

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

고속도강의 미세조직에 미치는 합금원소 및 수직원심주조 조건의 영향

김석원 · 이의종 · 우기도 · 김동건

Influence of Vertical Centrifugal Casting (V.C.C) Conditions and Alloying Elements on Microstructures of High Speed Steel

Sug-Won Kim, Ui-Jong Lee, Kee-Do Woo and Dong-Keon Kim

Abstract

The HSS consists of hard carbide and matrix of martensite, and so its characteristics of wear resistance, fracture resistance, and surface roughness are good. This study was undertaken to investigate the influence of Nb and V and manufacturing conditions on microstructural behaviors and characteristics in the HSS cylindrical specimens(90 mm^{O.D.} × 60 mm^{I.D.} × 50 mm^{H.}) manufactured using VCC(Vertical Centrifugal Casting). In the specimen of Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V alloy, the amount of MC carbide was increased and M₇C₃ carbide was decreased with the increase of V and Nb contents. The primary VC carbide was formed and followed by the rod-type eutectic MC carbide was formed in the cell boundary in 9%V added specimen. MC carbide was increased, and M₇C₃ carbide was decreased with the addition of Nb content. In the specimen containing more than 3%Nb, primary NbC carbide was formed within the cell of matrix. With increase in rpm, cell and carbides became fine, and amount of carbide M₇C₃ was decreased due to increase in cooling rate. (Received August 22, 2000)

1 서 론

종래 열간 압연용 롤 재료로서는 합금 원소를 첨가한 주강롤, 고크롬 주철롤을 사용해 왔다. 하지만 고크롬 주철에서는 주된 강화상이 M₇C₃ 탄화물이며 이러한 탄화물은 셀 경계 부위에 망목상으로 형성됨으로 내마모성은 증대시키나 열류방향으로 봉상 내지 판상으로 길게 성장함으로 균열의 전파 경로로 작용하고 열피로 특성을 저하시킨다. 그러나 고속도 공구강 롤은 이러한 인성저하 및 열피로 특성 저하의 결점들을 충분히 개선시켰다. 고속도강은 고경도의 탄화물로 인해 높은 경도와 내마모성 및 좋은 고온 물성의 특징을 가지고 있다. 이로 인해 그동안 롤 재료로 사용되어져 왔던 고합금강, 고크롬 주철을 대신해서 고속도강이 사용되어지고 있다. 그러나 대부분의 탄화물들은 응고시 셀의 경계부위에 정출되며, 기지조직도 판상형 마르텐사이트로 이루어지기 때문에 롤 전체의 경도값은 상승하지만 파괴 인성등을 저하시키고 있다. 이로 인해 롤

표면이 거칠어지거나 내부에 균열이 발생하고 이로 인해 spalling, 절손등이 발생하여 갑자기 롤이 파괴되는 현상이 종종 나타난다.

그러므로 롤내의 탄화물의 크기 및 분포상태, 분율, 그리고 기지조직의 성질등을 제어하는 기술이 요구되고 있으며 이를 위한 W, Mo, Cr, V 등의 탄화물 형성 원소를 첨가시킴으로써 롤의 미세조직과 경도에 미치는 연구가 보고되고 있다[1-3]. 또한 롤 제조방법상에서도 복합주조법인 이중주조법등이 사용되어 오다가 최근에는 원심주조법이 사용되고 있다[4]. 그렇지만 중력에 의한 편석과 복합롤을 만들고자 할 때 shell 부분과의 접촉이 문제가 되고 있기 때문에 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에 수직원심주조법, 연속육성주조법(continuous pouring cladding process)등이 새롭게 연구되고 있다[4].

따라서 본 연구에서는 탄화물 생성원소인 V, Nb를 첨가하여 Fe-C-Cr-Mo-W-(V-Nb)합금계의 고속도강계 합금을 VCCP로 제조하여 미세조직 및 응고 과정을

조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 시편은 고주파 유도로를 이용하여 2C-6.4Cr-5V-3Mo-1.5W을 기본조성으로 하는 합금에 V, Nb을 첨가하였으며, V는 4~9 wt%, Nb는 0~5wt%로 합금성분을 조절하였다. 용해온도는 1560°C, 주입은 1520°C에서 실시하였다. 금형은 주입하기 전 상온으로 유지시켰으며, 중력주조와 수직원심주조를 하였다. 이때 얻어진 시편은 외경 90 mm, 내경 60 mm, 높이 50 mm의 실린더 관 모양으로 만들어졌고 회전방향과 수평이 되는 부분에서 시편을 채취하였다. 원심주조기의 회전속도는 0(Gravity casting), 800, 1500 rpm으로 변화를 주었다. 중력주조를 할 때는 금형의 중앙에 중자를 주입하여 원심주조시 제조되는 시험편의 모양과 같게 하였다. 조직관찰을 위해서 5%nitral 용액으로 부식하여 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 또 기지조직과 MC 탄화물은 부식시키지 않고 M_7C_3 , M_2C 등 탄화물만을 선택적으로 부식하는 Murakami 부식액[5](3g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g NaOH + 100ml H_2O)을 사용하여 탄화물들을 조사하였다. 이때 얻은 현미경 조직상으로 영상분석을 하였고 조직사진으로 線切斷法을 이용하여 각 탄화물의 부피 분율을 정량적으로 측정하였다. 또한 5g $FeCl_3$ + 10ml HNO_3 + 3ml HCl + 87ml 에틸렌 용액을 사용하여 기지조직을 깊게 부식시킨 후 탄화물의 3차원적인 형태를 SEM으로 관찰하였다. EDS를 통해서는 첨가 합금 원소량의 변화에 따라 생성된 탄화물의 성분 변화 및 합금 원소량을 비교 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Vanadium의 영향

