

《 論 文 》

초고탄소강의 제어압연에 의한 세멘타이트의 구상화와 냉각중 마르텐사이트의 핵발생과 성장의 현상론적 고찰

최 종 술 · 윤 진 국*

연세대학교 공과대학 금속공학과

*한국과학기술연구원 재료공학부

Study on the Spheroidization of Cementite by Controlled-Rolling and Martensitic
Nucleation and its Growth during Cooling in Ultra High Carbon Steel

C.S.Choi and J.K.Yoon*

Department of Metallurgy, Yonsei Univ., Seoul, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, Material Engineering Division

ABSTRACT

Ultra high carbon steel(Fe-1.4%C) was prepared by means of a high frequency induction furnace. The preferred nucleation site of martensite was observed. The changes of hardness and impact toughness due to tempering temperatures, and the spheroidization of cementite by controlled-rolling were also studied for the steel.

The preferred nucleation site of martensite in the ultra high carbon steel is prior austenite grain boundary. The hardness of the steel is slightly increased up to about 300°C, and then decreased with further tempering temperature. However, the impact energy keeps a almost constant value, independent of the tempering temperature.

The spheroidization of cementite is accelerated as the reduction in thickness per rolling pass is increased and the number of the rolling passes becomes greater.

1. 서 론

지금까지 많은 종류의 초강력강이 개발되었으나 그 중에서도 가장 주목되는 것으로는 R.F. Harvey¹⁾가 개발한 ausformed 강과 C.G.Bieber가

처음 개발하고, 이어서 Decker, Eash 및 Goldman²⁾에 의해서 개량된 maraging 강 등이 있다. 전자는 준안정 오스테나이트를 T.T.T. 곡선의 베이나이트 구역에서 가공을 한 후 Ms 이하로 급냉해서 고강도와 풍부한 인성을 얻는 강이고, 후자는

Fe-18~25% Ni 마르텐사이트 기지에 Mo, Co, Al, Ti 및 Nb 등의 석출경화성 원소를 고용시킨 후 저온에서 시효시켜 석출경화를 일으킨 강이다. 즉 ausformed 강은 강화수단이 ausforming 이고, maraging 강은 강화수단이 금속간 화합물의 석출이다. Maraging 강은 기계적 성질이 다른 어떤 강종보다 우수하나 값비싼 합금원소를 다량으로 함유하고 있기 때문에 경제성이 결여되어 공업적으로 널리 이용되고 있지 못하다. 한편, 취성 때문에 금속간 화합물처럼 버려져 있던 1.2~2.0% C의 고탄소 함량을 갖는 초고탄소강을 1978년경부터 공업적으로 이용하려는 연구³⁾가 시작되었다. 초고탄소강에서 지금까지의 연구로 밝혀진 사실은 특수한 가공열처리법을 적용시켜 초미세한 구상화세멘타이트와 초미세한 등축정 페라이트를 만들 수 있다는 것이며⁴⁾, 또 이러한 조직을 A₁점 상하의 온도(650~850°C)에서 인장하면 300% 이상의 연신율을 나타내는 초소성 거동을 나타내며⁵⁾, 이 미세조직에 여러가지 열처리를 행하면 상온에서 강도, 인성 및 기타의 성질이 저탄소 고장력강보다 우수한 새로운 구조용강으로서 개발가능성이 높음이 제시되었다⁶⁾. 초고탄소강의 세멘타이트 구상화법으로는 분말야금법⁷⁾, 열사이클법⁸⁾, 가공열처리법⁴⁾ 등이 있는데, 본 연구에서는 가공열처리법을 이용하여 Fe-1.4%C 강에서 압하율(Pass 당 가공도) 및 압연 횟수에 따른 세멘타이트의 구상화 정도를 광학현미경 및 주사전자현미경으로 조사하였다.

아울러, 이 강을 M_s점 이하로 냉각하면서 마르텐사이트의 우선핵발생처를 조사하였으며, 이것을 액체질소중에 심냉처리해서 된 마르텐사이트(잔류 오스테나이트가 상당량 함유되어 있음) 조직을 템퍼링함에 따른 상온 충격인성을 조사하여, 중/저탄소강에서 전통적으로 이용되는 퀴칭·템퍼링 열처리로 초고탄소강의 공업적 이용 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 초고탄소강의 조성은 제어압연에 적합하도록 합금설계되었다. 설계된 강의 조

Table 1. Chemical Composition of Steel Used.

