

## 고탄소강의 흑연화에 미치는 Mn, Cr의 영향

우기도 · 김석원 · 김대영 · 박영구 · 류재화\*

전북대학교 공과대학 금속공학과 신소재 기술연구소

\*포항제철(주) 기술연구소

### The Effect of Mn, Cr addition on Graphitization in High Carbon Steel

Kee-Do Woo, Sug-Won Kim, Dae-Young Kim, Young-Koo Park and Jae-Hwa Ryu\*

Department of Metallurgical Eng., Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea

\*Pohang Iron & Steel Co., Ltd., Pohang P.O.Box 36, Pohang, Kyungbuk, 790-785, Korea

#### ABSTRACT

In high carbon steels, the cementite phase is more unstable thermally than graphite, and it can lead to a marked deterioration in the formability. Many studies have been carried out to evaluate the effect of the fundamental elements on the graphitization of cementite in high carbon steels.

In this present work, the effect of Mn, Cr addition on graphitization in Fe-0.65%C-1.0%Si steel has been investigated by means of hardness testing, optical microscopy and EPMA.

The nucleation of graphite may mostly depend on the dissolution rate of cementite into ferrite and the number of the nucleation sites of graphite.

The graphitization was promoted by the addition of 0.1%Mn in high carbon steel, but retarded by more addition than 0.5% of Mn. By the more addition of Cr than 0.1%, the graphitization of high carbon steel was strongly retarded. Because Mn was moderate anti-graphitizer, but Cr was strong anti-graphitizer.

#### 1. 서 론

고탄소강으로 기본적으로 강도 및 경도가 우수하고 열처리에 의하여 그 성질을 다양하게 변화시킬 수 있어서 대단히 경제적이고 실용적인 재료이다. 그러나 이 재료는 소성 가공성과 절삭 가공성이 불량하여 사용이 제한되어 왔다. 특히 최근에는 가공공정의 자동화 및 생산성의 향상을 위하여 가공 및 절삭성이 우수하면서도 강도 및 경도가 높은 재료에 관한 요구가 증가하고 있다. 따라서 고탄소강을 성형전이나 가공

전에 강도가 낮고 연성을 좋게하여 가공이 용이하게 하고, 가공후에는 열처리에 의하여 초기의 강도와 경도를 회복할 수 있는 방법을 모색하게 되었다.<sup>1,2)</sup>

이러한 배경하에서 고탄소강 내부에 존재하는 경한 탄화물을 흑연화하여 가공이 용이하도록 하여 원하는 형상으로 가공후 흑연을 재고용시켜 켄칭 또는 켄칭과 템퍼링처리에 의하여 고경도 및 강인성을 갖도록 하여 자동차용 압연재료나 농기계용 경질재료로 사용하려는 연구가 추진되고 있다.<sup>3)</sup>

강의 흑연화에 대한 연구는 크게 3가지 분야로 나

Table 1. Chemical compositions of steels (wt %).

| Steels | C    | Si   | Mn   | Ni   | Cr   | P     | S     | Fe  |
|--------|------|------|------|------|------|-------|-------|-----|
| Mn1    | 0.67 | 0.94 | 0.10 | —    | —    | 0.001 | 0.008 | bal |
| Mn2    | 0.65 | 0.97 | 0.54 | —    | —    | 0.001 | 0.007 | bal |
| Mn3    | 0.67 | 1.00 | 1.03 | —    | —    | 0.006 | 0.008 | bal |
| Cr0    | 0.66 | 0.98 | 0.11 | 0.42 | —    | 0.002 | 0.008 | bal |
| Cr1    | 0.66 | 0.97 | 0.12 | 0.40 | 0.10 | 0.003 | 0.007 | bal |
| Cr2    | 0.65 | 0.97 | 0.10 | 0.39 | 0.31 | 0.002 | 0.007 | bal |
| Cr3    | 0.65 | 0.96 | 0.10 | 0.40 | 0.50 | 0.002 | 0.008 | bal |

