

論 文

크롬주철의 기계적 성질에 미치는 합금원소(V,Ti)와 열처리의 영향에 관한 연구

김석원, 김동건, 이의권, 장호열*

The Study on the Effect of Alloying Elements(V,Ti) and Heat Treatment on the Mechanical Properties in Chromium Cast Iron

Sug-Won Kim, Dong-Keon Kim, Eui-Kwoon Lee, Ho-Yeal Jang*

Abstract

The study aims to investigate the influence of alloying elements(V,Ti) and heat treatment on the mechanical properties in hypo-eutectic chromium cast iron. Before heat treatment, all of the specimen were fully annealed($950^{\circ}\text{C} \times 5\text{hr}$) to homogenize their structures.

The influence of heat treatment and alloying elements(V,Ti) on hardness, retained austenite volume, and charpy impact energy as well as tensile strength of the specimen was tested systematically.

Retained austenite decreased with the increase of V and Ti, but increased with the increase of number of cycles. The impact energy decreased, and hardness and tensile strength increased with the increase of alloying elements(V,Ti) and the decrease of the number of cycles. The hardness and tensile strength increased, but impact energy decreased with the increase of V and Ti elements and the temperature of destabilization heat treatment. After the destabilization heat treatment at the same temperature, the impact energy is increased, while hardness and tensile strength decreased as the increase of tempering temperature. Retained austenite increased with increase of destabilizatoin heat treatment temperature, while decrease with the increase of tempering temperature.

1. 서 론

아공정 크롬주철은 경도와 내마모성이 우수하여 광물, 암석등의 파쇄용 재료로 널리 사용¹⁾되고 있다. 크롬주철 기지조직에 생성되는 탄화물²⁾은 주로 三方晶의 $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ [M_7C_3], 斜方晶의 $(\text{FeCr})_3\text{C}$ [M_3C] 및 $(\text{FeCr})_3\text{C}_2$ [M_3C_2], 面心立方晶의 $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ [M_{23}C_6] 등이다. 특히 아공정 크롬주철에서 M_7C_3 탄화물은 연속적으로

조대하게 성장하는 공정탄화물이며 M_3C 탄화물은 불연속적으로 미세하게 분포되어 있는 2차 탄화물로 이들이 가지조직에 석출되어 우수한 내마모성을 나타낸다. 또한 기계적 성질은 기지조직의 경도뿐만 아니라 탄화물의 양과 종류 및 형상등의 조직학적 인자에 의하여 현저하게 영향을 받는다³⁾. 반면 다량의 Cr탄화물의 석출로 인하여 충격인성이 현저하게 저하되므로 파쇄용 재료에서 문제점으로 되어있다⁴⁾. 이러한 관점에서 볼 때 고크롬주

* 전북지방 공업기술원(National Industrial Technology of Chonbuk)

전북대학교 공과대학 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University)

철은 내마모성과 충격인성의 적절한 조합이 중요하며 이를 위하여 탄화물의 형태와 크기, 분포상태 및 기지조직 강화등의 조작학적 인자는 탄소량, 첨가원소 및 열처리에 의하여 어느 정도 제어할 수 있다. 고크롬주철의 기지조직을 개선하기 위한 열처리 방법, 탄소량 및 첨가원소의 영향에 관한 연구⁵⁻⁸⁾는 많이 발표되어 있으나 주기열처리 불안정화 열처리에 의한 고크롬 주철의 조직과 기계적 성질에 관한 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구는 아공정 크롬주철이 우수한 내마모성을 유지함과 동시에 충격인성 향상을 목적으로 합금원소의 첨가량을 변화시키고, 주기열처리(Cyclic Heat Treatment)와 불안정화 열처리(Destabilization Heat Treatment)을 실시하여 이들 합금원소와 열처리가 기지조직과 기계적 성질에 어떠한 영향을 미치는가를 연구 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 열처리

시편의 합금성분은 Fe-Cr-C계 합금의 상태도⁹⁾로부터 가장 취성이 큰 방사성탄화물인 K₁ [(FeCr)₂₃C₆]가 응고 및 열처리과정에 의해 석출되지 않는 아공정크롬주철의 조성을 선택하였다.

본 실험에 사용한 시편은 고주파유도로(75KW)를 이용하여 목표화학조성범위로 장입물을 장입하여 용해한 후 1600°C에서 용탕을 출탕하여 Fe-75%Si으로 레들에서 최종 접종을 한 후 주입온도 1500°C에서 후란 자경성주형에 주입하여 인장

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

| | C | Si | Mn | S | P | Ni | Cr | Mo | V | Ti |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| V ₀ | 2.46 | 0.76 | 0.51 | 0.02 | 0.03 | 0.34 | 14.40 | 0.10 | · | · |
| V ₁ | 2.50 | 0.74 | 0.50 | 0.02 | 0.03 | 0.32 | 14.10 | 0.11 | 0.64 | · |
| V ₂ | 2.45 | 0.76 | 0.50 | 0.02 | 0.03 | 0.30 | 13.88 | 0.10 | 1.27 | |
| V ₃ | 2.48 | 0.74 | 0.50 | 0.02 | 0.03 | 0.32 | 13.84 | 0.10 | 1.73 | · |
| V ₄ | 2.48 | 0.75 | 0.51 | 0.02 | 0.03 | 0.31 | 14.12 | 0.10 | 2.15 | · |
| Ti ₀ | 2.40 | 0.82 | 0.51 | 0.02 | 0.03 | 0.32 | 14.00 | 0.11 | · | · |
| Ti ₁ | 2.42 | 0.82 | 0.51 | 0.02 | 0.03 | 0.31 | 14.00 | 0.10 | · | 0.21 |
| Ti ₂ | 2.38 | 0.80 | 0.51 | 0.02 | 0.03 | 0.29 | 14.29 | 0.10 | · | 0.29 |
| Ti ₃ | 2.36 | 0.81 | 0.53 | 0.02 | 0.03 | 0.27 | 13.34 | 0.10 | · | 0.41 |
| Ti ₄ | 2.35 | 0.76 | 0.52 | 0.02 | 0.03 | 0.30 | 14.34 | 0.10 | · | 0.58 |

