

고탄소강의 흑연화거동에 미치는 B첨가의 영향

우기도, 박영구, 김석원, 진영철, 류재화*, 나종필

전북대학교 신소재공학부, 신소재개발연구소

*포항종합제철 기술연구소

Effects of Boron Addition on the Graphitization Behavior in High Carbon Steel

K.D. Woo, Y.K. Park, K.W. Kim, Y.C. Jin, J.H.Ryu* and J.P. Ra

Faculty of Advanced Materials Engineering & Institute of Advanced Materials Development

Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea

*POSCO Technical Lab., Pohang, 790-784, Korea

ABSTRACT

The graphitization is affected by the addition of small amount of the elements, such as Si, Al, Ni, B, Cr and Mn etc. Boron is well known as the most effective element for the graphitization of cementite in high carbon steels. But a study on quantitative analysis of B effect on the graphitization is few reported. Therefore the effect of boron addition in Fe-0.65%C-1.0%Si-0.5%Mn steels on the graphitization is investigated quantitatively using hardness tester, optical microscope and scanning electron microscope, neutron induced microscopic radiography. The graphitization in high carbon steels is promoted with 0.003~0.005%B addition. But the graphitization in steels which has no boron takes long holding time at 680~720°C. The hardness of quenched steel containing 0.003%B is higher than that of 0.005%B added steel due to complete dissolution of fine graphites into the austenite. The 0.003%B added high carbon steel graphitized at 680°C for 25hr is useful steel for the agricultural implements and automobile parts which needed a good formability and high hardness.

1. 서 론

고탄소강은 강도 및 경도가 우수하고 열처리에 의하여 그 성질을 다양하게 변화시킬 수 있어서 대단히 경제적이고 실용적인 재료이다. 그러나 이 재료는 소성가공성과 절삭가공성이 불량하여 사용에 제한을 받아왔다. 특히 최근에는 가공공정의 자동화 및 생산성의 고도화와 함께 고강도 재료에 관한 요구가 증가하고 있다. 따라서 고탄소강을 성형전이나 가공전에 저강도, 고연성화하고 가공후에 초기의 강도와 경도를

회복할 수 있는 방법을 모색하게 되었다¹⁻⁵⁾.

최근 고탄소강에 합금원소를 첨가하거나 추가공정을 도입하여 가공이 용이한 소재로 이용하려는 연구가 일본의 카와사키제철소와 스미토모 금속을 중심으로 진행되고 있으며 그 중 일부는 농기계용 경질재료와 선재재료로 실용화를 위한 시제품의 제조 단계에 있는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

고탄소강의 흑연화 어닐링 목적은 펄라이트중의 시멘타이트를 흑연화시켜 강을 연화시킴으로써 가공가능한 고탄소강을 만드는데 있으며 또한 가공후 오스

데나이트화처리와 퀴칭처리 또는 퀴칭후 템퍼링처리에 의하여 고탄소강의 실용재료로 필요한 기계적 성질을 회복함으로써 각종 재료로서 사용케 하는 것이다. 고탄소강에 미량의 B를 첨가하면 흑연화에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있지만, 정량적인 연구가 진행되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 B의 첨가량 변화에 따른 흑연화 거동과 퀴칭후 흑연의 재고용 거동 및 경도 회복과정에 대하여 조사하고자 한다.

2. 실험방법

합금의 제조는 전해철과 고순도 Mn, Si와 Fe-16% Boron 모합금 및 가탄제를 각각 일정한 조성으로 정량하여 진공고주파 유도로의 질소 분위기에서 알루미늄

미나 도가니를 사용하여 주조하였으며 시편의 조성은 Table. 1과 같다.

주조된 주괴를 12mm두께로 절단한 후 주괴의 편석을 제거하기 위하여 1100℃의 아르곤 분위기에서 1시간 균질화처리후 3mm두께까지 열간압연하였으며, coiling온도를 맞추기 위해 600℃에서 1시간 유지후 공랭하였다.

본 실험의 흑연화처리 과정은 Fig. 1과 같다. 흑연화소둔은 680℃에서 720℃까지의 온도범위에 걸쳐 1시간에서 50시간까지 실시하였고, 경화열처리는 흑연화된 고탄소강의 초기 강도와 경도를 회복하기 위한 열처리로, 흑연이 안정한상이므로 분해에 긴 시간이 소요될 것으로 예상되어 870℃에서 2분에서 30분까지 오스테나이트화처리 후 수냉하였다.

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

Steels	C	Si	Mn	Al	P	S	B	N	Fe
B1	0.65	0.99	0.51	0.002	0.001	0.007	—	0.002	Bal.
B2	0.65	1.00	0.51	0.005	0.001	0.007	0.003	0.002	
B3	0.65	1.00	0.50	0.004	0.001	0.007	0.005	0.002	