누워 수행되고 있다. 첫째는 극저탄소강을<sup>1</sup> 고온에서 장시간 사용중 강 표면에서 흑연화에 의한 재질열화의 문제에 대한 연구로서 흑연화를 억제하기 위한 연구가 주종을 이루고 있고<sup>2-7)</sup>, 둘째는 중탄소강 (C=0.25~0.36%) 및 고탄소강 (C=0.5~0.8%)에서 펄라이트중의 시멘타이트의 흑연화로서 상전이에 관한 연구로써 흑연화에 의한 가공가능한 중탄소 및 고탄소강의 개발에 그 목적이 있고<sup>8,9)</sup>, 마지막으로 고탄소강 (C=1.0~1.5%) 중 시멘타이트를 흑연화하는 상전이로써 내마모강으로서의 흑연강의 개발에 그 목적이 있다<sup>10-12)</sup>.

이들의 연구중 본 연구 분야는 둘째의 분야에 대한 연구로서 고탄소강을 흑연화 어닐링에 의하여 펄라이트중의 시멘타이트를 흑연화시키는 데 있다. 본 연구에서는 기본적인 합금의 조성중 강의 경화능을 부여하기 위하여 첨가하는 원소인 Mn, Cr을 첨가하여 흑연화에 미치는 이들 원소의 영향과 이에 따른 흑연화의 기구를 연구하여 본 재료의 실용화를 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험방법

합금의 제조는 전해철과 고순도 Mn, Si, Cr과 가 탄재를 각각 일정한 조성으로 정량하여 진공고주파 유도로를 이용하여 아르곤 분위기하에서 4각 금형에 주조하였다. 주조한 잉곳(4kg)은 사각기둥형으로 제조하였으며 용해온도는 1600℃, 주입온도는 1580

℃로 하였고, 용해시 알루미늄 도가니를 이용하였다.

주괴를 50×50×12(mm<sup>3</sup>)로 가공후 주괴의 편석을 제거하기 위하여 1100℃에서 40분간 아르곤 분위기하에서 균질화처리후 12mm의 두께에서 3mm 두께까지(12'→3'mm) 75%의 압연율로 열간압하였다. 열간압연에서는 압연재를 열간압연후 coiling 온도를 제어하기 위하여 600℃에서 1시간 유지후 공랭하였다. 열간압연한 시편들의 흑연화를 관찰하기 위하여 680℃, 700℃, 720℃의 염욕에서 1~50시간 가열한 후 공랭하여 흑연화어닐링을 하였다.

광학현미경용 시편은 마운팅하여 연마지로 조연마 후 알루미늄 분말로 세연마하였다. 에칭은 희석된 나이트로 하였으며 광학현미경을 사용하여 조직을 관찰하였다. 생성 초기의 흑연모양 및 형성위치를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경(Hitachi X-650)을 이용하였다.

상분석은 광학현미경 조직에 나타난 개재물과 흑연을 주사전자 현미경에 부착된 EDS와 EPMA(CAMECA SX-50)를 이용하여 정성분석하였다.

흑연화처리 과정을 규명하기 위해 흑연화처리재를 탈탄을 고려하여 시편 두께의 1/3을 연마지로 제거한 후에 세연마한 후에 Rockwell B로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

흑연화 어닐링온도를 결정하기 전에 열분석에 의하여 각각의 Ac<sub>1</sub> 온도를 측정된 결과 750℃ 내외로

측정되었고, Ac<sub>1</sub> 보다 약 60℃ 낮은 온도의 전후에서 흑연화에 최적이라는 연구결과<sup>13)</sup>를 토대로 750℃ 직하의 680, 700, 720℃에서 흑연화어닐링을 행한 결과 700℃에 비해 720℃에서는 핵생성이 어렵고 이로인해 주로 성장에만 의존하게 되므로 흑연화 지연을 초래하였고, 680℃에서는 700℃에 비해 탄소 원자의 확산이 느리게 되므로 성장이 느려서 잠복기간이 길게 되었다. 따라서 흑연화 온도를 700℃로 고정하여 흑연화 어닐링처리를 하고 그 결과만을 고찰하였다.