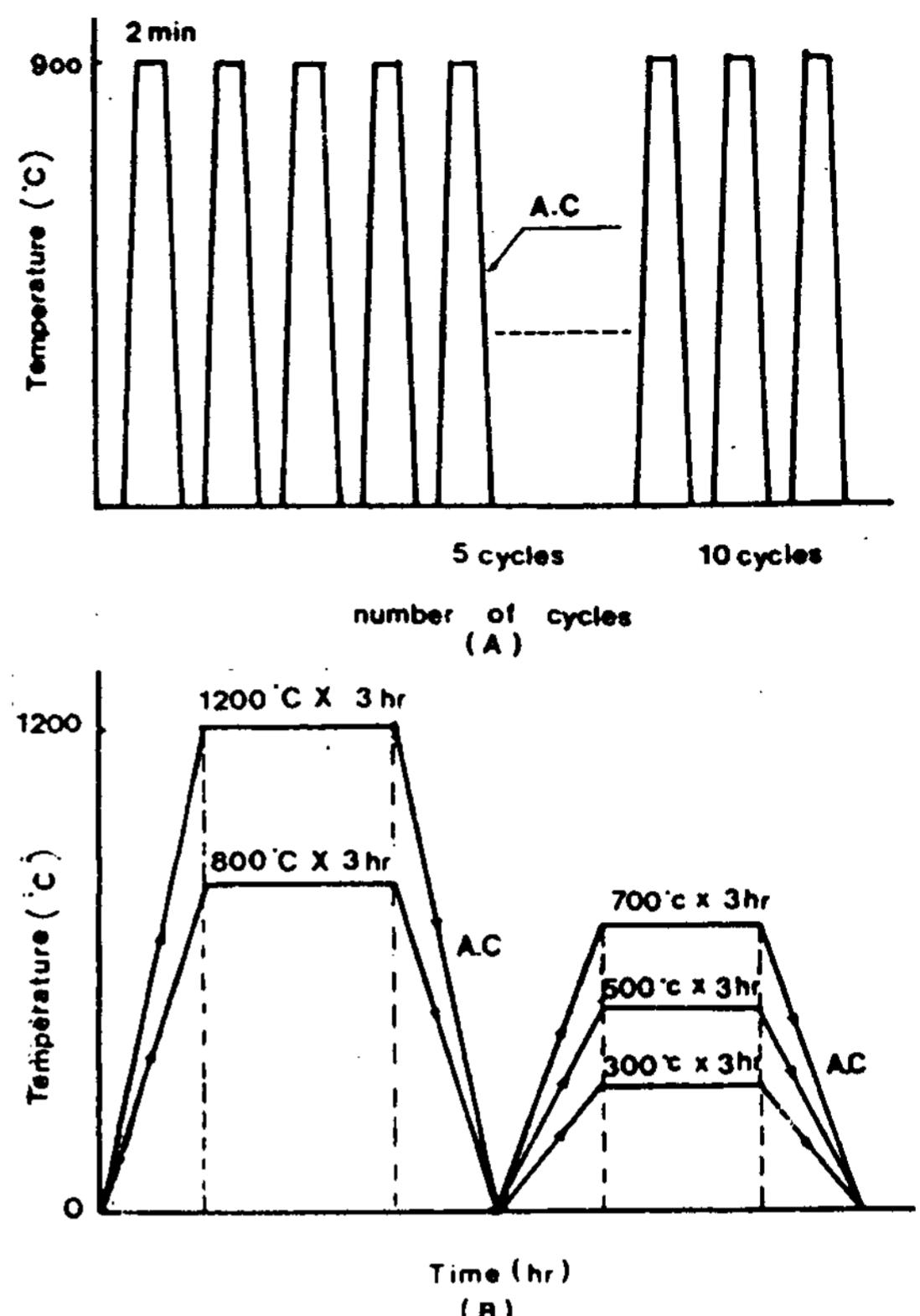


Fig. 1. Schematic diagrams of various special heat treatments.

- (A) Cyclic heat treatment
- (B) Destabilization heat treatment

시험편(6φ×85mm)과 충격시험편(10×10×55mm)을 제작하였다.

본 실험에 사용한 시편의 화학조성은 Table. 1과 같다.

시편은 조직을 균질화시키기 위하여 Ar분위기의 box furnace(17cm × 12cm × 45cm)에서 완전소둔(950°C × 5hrs)을 실시하였다. 또한 주기열처리와 불안정화열처리는 Fig. 1에 표시한 바와 같이 주기열처리는 연속에서 급열 급냉처리(900°C × 2min)하였고, 불안정화 열처리는 Ar가스 분위기의 머플로(1200°C × 3hrs, 800°C × 3hrs)에서 행한 후 다시 700°C, 500°C 및 300°C에서 템퍼링하였다.

2.2 조직관찰 및 상분율측정

탄화물관찰¹⁰⁾은 K_c탄화물 [(FeCr)₃C], K₁탄화물[(FeCr)₂₃C₆] 및 K₂탄화물 [(FeCr)₇C₃]에 대한 부식성이 다른 알카리피크레이트액, 촌상시

약 및 KMnO₄포화 4%NaOH액으로 부식시켜 탄화물의 종류를 관찰하였다.

각 시편의 탄화물의 부피분율은 Omnimet II 화상 분석위기(Image analysis system)을 사용하여 구하였다.

잔류 오스테나이트량은 X-선 회절시험(Co target, 가속전압 35KV, 전류 15mA)을 실시하여 측정하였다.

2.3 기계적 성질측정

경도시험은 파괴된 충격시편을 Vicker's 경도기(하중 10kg, 하중시간 15초)를 사용하여 7회 반복 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지 산술평균하여 구하였다.

또한 인장시험은 full scale 5 ton, cross head speed 3mm/min의 조건으로 Simadzu DS-100을 사용하였다. 충격시험은 시편의 내외부 온도가 같아지도록 0°C 얼음물에 1시간 동안 침지한 후 계장화된 샤르피충격시험기(instrumented charpy impact tester)를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 기지조직에 미치는 첨가원소의 영향

아공정크롬주철의 V과 Ti첨가에 따른 기지조직의 변화를 Photo 1에 나타내었다.

Photo 1(A)는 합금원소인 V과 Ti를 첨가하지 않은 아공정 크롬주철의 조직을 나타내었다. Photo 1(A)에서 [A]는 공정탄화물(K2탄화물)

로써 결정입계를 따라서 발달해 있으며 전체적으로 장미상의 colnoy형태를 이루고 있고, [B]는 2차 탄화물(Kc탄화물)이다. Photo 1(B)는 V양이 1.3%함유된 조직으로 V양이 증가함에 공정온고온도범위(ΔTE)의 감소로 인해 colnoy들의 간격이 좁아지거나 미세화되었으며, Photo 1(C)는 Ti양이 0.2%함유된 조직으로 Ti양이 증가함에 따라 역시 colnoy들의 간격이 좁아지고 미세화되었다. 이 현상은 Ti의 미세화작용의 효과때문이라고 생각되었다.

탄화물생성 촉진원소인 V및 Ti이 증가함에 따라 탄화물생성을 촉진하였기 때문에 탄화물 양은 증가하였다. 또한 V및 Ti첨가량이 증가함에 따라 공석변태온도를 상승시키기 때문에 잔류 오스테나이트는 감소하였다.

V 및 Ti의 첨가량과 경도와의 관계는 V 및 Ti양이 증가함에 따라 탄화물 양이 증가하였기 때문에 경도값이 증가하였다.

3.2 기지조직 및 기계적 성질에 미치는 주기열처리의 영향

Photo 2는 합금원소로 1.7%V 및 0.6% /Ti이 함유된 시편을 각각 5회 및 10회 주기열처리를 실시한 조직을 나타내었다. Photo 2에서 나타낸 바와 같이 주기열처리를 실시하므로 급열 급냉으로 인하여 colnoy가 충분히 성장하지 못하고 탄화물들이 미세하고 봉상으로 나타났으며, 냉각속도가 빠르므로 오스테나이트가 미세한 마르텐사이드로 변태하여 연속적으로 나타내었다. 또한 주기열처리 회수

