

## 고탄소강의 흑연화 열처리

우 기 도

전북대학교 신소재공학부

### Graphitization of High Carbon Steel

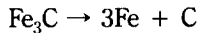
Kee Do Woo

Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

#### 1. 서 언

고탄소강은 가격이 저렴하고 열처리에 의하여 강도와 경도가 높고 내마멸성이 우수한 재료를 만들 수 있어 공구강, 레일, 스프링 등에 활용되고 있다. 그러나 고탄소강은 소성과 절삭가공성이 불량하여 사용에 제한을 받고 있다. 특히 최근에는 가공공정의 자동화와 생산성의 문제로 가공 및 절삭성이 우수하면서 강도 및 경도가 높고 저렴한 재료에 관한 요구가 증가되고 있고 이에 부응한 재료로서 고탄소강이 관심을 받고 있다.

고탄소강은 내부에 존재하는 경한 탄화물을 아래 식과 같이 흑연화하므로써 고탄소강을 연화하여 원하는 형상으로 가공 후 흑연을 재고용시켜 퀴칭 또는 퀴칭과 템프링처리에 의하여 고경도 및 강인성이 우수한 고탄소강을 제조하여 자동차용 부품이나 농기계 부품등에 활용되고 있다.



이와 같이 탄화물을 흑연화하는 열처리를 흑연화 열처리라 하고 이에 대한 연구는 크게 3가지 분야로 나누어 연구가 진행되어 왔다. 첫째는 고온에서 장시간 사용중 강의 표면에서 흑연화가 일어나는 것에 대한 연구이며 흑연화를 억제하기 위한 연구가 주종이며, 둘째는 고탄소강 중 금속간 화합물 즉 공석 시멘타이트의 흑연화의 상변태에 관한 연구이며 마지막으로 고탄소강의 초정 및 공정 시멘타이트를 흑연화시켜 내마멸강으로서 흑연강 개발에 그 목적이 있다.

첫 번째 연구는 화력발전소의 C-Mo강 스팀파이프가 사용중 파괴된[1-3] 사고 원인을 조사한 결과 고

온에서 장시간 사용중 탄화물의 흑연화에 의한 것으로 조사되었고 그 방지책으로 탄소강을 고온에서 사용중 시멘타이트의 흑연화 방지에 대한 연구가 진행되었으며, 두 번째 연구로서는 공정 탄화물을 열처리에 의하여 흑연화를 촉진시켜 가공이 용이하게 하도록 하는 연구로서 최근에 많은 연구들이 발표되어 왔다. 마지막으로 고탄소강의 초정 및 공정 시멘타이트를 흑연화시키므로써 재료 사용시 접용하는 그 면간에 흑연필름이 생성되어 윤활역할을 하므로써 압착 및 응착을 방지하여 마멸량을 크게 저하시킬 수 있는 강의 연구에 있다.

흑연화 원인은 시멘타이트가 장시간 고온에 노출시 흑연과 철로 변태되기 때문이며 탄소의 확산에 의해 지배된다. 흑연화는 고탄소강에 포함된 합금의 조성, 조직, 사용온도와 시간, 사용시의 분위기, 사용재의 냉간가공 등에 영향을 받는다[4-9].

합금의 조성으로서 흑연화 억제원소와 흑연화 촉진원소가 있다[10]. 흑연화 억제 원소는 주로 탄화물의 생성원소그룹인 Cr, Mo, W, Mn, Ti, Nb, Ta 등과 페라이트 중에서 용해도가 낮아 결정립계나 표면에 편석하기 쉬운 그룹인 Sn, S, Se, P, As, Sb, Bi 등이 있다. 반면에 흑연화 촉진원소는 페라이트 안정화 원소인 Al, Si, Mg, Cu, Zn, Ca, Co 등과 오스테 나이트 안정화 원소인 Ni이 있다. 흑연화는 탄소의 확산에 의하여 제어되므로 온도가 너무 고온에서도, 극 저온에서도 잘 일어나지 않는다. 또한 냉간가공에 의하여 결정립의 미세화와 다량의 전위의 도입에 의하여 탄소의 확산이 촉진되어 흑연화가 잘 일어나는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 탄소강의 흑연화는 합금 성분, 조직, 가공유무 등에 따라 상변태가 일어나는 온도가 상이하지만 일반적으로 저탄소

강은 400-600°C[11], 고탄소강(0.5-0.7%C)은 600-750°C 그리고 내마멸강으로서 사용되는 과공석 고탄소강(1.0-1.5%C)의 경우에는 900-1100°C에서 잘 일어나는 것으로 알려져 있다[12, 13]. 그러나 이들의 온도는 탄소량과 첨가원소의 종류 및 량에 따라 크게 상이하게 된다.