Fig. 1은 Fe-2%C-6%Cr-1.5%W-3%Mo를 기본조성으로 해서 4%, 6.5%, 9%의 V를 첨가한 시편의 조직 사진이다. 탄화물의 형상을 관찰하기 위해 착색도가 서로 다르게 나타나게 하는 Murakami 부식액을 사용하여 부식하였다. 4%V이 첨가된 사진 (a)에서는 cell 주위에 MC, M_7C_3 탄화물들이 정출된 것을 확인할 수 있었다. Cell 경계부위에 검게 부식된 부분이 M_7C_3 탄화물이고, cell 경계와 내부에 회색으로 분포된 부분이

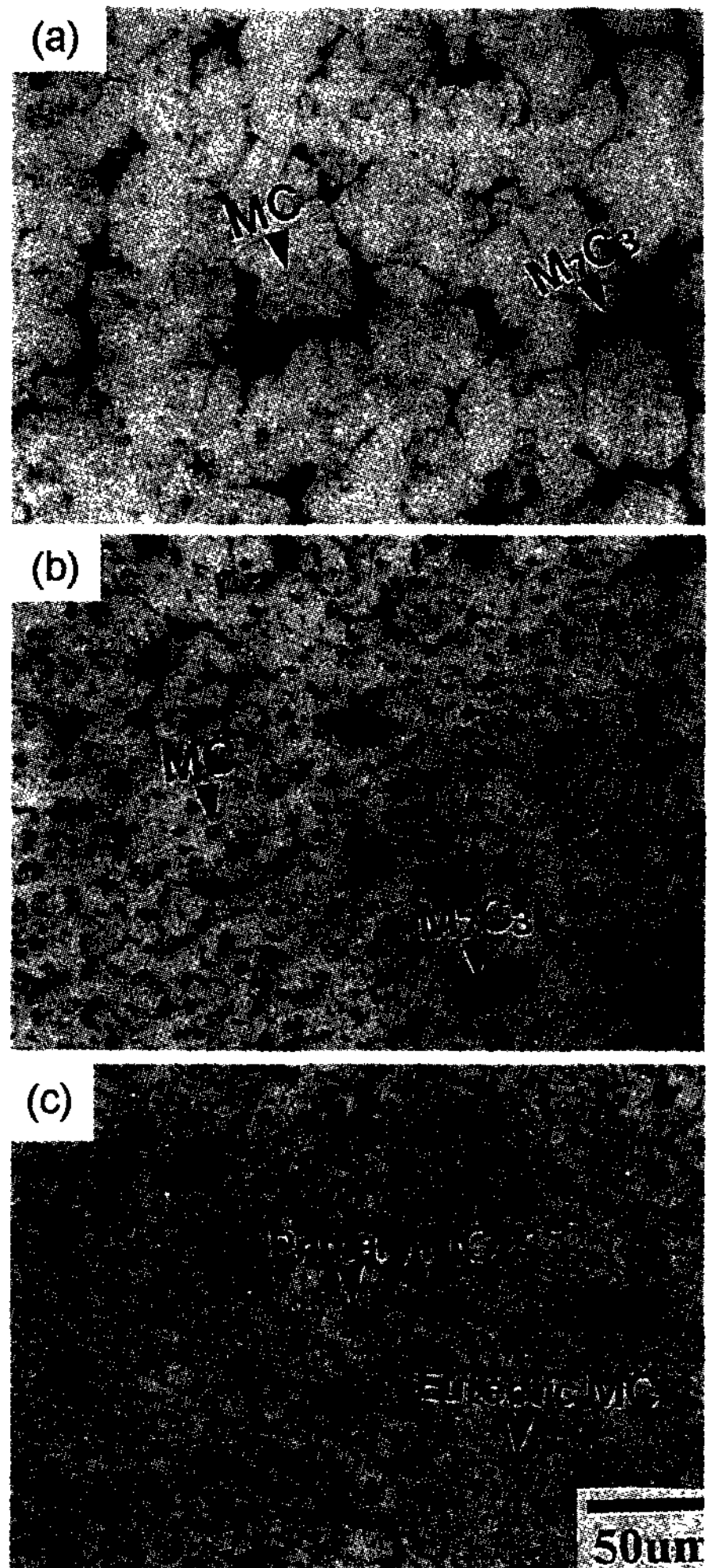


Fig. 1. Optical micrographs of as-cast Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-XV alloy (a) 4V (b) 6.5V (c) 9V

MC 탄화물이다. 여기에 V 함량을 증가시켜 6.5%V을 첨가하였을 때는 M_7C_3 탄화물의 양은 감소하였으며 MC 탄화물의 양은 증가되었다. 또한 cell 크기 역시 미세해졌으며 MC 탄화물이 균일하게 분포되었다. 9%V이 첨가되었을 때는 cell 내부에 초정의 MC 바나듐 탄화물이 형성되었음을 확인할 수 있었다. cell 주위에는 lamellar 형상의 공정 MC 탄화물들이 군집되어 있었고 아주 소량의 M_7C_3 탄화물이 공정 MC 탄화물 사이에 존재하고 있음이 관찰되었다.