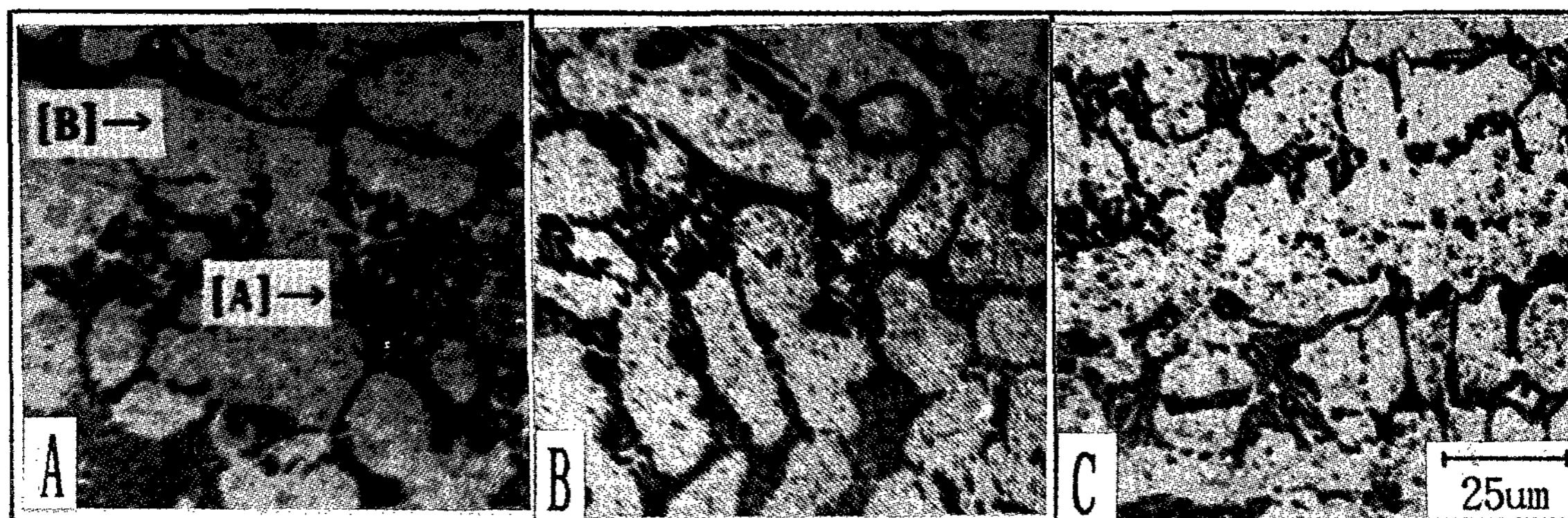


Photo 1. Optical microstructural change of specimens with alloying elements (V, Ti). (A) 0% (B) 1.3%V (C) 0.2%Ti

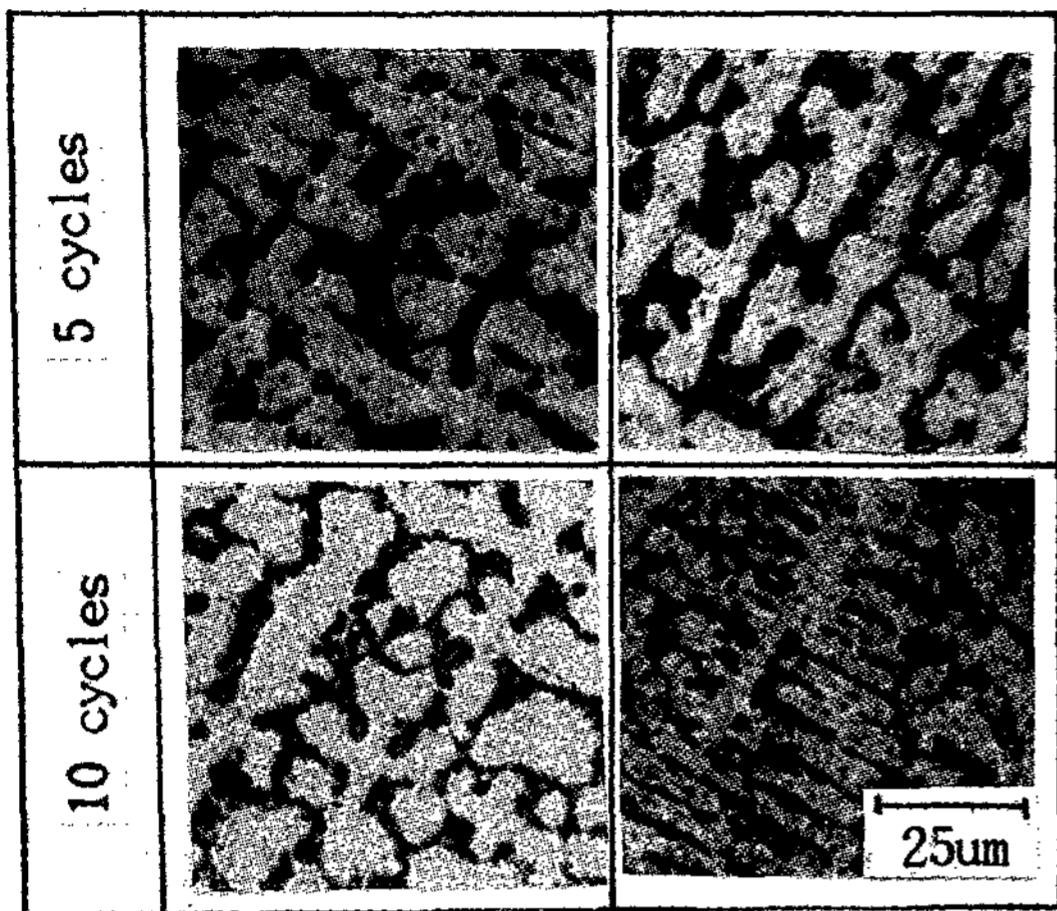


Photo 2. Optical micrographs of 1.7%V and 0.6%Ti specimens treated cyclic heat treatment.

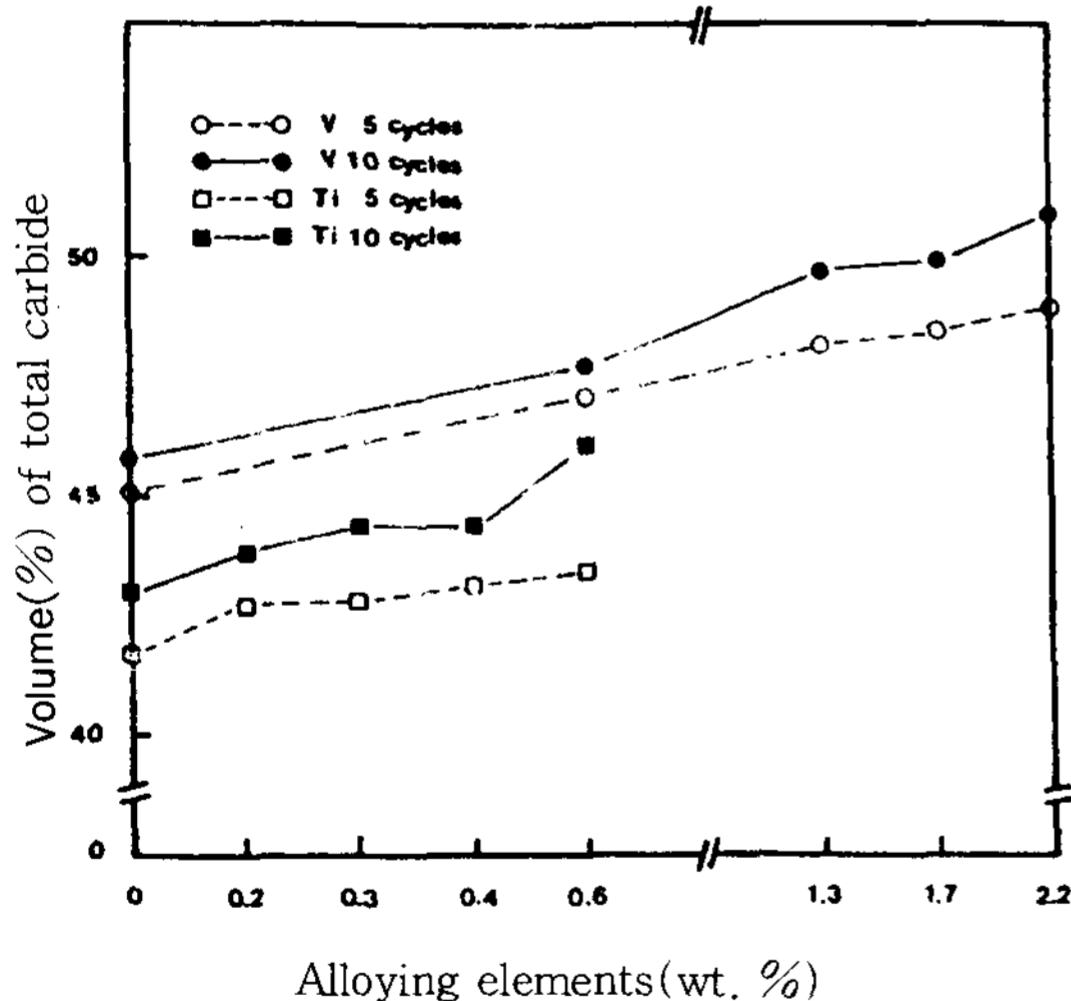


Fig. 2. Variation of carbide volume(%) with number of cycles in cyclic heat treatment and alloying elements (V, Ti)

를 5회에서 10회로 증감함에 따라서 기지조직과 공정탄화물이 미세한 입상으로 나타내었다.