(wt %)

C	Mn	Cr	Si	Mo	V	P	S	Fe
1.38	1.07	0.95	0.22	0.11	0.07	0.006	0.005	bal



Fig. 1. Charpy-U notch impact test specimen (unit : mm)

성은 Table 1과 같다. 합금의 용해는 고주파 유도 로에서 행하였으며, 먼저 전해철과 흑연전극분말을 혼합하여 용해시킨 후 소입성 및 열간 단조성 향상을 위해 금속망간을 첨가하였으며, 제어압연시 생성될 수 있는 흑연을 억제하기 위하여 크롬 및 바나듐을 첨가하여 완전히 용해시킨 후, 분광분석기를 이용하여 Table 1과 같은 조성으로 합금 성분을 조절한 뒤 탈산을 행한 다음, 금형에 주조해서 25 kg의 잉곳트를 만들었다. 이 잉곳트를 보호성 분위기 중에서 1150°C × 90분 어닐링하여 열간단조 및 열간압연을 실시해서 직경이 약 19 mm인 봉상으로 만든 다음 11 × 11 mm 단면의 각재로 기계가공하였다. 이 각재로부터 충격 시편(Fig. 1), 제어압연 시편, 경도 시편 및 조직관찰용 시편 등을 제작하였다.

모든 탄화물을 오스테나이트 기지에 완전히 고용시키기 위해 진공 관상로 중에서 1120°C × 60분 가열하여 상온의 기름에 소입한 다음, 곧바로 -196°C의 액체질소에 심냉처리하여 마르텐사이트 + 잔류오스테나이트 조직을 얻었다. 진공중에서 가열 또는 소입중에 일어날 수 있는 탈탄의 영향을 완전히 제거하기 위해서 이들 시편의 표면을 약 0.5 mm 정도 연삭하였다. 이 시편을 A₁변태 온도 이하 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700°C의 각 온도에 유지된 염욕중에서 1시간씩 템퍼링 처리한 다음 상온수에 소입하였다.

진공 관상로중에서 1150°C × 90분 오스테나이트화 처리한 후 상온의 기름에 소입한 시편을 메칠

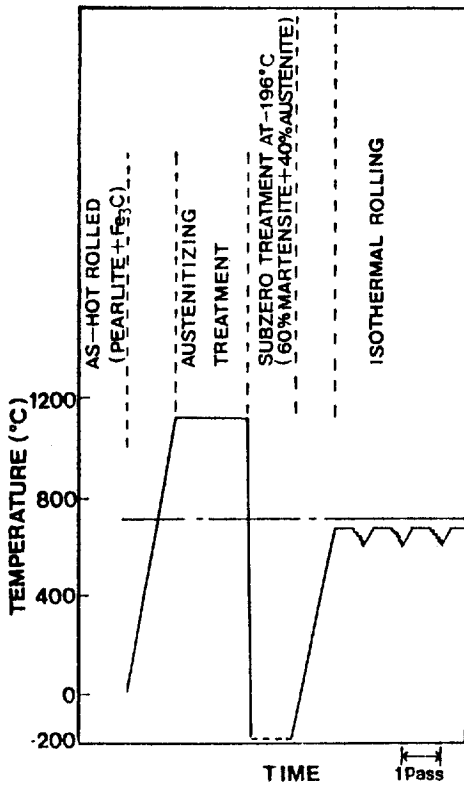


Fig. 2. Diagram of heat treatment and controlled rolling

알콜중에 dry ice를 첨가시켜 10°C 간격으로 온도를 강하시키면서 10분 동안 침적한 후 광학현미경으로 마르텐사이트의 우선핵발생처를 조사하였다. 이때 부식액은 Villela에 benzalkonium chloride을 20% 첨가한 용액을 사용하였다.

오스테나이트화 처리 후 액체질소중에 심냉처리된 시편을 A₁ 변태온도 직하 685°C에서 30분 동안 템퍼링한 후, 이 온도에서 압연횟수당 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40%의 두께감소율로 여러 횟수 압연한 후 공냉하였다. 이때 각 압연횟수 사이마다 685°C에서 7분간 재가열하였다. 이들의 과정을 요약하여 도시하면 Fig.2와 같다. 경도시험은 Rockwell 경도기 C scale로 행하였으며 충격시험은 30 kg-m 용량의 Charpy 충격시험기를 사용하여 상온에서 행하였다.

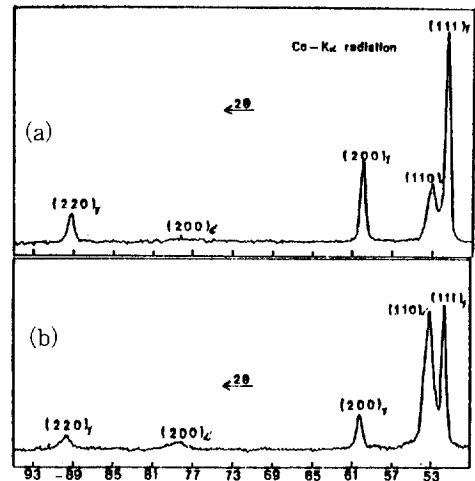


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ultrahigh carbon steel oil-quenched (a) and subsequently subzero-treated at -196°C (b)