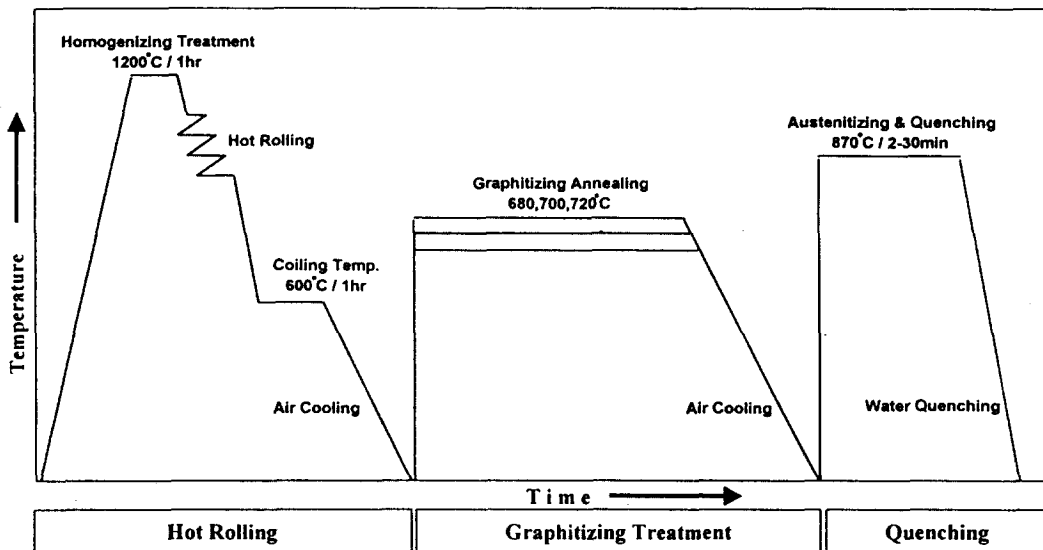


Fig. 1 Schematic diagram of hot rolling, graphitizing annealing and quenching after austenitizing treatment.

열간압연 상태 및 흑연화처리시 시멘타이트가 흑연으로의 분해 거동을 조사하고자 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였고, 화상분석기를 이용하여 흑연의 부피분율을 측정하였고, 로크웰 경도계를 이용하여 경도변화를 관찰하여 흑연화를 예측하였다. 고용 B 및 B화합물의 분포를 측정하기 위해 F.T.E(Fission Track Etching)법을 이용하여 B의 분포를 측정하였다⁷⁾. 조사량(Thermal neutron fluence)을 측정한 결과 4.5×10^8 (n/cm²·s)로 총조사량을 2×10^{13} (n/cm²·s)로 결정한 후 조사시간을 이에 맞도록 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

열간압연조직은 Fig. 2와 같다. 1100℃에서 아르곤 분위기하에서 1시간 균질화처리후 열간압연하고 600℃에서 1시간 유지한 후 공랭한 모든 시편은 결정립이 미세하고 입계에 페라이트가 석출한 균일한 펄라이트조직을 나타내고 있다. 열간압연재에서 광학사진 상으로는 나타나지 않았지만 많은 연구논문⁸⁻¹⁰⁾에 의하면 B이 N과 반응하여 BN가 다량 형성되어 있을 것으로 생각되며 이와같은 BN은 흑연화처리 및 경화열처리시 흑연화 및 경도변화에 각각 중요한 역할을 할 것으로 생각된다. BN은 흑연의 핵생성장으로 작용하며, 경화열처리에 합금의 경화능에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

열간압연재를 이용하여 F.T.E.법으로 B1과 B3강의 B 및 보론화합물을 조사한 결과 Fig. 3과 같다. B이 첨가되지 않은 B1강에서는 미세한 pits가 보이지만 B을 첨가한 B3강에서 나타나는 큰 pits는 보이지 않는다. B1강에서 나타나는 미세한 pits는 실리콘(Si)에 의한 것이거나 중성자 조사에 의한 background에서 기인된 것으로 보고되어 있으며¹¹⁾, 반면 B을 첨가한 B3강에서의 큰 pits는 B의 존재에 기인된 것이라고 할 수 있다^{12,13)}. 이들 pits는 중성자의 조사에 의하여 B이 Li으로 핵분열될 때 나오는 α 입자에 의하여 조사된 것을 에칭에 의해 나타낸 것

로 생각되나, N이 존재하지 않으면 Fe₂B가 형성될 수 있으나 N이 존재시 BN의 생성 자유에너지가 Fe₂B보다 낮으므로 BN이 생성되고 이 BN중의 B에 의하여 감광된 입자로 생각되며 작은 입자는 고용B에 의한 것으로 생각된다¹²⁻¹⁴⁾. 큰 pits가 일정한 위치에서 배열되어 나타나는 것은 B이 입계에 편석하였기 때문으로 사료된다^{12,15,16)}.

Fig. 4는 B량 변화와 흑연화 온도변화에 따른 흑연화 처리재의 조직변화를 나타낸 것으로 680℃, 700℃와 720℃에서 50시간 흑연화처리한 조직사진