Photo 1은 700℃에서 50hr 흑연화 어닐링한 Mn량 변화에 따른 흑연화처리재의 조직변화를 나타낸 것이다.

Mn을 0.1% 첨가한 강(a)의 경우 기지는 페라이트이고, 미세한 페라이트 결정입계를 따라서 석출한 10μm 정도 크기의 미세한 흑연이 다량석출하였고, Mn을 0.5% 첨가한 강(b)의 경우는 기지는 페라이트이나, 입내와 입계에 공석 시멘타이트가 미세한 구상으로 존재하고 있으며, Mn을 0.1% 첨가한 강에 비교하여 페라이트 결정립은 크고, 24μm 정도 크기의 흑연이 저밀도로 석출하였다. Mn을 1.0% 첨가한 강(c)은 50시간 흑연화어닐링에 의해서도 흑연은 석출되지 않았으며 재결정되지 않은 기지에 구상의 시멘타이트가 다량으로 존재하고 있었다. 이상의 결과로써 Mn은 0.5% 이상 첨가시 흑연화 억제 작용이

인지되었다.

700℃에서 Mn첨가 합금의 흑연화에 따른 경도 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서처럼 0.1%Mn 첨가 합금은 700℃에서 10시간이상 흑연화 어닐링시 시간이 경과되어도 경도의 변화가 거의 없다는 것으로 부터 10시간에 흑연화가 완료된 것을 알 수 있다.

이것은 0.1%Mn 첨가 합금은 Mn에 의한 시멘타이트의 흑연화를 억제하지 못하므로 핵생성시 다량의 미세한 흑연이 동시에 핵생성되어 빠른 시간내에 성장이 완료되기 때문으로 사료된다. 0.5%Mn의 첨가

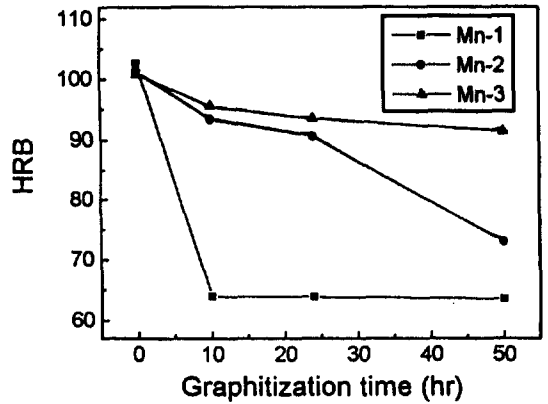


Fig. 1. Hardness change of Mn addition steels annealed at 700°C

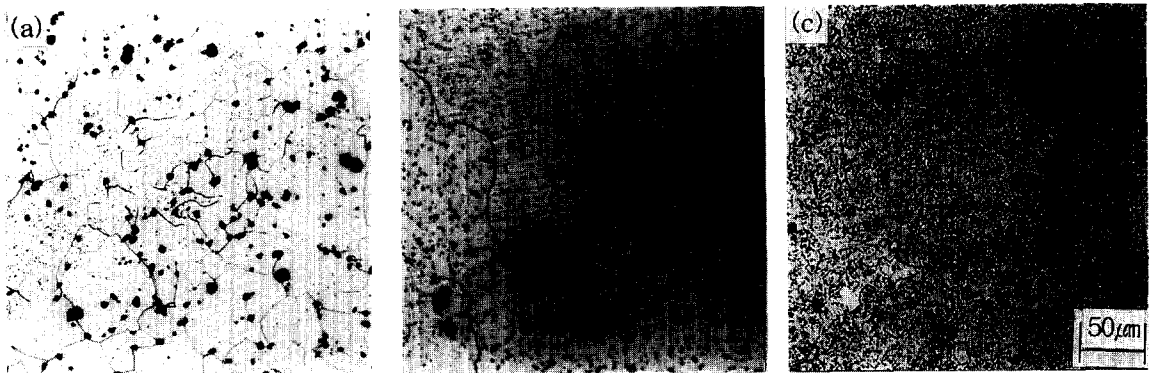


Photo 1. Microstructures of Mn addition steels annealed at 700°C for 50hr  
 (a) 0.1% Mn (b) 0.5%Mn (c) 1.0%Mn