## 2. 흑연화에 미치는 합금원소의 영향

흑연화를 억제시키는 원소로서는 Mn, Cr, Mo, W, Al, N, P, S 등이 있으며 흑연화를 촉진시키는 원소로서는 C, Ni, Si, Mg, Cu, Co, Al, B, N, Ca 등이 있다고 알려져 있다. B의 경우에는 0.005%-0.010%정도 첨가시 흑연화가 촉진되었지만 이보다 많은 량의 B를 첨가시 카바이드중에 B가 치환되어  $(Fe, B)_3C$ 로 되어 흑연화가 오히려 지연된다고 하였다[14]. 이들의 원소들이 흑연화의 촉진 및 억제 원인이 아래와 같은 현상으로 설명되고 있다[11, 15-17].

Mn, Cr, Mo 등이 흑연화를 억제하는 이유는 佐藤등[18]에 의하면 합금원소의 시멘타이트와 페라이트중에서의 평형분배계수가 흑연화가 촉진되는 Si, Ni의 경우는 0.03, 0.34이지만 흑연화가 억제되는 Mn의 경우에는 10.5이다. 평형분배계수가 1보다 작을수록 페라이트중에 다량 고용되며 1보다 클수록 시멘타이트 중에 다량 고용되므로 흑연화가 억제된다

고 하였다. Cr과 Mo도 이와 같은 현상으로 설명할 수가 있다. 즉 Cr과 같은 원소는 강력한 탄화물의 안정화 원소라 탄화물이 쉽게 분해되지 않는 반면 탄화물을 불안정하게 만드는 원소는 흑연화는 촉진시킨다. 그러나 Cr과 Mn 등은 흑연화 억제 원소이지만 고탄소강의 열처리시 탈탄을 방지하고 경화능을 증가시키기 위하여 적정량 첨가해 주어야 된다. P와 S는 응고주조시 흑연화의 핵생성장소인 결정립계, void, 상간계면 등에 편석되어 흑연화의 핵생성을 억제하고 세멘타이트의 분해를 지연시켜 흑연화를 억제한다고 하였다.

그림 1과 2는 Cr을 0.1%(a), 0.3%(c) 및 0.5%(d) 첨가한 고탄소강을 700°C에서 1시간(a) 및 50시간(b-d) 흑연화 소둔처리를 한 결과이다. 그림 1은 0.3%Cr 및 0.5%Cr첨가한 고탄소강은(Cr1 : 0.1%Cr, Cr2 : 0.3%Cr, Cr3 : 0.5%Cr 첨가) 50시간 열처리에서도 흑연화가 진행되지 않는 것을 조직사진으로부터 나타내며 그림 2는 경도의 변화를 나타내며 장시간 흑연화열처리를 하여도 경도가 급감하지 않는 것은 흑연화가 진행되고 있지 않다는 것을 보여준다[19]. 반면 Al, Si과 같은 원소는 알루미늄과 실리케이트를 형성하여 이들이 흑연의 핵생성자리로 작용한다고 하였다[20]. 또한 Al의 경우 강력한 탈산제이면서 시멘타이트의 안정도를 저하시켜 Fe와 C로 쉽게 분해시켜 흑연화를 촉진한다고 하였