주기열처리시 V 및 Ti첨가량의 증가에 따라 오스테나이트 변태개시온도가 높아지기 때문에 잔

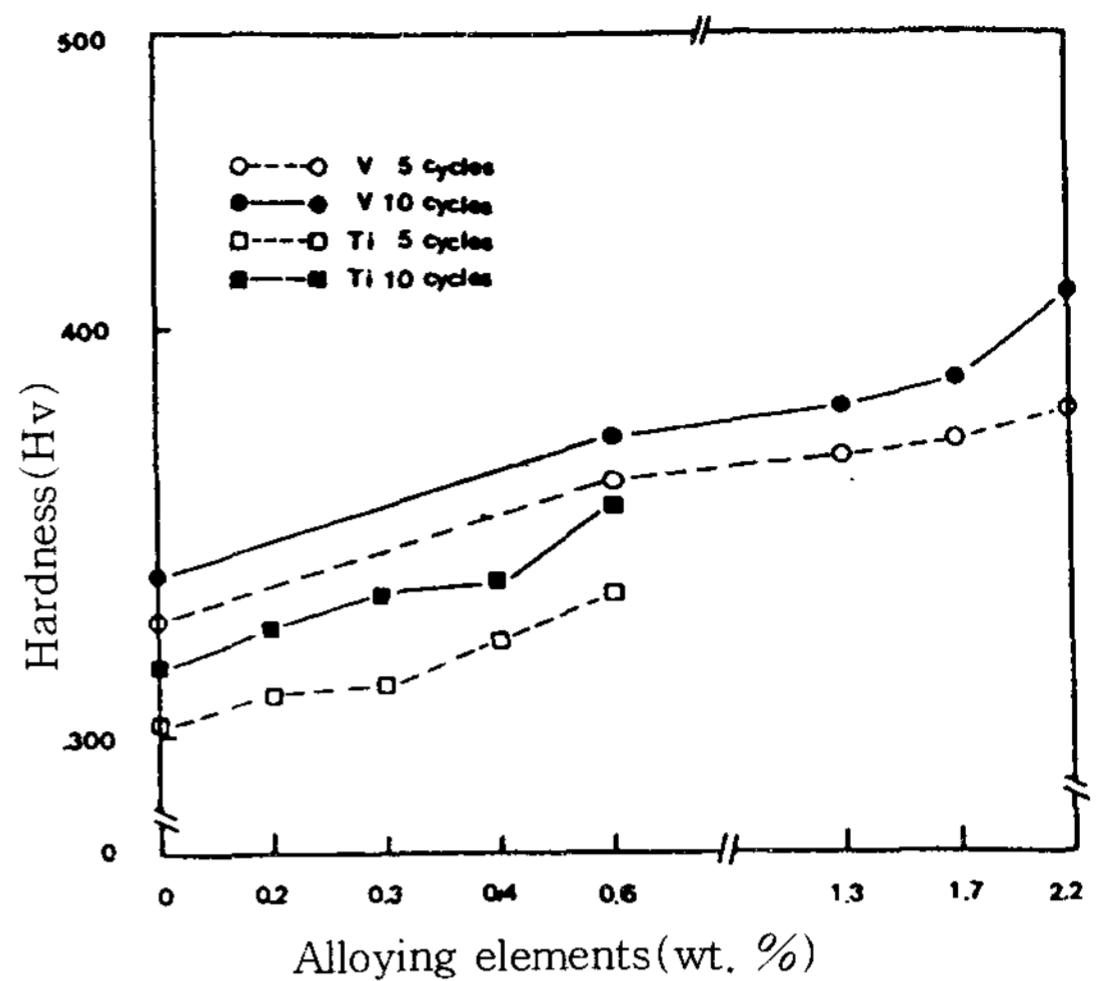


Fig. 3. Variation of hardness(Hv) with number of cycles in cyclic heat treatment and alloying elements (V, Ti).

류 오스테나이트는 감소하였다. 주기열처리를 실시하면 주기열처리시 급열 급냉에 의한 변태의 반복으로 오스테나이트에서 고용탄소량이 증가하기 때문에 주기열처리시를 실시하지 않은 것보다 잔류 오스테나이트 양은 증가하였다.

Fig. 2는 주기열처리에 따른 탄화물의 양을 정량적으로 나타낸 것으로써 V 및 Ti양이 증가할 수록 공정탄화물의 양이 증가하고, 또한 주기회수가 증가할 수록 2차 탄화물양이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이는 열처리 반복으로 인하여 2차 탄화물이 증가되었기 때문이라고 생각되었다.

Fig. 3은 V와 Ti첨가량에 따른 주기회수와 경도와의 관계를 나타낸 것으로써 V 및 Ti양이 증가할 수록 경도값이 상승하고, 또한 주기회수가 증가할 수록 경도값이 상승하였다. 이는 열처리의 반복으로 인한 2차 탄화물이 증가되었기 때문이며 탄화물이 증가함에 따라서 경도는 증가되었다. 또한 주기회수가 증가함에 따라 기지조직과 공정탄화물 및 2차 탄화물들이 미세화되기 때문에 경도값은 증가되었다.

Fig. 4는 V 및 Ti첨가량 및 주기회수와 충격에너지의 관계를 나타낸 것으로써 V 및 Ti양이 증가할 수록, 주기회수가 증가할 수록 충격에너지는 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 급열 급냉을 반복하므로 마르텐사이트가 더욱 미세화되고, 주기회수를 증가시킴에 따라 탄화물들이 증가되었기 때문이라고 생각되었다.