합금은 25시간 까지는 시멘타이트의 구상화에 의하여 경도가 저하되다가 25시간이 경과하면 흑연화가 촉진되어 50시간에서는 흑연의 석출과 더불어 페라이트량의 증가로 경도가 크게 저하된 것으로 사료된다. 1.0%Mn 첨가합금은 시멘타이트의 구상화에 의한 약간의 경도 저하만 나타날 뿐 기지의 페라이트화에 의한 2차 경도 저하현상이 나타나지 않는 것으로 보아 흑연화가 현저히 억제되었다고 생각된다.

Mn은 시멘타이트에 고용되어 시멘타이트를 안정화시켜 흑연화를 억제하는 원소로 잘 알려져 있다<sup>11,12,14)</sup>.

또한 Mn이 흑연화 억제원소인 S와 결합하여 MnS 화합물을 형성하게 되면 S에 의한 흑연화 억제 작용을 감소함으로써 흑연화 촉진 원소처럼 작용하는 경우도 보고되어 있다.<sup>15)</sup>

본 연구에 사용된 합금에서 S는 약 0.007%내외이므로 Mn/S비를 고려하면 다음과 같다. 0.1%Mn, 0.5%Mn, 1.0%Mn을 첨가한 강의 경우 각각 Mn/S비가 12.5, 77.2, 128.8이었고, Mn/S비가 제일

낮은 0.1%Mn인 경우가 흑연화 완료시간이 가장 빠르고 Mn/S비가 증가할수록 흑연화 완료시간의 증가와 함께 억제효과가 나타났다. 이는 Mn/S비가 클수록 MnS 개재물을 생성하고도 과잉의 Mn이 존재하게 되므로 흑연화를 억제하는 것으로 사료된다. 그러나 Mn/S비가 10~30정도에서는 흑연화가 촉진되나 이보다 크거나 작은 값을 갖는 영역에서는 Mn과 S의 각각의 흑연화 억제효과에 의하여 저해된다는 논문도 보고되어 있다<sup>15)</sup>.

강의 경화능을 개선하고 FeS에 의한 적열취성을 방지하기 위하여 첨가하는 원소인 Mn은 흑연화 저해원소이므로 흑연화를 위해서는 Si을 Mn의 2~4배 첨가하거나 C량을 증가시켜 시멘타이트내의 Mn량의 농도를 희석시켜 시멘타이트를 분해하기 쉬운 상태로 만들어 주어야 한다<sup>11,16)</sup>.

Mn은 Si와 함께 고용경화능이 크므로 연질의 흑연강판을 얻으려면 그 첨가량을 제한 하여야 되나 가공이후 열처리에 의하여 경화시키기 위해서는 일정량