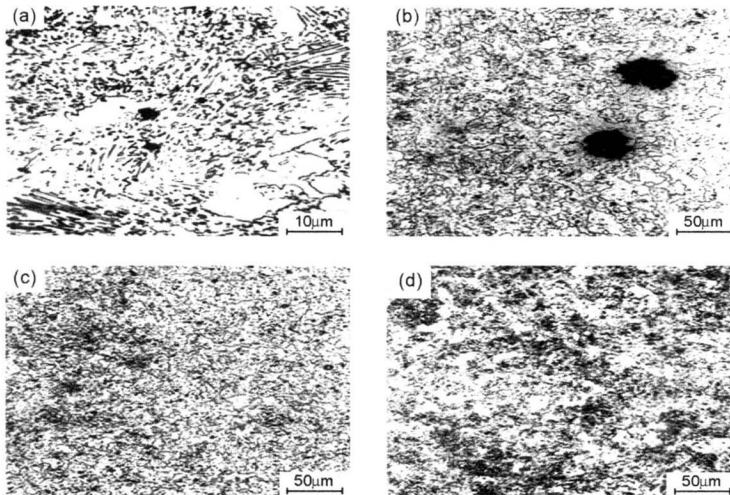


그림 1. Cr을 첨가한 Fe-0.65%C-1.0%Si-0.1%Mn-X%Cr 탄소강을 700°C에서 1시간 및 50시간 흑연화처리한 광학조직[19]. (a) 0.1%Cr, 1h (b) 0.3%Cr, 50h (c) 0.3%Cr, 50h (d) 0.5%Cr, 50h.

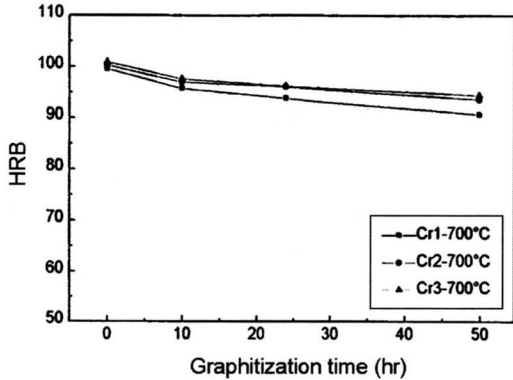


그림 2. Cr을 첨가한 Fe-0.65%C-1.0%Si-0.1%Mn-X%Cr 탄소강의 700°C에서 흑연화열처리시간에 따른 경도변화[19].

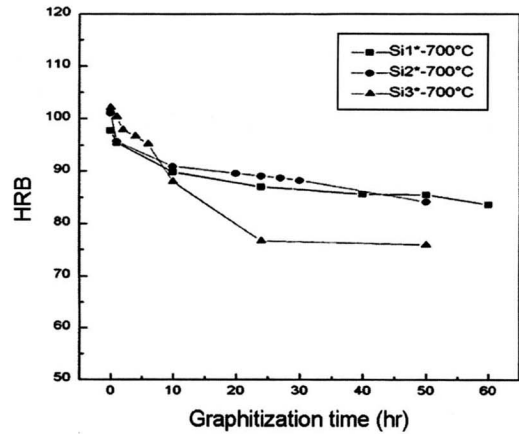


그림 4. Fe-0.65%C-X%Si-0.1%Mn 탄소강을 700°C에서 흑연화처리시 Si첨가량과 흑연화열처리 시간에 따른 경도변화 [19].

다[21]. 그러나 Si은 페라이트 안정화 원소로서 흑연화를 촉진시키나 다량 함유시 응고중에 주철과 같이 흑연이 생성될 가능성이 있으므로 유의하여야 된다. Mg과 Cu의 경우에는 용해구조중 비등현상에 의하여 응고과정중 void와 같은 결함이 다수 발생하여 이 결함이 흑연화 열처리중에 흑연의 핵생성 장소로 된다고 하였다[22].

그림 3과 4에서 Si을 0.5%(Si1\*), 1.0%(Si2\*) 및

2.0%(Si3\*)의 첨가량에 따른 흑연화의 변화를 나타내고 있다. 그림 3에서와 같이 2.0%Si을 첨가한 고탄소강의 경우 700°C에서 10시간 흑연화열처리시 다량의 흑연이 생성되었으나 1.0%첨가한 고탄소강에서는 흑연화가 거의 일어나지 않고 있다[19]. 그림