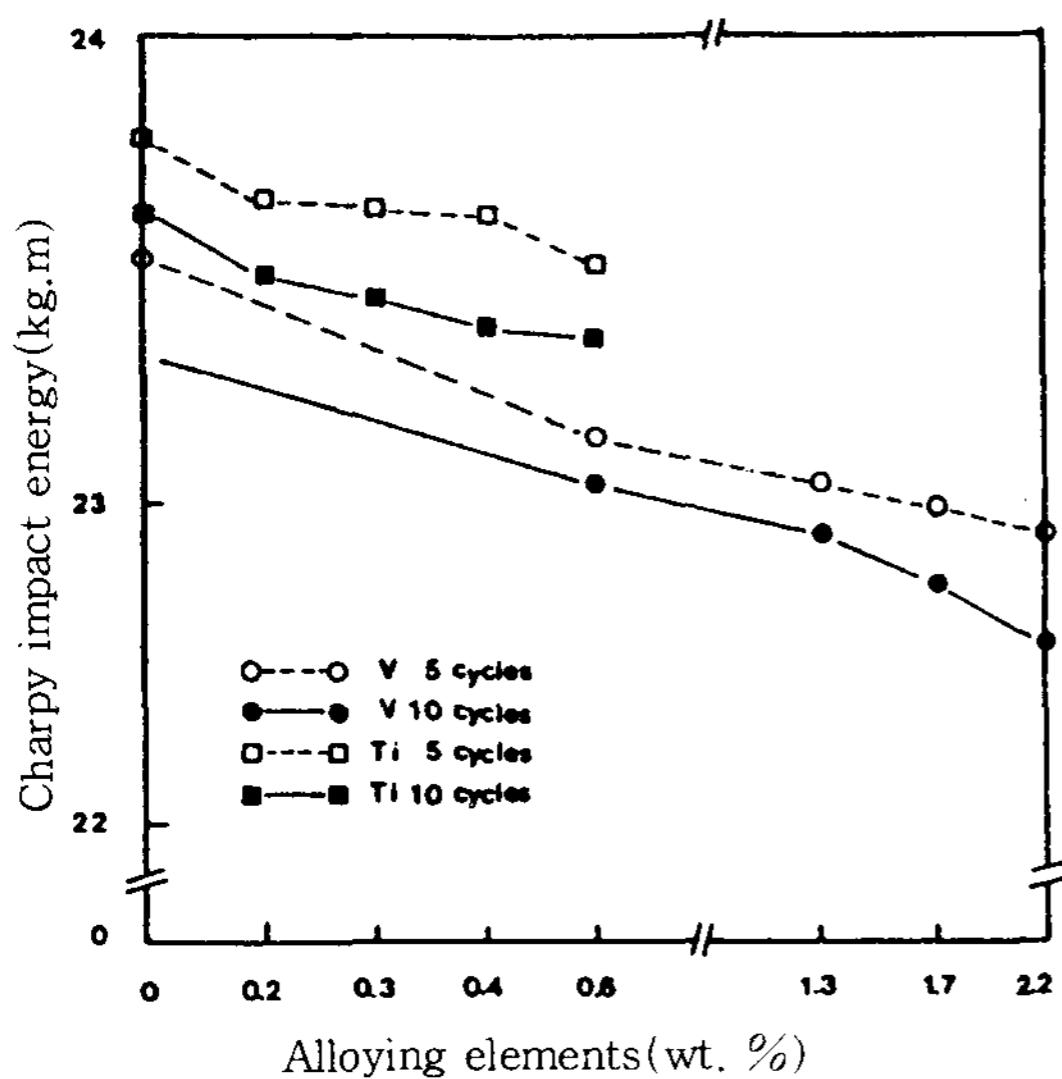


Fig. 4. Variation of charpy impact energy with number of cycles in cyclic heat treatment and alloying elements (V, Ti).

Fig. 5는 V 및 Ti첨가량에 따른 주기회수와 인장강도와의 관계를 나타내었다. V 및 Ti첨가량이 증가할수록, 주기회수가 증가할수록 인장강도는 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이는 V 및 Ti이

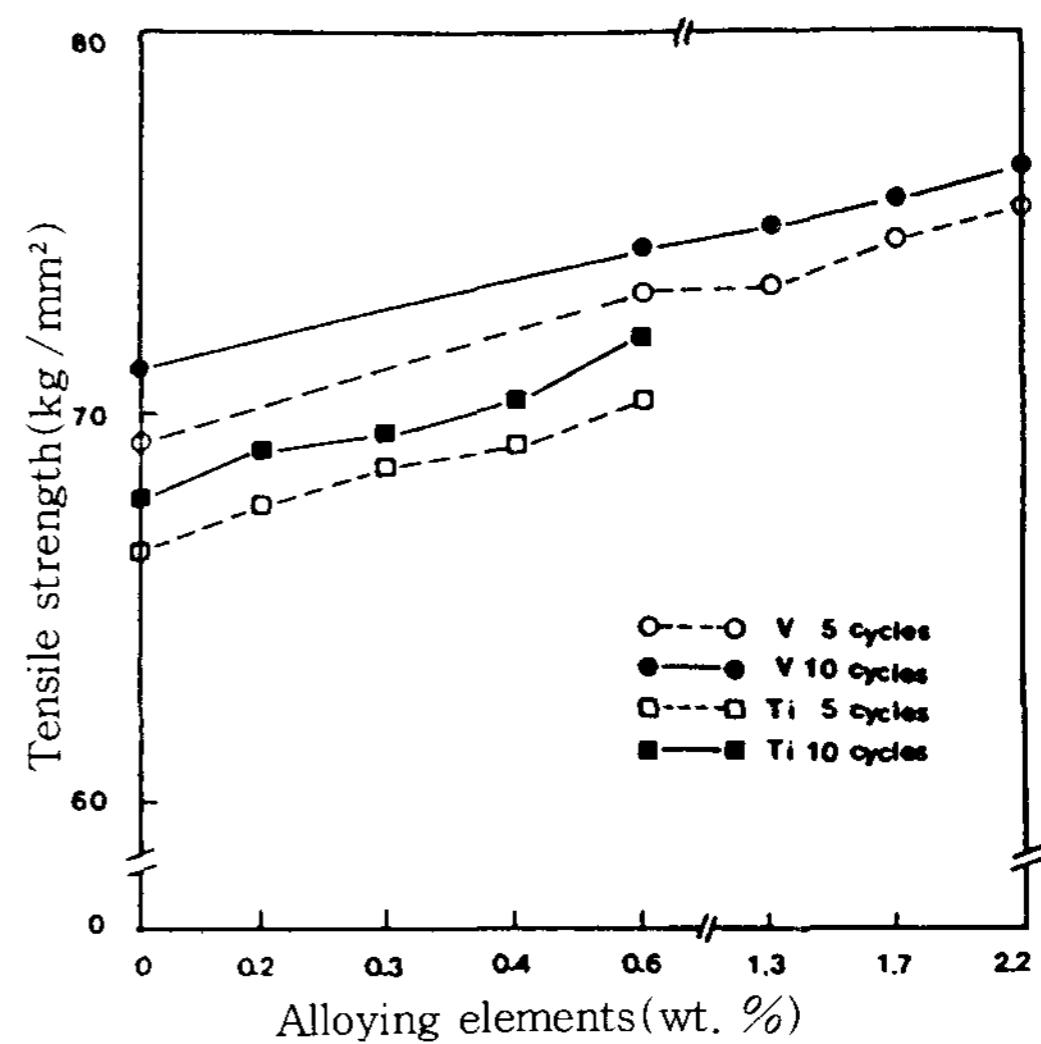


Fig. 5. Variation of tensile strength with number of cycles and alloying elements (V, Ti) in cyclic heat treatment.

증가함으로써 기지조직증에 탄화물의 양이 증가하고 주기열처리를 실시하므로 탄화물의 미세화 현상 및 기지조직을 강인화 시키기 때문이라고 생각되었다.