Fig. 2의 Fe-Cr-V-C[6] 상태도를 보면 2C, 4V 합금에서는 ① 성분에서의 응고과정과 같다. 초정 γ 가 먼저 생성되고 잔류액상의 조성이 γ /MC 공정점에 도달

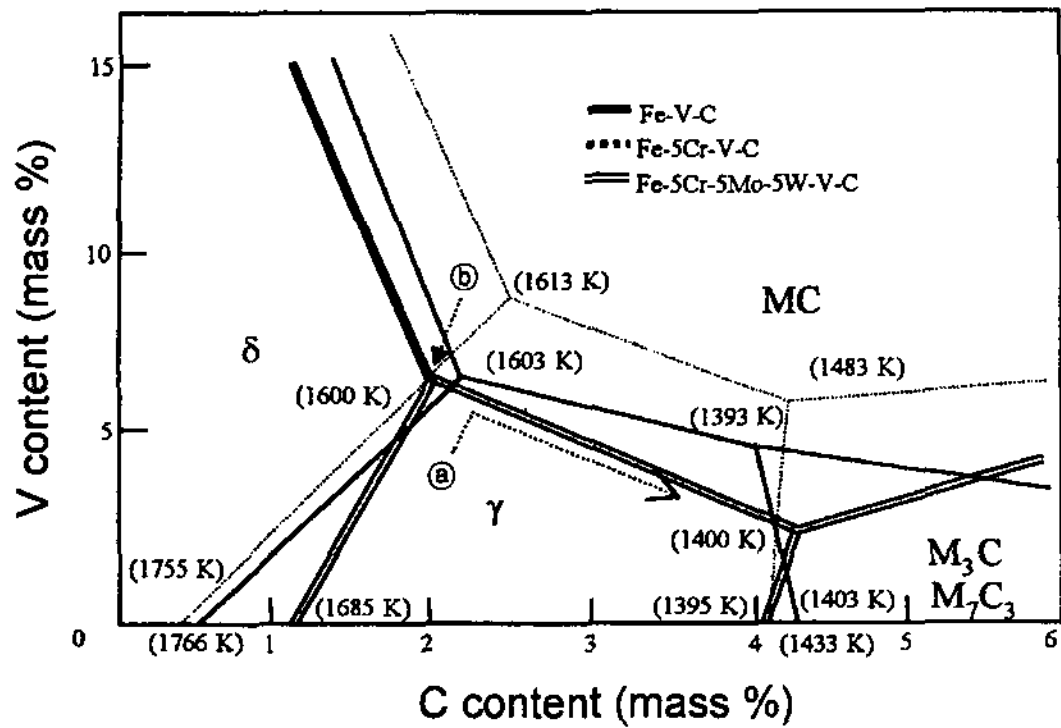


Fig. 2. Liquidus surfaces of various alloy system[6].

하게 되면 $L \rightarrow \gamma + MC$ 반응에 의해 공정의 $\gamma + MC$ 가 생성된다. 그리고 맨 나중에 잔류액상에서 $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$ 반응으로 $\gamma + M_7C_3$ 공정조직이 형성됨을 알 수 있다. 이때 γ 는 응고 과정 중에 마르텐사이트로 변태하며 기지조직을 이루게 된다. Fig. 1(a)의 미세조직 또한 이와 마찬가지로 γ 조직이 보이고 cell 내부와 경계 부위에 $\gamma + MC$ 공정 탄화물이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 가장 나중에 정출되는 M_7C_3 은 cell 경계를 따라 분포되고 있다. 여기에 V의 함량을 증가시킨 사진 (b)의 6.5%V의 조직에서는 합금 조성상 상태 상에서 거의 공정점에 이르게 됨으로 인해 γ 의 크기가 작아지게 되고 $L \rightarrow \gamma + MC$ 반응을 할 수 있는 시간이 많아짐으로써 다량의 MC 탄화물이 형성하게 된 것이다. 반면 $\gamma + MC$ 의 공정반응이 많아짐으로써 잔류 액상내 탄소의 고갈로 인해 M_7C_3 탄화물의 양은 적어지게 되었다. 또한 탄화물의 모양도 처음 4%V에서는 MC 탄화물은 cell 내부에 lath형과 같이 분포되어 있는데 V이 6.5%된 조직에서는 cell 내부에 구형으로 존재하고 있다. 사진 (c)에서는 V이 9% 첨가됨으로 상태도상에서 초정 MC 영역에 들어가게 된다. 이로 인해 초정 MC 탄화물이 형성되고 그 주위에 γ 가 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 이 시편의 기지조직의 변화를 알아보기 위해서 5% nital로 부식한 것이다. 사진(a)에서는 조대한 침상의 Martensite 조직이 보인다. 사진(b)에서는 6.5%V이 첨가 되었을때 기지조직이 미세한 마르텐사이트 조직으로 변하였다. 그러나 사진(c)에서 V의 함량이 9%로 증가하였을 때는 기지조직이 페라이트로 되었다. 이것은 V 첨가량이 많아짐으로 V이 ferrite 조장원소로 작용하였기 때문이다. 이로 인해 $\gamma \rightarrow$ Martensite 변태