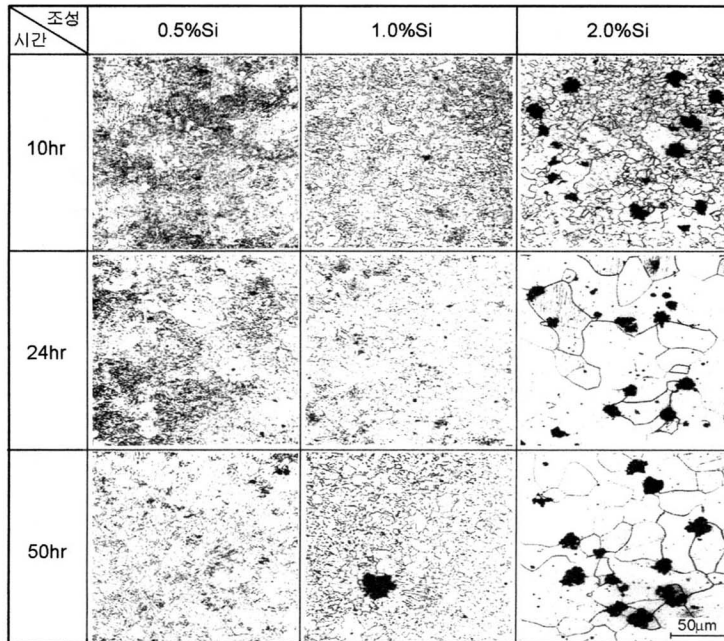


그림 3. Fe-0.65%C-X%Si-0.1%Mn 탄소강의 흑연화처리에 미치는 Si량과 시간의 영향 (흑연화열처리 온도: 0.5%Si: 680°C, 1.0%Si, 2.0%Si : 700°C)[19].

4에서는 Si의 량이 2.0%인 경우 흑연화열처리 시간의 증가에 따라 경도가 급감하고 있는 것을 보여주며 이는 흑연화에 기인된 것이다[19].

B은 강력한 경화능을 촉진하는 원소로서[20] 널리 사용되고 있으며 미량첨가시 흑연화가 촉진되며 이는 BN이 열간압연 중 다량으로 생성되어 핵생성 장소로 된다고 하였다. C의 량도 흑연화에 큰 영향을 미치게 되며 C량이 적으면 퍼얼라이트 중에 시멘타

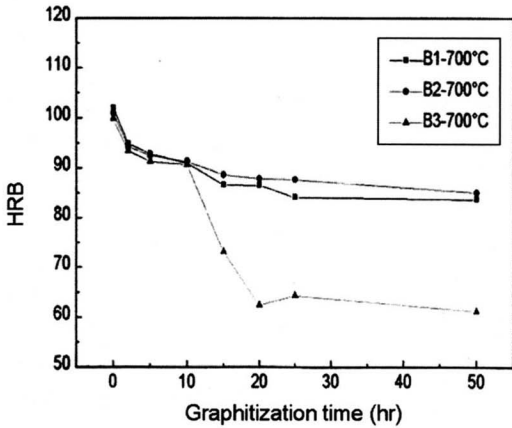


그림 5. Fe-0.65%C-1.0%Si-0.5%Mn-X%B 탄소강을 700°C에서 흑연화열처리시 B량과 열처리시간에 따른 경도의 변화 [19].

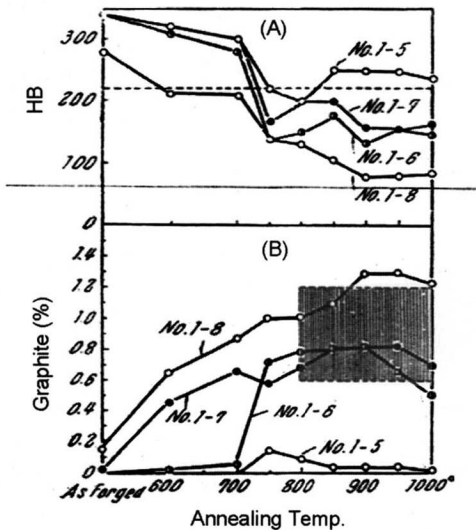


그림 6. Fe-C-Si강의 흑연화 온도, 시간 및 조성에 따른 흑연화의 영향[12].  
 1-5 : Fe-1.25%C-0.99%Si, 1-6 : Fe-1.47%C-1.69%Si,  
 1-7 : Fe-1.47%C-1.08%Si, 1-8 : Fe-1.49%C-1.50%Si

이트의 량이 적어지고 따라서 페라이트와 시멘타이트의 계면이 감소되어 생성된 흑연량이 감소되고 C량이 증가할 수록 오스테나이트 변태온도가 증가하고 따라서 퀴칭시 균열 형성이 용이하고 이 균열이 흑연화 핵생성 장소가 된다고 하였다. Ni의 경우는 페라이트중에 존재하여 고용경화 효과를 나타내며 흑연화를 촉진시키나 고가의 금속이라 다량 첨가할 수는 없다. 그림 5는 B을 0.001%(B1), 0.003%(B2) 및 0.005%(B3) 고탄소강에 첨가후 700°C에서 흑연화열처리한 결과를 나타낸 것으로 0.005%B 첨가한 흑연강의 경도가 흑연화열처리 시간의 경과에 따라 크게 감소되는 것은 흑연화가 진행되고 있는 것을 나타내 주고 있다[19].