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 마르텐사이트 조직 중의 잔류 오스테나이트량

Fig.3은 오스테나이트화 처리 후 유소입한 조직과 유소입 후 즉시 액체질소중에 심냉처리한 조직에 대해서 X-선 회절시험을 행한 결과로서, 마르텐사이트량과 오스테나이트량은 Miller⁹⁾가 제시한 식을 이용하여 $(111)_{\gamma}$ 및 $(110)_{\alpha}$ 의 회절선의 적분강도를 측정하여 구하였다. 유소입한 조직중에 존재하는 마르텐사이트량과 오스테나이트량을 구한 결과 그 값은 각각 26%와 74%였으며, 액체질소중에 심냉처리한 조직의 경우는 마르텐사이트량은 60%, 오스테나이트량은 40%이었다.

3.2. 마르텐사이트의 우선핵발생처

Fig.4는 1150°C × 90분 동안 오스테나이트화 처리한 후 유소입(20°C)한 다음 10°C 간격으로 냉각한 후의 조직을 각각 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 유소입한 조직의 경우(그림 4-a) 마르텐사이트는 오스테나이트 결정립계에서 핵이 우선적으로 생성됨을 보여주고 있다. 10, 0, -10, -20, -196°C의 온도에서 각각 10분씩 유지한 후의 조직은 마르텐사이트가 오스테나이트 결

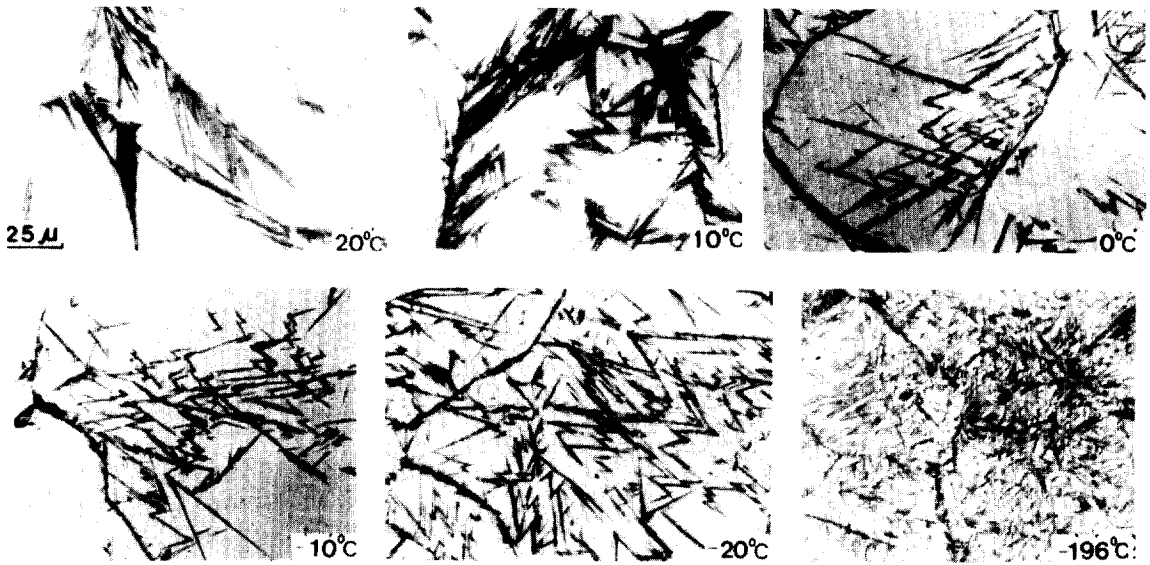


Fig.4. Optical micrographs of ultra high carbon steel cooled to temperatures with about 10°C interval below M_s point.

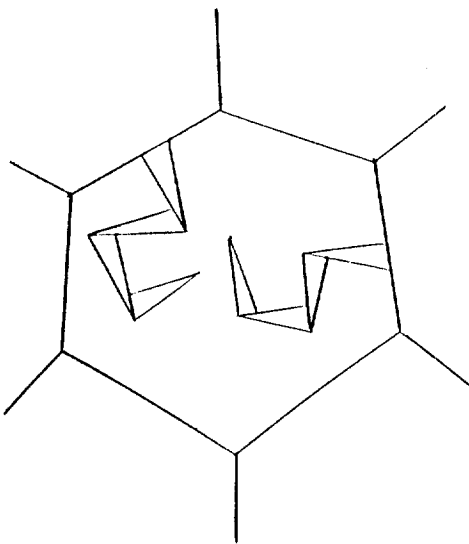


Fig.5. Mechanism of martensite plate formation in ultra high carbon steel.

정립계에서 우선적으로 핵이 생성되어 오스테나이트 결정립 내부로 연쇄적 핵생성 및 전파되어가는 현상을 관찰할 수 있다.