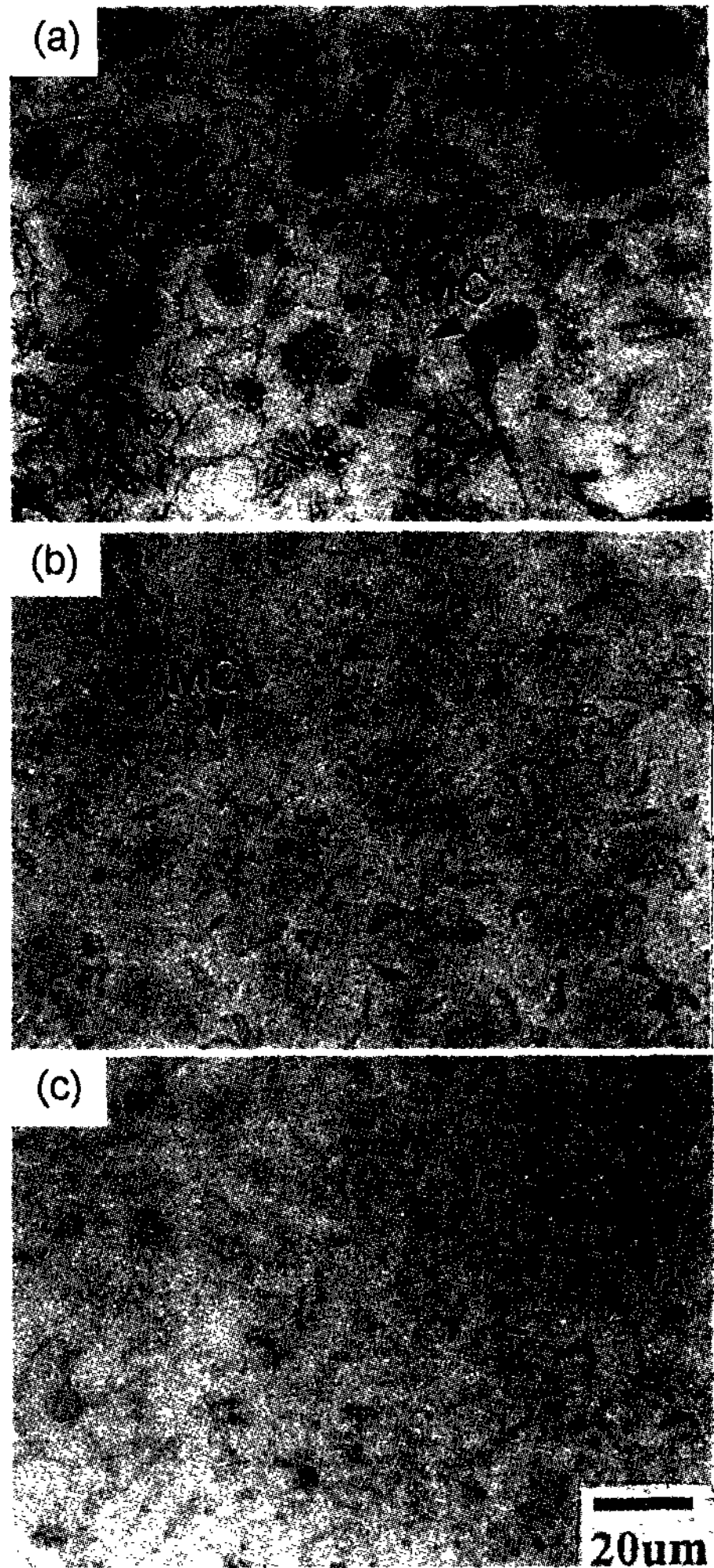


Fig. 3. The changes of matrix structure with the addition of V in as-cast Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-XV alloy (a) 4V (b) 6.5V (c)9V

를 억제하여 Martensite 는 존재하지 않고 ferrite만 존재하게 된다[7]. 이때 기지조직내의 탄소 함유량을 알아보기 위해 stoichiometric carbon equivalent(SCE) 식[8]을 사용하였다.

$$SCE = 0.06Cr + 0.033W + 0.06Mo + 0.2V(wt. \%)$$

이 식으로부터 탄화물을 형성하기 위해 필요한 탄소 농도를 알 수 있다. 먼저 계산식을 통해 각 합금조성에서 탄화물을 형성하기 위한 탄소함량을 구하면, 본 실험에서 사용한 합금 조성의 탄소농도를 알고있으므로 탄화물을 형성후 기지 내에 남는 탄소의 농도를 구할 수 있다. 본 실험에서 사용한 합금조성의 탄소농도가

2%이므로 기지내의 탄소농도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\text{탄소농도(기지)} = 2\%C (\text{base metal}) - SCE$$

이런 계산에 의해 4%, 6.5%, 9%에서의 탄소농도를 구해보면, 4%V이 첨가된 조직에서의 기지내 탄소함량은 0.6%C, 6.5%V이 첨가된 조직에서는 기지조직 내 탄소함량이 0.15%이었다. 그리고 9%V이 첨가된 조직에서는 탄화물을 형성하기 위해 필요한 탄소 농도보다 합금내에 들어있는 탄소의 농도가 더 적으므로 기지내의 탄소 고갈 현상이 일어나게 된다. 이 결과 4%V이 첨가된 기지조직의 탄소함량이 0.6%C이므로 판상형 마르텐사이트 조직을 갖게 되었고[9], 6.5%V이 첨가된 조직의 기지조직은 탄소함량이 적음으로 미세한 마르텐사이트 조직을 갖게 되었다. 또한 9%V에서는 탄소 고갈로 인해 페라이트 조직을 갖게 된 것이다.

3.2 Niobium의 영향

Fig. 4는 Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V 합금에 Nb 첨가하였을 때의 중력주조시 조직의 변화를 보여주고 있다. 사진(a)는 Nb이 첨가되지 않은 조직으로 앞에서 본 것과 같이 cell 경계 부위에 탄화물이 형성되어 있다. 여기에 Nb이 첨가됨으로 인해 cell 크기가 작아지면서 탄화물의 모양과 양이 변화되고 있다. Nb이 첨가될수록 MC탄화물은 증가되고있는 반면 셀 경계에 있는 망목상의 M_7C_3 의 탄화물의 양이 감소되고 있다. 이는 Nb이 MC탄화물 형성원소로서 많은 양의 NbC 탄화물이 형성되었고 상대적으로 잔류액상 내에는 C가 적어

짐으로 인해 가장 나중에 정출하는 M_7C_3 탄화물의 양이 적어졌다. 또한 cell 크기가 작아진 것은 Nb이 첨가되면서 오스테나이트 영역이 부분적으로 축소되어 크게 성장하지 못한 것으로 생각된다.