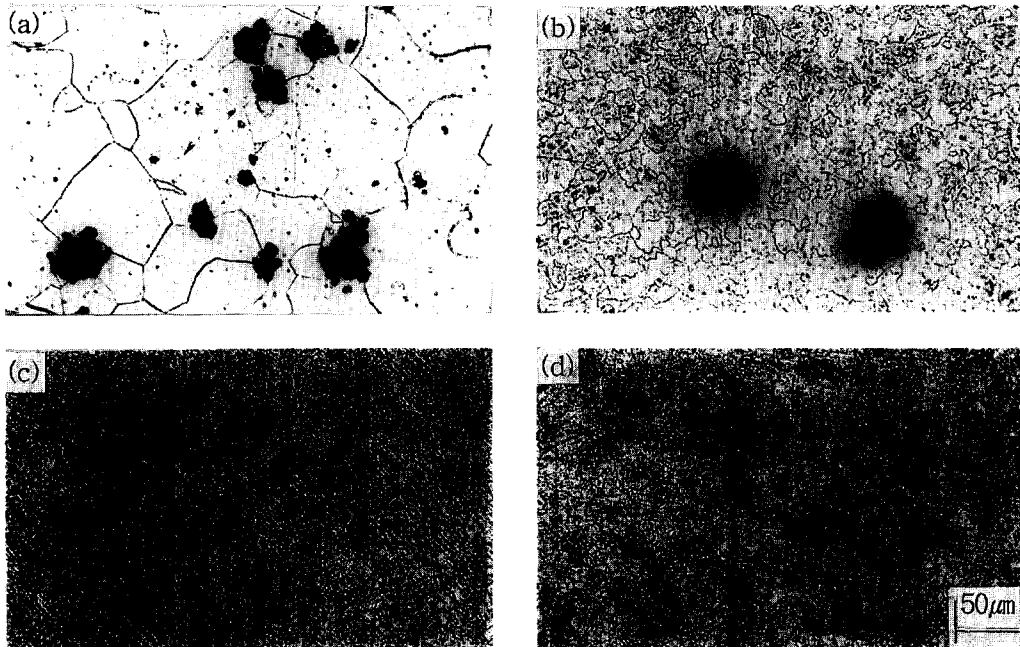


Photo 2. Microstructures of Cr addition steels annealed at 700°C for 50hr  
 (a) 0%Cr (b) 0.1%Cr (c) 0.3%Cr (d) 0.5%Cr

첨가되어야 한다.

Photo 2는 700°C에서 50hr 흑연화 어닐링한 Cr 량 변화에 따른 흑연화처리재의 조직변화를 나타낸 것이다.

Cr무첨가 합금(a)는 기지는 재결정화된 페라이트 이고 결정립계에 30 $\mu$ m정도 크기의 흑연이 석출해있으나, 0.1%Cr 첨가 합금(b)는 페라이트 기지에 입내, 입계에 구상의 시멘타이트가 잔존하고 있고 45 $\mu$ m정도로 조대하고 불균일한 상태로 흑연이 석출되어 있다.

Photo 2의 (c)와 (d)에서 처럼 0.3%Cr 및 0.5% Cr 첨가합금을 50시간 흑연화 어닐링하여도 미세한 구상 시멘타이트가 다량 존재할 뿐 현미경 관찰에 의해서도 흑연은 거의 인지되지 않았다.

또한 기지조직도 재결정되지 않았으며, 어두운 것으로 보아 탄소를 다량 포함한 페라이트가 존재한 것으로 사료된다. 즉 Cr은 시멘타이트를 안정화하는 원소로서<sup>11,13,14)</sup> 0.1%만 첨가되어도 강한 흑연화 저해작용이 인지된다.

Cr은 Mn 또는 S와 무관하게 단독으로 흑연화를 저해하는 원소이다. Cr이 시멘타이트를 안정화하는 이유는 원자간 결합에너지, 전기음성도등 전자론적인 성질차이에 기인한다고 하였다<sup>17)</sup>. Cr은 특히 C活量을 낮추어 흑연화를 억제시키며 Si의 당량을 낮추어 흑연화를 위한 구동력을 변화시켜 흑연화를 저해한다고 하였다<sup>11,17)</sup>.

이와 같은 결과는 Fig. 2의 Cr첨가 합금의 흑연화에 따른 경도변화를 조사하여도 알 수 있었다.

0.1%Cr 첨가 합금은 흑연이 생성되어 있어도 구상의 시멘타이트가 다량으로 잔존하고 있으므로 경도의 변화는 50시간이 경과하여도 그다지 크지 않고, 0.3%, 0.5%Cr첨가 합금보다 경도가 약간 저하했을 뿐이고 경도값 차이 또한 크지 않다.

또한 기지조직도 Cr무첨가 합금과는 상이하게 재결정되지 않은 페라이트로 되어 있다.