Fig.5는 Fig.4로부터 초고탄소강의 마르텐사이트

트 판 생성기구를 도식적으로 나타낸 것이다. 오스테나이트 상태에서 급냉하여 M_s 온도에 도달하면 마르텐사이트 판은 오스테나이트 결정립계에서 핵이 우선적으로 생성되어 결정립 내부로 성장해간다. 또한 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변태될 때 체적 팽창으로 인하여 마르텐사이트 판 선단부분에 응력이 집중하게 된다. 따라서 M_s 이하로 온도가 더욱 강하되면 마르텐사이트 판 선단부분에서 새로운 마르텐사이트 핵이 생성되어 정해진 habit plane을 따라 마르텐사이트 결정립이 오스테나이트 결정립 내부로 성장해간다. 그러므로, 온도가 강하됨에 따라 마르텐사이트 판은 zig-zag 형태로 결정립 내부로 성장해간다.

3.3. 템퍼링 온도에 따른 경도 및 충격에너지의 변화

Fig.6은 액체질소중에 심냉처리한 마르텐사이트 조직(잔류 오스테나이트가 약 40%)을 100~700°C의 온도구간에서 100°C 간격으로 1시간 동안 템퍼링하여 Rockwell C scale로 측정된 경도값을 나타낸 것이다. 약 300°C까지는 경도값이 증가하다가 그 이후에는 온도상승과 더불어 경도값은 감소하고 있다. 이와같이 약 300°C까지 경도값이 증가하는 것은 마르텐사이트 분해에 의한 경도값의 감소

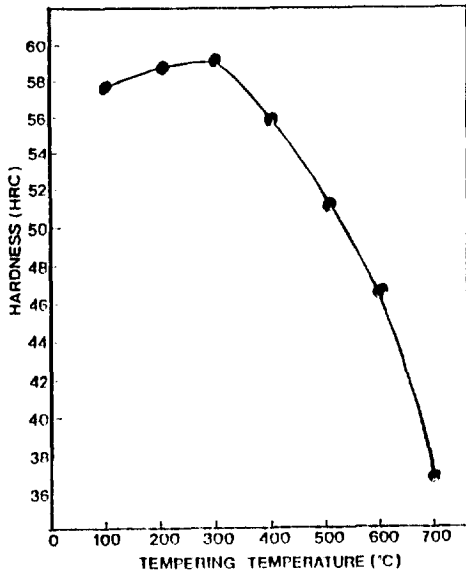


Fig. 6. Relation between hardness and tempering temperature for ultra high carbon steel.

효과보다는 잔류 오스테나이트가 베이나이트로 변태됨에 의한 경도값의 상승효과가 더욱 크기 때문이라 생각되며, 300°C 이상의 온도에서 경도값이 감소하는 것은 마르텐사이트 분해에 의한 경도값의 감소효과와 생성된 오스테나이트가 평형상인 세멘타이트와 퍼얼라이트로 변태됨에 의한 경도값의 감소효과가 합해져서 경도값이 급히 감소하는

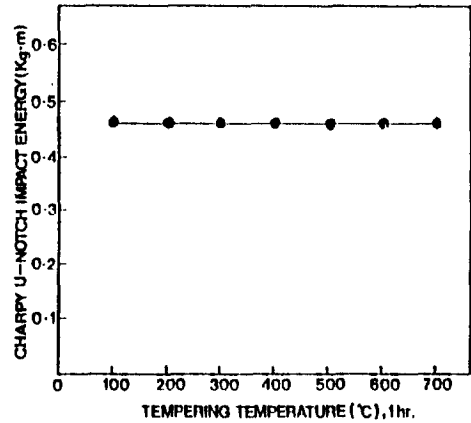


Fig. 8. Relation between impact energy and tempering temperature for ultra high carbon steel.

것으로 생각된다.

Fig. 7은 100, 400, 700°C의 온도에서 템퍼링한 후의 현미경 조직을 나타내고 있다. 사진에서 보는 바와 같이 100°C에서는 마르텐사이트의 분해가 일어나고 있지 않으며, 400, 700°C에서는 침상 세멘타이트의 석출 및 잔류 오스테나이트가 퍼얼라이트로 변태됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 액체질소중에 심냉처리한 조직을 100~700°C의 온도구간에서 템퍼링하여 온도에 따른 샬피 충격에너지의 값을 구하여 나타낸 것이다.