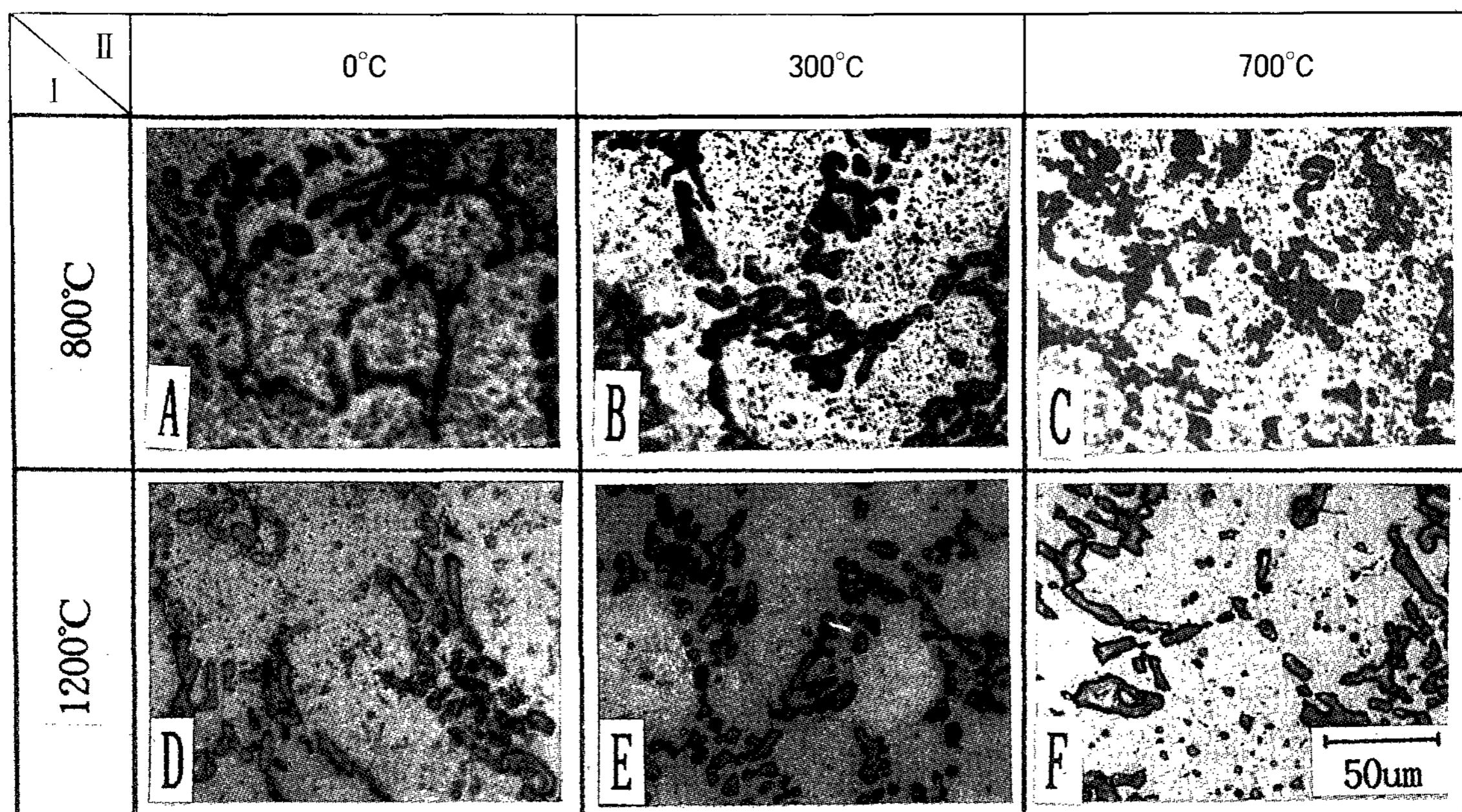


Photo 3. Optical micrographs of 1.3%V specimens treated destabilization heat treatment.
I : austenitzing temperature II : temperature

3.3 기지조직 및 기계적 성질에 미치는 불안정화 열처리의 영향

Photo 3은 Fig. 1(B)와 같이 불안정화 처리를 실시한 후의 기지조직변화를 나타내었다. Photo 3(A)은 1.3%V시편을 800°C에서 불안정화 열처리 후 공냉시킨 조직으로써 완전소둔상태에서 공정 colnoy중심부에는 미세한 구상, 경계부쪽으로 봉상조직을 나타내며 공냉시에는 중심부로 부터 전형적인 Fe₃C의 형태인 봉침상으로 길게 성장되어 있고 탄화물들이 길고 예리하게 성장되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한 냉각속도가 크기 때문에 완전소둔한 colnoy의 직경과 비교할 때 훨씬 적었다. 그 원인은 colnoy들의 직경이 냉각속도에 반비례하기 때문이다. Photo 3(D)는 1200°C에서 불안정화열처리한 후 공냉시킨 조직으로써 탄화물들은 결정입계에 분산되어 있으며 2차 탄화물들은 극히 적게 존재하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 합금원소 첨가로 인하여 분산되었던 탄화물들이 colnoy를 중심으로 집합되는 현상을 볼 수 있었다. 또한 tempering온도가 증가함에 따라 봉상탄화물의 크기가 서서히 성장함을 알 수 있고 기지조직도 베이나이트로 변태되었음을 알 수 있었다.

불안정화 열처리온도와 잔류 오스테나이트 양과의 관계는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 불안정화

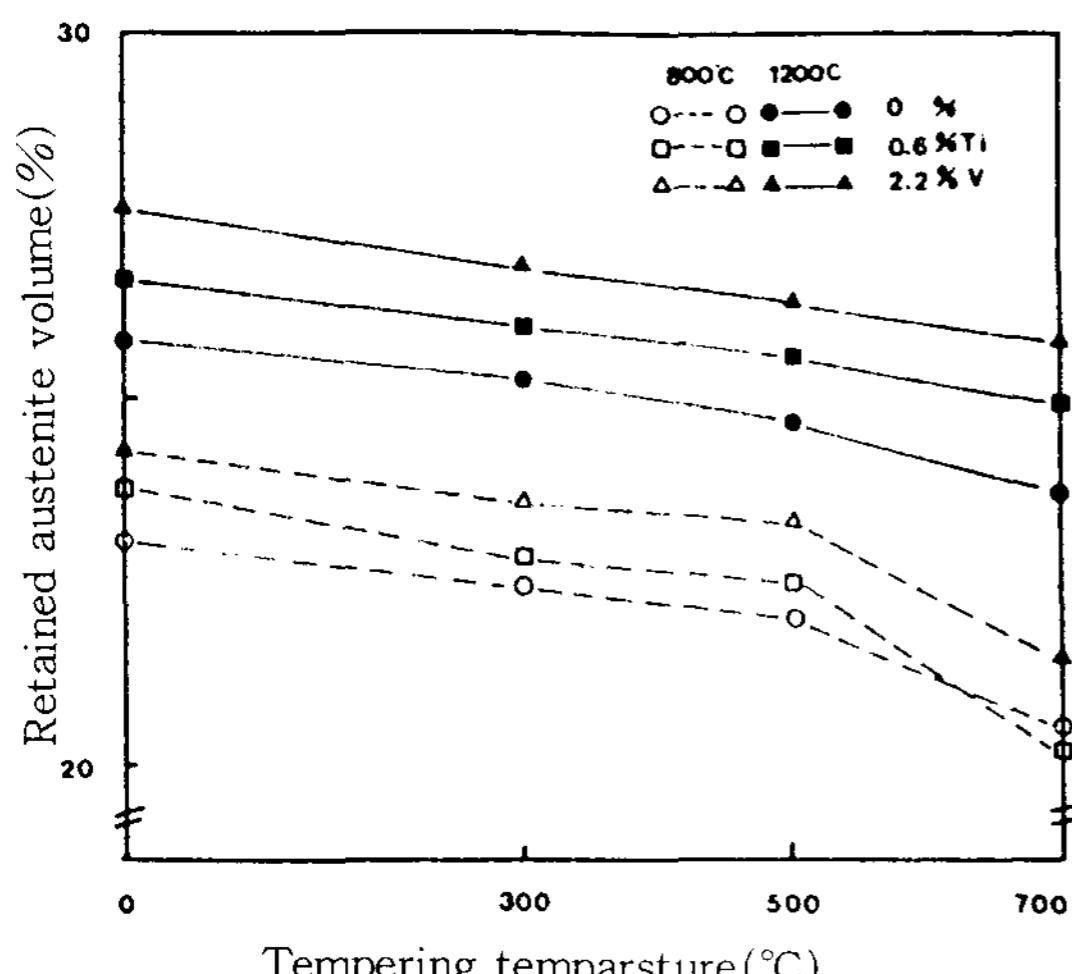


Fig. 6. Variation of retained austenite volume(%) with various tempering temperature and alloying elements (V, Ti). (Destabilizatoin heat treatment temperatures : 800°C 1200°C)