3%Nb을 첨가한 합금에서는 셀 중심에 초정상의 NbC 탄화물이 정출 되었으며 5%Nb 첨가한 합금에서는 그 양이 증가되고 있음을 확인할 수 있다. Fe-6Cr-C-W-Mo-V-Nb의 합금조성에서의 상태도는 Fe-5%Cr(15%Cr)-C-Nb[10] 상태도와 비슷하며 응고과정을 예측할 수 있다. 2%C, 1.5%Nb의 조성을 갖는 합금에서의 응고과정을 살펴본다면 초정상으로 γ 가 액상중에 정출하게 된다. 반면 3%Nb, 5%Nb가 첨가되었을 때는 상태도 상에서 합금조성의 영역이 γ/MC 공정선을 넘어 초정 NbC영역으로 옮겨지게 된다. 이때는 초정상으로 MC(NbC) 탄화물이 형성하게되고 잔류액상의 조성이 γ/MC 공정선으로 옮겨지면 $L \rightarrow \gamma + MC$ 공정반응이 시작된다. 1.5%Nb에서 초정상으로 γ 가 나타났고 3%, 5%Nb 첨가에서 초정상으로 MC 탄화물이 정출 되었다. 그리고 γ 상은 응고과정 중에 마르텐사이트로 변태하여 기지조직을 형성하고 있다.

Fig. 5는 깊은 부식을 통해 탄화물의 3차원적인 모양을 나타낸 것이다. 사진(a)는 4%V이 첨가된 기본합금 조성에서의 탄화물의 형상이다. cell 경계와 내부에 공정 MC탄화물이 존재하고 있으며, 경계부위에 M_7C_3 탄화물의 형태를 관찰 할 수 있다. M_7C_3 의 탄화물은 미세한 colony 상을 나타내며 탄화물들이 colony의 중심부에서는 아주 미세하고 경계부로 진행할수록 길게 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 MC 탄화물의 형상은 조대한 판상 및 길게 성장한 봉상의 형태를 가지고 있다. 여기에 9%V을 첨가시켰을 때는 탄화물의 형상이 변화되었다. 초정의 VC 탄화물을 중심으로 그 주위에 봉상의 MC 탄화물들이 형성되어 있는 것이 관찰할 수 있다. 사진(b)에서 보면 공정 MC 탄화물의 성장이 초정 탄화물을 핵으로 해서 길게 성장한 것을 알 수 있다. 공정 탄화물들이 성장하면서 가지형태로 길게 성장한 lamellar 구조가 되었다. 5%Nb이 첨가된 조직(사진c)에서도 V이 첨가된 조직과 마찬가지로 cell 중심에 초정 NbC가 정출되어 있으며, 입방체의 초정 NbC는 팔면체의 구조를 갖는 탄화물로서 (100) 방향으로 성장하였다[11]. 또한 공정 탄화물들도 이러한 초정 탄화물들은 대부분 V과 Nb을 주성분으로한 MC 탄화

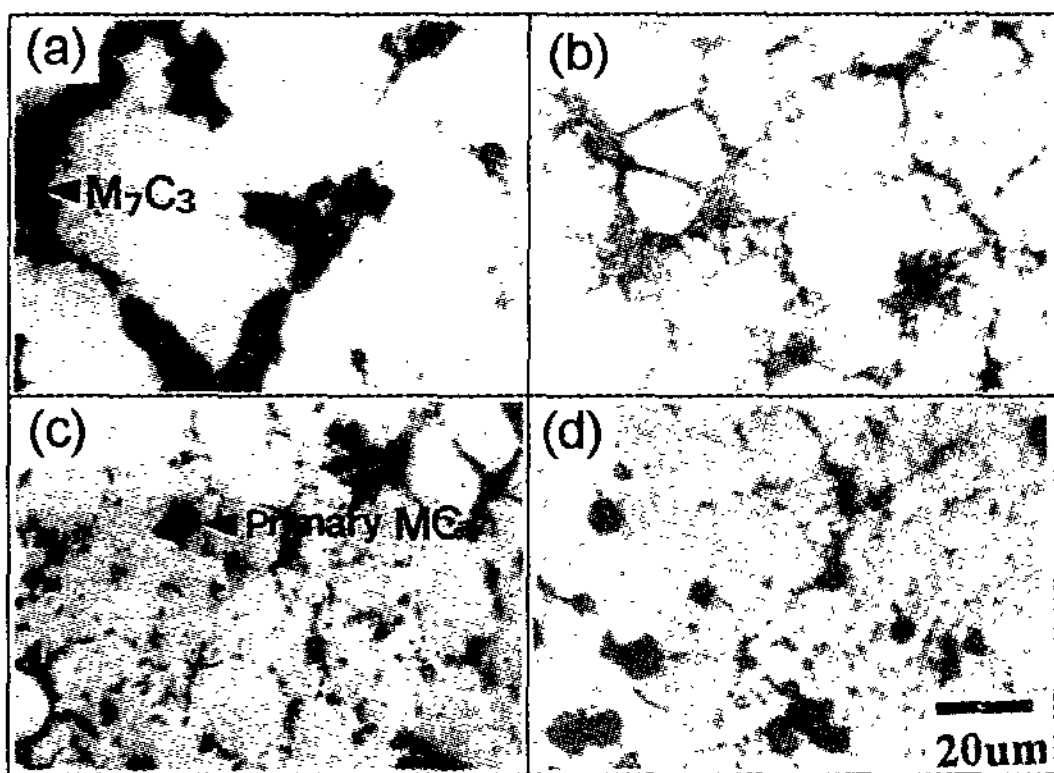


Fig. 4. Optical micrographs of as-cast Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V-XNb alloys (a)0Nb (b) 1.5Nb (c)3Nb (4) 5Nb



Fig. 5. SEM micrographs of carbides in specimens (a) Eutectic MC and M_7C_3 in Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V (b) Primary MC and eutectic MC in Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-9V (c) Primary MC and eutectic MC in Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V-5Nb

물이고 입방체 모양으로 서로 얽혀져 있다.