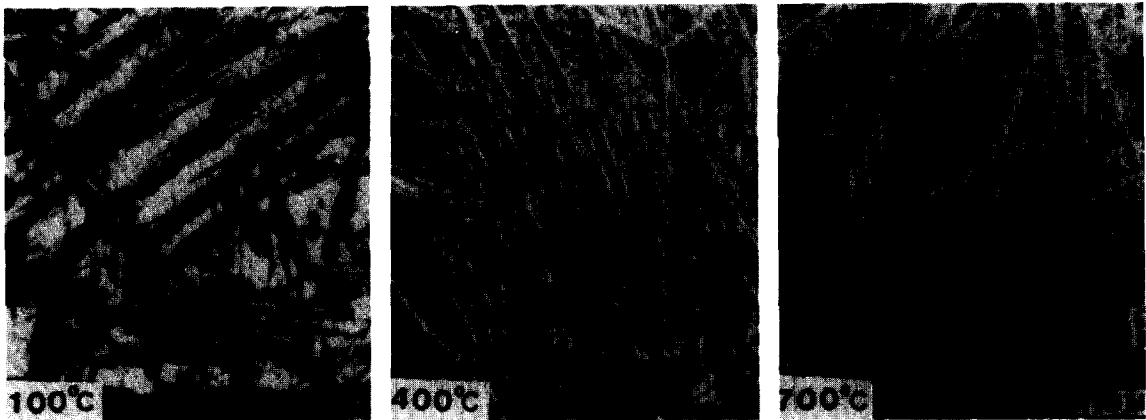


Fig. 7. Microstructures of ultra high carbon steel tempered at various temperatures after subzero-treatment at -196°C .

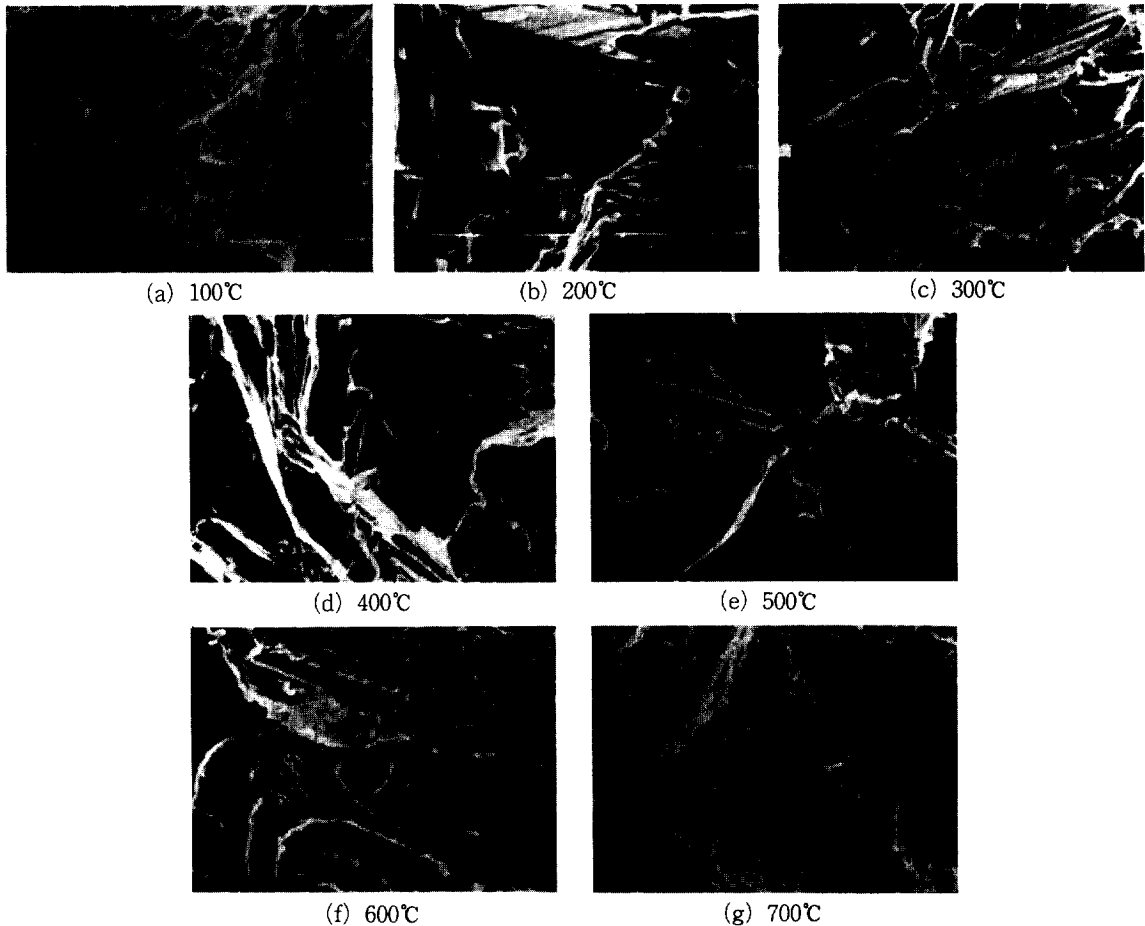


Fig.9. Scanning electron micrographs of fracture surfaces for tempered ultra high carbon steel.

