Fig. 5(a)에서 화살표로 표시한 것처럼 폭이 500-2000  $\mu\text{m}$  정도이며, 길이는 수 mm 정도이다. 이들 스킵 형태의 표면결합부를 일으켜 세운 다음 EDS로 분석한 Fig. 5(b)의 결과에 의하면, 이들 결합부의 주된 성분은 Mn과 Al이다. 이는 이들 결합부의

Fig. 5. SEM micrographs showing the micro-scabs on the hot rolled strip surface; (a) as rolled and (b) after erecting

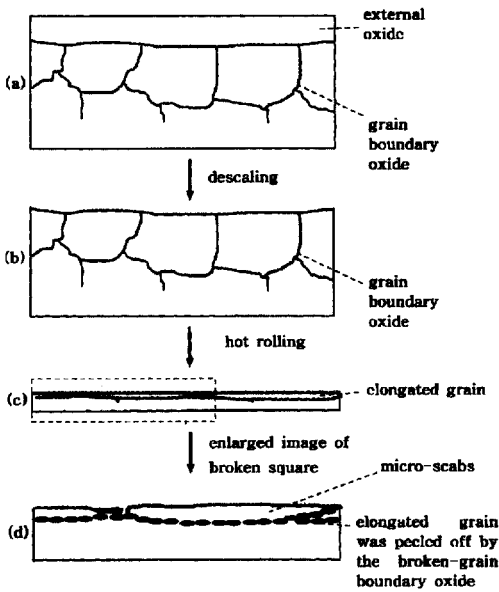


Fig. 6. Schematic illustration of the formation of micro-scabs; (a) as reheated in the reheating furnace (b) after being descaled by high pressure water (c) after hot rolling (d) enlarged image of elongated and peeled off grain boundary.

크기가 앞서 Fig. 2의 실험실적으로 산화시험한 시편의 결정립 크기인 약 300-500  $\mu\text{m}$  입도보다 약간 조대하였지만, EDS 성분 분석결과 Mn과 Al의 선택적 산화에 의해서 형성된 결정립계 산화물과 아주 유사한 성분을 나타내고, 크기도 상당히 비슷하기 때문에 이들 결합은 결정립계 산화물에 의해서 형성된 것으로 판단된다.

따라서 이러한 열연판 표면에 생성되는 스킵 결합의 형성과정을 모식적으로 나타내면, Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다. 즉, Fig. 6(a)처럼 결정립계 산화가 발생한 결정립이 (b)와 같이 열간압연 동안에 길게 연신될 때, 결정립계를 따라서 형성된 산화물의 연성이 모재에 비해서 낮기 때문에 압연과정에 결정립계 산화물은 (c)처럼 파단될 것이고, 이들 결정립계에 형성된 취약한 산화물에 의해서 이들 연신된 결정립이 가지로부터 분리됨으로써 스킵 결합이 발생한 것으로 생각된다. 실제 슬라브와 함께 가열로에서 가열한 시편을 조사한 결과에 의하면 재가열 과정에서 형성된 결정립 크기는 대략 1000  $\mu\text{m}$  정도였으며, 이는 열연판 스킵 결합의 폭과 상당히 일치하고 있으므로 이러한 설명을 입증해주는 결과로 생각된다. 즉, 고강도이면서 우수한 성형성을 나타내는 Fe-25Mn-1.5Al-0.5C강의 열연 스킵 결합은 결

정립계를 따라서 우선적으로 생성된  $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$  산화물이 열간압연 과정에서 충분히 연신되지 못하여 결정립계에 균열이 발생되어 초래된 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

상온에서 높은 강도와 우수한 성형성을 나타내는 Fe-25Mn-1.5Al-0.5C강의 고온 산화 거동과 표면결합의 상관관계를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열간 압연시 발생한 판재 표면의 스킵 결합은 Mn과 Al의 선택적 산화에 의해서 결정립계를 따라 형성된  $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$  산화물의 존재가 주된 원인이었다.
2. Fe-25Mn-1.5Al-0.5C강에서 Al은  $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 와 AlN 형태로 존재하였으며, AlN층이  $(\text{Fe,Mn})\text{Al}_2\text{O}_4$ 층보다 더 내면에 형성되었다. 그러나  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  형태의 존재는 확인되지 않았다.
3. 오스테나이트 안정화 원소인 Mn의 선택적 산화에 의해 표층부에는 산화과정에서  $\gamma\text{-Fe}$ 가  $\alpha\text{-Fe}$ 와  $\varepsilon\text{-Fe}$ 로 상변태가 일어났다.

#### 참고문헌

1. A. Inoue : Met. Trans., 12A(1981) 1245.
2. D. J. Schmatz : Trans. Am. Soc. Met., 52(1960) 898.
3. Y. G. Kim, J. K. Han and E. W. Lee : Met. Trans., 17A(1986) 2097.
4. J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P. L. Dancoisne : Metal Prog., (1981) 71.
5. K. Sakuma, : New Aspects of Non-Magnetic Steels, ISIJ, (1990) 14.
6. T. W. Kim and Y. G. Kim : Met Sci. Eng., A160(1993) L13.
7. K. Kusabiraki, J. Ikegami, T. Nishimoto and T. Ooka : Tetsu to Hagane, 72(1986) 1482.
8. J. G. Duh, J. W. Lee, C. J. and Wang : J. of Mater. Sci., 23(1988) 2649.
9. C. H. Kao and C. M. Wan : Alternate Alloying for Environmental Resistance, Warrendale Pennsylvania, Metal Society, (1987) 355.
10. C. H. Kao, C. M. Wan and M. T. Jahn : ibid, (1987) 299.
11. S. H. Park, I. S. Chung and T. W. Kim : Oxidation of Metals, 49(1998) 349.
12. J. G. Duh, C. J. Lin, J. W. Lee and C. M. Wan, Alternate Alloying for Environmental Resistance, Warrendale Pennsylvania, Metal Society, (1987) 283.
13. T. W. Kim, Ph. D. Thesis KAIST, Daejeon, (1992) 13.