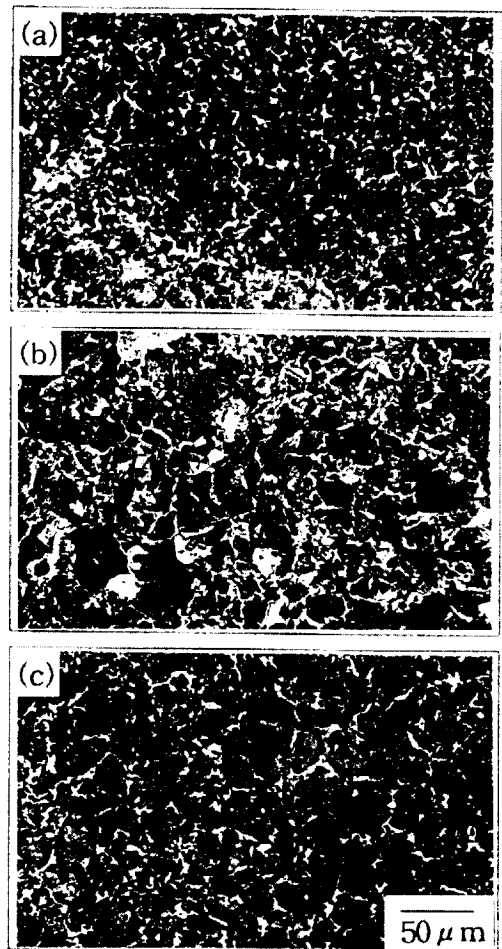


Fig. 2 Microstructures of hot rolled Fe-0.65%C-1.0%Si-0.5%Mn-X%B steels.

(a) 0.001%B (b) 0.003%B* (c) 0.005%B

이다. B1합금은 720℃로 흑연화 어닐링시 흑연이 거의 석출되지 않고 미세한 구상 시멘타이트와 페라이트의 혼합조직을 나타내고 있다. B2합금에서는 680℃에서 흑연화 어닐링하므로써 펄라이트중 시멘타이트가 흑연과 철로 분해되어 장시간 어닐링중 흑연은 조대하게 성장하였고 모양은 페라이트로 변태되었다.

그러나 700℃와 720℃에서 흑연화 어닐링처리시 흑연은 거의 석출되지 않았고 다량의 구상 시멘타이트가 존재하는 것으로 보아 시멘타이트의 분해에 의한 흑연은 거의 석출되지 않았다고 생각된다. 이것은 B2합금의 경우 680℃가 TTT곡선의 nose에 상당하는 온도이며 700℃, 720℃가 순차적으로 nose보다 고온측에 존재하고 있기 때문이라 할 수 있다. B3합금은 680℃~720℃온도에서 50시간의 흑연화 어닐링에 의해 흑연이 조대화되었다. 그러나 흑연화 속도

는 720℃에서 가장 빠르며 조대한 흑연이 페라이트 기지에 미량의 구상 시멘타이트와 혼재하고 있다. 이것은 720℃가 이 합금에서는 시멘타이트의 흑연화로 TTT곡선의 nose에 해당한다고 생각되며, 따라서 B3합금의 경우 720℃에서 흑연화처리하는 것이 가장 빠른 시간에 흑연화를 완료할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 흑연화의 초기 석출과정을 관찰하기 위해서 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰한 것이다. B를 0.003% 첨가한 B2합금은 25시간 흑연화어닐링처리에 의해 적은 양이지만 흑연이 불균일하게 석출되는 것을 주사전자현미경의 관찰에 의해 알 수 있으나 이와같은 흑연은 결합부에서 불균일 핵생성에 의해 생성된 것으로 생각된다. 0.005%B첨가한 B3합금도 25시간 어닐링처리에서 흑연이 소량 석출되어 있으나 50시간 어닐링시에는 흑연이 입계에 다량 석출되었고 일부는 입내에 존재하였다. 기지에는 구상 시멘타이트만이 미량 존재하는 것으로 보아 핵생성된 흑연이 성장하고 있는 단계로 생각된다. 페라이트의 입내에 흑연이 발생하여 성장하는 이유는 열간 압연후 공랭에서 페라이트의 핵생성위치를 부여한 결합등이 이 상태로 잔존하여 핵발생의 위치를 부여하기 때문이거나 아결정립계에서 석출된 흑연이 결정립 성장과정에서 입내에 남게 되거나, Al_2O_3 와 같은 개재물의 일부가 입내에 존재하여 흑연의 우선 핵생성 장소로 작용하였기 때문으로 생각된다. 그러나 다량의 흑연이 입계에서 핵생성 및 성장하고 있으며 이것은 입계가 흑연의 핵생성 장소로 작용하고 또한 입계에 우선 편석된 BN이 흑연의 핵생성 장소로 작용하였기 때문으로 생각된다¹⁷⁾. 그리고 B를 첨가한 합금에서 흑연이 미세하게 석출되는 것은 다량의 BN이 흑연의 핵생성 장소로 작용하였기 때문으로 생각된다. 장시간 흑연화 어닐링시 펄라이트가 흑연과 페라이트로 분리되면서 흑연강의 결정립은 대부분 페라이트화 된다. 이 페라이트 기지도 흑연과 함께 연화에 크게 기여할 것이다.