템퍼링 온도가 증가하여도 충격흡수에너지는 일정하다. 템퍼링 온도가 증가하여도 충격흡수에너지가 일정한 것은, 마르텐사이트가 템퍼링됨에 따라 인성이 개선되지만, 공존하고 있는 잔류 오스테나이트가 템퍼링에 의해서 침상 세멘타이트와 퍼얼라이트로 변태되어 균열의 발생 및 전파가 용이하게 되어 인성이 나빠지기 때문에 결과적으로 인성을 상승시키는 효과와 인성을 해치는 효과가 서로 균형을 이루기 때문이라고 생각된다.

Fig.9는 100~700°C의 온도구간에서 100°C 간격으로 1시간동안 템퍼링하여 충격시험한 후 파단된 시편의 파면을 SEM으로 관찰한 것이다. 700°C의 경우 약간의 딥플이 나타나 있으나 템퍼링 온도에 관계없이 모두 거의 취성파괴 양상인

벽괴파괴 파면을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.4. 제어압연에 의한 세멘타이트의 구상화

Fig.10은 액체질소중에 심냉처리한 시편을 685°C에서 30분간 템퍼링한 후의 시편의 SEM 조직을 나타내고 있다. SEM 조직에서 보는 바와 같이 심냉처리된 조직(마르텐사이트 + 잔류 오스테나이트)을 템퍼링 처리하면 봉상의 세멘타이트가 석출됨을 알 수 있다. 오스테나이트에서 마르텐사이트로의 변태시 마르텐사이트 판 내부에는 쌍정 등 많은 격자결함도 도입되며 또한 마르텐사이트로의 변태에 의해 마르텐사이트 판 인접부위의 기지 오스테나이트는 현저한 소성변형을 받게 된다. 따라서 템퍼링 처리하면 과포화로 고용되어 있던 탄소원자들은 마르텐사이트 판 내부의 쌍정경계

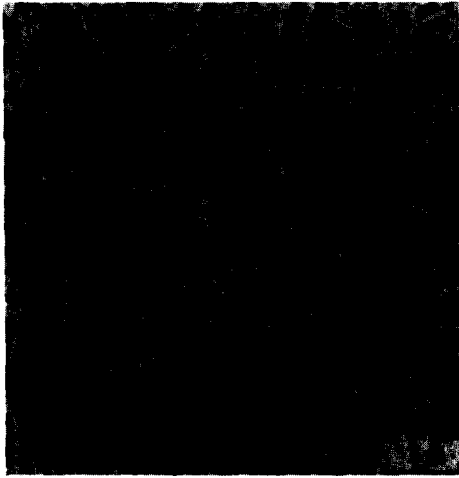


Fig.10. Microstructure of ultra high carbon steel, quenched and tempered at 685°C for 30 minutes.

및 국부적으로 소성변형된 오스테나이트에서 용이하게 세멘타이트로 석출된다고 생각된다.

Fig.11은 심냉처리된 시편을 685°C에서 30분 동안 템퍼링 처리한 후 압연횟수당 5%의 두께감

소율로 2, 8, 16, 24, 32, 36회 압연한 후의 SEM 조직을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 2회 압연한 경우에는 봉상의 세멘타이트가 존재하지만 압연횟수가 증가함에 따라 세멘타이트는 구상화되어 가고 있다. 36회 압연한 경우에는 세멘타이트의 구상화가 거의 완료되었다.

Fig.12는 심냉처리된 시편을 685°C에서 30분 동안 템퍼링 처리한 후 압연횟수당 15%의 두께감 소율로 2, 4, 8, 12회 압연한 후의 SEM 조직을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 압연횟수가 증가함에 따라 세멘타이트는 구상화되어 가며 12회 압연한 경우에 세멘타이트 구상화는 거의 완료되었다.

Fig.13은 심냉처리된 시편을 685°C에서 30분 동안 템퍼링 처리한 후 압연횟수당 20%의 두께감 소율로 2, 6, 8, 9회 압연한 후의 SEM 조직을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 압연횟수가 증가함에 따라 세멘타이트는 구상화되어 가며 9회 압연한 경우에 세멘타이트의 구상화는 거의 완료됨을 알 수 있다.