Fig. 6은 Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V-3Nb에서 각 탄화물들을 EDS로 정성분석 한 것이다. 초정 MC 탄화물은 Nb을 주성분으로한 NbC 탄화물인 것을 알 수 있고, 공정 MC 탄화물에서는 상대적으로 Nb이 적고

V이 많은 VC 탄화물로 나타났다. M_7C_3 탄화물은 Fe, Cr을 주성분으로한 (Fe,Cr)C 탄화물인 것을 알 수 있다. 그리고 기지조직은 페라이트와 잔류오스테나이트로 이루어져 있다.

Fig. 7은 V과 Nb을 첨가했을 때 탄화물 양의 변화

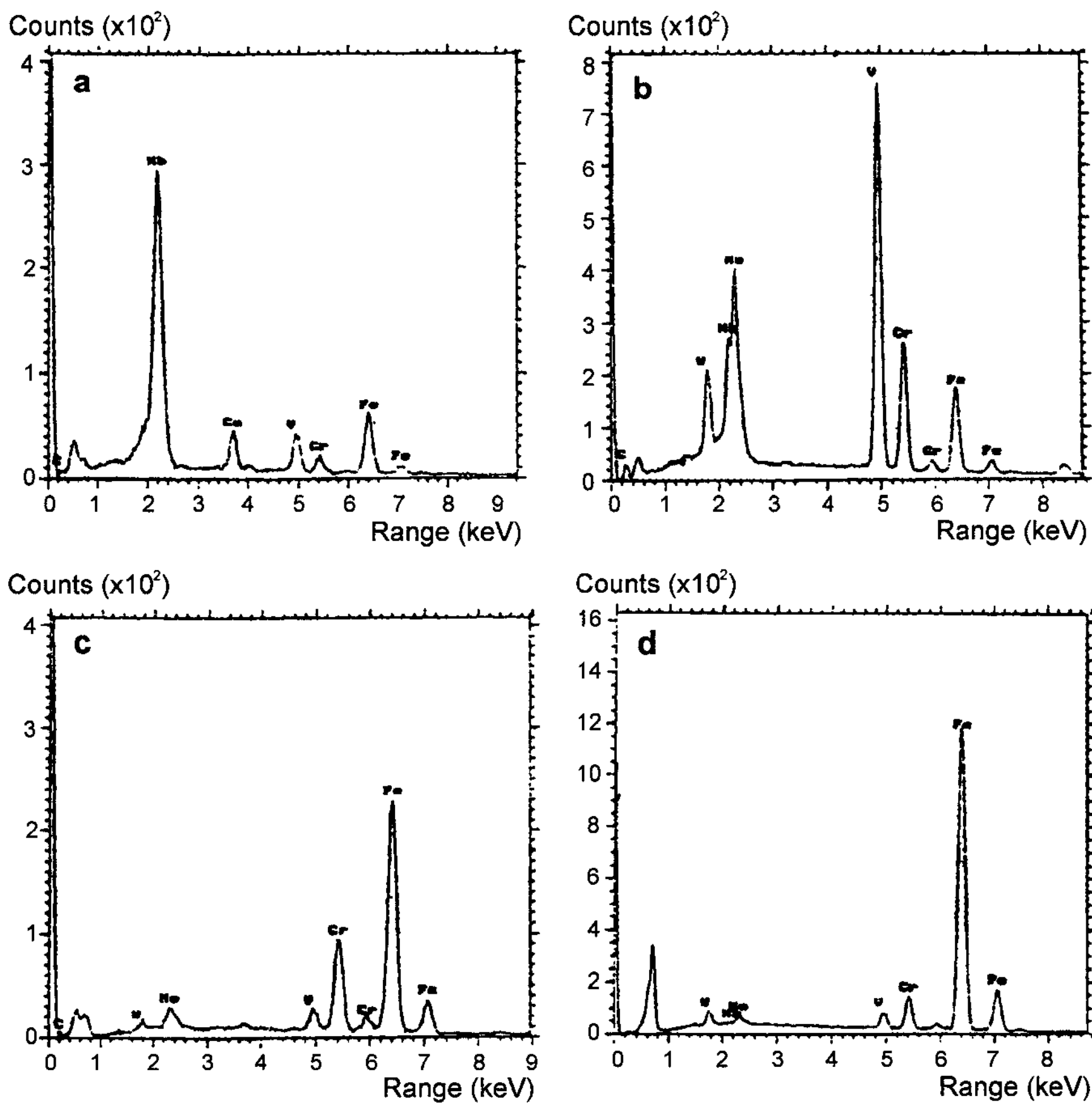


Fig. 6. Analysis of composition elements in primary MC, eutectic MC, M_7C_3 and matrix of Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V-3Nb alloys (a) primary MC (b) eutectic MC (c) eutectic M_7C_3 (d) matrix