Fig. 6은 흑연화율을 면적분율로 측정된 결과로서

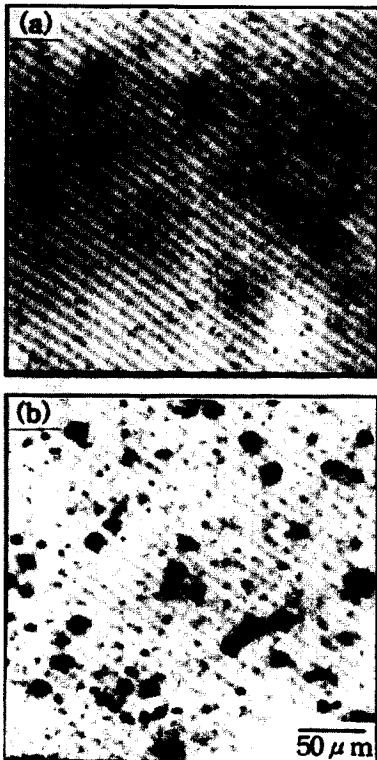


Fig. 3 Distribution of boron in 0.001%B addition (B1) and 0.005%B addition(B3) steels.

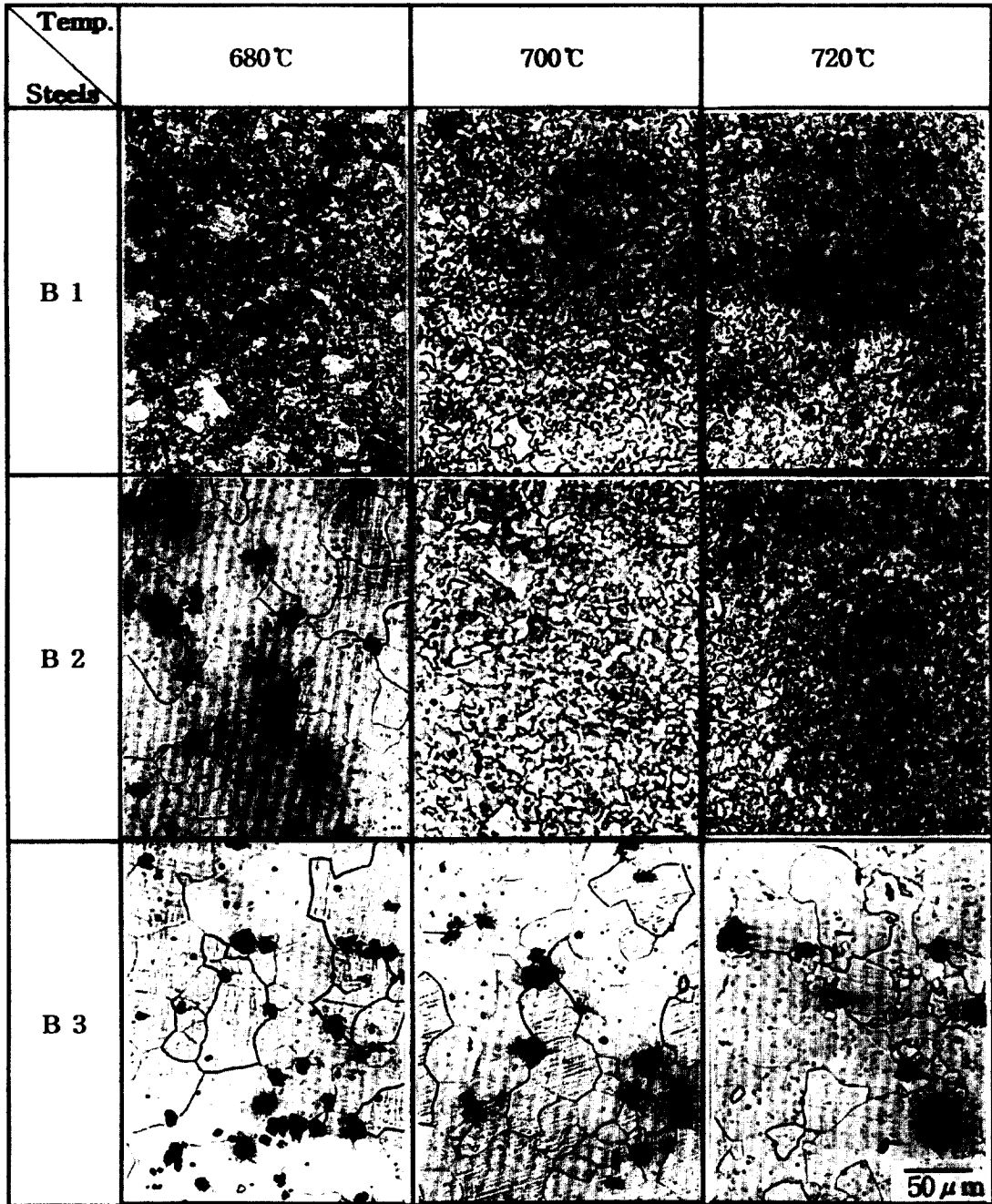


Fig. 4 Microstructures of Fe-0.65%C-1.0%Si-0.5%Mn-X%B steels annealed at 680°C, 700°C and 720°C for 50hr.
(C : Cementite, G : Graphite)