고탄소강의 흑연화 현상은 주철의 경우와 같이 흑연핵을 가정하고, “핵생성과 성장” 과정에 의해 진

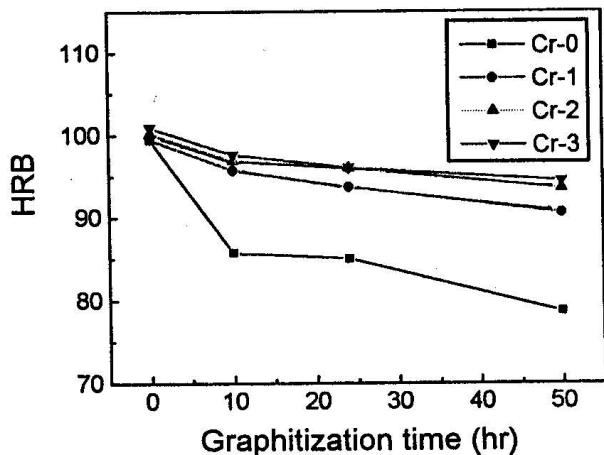


Fig. 2. Hardness change of Cr addition steels annealed at 700°C

행된다고 고려된다.

이 흑연핵의 발생은 시멘타이트의 분해에 의해서 생성되는 것과 기타 핵이 원인으로 되서 페라이트중에 흑연이 직접 석출하는 경우의 2가지가 고려되고 있으나<sup>14)</sup>, Photo 3에서와 같이 흑연을 EPMA로 성분 분석결과 순수한 탄소의 응집상이었다. 따라서 이들 흑연의 핵생성 장소는 개재물 또는 화합물( $Al_2O_3$ )이 아니고 균일핵생성에 기인된 것으로 사료된다. 흑연의 핵생성 장소로 MnS 화합물을 고려할 수 있다. 따라서 MnS가 흑연의 핵생성 장소로 작용하는가를 조사하기 위하여 Photo 4에서와 같이 EPMA를 이용하여 성분분석을 하였다. 그 결과 MnS는 1.0% Mn첨가 합금에서 다량 검출되었으나 흑연의 핵생성 장소로서 작용하지 않는 것으로 밝혀졌다.

이상의 결과로부터 흑연화가 합금원소에 따라서 크게 영향을 받으며, 또한 열처리조건에 의해서도 큰 영향을 받기때문에 시멘타이트의 분해 유무가 흑연핵생성에 중요한 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그러나 모든 강에는 흑연의 흔적이 있고, 이것이 핵으로써 작용한다고 한 연구결과<sup>14)</sup>도 고려할 만하다. 이렇게 해서 생성된 흑연핵은 시멘타이트보다도 작은 자유에너지를 가지기 때문에 안정하게 흑연으로써 성장한다.