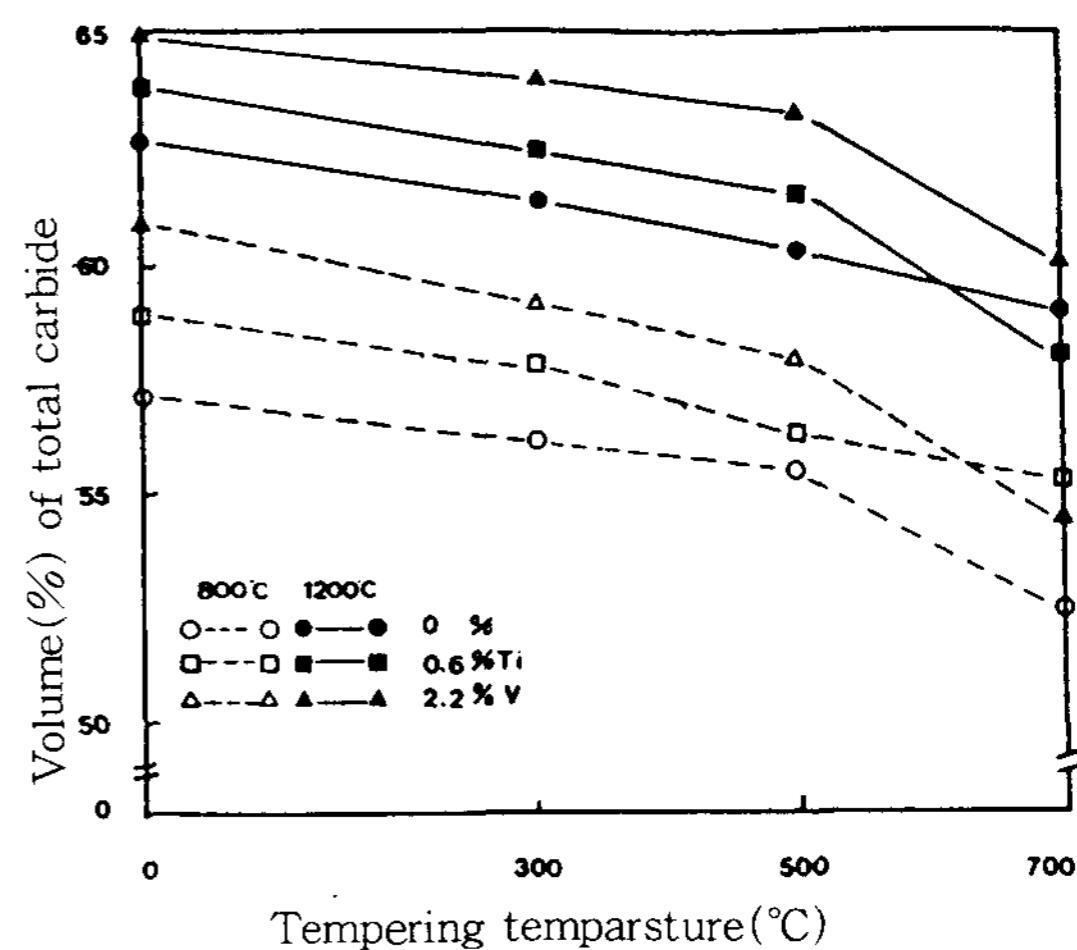


Fig. 7. Variation of total carbides volume (%) with various tempering temperature and alloying elements(V , Ti). (Destabilizatoin heat treatment temperatures : 800°C, 1200°C)

열처리온도의 상승에 의해 잔류 오스테나이트 량은 증가하였다. 이는 오스테나이트에 고용하는 탄소량이 증가하고, Ms점이 저하하기 때문에 잔류 오스테나이트 양은 증가한다고 생각되었다. 또한 같은 불안정화 열처리에 비교하여 보면 합금원소인 V 및 Ti첨가량의 증가에 따라 잔류 오스테나이트가 감소하였는데 이는 V 및 Ti양의 증가로 오스테나이트에 탄소고용량이 감소하기 때문이라고 생각되었다. 또한 tempering온도의 증가와 함께 잔류 오스테나이트양은 감소하였다.

Fig. 7은 불안정화열처리온도에 따른 탄화물의 양을 정량적으로 나타낸 것으로써 V 및 Ti첨가량이 증가함에 따라 탄화물 양은 증가하였으나, tempering온도가 증가함에 따라 탄화물 양은 감소하였고 1200°C에서 불안정화 열처리 경우가 800°C에서 불안정화열처리보다 탄화물 양이 많았다.

V 및 Ti첨가량에 따른 불안정화열처리와 경도와의 관계는 V 및 Ti첨가량이 증가할수록 경도값이 상승하고, 불안정화열처리온도상승으로 경도값이 상승하였으며, tempering온도증가로 인하여 경도는 저하하였다.

Fig. 8은 불안정화 열처리온도와 충격에너지와의 관계를 나타낸 것으로 불안정화 열처리온도가 높으면 충격에너지는 낮아지고 반대로 충격에너

지는 향상되었다. 또한 tempering온도가 높을수록 충격에너지는 서서히 증가하였다. 이는 300°C

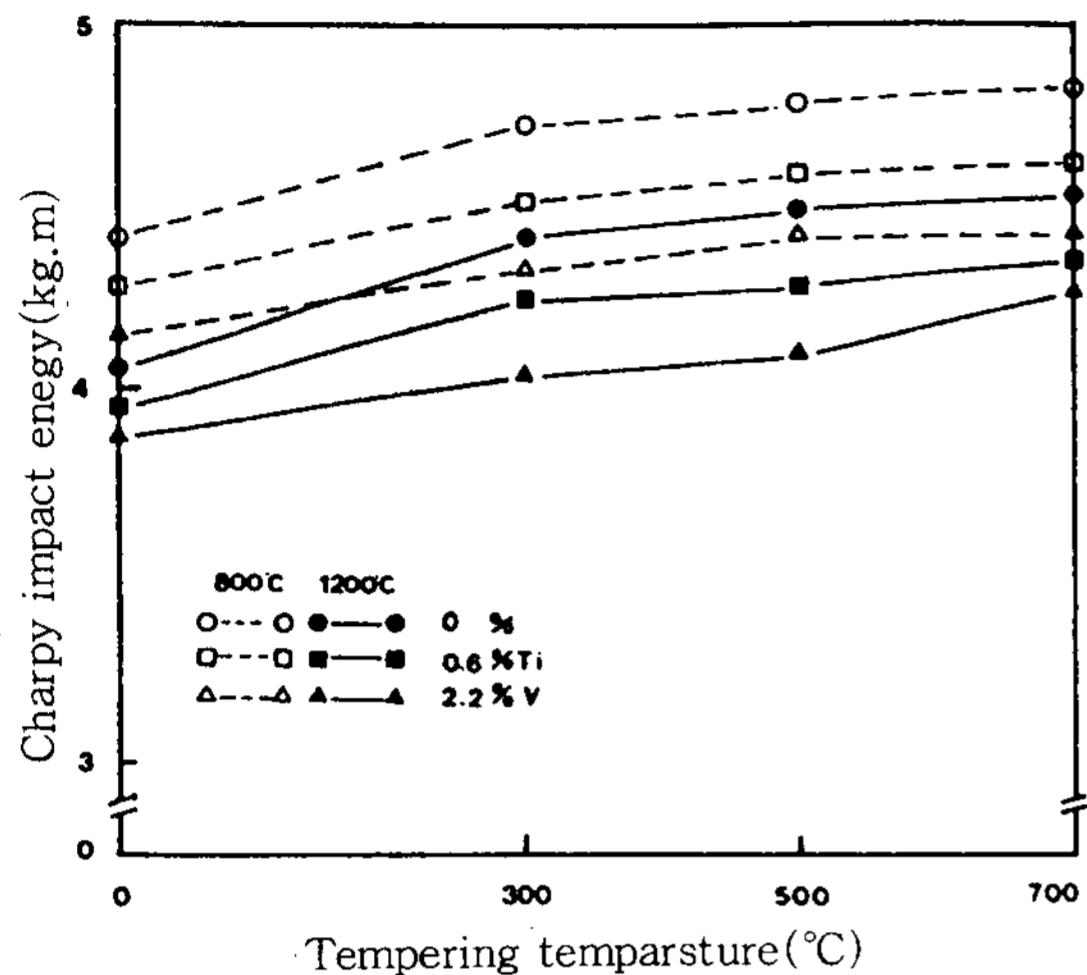


Fig. 8. Variation of impact energy with various tempering temperature and alloying elements (V, Ti).
(Destabilizatoin heat treatment temperatures : 800°C, 1200°C)