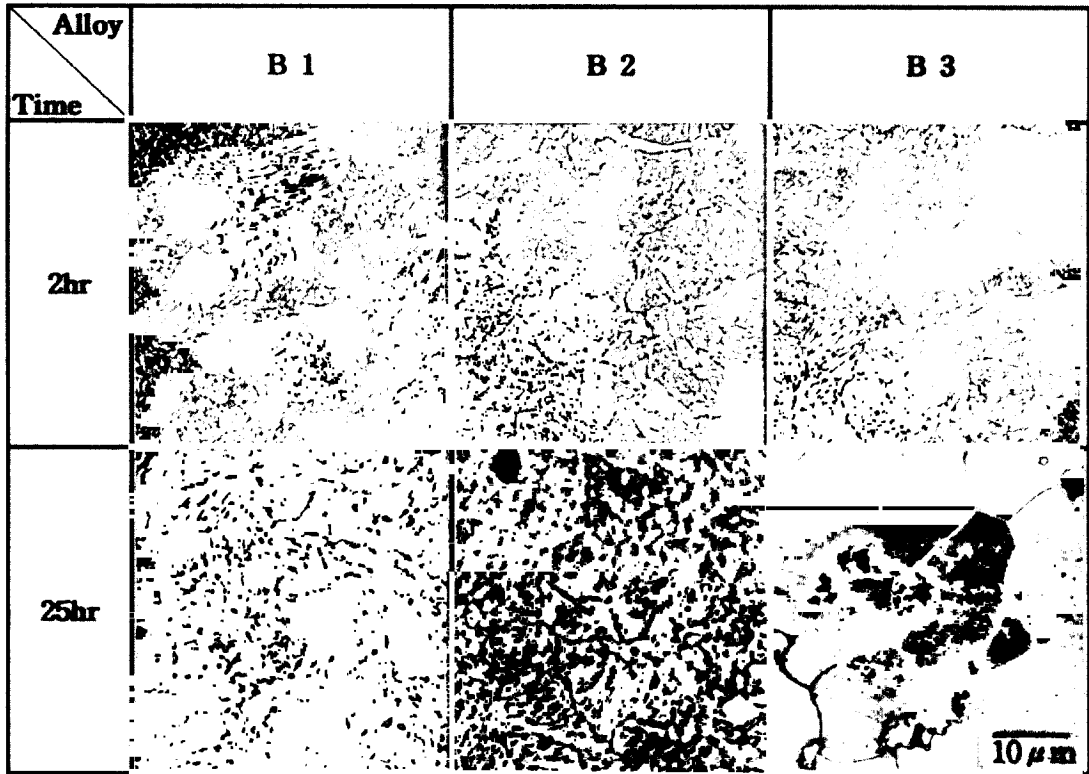


Fig. 5 SEM micrographs of Fe-0.65%C-1.0%Si-0.5%Mn-X%B steels graphitized at 700°C.
(G : Graphite)

B2합금을 25시간 흑연화어닐링한 경우 흑연화율은 2% 내외로 극히 작으며, B3합금의 25시간 흑연화어닐링 처리제에서 6~8% 내외의 흑연화율을 얻을 수 있었으며 이 결과값은 앞의 Fig. 5와 잘 일치하고 있다.

이상의 흑연화에 따른 경도변화를 측정한 결과는 Fig. 7과 같으며 흑연화시 경도가 크게 저하하므로 경도변화를 통하여 흑연화 거동을 관찰할 수 있다. B2합금의 경도값이 680°C 및 700°C에서 흑연화어닐링 시간에 무관하게 B3합금보다 높은 경도값을 나타내고 있는 것은 시멘타이트가 흑연과 철로 쉽게 분해되지 않아 흑연화가 진행되지 않고 있음을 나타낸다. 그러나 B2합금을 680°C에서 50시간 흑연화어닐링함으로써 경도가 급감한 것은 흑연화가 25시간 이후에 급격히 진행되기 때문이며 그림 4의 조직관찰

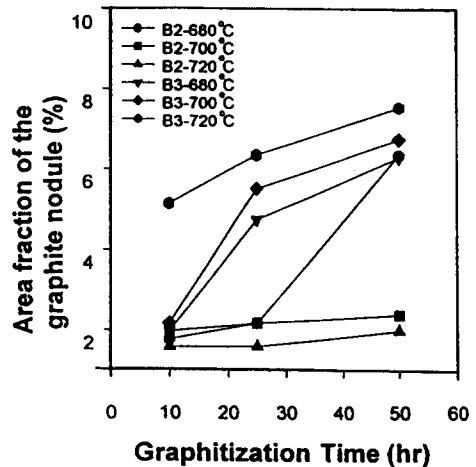


Fig. 6 Area fraction of the graphite nodule in B2 and B3 steels annealed at 680°C, 700°C and 720°C.

결과와 잘 일치하고 있다. B3합금의 경우에는 680°C와 700°C에서 흑연화에 따라 10시간 이후에 경도값이 급격하게 감소하며, 720°C에서는 10시간 어닐링시 흑연화가 거의 완료되었다. 이 결과에 의해 B3합금의 경우 680°C와 700°C에서의 흑연화는 10시간 이후부터 진행되어 25시간에서 흑연화가 완료되지만, 720°C의 경우에는 흑연화 어닐링을 10시간 하기 이전에 흑연화가 진행되었으며 10시간 어닐링하므로써 흑연화가 완료됨을 알 수 있다.