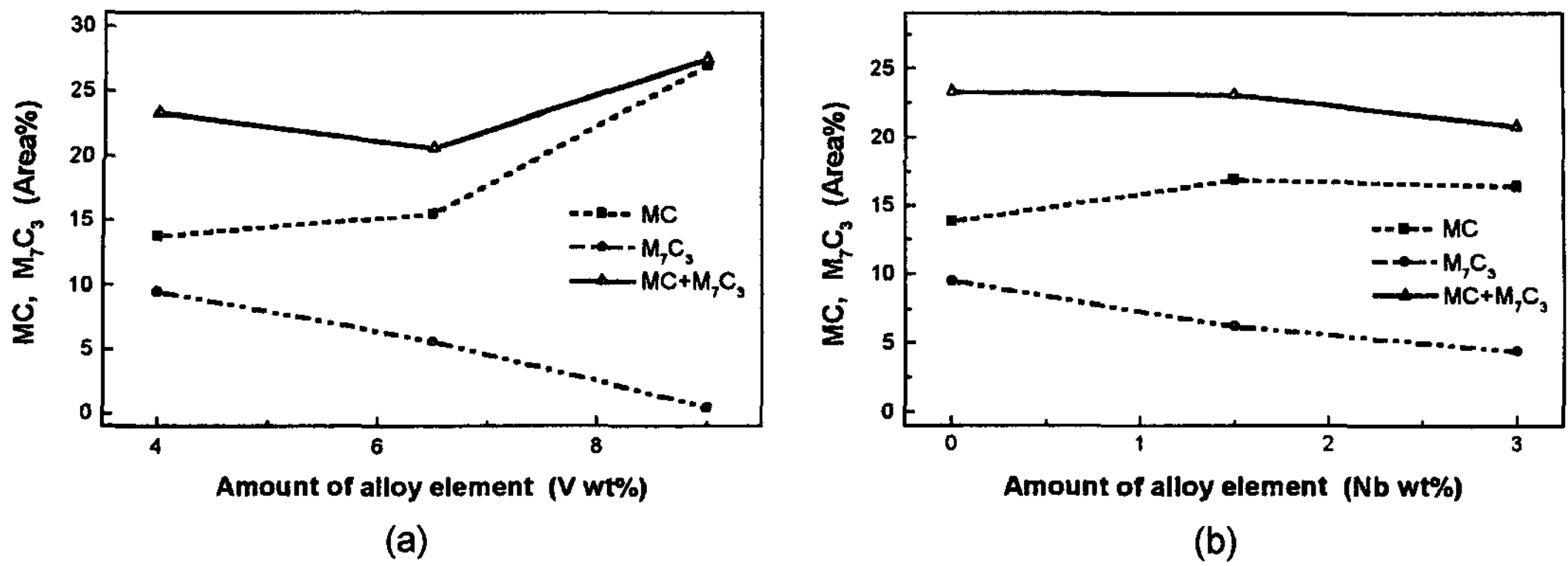


Fig. 7. The variation of carbides area(%) with V and Nb contents in Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V alloy

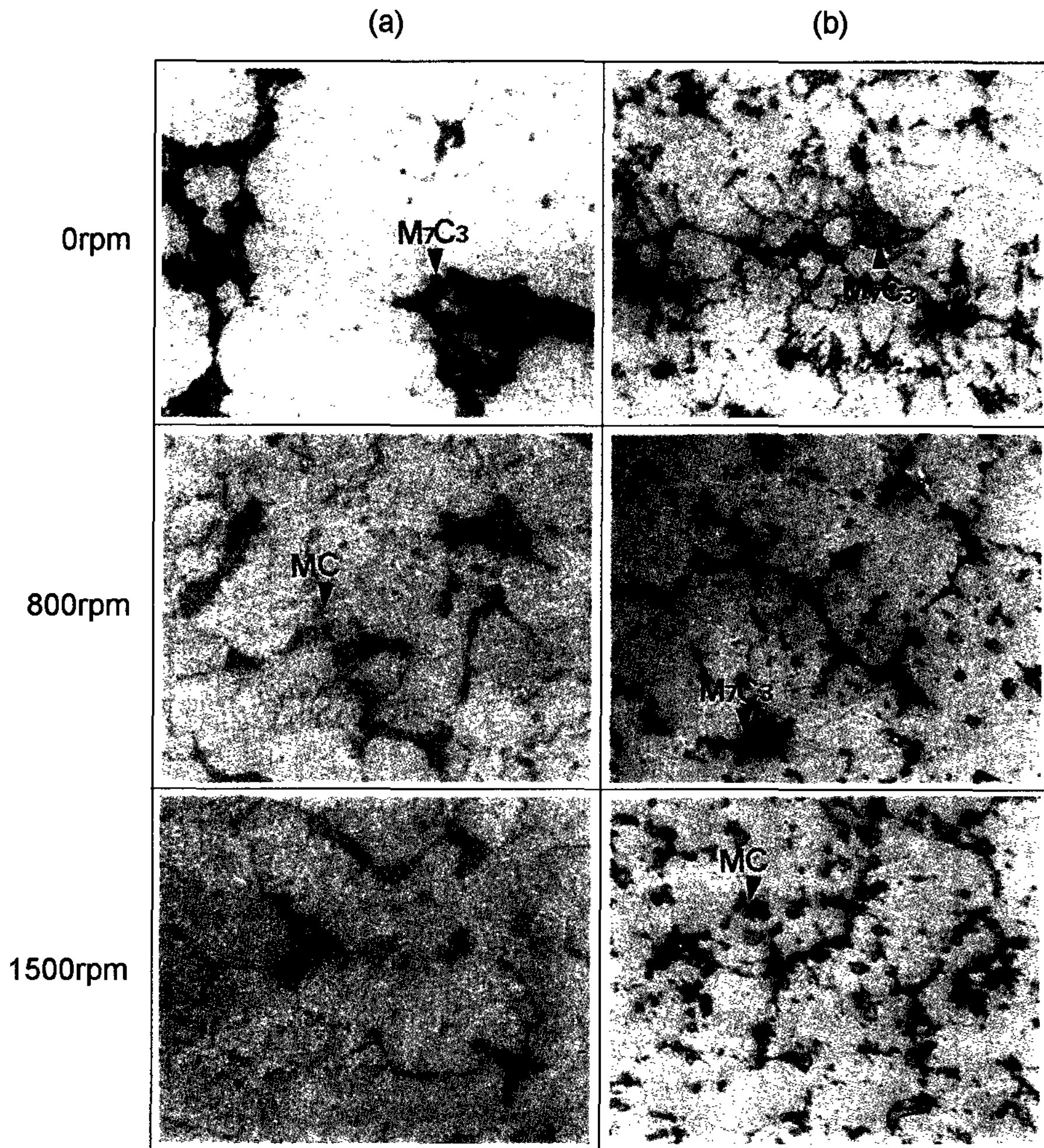


Fig. 8. The change of microstructures of an Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V(a) and Fe-2C-6Cr-1.5W-3Mo-4V-1.5Nb(b) alloys with revolution per minute(rpm)

를 나타낸 것이다. V와 Nb은 모두 MC 탄화물 형성 원소이므로 첨가량이 증가함에 따라 MC 탄화물의 증가하지만 반면 M_7C_3 은 감소하고 있다.