Fig.14는 심냉처리된 시편을 685°C에서 30분 동안 템퍼링 처리한 후 압연횟수당 25%의 두께감

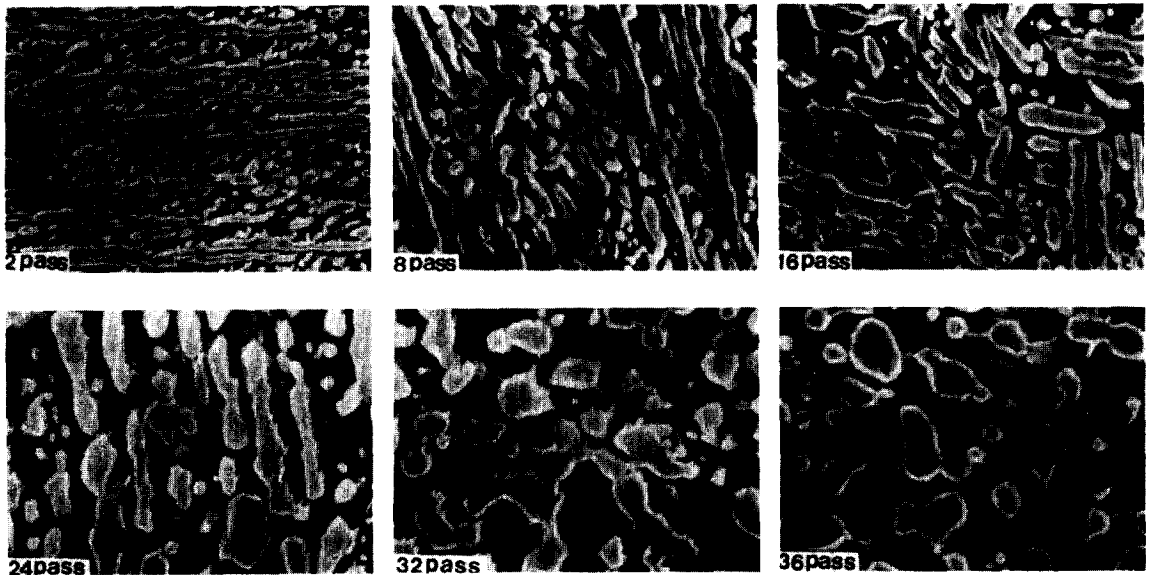


Fig. 11. Microstructures of ultra high carbon steel isothermally rolled at 685°C with several passes (5 pct. reduction in thickness for one pass)

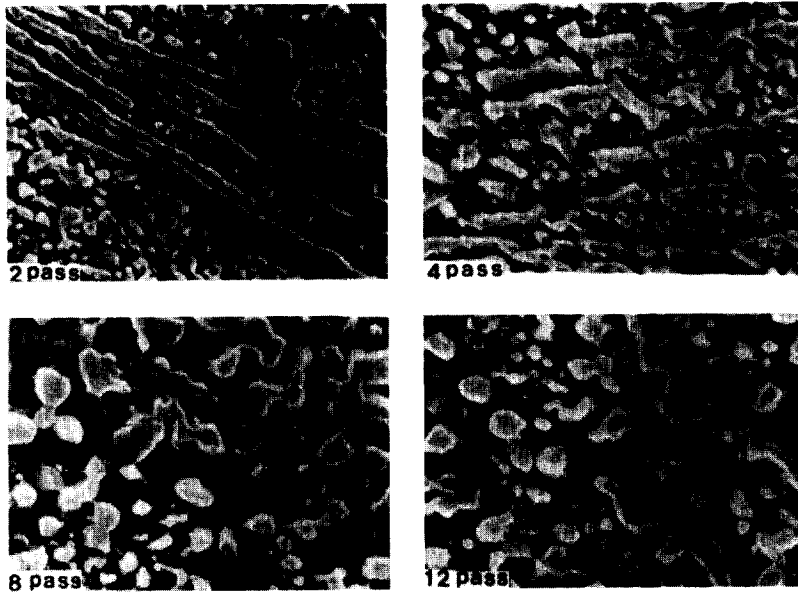


Fig.12. Microstructures of ultra high carbon steel isothermally rolled at 685°C with several passes (15 pct. reduction in thickness for one pass).

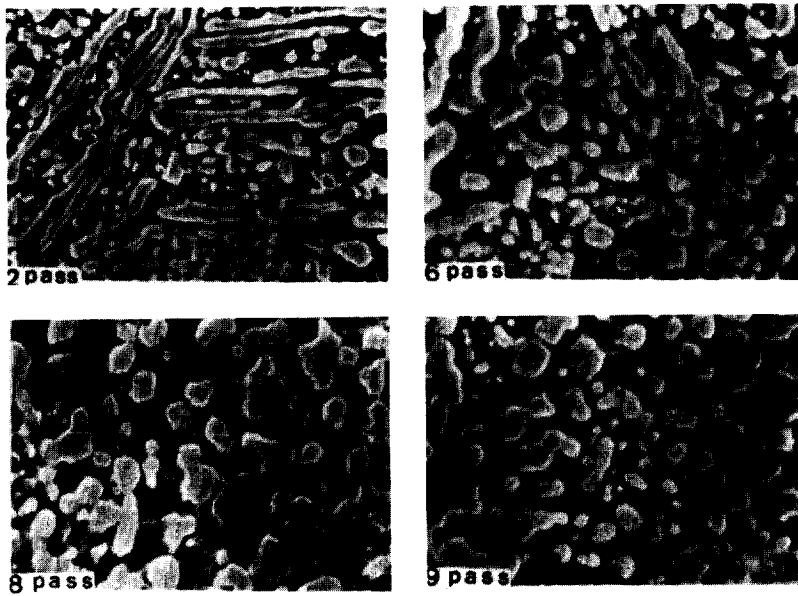


Fig.13. Microstructures of ultra high carbon steel isothermally rolled at 685°C with several passes (20 pct. reduction in thickness for one pass).