BN이 흑연의 핵생성에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위해 EPMA를 이용하여 석출된 흑연에 대해 C, B, N 등의 원소를 분석하여 보았으며, 그 결과는 Fig. 8과 같다. 이 그림을 통하여 B원소 분석은 정량적인 분석은 될 수 없지만, 정성적인 분석은 가능하다고 생각되며 흑연의 내부에 B의 농도가 많이 편석되어 있는 것으로 보아 BN의 개재물이 형성되어 이 위에 흑연이 생성된 것으로 보아, BN은 흑연의 핵생성에 영향을 주는 것으로 생각된다. 또한 흑연은 육방정구조를 가지며, 페라이트에 비하여 밀도가 낮기 때문에 결정결합이 적은 페라이트 중에서의 핵생성에는 큰 strain을 일으키게 되므로 이와 같은 큰 strain을 일으키지 않는 페라이트-시멘타이트간의 상경계, 페라이트-개재물의 계면, 전위, 페라이트입계, 공극 등의 결정결합에서도 흑연의 핵생

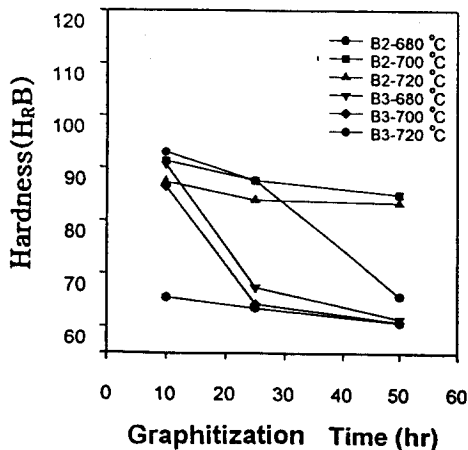


Fig. 7 Hardness changes in B2 and B3 steels annealed at 680°C, 700°C and 720°C.

성이 용이하다⁶⁾. 시멘타이트의 분해에 의해 흑연이 석출될 때에는 개재물의 표면이 우선적인 핵생성장으로 작용하며¹⁹⁾, 또 BN의 결정구조는 흑연과 같은 육방정이고, 격자상수도 비슷하기 때문에 흑연이 석출되는 핵으로 작용하기가 용이하며, 흑연립의 크기를 미세화시켜 흑연립수를 크게 증가시키며, 흑연 핵생성 장소의 증가에 따라 흑연입수가 증가하고, 미세하게 되는 것으로 보고되어 있다²⁰⁾.

B를 0.003~0.005% 첨가한 경우 흑연화가 촉진된 것은 B이 N과 결합하여 BN을 형성하여 흑연의 핵생성 장소로 작용하였기 때문으로 생각된다. 미량의 B첨가 합금은 흑연화가 단시간 어닐링에서는 일어나지 않았으므로, 흑연화가 진행된 B2합금과 B3합금에 대해 경화열처리를 하였다. B3합금은 흑연화가 완료된 25시간 흑연화처리재를 이용하여 870°C에서 6분 및 30분간 오스테나이트화 처리후 퀴칭하였고, 흑연이 분해되는 거동을 조사하기 위해 Fig. 9처럼 흑연부위를 관찰하였다. B2합금은 870°C에서 6분간 오스테나이트화 처리에 의해 흑연은 대부분 재고용되었고 펄라이트와 오스테나이트가 마르텐사이트와 혼재하고 있지만 B3합금은 30분간 오스테나이트화 처리하여도 흑연의 일부가 잔존하고 있다. 이것은 흑연의 크기가 B3합금보다 미세하여 오스테나이트화 처리시 용이하게 재고용되기 때문으로 생각된다. 이들 실험결과에 의하면 흑연화는 B3합금이 B2합금보다 용이하나 재고용은 B2합금이 용이하다. 그러나 30분간 오스테나이트화 처리를 하면 B2합금은 미세한 마르텐사이트 조직이 되었고 경도값 역시 높게 나타났으며, 흑연도 재고용되었다.

Fig. 10은 경화열처리 시간에 따른 B2와 B3합금의 경도값을 나타낸 것이다. B2 및 B3합금의 오스테나이트화 유지시간에 따른 경도 변화를 보면, 10분에서는 흑연의 재고용이 완료되지 않아 경도값이 낮다. 그러나 B2합금의 퀴칭재의 경도는 15분간 오스테나이트화 하므로써 높은 값을 나타내며 그보다 장시간 유지시에도 일정한 경도값을 유지하고 있다. 이것은 15분간 오스테나이트화 처리에 의하여 흑연

이 대부분 오스테나이트 기지에 재고용된 것을 의미한다. 그러나 B3합금은 30분간 유지하여도 흑연이 잔존함으로써 B2합금보다 낮은 경도값을 나타내고 있다.

흑연입자가 재고용되기 위해서는 흑연입자를 구성하는 탄소원자가 오스테나이트상내에 계속해서 확산해야 된다. 오스테나이트상에 석출한 흑연입자를 미세립으로 하면, 흑연입자와 오스테나이트상간의 접촉한 표면적이 증가하고, 탄소원자의 확산거리가 짧아져, 탄소원자가 오스테나이트상에 고용되는 것이 용이하게 된다. 이와같이 B2합금의 경도값이 B3합금보다 높게 되는 것은 석출된 흑연이 미세하여 흑연의

재고용이 용이하고, 또한 B의 첨가에 의해 경화능 향상에 기인하는 것으로 생각된다. B의 함량이 0.002~0.003%일 때 경화능 효과가 최대가 되며¹⁾, 이 이상 B를 함유할 경우 borocementite[Fe₂₃(CB)₆]가 형성되어 이 탄화물 주변의 B의 농도고갈로 인해 B의 효과가 감소되기 때문에²⁾ B2합금의 경화열처리재 경도값이 B3합금의 경화열처리재 경도값보다 높게 되었다고 생각된다.