3.3 회전속도의 영향

Fig. 8은 Fe-2C-6Cr-3Mo-1.5W-4V와 1.5Nb를 첨가한 용탕을 회전속도(rpm)를 변화시키면서 수직원심주조한 합금의 미세조직이다. 전체적으로 rpm이 증가함에 따라서 조직이 미세화 되고 있다. 또한 cell 경계에서 생성된 탄화물들도 미세하여지면서 M_7C_3 탄화물의 양이 감소하였다. 이는 원심력의 증가로 인하여 응고 과정중 금형 외부로 열방출이 빠르게 되어 응고 속도가 빨라짐으로서 M_7C_3 탄화물을 형성하는 원소들이 기지 내에 고용됨으로 상대적으로 M_7C_3 의 크기가 작아지고 또한 양도 적어지는 것으로 생각된다. 앞의 투영도에서 보여지는 것처럼 응고 과정은 초정 γ , 공정 MC 탄화물, 그리고 맨 나중에 정출되는 공정 M_7C_3 형 탄화물의 순으로 응고가 일어난다. 그만큼 M_7C_3 형 탄화물은 응고과정 중의 탄소 농도의 변화와 냉각속도의 변화에 따라서 영향을 많이 받게 된다. MC 탄화물의 정출이 많아지게 되면 잔류액상 내에 탄소 농도가 적어져 M_7C_3 형 탄화물의 형성에 영향을 미치게 됨을 앞에서 살펴보았다. 이와 마찬가지로 원심주조시 rpm이 증가함에 따라서 냉각속도가 증가될 때 응고시간이 짧아짐으로 잔류액상 중에서 맨 나중에 정출되는 M_7C_3 형 탄화물의 정출시간이 적어지게 되고 그만큼 기지에 고용된 채로 응고가 완료되고 만다. 검게 나타난 부식된 부분은 M_7C_3 형 탄화물이고 부식되지 않고 하얗게 남아있는 탄화물은 MC형 탄화물이다. Nb을 첨가했을 때 MC 탄화물은 spheroidal형으로 변하였고 셀 내부에 고르게 분산되었다.

4. 결 론

Fe-2C-6Cr-3Mo-1.5W-4V를 기본조성으로 해서 V와 Nb 합금의 첨가량의 변화와 rpm의 변화에 따른 미세조직의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

Vanadium의 첨가량이 증가함에 따라 공정 MC 탄화물의 양이 증가하였고 공정 M_7C_3 탄화물의 양이 감소

되었다. 9%wtV에서는 cell 중앙에 초정의 MC(V) 탄화물이 형성되었고, 공정 탄화물 MC의 형태는 봉상으로 cell 주위에 밀집되어져 나타났다. 또한 Nb의 첨가에서도 V과 같이 MC 탄화물의 증가와 함께 M_7C_3 탄화물이 감소되었다. 3%wt. Nb이상에서는 cell 내부에 초정의 NbC가 정출되었다.

기지조직은 마르텐사이트가 대부분이었으며 V의 함량이 4%에서는 조대한 판상의 형태였고 6.5%V에서는 미세한 마르텐사이트로 변화되었다. 그러나 9%V에서는 기지조직이 페라이트로 변하였다. 수직원심 주조시 rpm의 증가에 따라서 cell과 탄화물이 미세하게 되었다. 또한 M_7C_3 탄화물이 냉각속도의 영향으로 감소되었다.

후 기

본 연구는 1998년도 포항종합제철주식회사(과제번호:98K016)의 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S. W. Kim: The theses of CNU, Korea 26(1984)30.
- [2] S. H. Kim, C. G. Lee, K. S. Sohn, N. J. Kim and H. C. Lee: J. Kor. Ins. Met. & Mater., 32(1994) 280.
- [3] S. W. Kim, K. D. Woo, J. K. Kim and S. W. Han: Thermec '97, TMS Proceeding of International Conference on Thermomechanical Processing of Steel & Other Materials, 287, 1997, Australia.
- [4] R. Nawata, Y. Sugimura, Y. Sano: Journal of the JSTP 36 (1995) 1128.
- [5] Keisaku Ogi and H. Miahara: Report of forged roll, Kyusu University, Materials, (1995) 1.
- [6] K. Ogi, Y. Ono, H. Zhou and H. Miyahara: J. Iron and Steel Ins. Jpn 81 (1995) 44.
- [7] J. K. Kim: Master Dissertation, CNU, Korea (1997).
- [8] S. Karagoz and H. Fischmeister: Steel Research, 58, (1987) 46.
- [9] R. Honeycombe and H. K. D. H. Bhadeshia: Steels-Microstructure and Properties, Edward Arnold (ed), London (1995) ch. 5.
- [10] A. Sawamoto, K. Ogi and K. Matsuda: J. Jpn Ins. Met., 49 (1989) 475.
- [11] H. F. Fischmeister, R. Riedl, and S. Karagoz: Met. Trans., 20A (1989) 2133.