내마멸강으로 이용되는 고탄소강의 흑연화 처리에 미치는 Si, Ni 및 Cr의 영향을 조사한 결과 그림은 그림 6, 7 및 그림8에 나타내었으며 그림에서와 같이 Si, Ni원소는 흑연화를 촉진시키지만 Cr을 1.0%

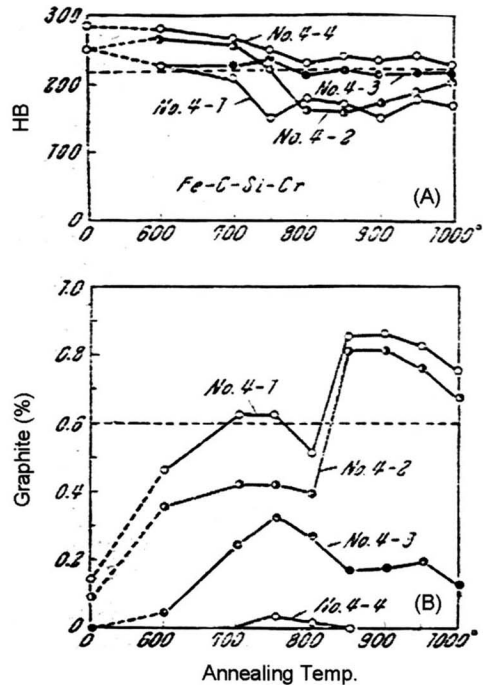


그림 7. Fe-C-Si-Cr강의 흑연화 온도, 시간 및 조성에 따른 흑연화의 영향[13].  
 4-1 : Fe-1.67%C-0.98%Si-0.10Cr, 4-2 : Fe-1.61%C-0.95%Si-0.21Cr  
 4-3 : Fe-1.54%C-1.09%Si-0.82Cr, 4-4 : Fe-1.58%C-1.00%Si-1.02Cr

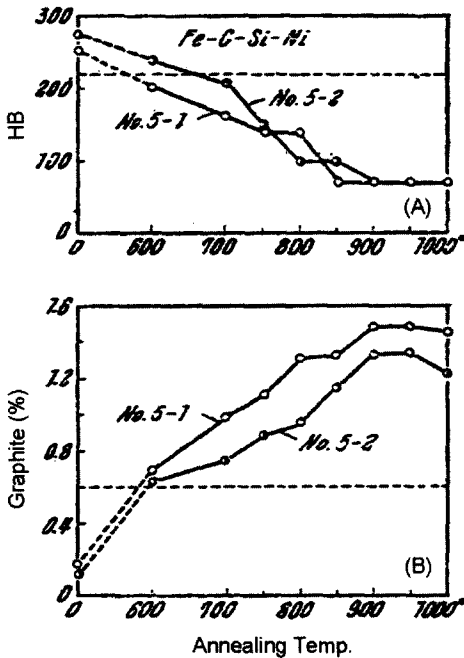


그림 8. Fe-C-Si-Ni강의 흑연화 온도, 시간 및 조성에 따른 흑연화의 영향[13].  
 5-1 : Fe-1.68%C-0.85%Si-0.51Ni, 5-2 : Fe-1.44%C-0.99%Si-1.37Ni.

첨가한 고탄소강에서는 흑연화가 진행되지 않고 있다 [12, 13].

### 3. 흑연화에 미치는 냉간 압연의 영향

냉간 압연에 의하여 시멘타이트나 경한 개재물과 기지 사이에 전위의 집적에 따라 응력이 집중되어 시멘타이트나 경한 개재물이 파괴되어 이들 주위에 void가 생성되고 이들 void가 흑연화의 핵생성 장소로 작용된다고 보고되고 있으며 또한 결정립이 미세화되어 이들 결정립계에서도 흑연이 우선 핵생성된다고 하였다[21-23]. 따라서 개재물의 분포, 냉간압연의 조건등이 void의 분포, 크기 및 형태에 영향을 미쳐 흑연화 열처리후 흑연의 크기 분포 등에 영향을 미치게 될 것이다. 또한 탄화물과 페라이트 계면에서도 냉간압연에 의하여 균열이 발생하게되고 이 균열부도 흑연의 핵생성장소로 작용할 것이다[24].山中등[25]에 의하면 층상 시멘타이트가 냉간 가공을 받으면 시멘타이트의 자유에너지의 증가에 의하여 불