4. 결 론

B첨가 Fe-0.65%C-1.0%Si-0.5%Mn강에서 B

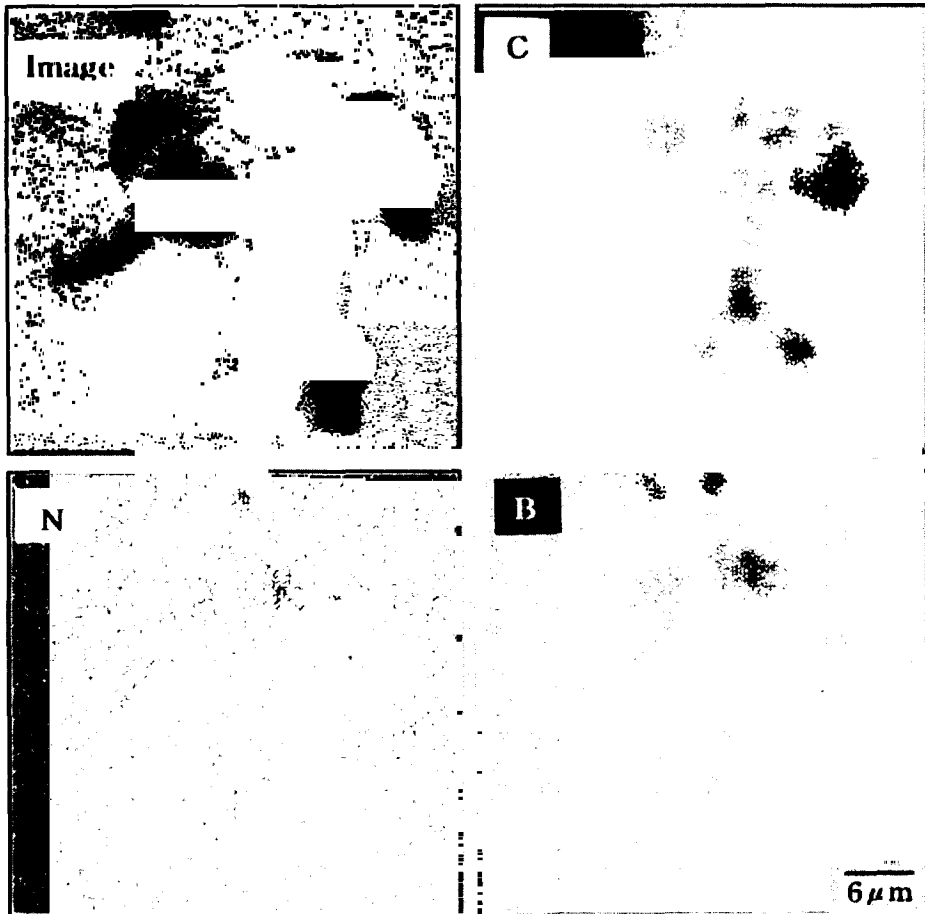


Fig. 8 X-ray microanalysis of graphite in B3 steel annealed at 700°C for 25hr
(a) Secondary electron image (b) C K α ray image (c) N K α ray image (d) B K α ray image

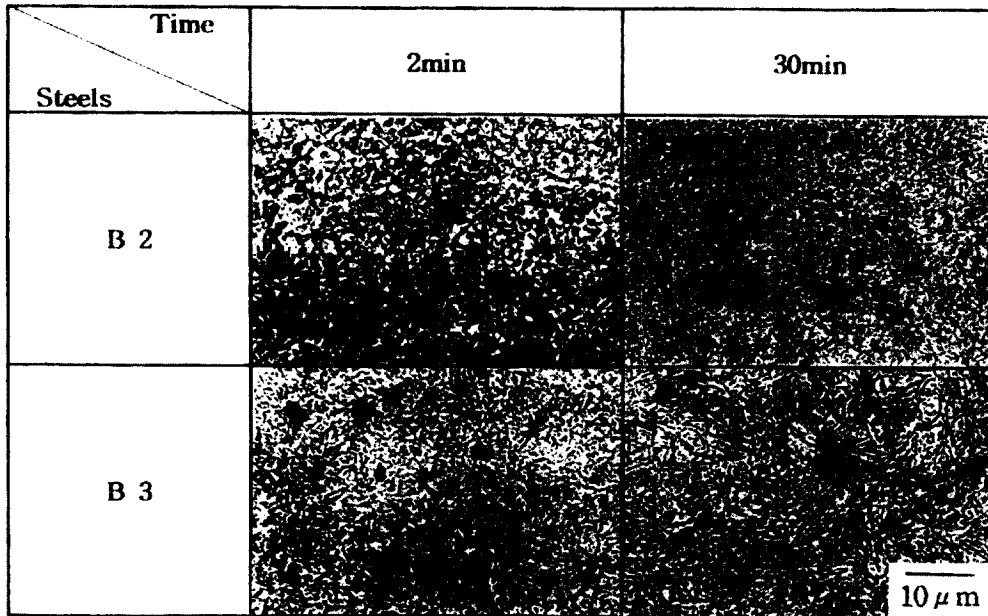


Fig. 9 SEM micrographs of Fe-0.65%C-1.0%Si-0.5%Mn-X%B steels quenched from 870°C after soaking. (graphitized at 680°C for 25hr)