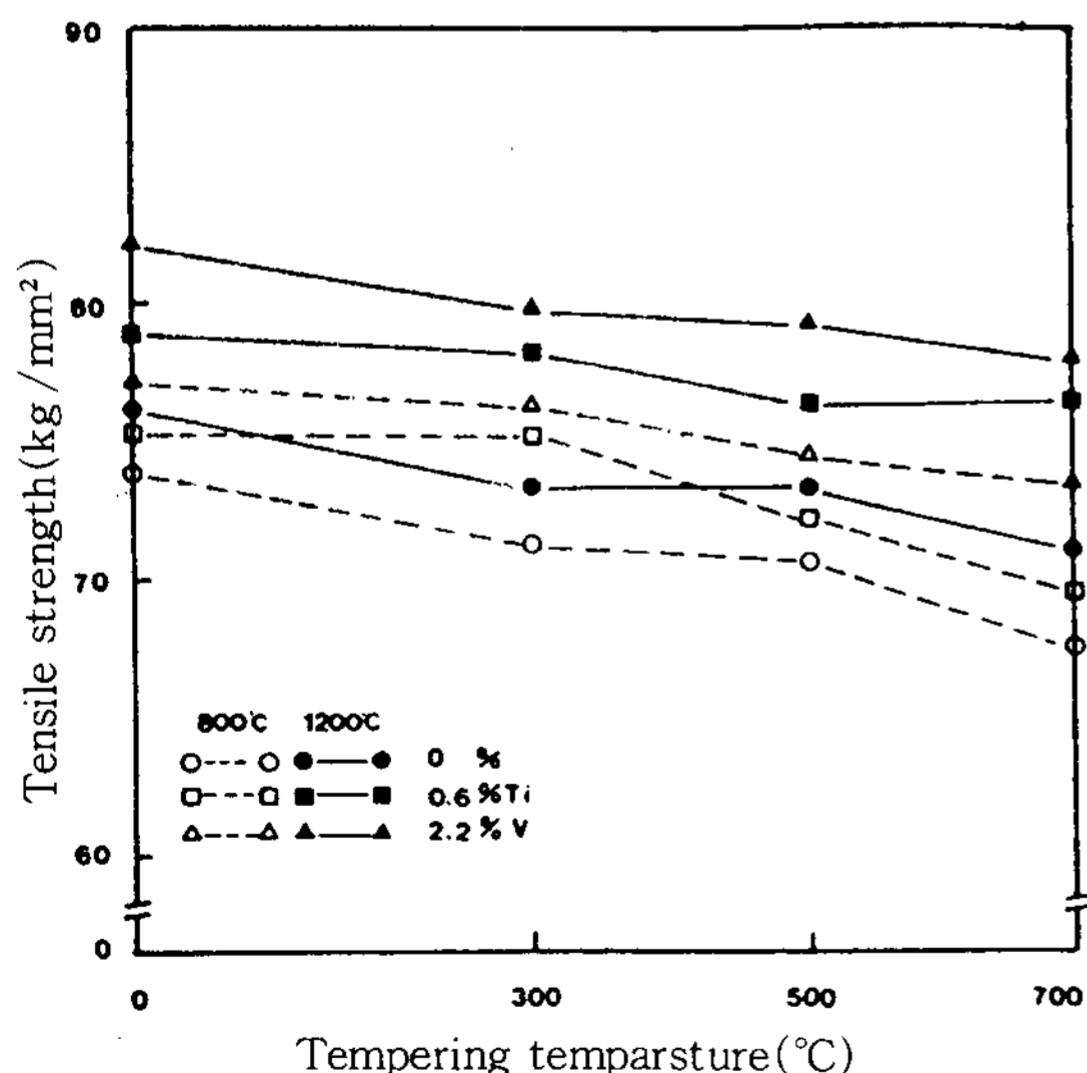


Fig. 9. Variation of tensile strength with various tempering temperature and alloying elements (V, Ti).
(Destabilizatoin heat treatment temperatures : 800°C, 1200°C)

tempering에서는 본래의 기계적 성질 및 물리적 성질을 되찾으려는 회복현상이 일어나며 500°C, 700°C에서는 재결정이 일어나므로 충격에너지는 향상된다고 생각되었다.

Fig. 9는 V 및 Ti첨가량에 따른 불안정화 열처리와 인장강도와의 관계를 나타낸 것으로써 열처리 온도가 높으면 증가되고 낮으면 반대로 인장강도는 저하되었다. 또한 tempering온도가 높을수록 안장강도는 서서히 감소하였다.

4. 결 론

Fe-Cr-V(0%~2.2%), Fe-Cr-C-Ti(0%~0.6%) 조성의 아공정크롬주철에서 주기열처리 및 불안정화열처리가 기계적성질에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 탄화물 양은 주기열처리회수가 증가할수록, V 및 Ti양이 증가하였으며, 불안정화 열처리온도가 높을 때, V 및 Ti양이 증가함에 따라 증가하였으나, tempering온도가 증가함에 따라 탄화물 양은 감소하였다. 주기열처리보다 불안정화열처리시 탄화물의 양은 증가하였다.
- 2) 잔류 오스테나이트 양은 V 및 Ti양이 증가할 수록 감소하였으나 주기회수가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 불안정화 열처리온도의 상승과 V 및 Ti양이 증가할수록 증가하였으나 tempering 온도가 높을수록 감소하였다.
- 3) 주기열처리회수가 증가할수록, V 및 Ti양이 증가할수록 경도값은 증가하였다. 또한 불안정화 열처리온도가 높을수록, V 및 Ti양이 증가할수록 경도값은 상승하였으나 같은 조건의 불안정화열처리에서는 tempering온도가 상승함에 따라 경도값은 감소하였다. 주기열처리보다 불안정화열처리가 경도값이 높았다.
- 4) 주기열처리회수가 증가할수록, V 및 Ti양이 증가할수록 충격에너지는 감소하였다. 또한 불안정화 열처리온도가 낮으면 tempering온도가 높을수록 충격에너지는 증가하였다. V 및 Ti양이 증가함에 따라 충격에너지는 감소하였다.
- 5) 주기열처리시 주기회수가 증가할수록 V 및 Ti양이 증가할수록 인장강도는 증가하였다. 또한 불안정화 열처리온도가 높으면 인장강도는 증가하였으나, tempering온도가 높을수록 인장강도는 감소하였다.

참 고 문 헌

1. 松田, 外 :新版鐵鋼技術講座, 第 5券, 鋼鑄物, 鑄鐵鑄物(1979), 311
2. 鑄造技術講座 編集委員 :特殊鑄鐵鑄物, 日刊工業社, (1971)180
3. 丹羽 :鑄物, 50(1978), 2, 79
4. 丹羽, 花田 :鑄物, 49(1977), 4, 229
5. A.Sawamoto, K. Ogi and K.Matsuda :鑄物, 54(1982), 11, 725
6. J.L.Parks :Climax Molybdenum Company of Michigan Research, (1979). 4
7. C.P.Tong T.Suzuki and T.Umeda :鑄物 62(1990), 5, 344
8. M.Kuwano, K.Ogi and K,Matsuda :鑄物 55(1983), 9, 558
9. W.Tofaute, C,Kuttner and A,Bultenghaus :Archiv Eisenhuttenw, 9(1935 /36), 607
10. K.Matsubra, K, Ogi and K.Matsuda :鑄勿 48(1976)706
11. 김석원, 이의권 :대한금속학회지, 9(1991),933