안정하게 되고 따라서 흑연화열처리시 분해가 용이하게되어 흑연화가 촉진된다고 하였다. 또한 末吉 등 [21]은 냉간가공에 의하여 판상 시멘타이트는 흑연화 열처리중에 용이하게 분해되어 흑연화에 영향을 미친다고 하였다. 흑연화에 미치는 냉간가공도는 클 수록 흑연화가 촉진된다고 하였으나[17, 21, 23] Harris등 [26]은 고탄소 및 고 Si강에서는 10%냉간압연시 가장 흑연화가 촉진되고 그 이상 가공시엔 오히려 흑연화가 점차 감소된다고 하였다. 우기도, 박영구 등의 연구 결과에서도 Fe-0.50C-0.99Si-0.47Mn-0.005B강을 냉간가공후 냉간가공이 흑연화에 미치는 영향을 조사한 결과 냉간압연에 의하여 입계에서 흑연이 우선 석출되어 입계를 따라서 성장한다고 하였다[27].

### 4. 흑연화에 미치는 퀴칭 전처리의 영향

전처리로서 퀴칭처리재의 경우 흑연화가 촉진되는 것으로 알려져 있다. 그 이유로서는 조직이 고탄소 마르텐사이트로 되어 흑연화를 촉진시키며 또한 퀴칭에 의하여 생성된 void가 흑연화를 촉진시킨다는 이론이 있다. 田中등은[28] 퀴칭온도가 흑연화에 영향을 미친다고 하였다. 이들의 이론에 의하며  $A_{c1}$  온도보다 퀴칭온도가 높으면 퀴칭재는 과잉의 탄소가 포함된 마르텐사이트로 되어 흑연화열처리 시 마르텐사이트가 쉽게 미세한 입상 시멘타이트로 분해되고 나아가 페라이트와 흑연으로 된다고 하였다. 반면 공냉한 조직은 조대한 퍼얼라이트로되어 안정하므로 흑연화열처리에 의하여 쉽게 퍼얼라이트중 시멘타이트가 흑연화도 되지 않는다. 퀴칭재가 공냉재보다 10배정도 흑연화가 촉진된다는 보고도 있다[22, 23]. 연구자에 따라서는 퀴칭재가 냉간 압연재보다 흑연화가 촉진된다는 이론과[21] 반대로 퀴칭한 재료가 냉간압연한 재료보다 흑연화가 용이하다는 이론[22, 23, 29, 30]도 있다. 퀴칭에 의한 흑연화 기구로서 퀴칭재의 균열[30], 동결공공의 합체에 의한 void생성 퍼얼라이트를 오스테나이트화 열처리시 부피의 수축으로 인하여 오스테나이트 주위에 void가 생성된다는 이론[22, 23] 등이 있다. 아래의 그림9와 그림10은 열간압연재와 냉간압연재 및 퀴칭재의 흑연화열처리후 흑연화가 진행된 조직과 경도의 변화를 나타

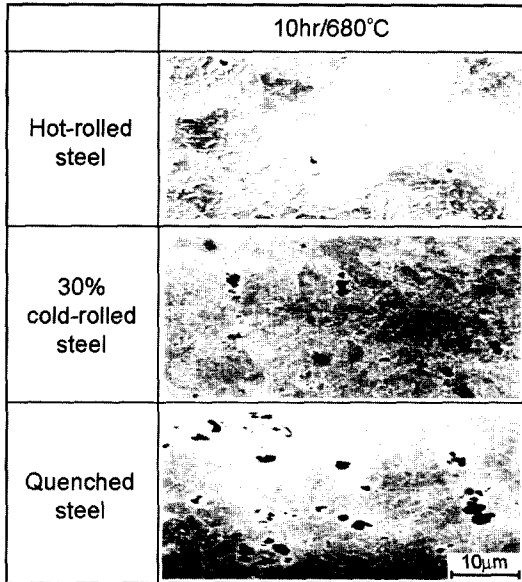


그림 9. Fe-0.50C-0.99Si-0.47Mn-0.005B강을 열간압연, 냉간압연 및 퀴칭처리재를 680°C에서 10시간 흑연화처리한 조직[27].