흑연의 성장은 ①  $Fe_3C$  입자의 고용 ② 흑연핵으

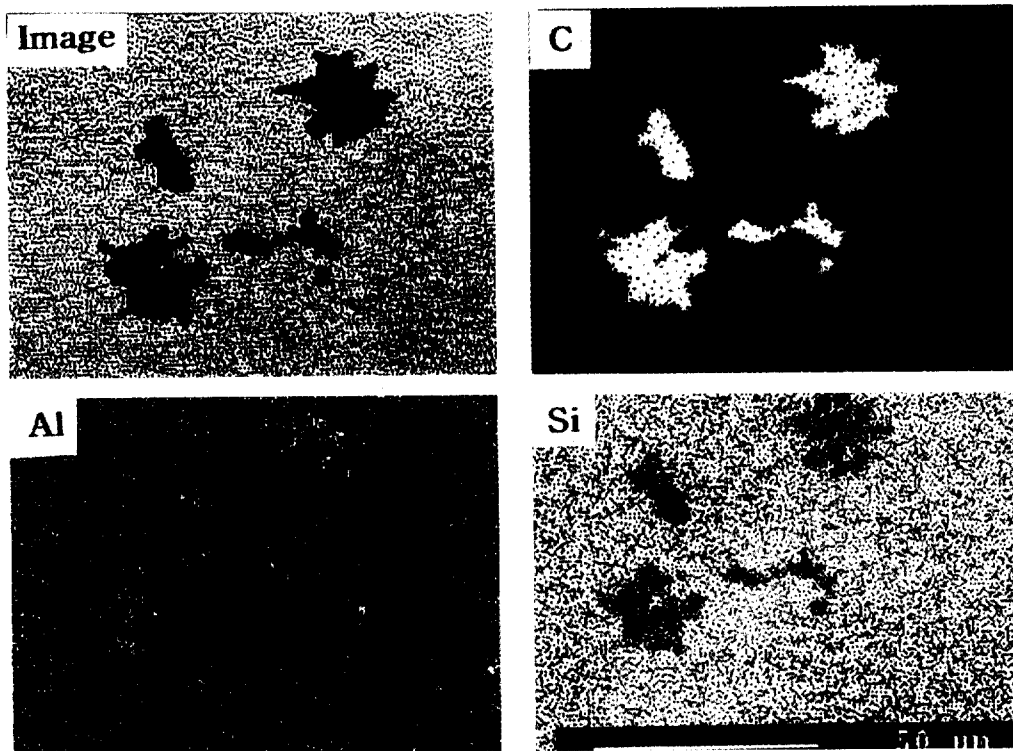


Photo 3. X-ray microanalysis of graphite in 0.5% Mn addition steel annealed at 700°C for 50hr  
 (a) Secondary electron image      (b) C K $\alpha$  ray image  
 (c) Al K $\alpha$  ray image      (d) Si K $\alpha$  ray image

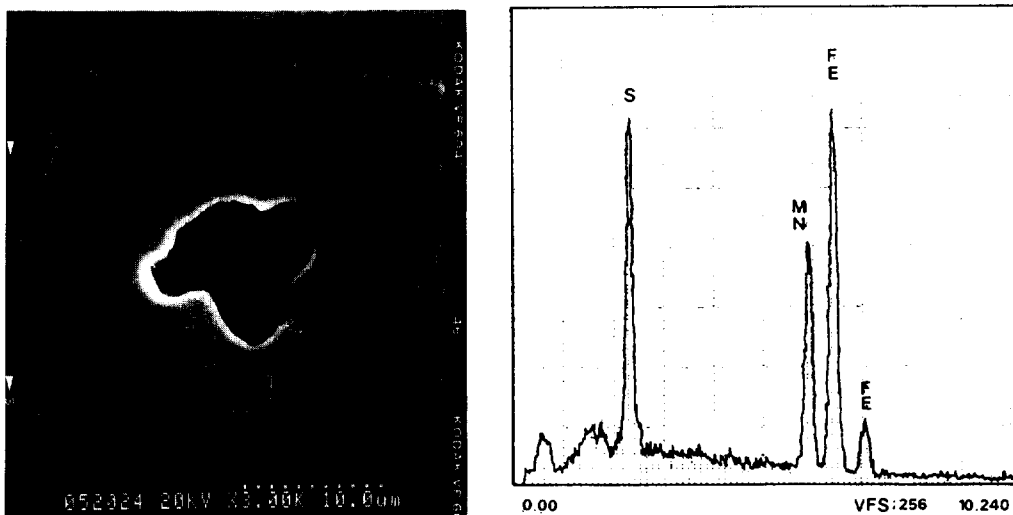


Photo 4. Analysis of composition elements of intermetallic compounds in 1.0% Mn steel using SEM  
 (a) image of compound      (b) Spectrum of elements

로 탄소의 확산 ㉔ 흑연의 결정화 ㉕ 계면에서 떨어져 있는 철원자들의 확산이나 페라이트형성에 의한 부피증가를 페라이트/흑연 계면에서 수용 또한 이외에 시료중의 과포화 공극의 확산등에 의해 성장과정이 가속되어지는 것으로 고려되고<sup>13)</sup>, 흑연의 형태는 이러한 성장이 가속과정에 의해 영향을 받게 된다.