소울로 2, 4, 7 회 압연한 후의 SEM 조직을 나타내고 있다. 사진에서 보는 바와 같이 역시 압연횟

수가 증가함에 따라 세멘타이트는 구상화되어 가며 7 회 압연한 경우에 세멘타이트 구상화는 거의

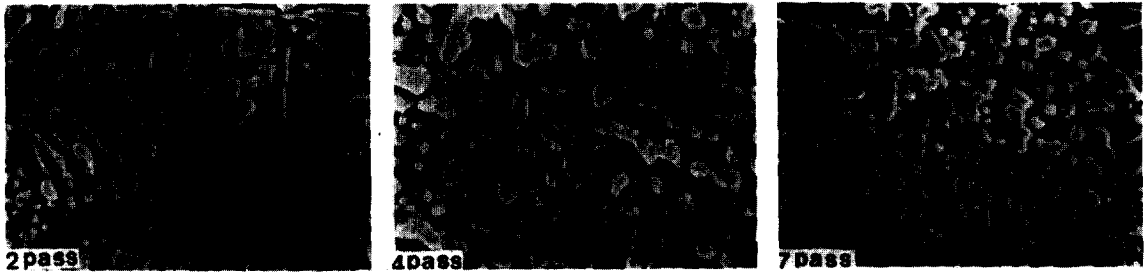


Fig.14. Microstructures of ultra high carbon steel isothermally rolled at 685°C with several passes (25 pct. reduction in thickness for one pass).

완료되었다.

Fig.11~14를 개관해보면, 1회 압연율이 클수록 적은 압연횟수에서 세멘타이트의 구상화가 이루어졌으며, 그 구상화 입자도 작았다.

1회 압연율이 클수록 적은 압연횟수에서 구상화가 이루어지는 이유는 다음과 같이 설명된다.

1) 1회 압연율이 클수록 전위 및 공공이 많이 도입되기 때문에 Fe 및 C 원자의 확산이 잘 일어난다.

2) 1회 압연율이 클수록 압연시 절단된 Fe_3C 입자수가 많아진다.

위의 두 효과 때문에 1회 압연율이 클수록 Fe_3C 의 구상화가 잘 일어나며, 또 그 구상입자도 미세하게 된다고 생각된다.

4. 결 론

초고탄소강인 Fe-1.4% C 강에서 마르텐사이트의 우선핵발생처를 관찰하고 템퍼링 온도에 따른 경도 및 충격에너지 변화를 조사하였다. 아울러 이 강의 공업적 이용을 위해 세멘타이트의 구상화 처리를 685°C의 등온 압연에 의해서 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe-1.4% C 강에서 마르텐사이트의 우선핵발생처는 모상의 결정립계였다.
2. Fe-1.4% C 강을 템퍼링할 때 300°C까지는 경도가 약간 증가하다가 그 이상으로 템퍼링온도가 증가함에 따라 경도는 감소하였다.
3. Fe-1.4% C 강을 A_1 점 이하의 각 온도에서 템퍼링하였을 때 템퍼링 온도가 증가하여도 충격

인성은 개선되지 않았다.

4. 1회 압연율이 클수록, 적은 압연횟수에서 세멘타이트의 구상화가 이루어졌으며 그 구상입자도 미세하였다.

「후 기」

이 연구는 1991년도 포항종합제철주식회사의 연구비에 의해 이루어진 것이다.

참고문헌

1. R.F.Harvey : U.S. Patent No. 2717846 (1955)
2. R.F.Decker, J.T.Eash and A.J.Goldman : Trans Quart., ASM, 55 (1962), 28
3. O.D.Sherby, B.Walser, C.M.Young and E.M.Cady : Scripta Metall, 9 (1975), 569
4. O.D.Sherby, C.M.Young, B.Walser and E.M.Cady : U.S. Patent No. 951697 (1976)
5. J.Wadsworth, J.H.Lin and O.D.Sherby : Metals Techno., 5 (1981), 190
6. H.Sunada, J.Wadsworth, J.H.lin and O.D.Sherby : Mater. Sci. Eng., 38 (1979), 35
7. O.A.Ruano, L.E.Eiselstein and O.D.Sherby : Powd. Metall., 26 (1983), 155
8. E.S.Kayali, H.Sunada, J.Oyama, J.Wadsworth and O.D.Sherby : Jour. Mater. Sci., 14 (1979), 2688
9. R.L.Miller : Trans. ASM, 57 (1964), 692