낸 것으로서 이 합금에서는 퀴칭재가 가장 흑연화가 잘 일어나고 있다[27].

### 참고문헌

1. R. W. Emerson: Trans. ASME, 66 (1944) 5.
2. J. W. Nichols and J. R. McGuffey : Mech. Eng., 81 (1959) 43.
3. I. A. Rohrig : Williamsburg Station Accident Investigation, December, 1977.
4. W. G. conant and W. A. Reich : Graphitization Studies of Materials for High-Temp. Service in Stream Plants, ASME Annual Meeting, N. Y., (1946).
5. S. H. Weaer : Trans. ASME, 68 (1946) 631.
6. 花井 論, 西田, 塚原 : 鐵과 鋼, 58 (1972), S275.
7. Y.Inokuti : Trans. ISIJ 15 (1975) 314.
8. Y.Inokuti : Trans. ISIJ 15 (1975) 324.
9. 井口征夫 외 : 철과 강, 59 (1973) S194
10. 川野 豊, 井ノ山直哉, 倉井和彦: 鑄物, 45 (1975)17
11. G. T. Higgins and G. V. Jeminson: J. Iron and Steel Institute, February (1965) 146.
12. 佐藤知雄, 戸谷 三朗 : 日本金屬學會誌, 20 (1956) 5.
13. 佐藤知雄, 戸谷 三朗 : 日本金屬學會誌, 20 (1956) 239.
14. "Encyclopedia of Marerials Science and Engineering", ed by M. B. Bever, Pergamon Press,

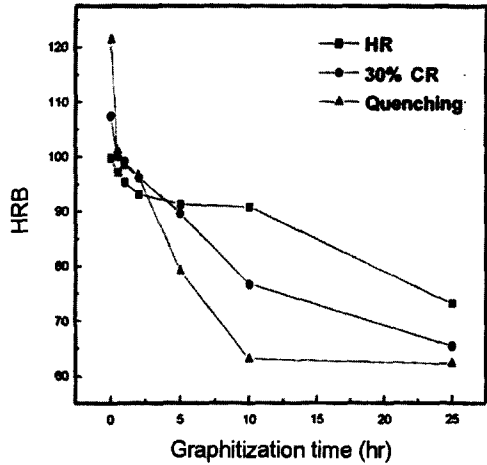


그림 10. Fe-0.50C-0.99Si-0.47Mn-0.005B강을 열간압연, 냉간압연 및 퀴칭처리재를 680°C에서 10시간 흑연화처리시간의 변화에 따른 경도의 변화[27].

Oxford, (1986) 405.

15. 河端良和 외 : 材料와 Process, 2 (1989) 1820.
16. 末吉秀一, 末永勝郎: 日本金屬學會誌, 42 (1978) 676.
17. 福井 清 외 : 材料와 Process, 4 (1991) 833.
18. 佐藤知雄, 西澤泰三 : 日本金屬學會誌, 20 (1955) 385.
19. 우기도, 진영철, 김석원, 박영구 : 고탄소강의 흑연화에 미치는 합금원소의 영향에 관한 연구, 연구보고서, 포항제철(주), (1996).
20. "Encyclopedia of Marerials Science and Engineering", ed by M.B.Bever, Pergamon Press, Oxford, (1986) 405.
21. 末吉秀一, 末永勝郎 : 日本金屬學會誌, 42 (1978) 676.
22. 藤平昭南 : 日本金屬學會誌, 44 (1980) 15.
23. 藤平昭南 : 日本金屬學會誌, 43 (1979) 640.
24. 末吉秀一, 末永勝郎: 日本金屬學會誌, 43 (1979) 333.
25. 山中直道, 日下邦男: 鐵과 鋼, 48 (1962), 946.
26. J.E.Harris, J.A.Whiteman and A.G.Quarrell : Symposium on Steel for Reactor Pressure Circuits (1961) 54-76 (1965)168.
27. 우기도, 박영구 : 철-규소-망간-붕소계 및 철-니켈-붕소계 고탄소강의 흑연화 거동, 연구보고서, 포항제철(주), (1997).
28. 田中良平, 藤平昭男 : 日本金屬學會誌, 30 (1966) 279.
29. J. E. Harris, J. A. Whiteman and A. G. Quarrell: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965)168.
30. 河端良和 外 : 材料と Process 2 (1989) 1821.