이중 Fe<sub>3</sub>C 입자의 재고용이라는 점을 고려하면, 초기단계에서 공석 시멘타이트의 구상화와 페라이트 기지중에서의 분해를 의미하기 때문에 공석 시멘타이트의 평형상태에 의해 그 속도가 달라질 것이다<sup>11,13)</sup>. 즉 흑연의 성장은 불안정 시멘타이트의 형태와 조성에 의존한다.

그러나 탄화물을 형성하는 원소인 Cr, Mn(Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>7</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>C)은 안정한 시멘타이트를 만들어 흑연화 어닐링시 시멘타이트의 분해를 어렵게 만들기 때문에 흑연화를 억제한다고 생각된다. 그러나 0.3% 이상 Cr을 첨가한 합금을 장시간 흑연화 어닐링하여도 시멘타이트는 구상화되나 기지의 조직은 재결정화가 일어나지 않는 이유는 계속 연구 수행중에 있다.

#### 4. 결 론

고탄소강의 흑연화에 미치는 Mn, Cr첨가의 영향을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Fe-0.67%C-1.0%Si-X%(Cr, Mn)강의 흑연화는 흑연화 어닐링온도 및 시간에 의해서 영향을 받게 되고, Ac<sub>1</sub>이하 60℃ 낮은 온도인 700℃에서 최적의 조건을 나타내었다.
2. 0.1%Mn(Mn/S비=12.5)첨가 강은 Mn에 의한 S의 상쇄작용으로 흑연화가 촉진되었고 기지조직도 재결정화된 페라이트로 되었다.  
0.5%Mn(Mn/S비=77.2), 1.0%Mn(Mn/S비=128.8)첨가 강은 Mn의 억제작용에 의해 흑연화가 지연되었고, 1.0% Mn첨가 강은 기지가 재결정되지 않은 페라이트로 되었다.
3. Cr무첨가에 비해 0.1%Cr 첨가는 조대한 흑연이

저밀도로 생성되었으나 0.3% 이상의 Cr첨가에 의해 흑연화가 현저히 억제되었다. 또한 기지의 재결정화도 크게 억제되었다.

4. Mn이 다량 첨가된 합금에서 MnS개재물이 우선 석출 및 성장하였으나 흑연의 핵생성 장소로는 작용하지 않았다.

#### 후 기

본 연구는 1995년 포항중합제철 주식회사의 지원에 의해 수행된 결과의 일부입니다.

이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 藤平昭南 : 日本金屬學會誌, 43 (1979) 640
2. 末吉秀一, 末永藤郎 : 日本金屬學會誌, 42 (1978) 676
3. 福井 清의 : 鐵과 鋼, 82 (1996) 65
4. R.W.Emerson : Trans., ASME, 66 (1944) 5
5. J.W.Nichols and J.R.McGuffey : Mech. Eng, 81 (1959) 43
6. I.A.Rohrig : Willamsburg Station Accident Investigation, December, 1977
7. WG.conant and W.A.Reich : Graphitization Studies of Materials for High-Temp. Service in Steam Plants, ASME Annual Meeting, N. Y. (1946)
8. G.T.Higgins and G.V.Jeminson : J.Iron and Steel institute, Febuary, vol 203 (1965) 146
9. 藤平昭南 : 日本金屬學會誌, 44 (1980) 15
10. 윤한상 : 대한금속학회지 특집, 16 (1978) 39 ~61.
11. 末吉秀一, 末永藤郎, 田中良平 : 日本金屬學會誌, 49 (1985) 20
12. 佐藤, 戸谷 : 日本金屬學會誌, 20 (1955) 240
13. 末吉秀一, 末永藤郎 : 日本金屬學會誌, 43

- (1979) 333
14. 山中直道 : 鐵과 鋼, 48 (1962) 946
15. 川野 豊, 井ノ山直哉, 倉井和彦 : 鐵物, 45 (1975) 17
16. 河端良和의 : 材料와 Process, 2 (1989) 1820
17. 山本 悟, 川野 豊, 村上陽太郎 : 日本金屬學會報, 11 (1972) 903