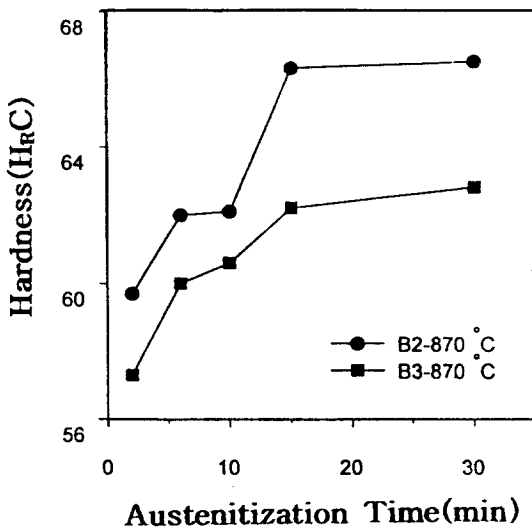


Fig. 10 Hardness vs austenitizing time of B2 and B3 graphitized steel quenched from 870°C after soaking for each time.

의 첨가에 의한 흑연화거동과 오스테나이트 처리에 의한 흑연의 재고용에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 0.003~0.005%B첨가에 의해 흑연화가 촉진되었으나 0.003%B첨가에서는 0.005%B첨가 합금보다 장시간 어닐링처리에 의해 흑연이 석출하였다. 그러나 B 무첨가 합금에서는 680°C~720°C에서 50시간 어닐링시에도 흑연이 석출되지 않았다.
- 2) 0.003%B첨가 합금의 경화열처리재가 0.005%B첨가합금의 경화열처리재보다 경도가 높은 것은 석출된 흑연이 미세하여 오스트나이트화 처리시 재고용이 용이하였기 때문이다.
- 3) 0.005%B첨가시 실용화를 위해 흑연화 어닐링을 680°C~720°C에서 10시간보다 단시간으로 하여 미세한 흑연을 석출시켜야 한다. 또한 0.003%B첨가 합금은 흑연화가 0.005%B첨가 합금보다 늦으나 680°C에서 25시간 흑연화 어닐링시 흑연이 미세하게 석출되어 재고용이 용이하여 켈칭 경도가 높게 되었다.

후 기

이 논문은 1995년도 포항종합제철(주)의 연구비 지원(95K012)에 의해 이루어진 연구결과의 일부로서 이에 감사드립니다. 또한 중성자를 이용한 보론분포 측정 실험에 협조하여 주신 한국 원자력연구소 이창희 실장, 김현준 박사, 성백석 연구원께도 감사드립니다.

참고문헌

1. "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", Ed. by M.B. Bever, Pergamon Press, Oxford, (1986) 405
2. Y. Kawabata et al. : CAMP-*ISIJ* 3 (1990) 751
3. 우기도, 김석원, 김대영, 박영구, 류재화 : 열처리 공학회지, 5 (1997) 101
4. K. Fukui et al. : CAMP-*ISIJ* 5 (1992) 1992
5. 末吉秀一, 末永勝郎 : 日本金屬學會誌, 42 (1978) 676
6. 日經 메카니칼 技術핸드북, 1988年 2月 8日 7號 (1988) 54-55
7. H.J. Kim, Z.En, N.Jurneav, J.W. Ho, J.Jang and M.M. Usanova, : J. Rad. Nucl. Chem. 216, (1997) 117
8. 방국수, 안영호 : 대한금속학회지, 34 (1996) 52, 375
9. T. Iwamoto et al. : CAMP-*ISIJ*, 8 (1995) 1378
10. T. Hoshino et al. : CAMP-*ISIJ*, 9 (1996) 407, 1407
11. K.A. Ridal and J.D.H. Hughes : J. Iron Steel Inst., Feb., (1967) 183
12. W.F. Jandeska, Jr. and J.E. Morrel : Met. Trans., 3 (1972) 2933
13. B.A. Thompson : Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960) 228
14. J.D.H. Hughes and G.T. Rogers : J. Inst. Met., 95 (1967) 299
15. A. Brown, J.D. Garnish and R.W.K. Honeycomb : Metal Sci., 8 (1974) 317
16. Z. En, N. Jurneav and M.M. Usanova, J.W. Ho, J. Jang and J.S. Brenizer : 18th Int. Conf. on Nuclear Tracks in Solids, Cairo, 1-5 Sept., 1996
17. 藤平昭南 : 日本金屬學會誌, 44 (1980) 15
18. 末吉秀一 : 日本金屬學會誌, 45 (1981) 304
19. F.J. Humphreys : Met. Sci., 13 (1979) 136
20. 우기도, 박영구, 김석원, 진영철 : "고탄소강의 흑연화에 미치는 합금원소의 영향에 관한 연구" POSCO 연구보고서(95K012), 전북대학교, 1996
21. 최정철, 박익민 : 주조, 10 (1990) 202