

과공석강의 구상화처리에 미치는 Si 첨가의 영향

도영수 · 손지하 · 박노진 · 박용일 · 최 환* · 오명훈†
금오공과대학교 신소재시스템공학부, *금오공과대학교 기계설계공학과

The effect of Si Addition on the Spheroidization of Hyper-eutectoid Steel

Young-Su Do, Je Ha Shon, No-Jin Park, Yong-Il Park, Hwan Choi*, Myung-Hoon Oh†

School of Advanced Materials & Systems Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea
*Department of Mechanical Design Engineering,
Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-dong, Gumi, Gyeongbuk 730-701, Korea

Abstract In this study, effects of silicon addition on the spheroidizing annealing of hyper-eutectoid steel was investigated. Heat treatment at various temperatures in the $\gamma + \theta$ region was also conducted in order to systematically control the kinetics of undissolved cementite. It was found that small amount of Si addition could increase both A_1 and A_{cm} transformation temperature by both the JMat Pro evaluation and dilatometric measurement. It was also revealed by the microstructural observation that the volume fraction of retained cementite during heat treatment increased with decreasing temperature as well as increasing Si content. Based on the results obtained, it could be suggested that spheroidization at relatively higher temperature above 950°C could be achieved by small addition of Si.

(Received March 19, 2013; Revised April 25, 2013; Accepted May 19, 2013)

Key words : Hyper-eutectoid steel, Cementite, Spheroidizing annealing, Silicon addition

1. 서 론

과공석강은 상온에서의 취성적인 특성 때문에 직접 성형이 어렵고, 초기 냉각과정에서 형성되는 초석 시멘타이트상의 특성으로 인하여 소재의 연성과 인성이 급격히 저하되기 때문에 구상화 열처리를 통해 탄소를 충분히 확산시켜 열역학적으로 가장 안정한 구형의 탄화물로 변형시킴으로서 연성을 확보하여 가공성을 높여왔다[1, 2]. 이러한 미세조직은 과공석강에서 가장 안정화된 조직이며, 충분한 탄소의 확산을 담보하는 높은 온도와 장시간의 열처리에 의해서만 생성이 가능하다.

이러한 구상화 열처리(spheroidizing annealing) 방법은 크게 2가지로 분류된다. 첫 번째 방법은 A_1 이하의 일정 온도에서 장시간 유지함으로써 구상화를 진행하는 임계점하 어닐링(subcritical annealing)으로, 이 방법은 주로 소재의 온도편차 제어가 어려운 열

연 제품의 구상화 처리에 이용되고 있다[3, 4]. 두 번째 방법은 A_1 과 A_{cm} 사이의 온도 영역으로 가열한 후 극서냉하여 구상화 조직을 얻는 방법으로, 통상적으로 임계간 어닐링(inter-critical annealing)이라고 불리우고 있다[5, 6]. 이러한 구상화 열처리 공정 소요시간은 약 24시간 이상의 장시간으로, 이 시간을 단축할 경우 생산성 향상 및 열처리에 소요되는 비용을 절감함으로써 가격 경쟁력을 높일 수 있을 것으로 예상되며, 따라서 열처리 공정 간소화를 통한 원가 절감을 실현하기 위한 다양한 열처리 공정연구가 진행되고 있다[7, 8].

현재 과공석강 구상화 열처리에 사용하고 있는 임계간 어닐링(inter-critical annealing)의 경우 750°C ~ 850°C에서 열처리를 수행하고 있는 것으로 알려져 있다[5, 6]. 이때 적용되는 어닐링 온도를 조금 더 높이면 잔류 시멘타이트의 용해 속도가 높아져서 일부 판상으로 잔류하던 시멘타이트들도 모두 구형의

†Corresponding author E-mail : ohmyung@kumoh.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

시멘타이트로 형상이 바뀌거나 용해되는 현상이 일어난다. 따라서 최종적으로 적용되는 가열온도를 높이면 열처리 유지시간이 짧아지더라도 보다 큰 구상화 효과를 얻는 효과가 기대된다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 오스테나이트 영역 축소형(γ 축소형) 합금원소로 알려진 Si를 첨가하여 상변태점을 고온측으로 이동시킨 후 2상(오스테나이트 + 시멘타이트) 영역에서의 시멘타이트 구상화 가능 여부를 판단하는 것을 목적으로 1) 과공석강의 승온중에 발생하는 상변태 온도의 변화를 시뮬레이션 프로그램을 통해서 예측하고, 2) 이를 실제 실험을 통해서 확인한 후, 3) 이를 기초로 한 구상화 미세조직의 제어가 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서는 1 wt%.C 과공석강에 Si를 각각 0.25, 1.5 및 2.0 wt.% 첨가한 합금조성을 사용하였다. 열역학 계산 프로그램인 JMatPro를 이용하여 Si 첨가에 따른 A_{e1} 및 A_{ecm} 변화를 예측하였고 [9-11], dilatometer를 이용하여 1°C/s의 승온속도로 가열하고 1200°C에서 10분간 유지한 후 다시 1°C/s로 냉각하면서 상변태 온도를 측정하였으며, 이때 형성된 미세조직의 차이에 따른 기계적 성질의 변화는 경도시험을 통하여 알아보았다.

2. 실험방법

Table 1은 본 연구에서 사용된 서로 다른 Si 함량을 갖는 3가지의 합금조성을 나타낸 것이다. 현재 P사에서 양산에 적용되고 있는 베어링강 SUJ2가 기본조성이며, Si 첨가량의 증가가 시멘타이트 구상화에 미치는 영향에 대해 알아보하고자 Si를 1.5% 및 2.0%로 늘려서 첨가한 2가지 합금조성을 설계하였다. Si 첨가량의 변화에 따른 A_{e1} 및 A_{ecm} 변태점의 변화 예측은 CALPHAD기법에 기초한 열역학 계산 프로그램인 JMat Pro를 이용하여 수행하였으며[11],

Si 첨가에 따른 과공석강의 변태점 변화를 실측하기 위해서 동일한 조성을 갖는 길이 10 mm, 지름 3 mm의 봉상시편을 제작한 후 Dilatometer를 이용하여 가열속도 1°C/s로 1200°C까지 승온하면서 각 조성별 상변태 온도를 측정하였으며, 가열 전 초기 미세조직은 완전 펄라이트이었다[12].

열처리 온도에 따른 미세조직의 변화는 조성별로 주어진 온도에서 급냉한 후 #100 ~ #2000의 기계적 연마 및 1 μ m의 diamond paste 미세연마를 수행하고 3% 나이탈 용액(질산 3 ml + 에탄올 97 ml)으로 부식한 후 전계방사형 주사전자현미경 (JEOL, JSM-6500F)으로 관찰하였다. 이때 각 조성별 시험편의 잔류시멘타이트 측정은 IM Technology사의 I-Solution DT 프로그램을 이용하여 측정하였다. 또한 Si 함량 및 열처리 온도에 따른 미세조직의 변화에 따른 기계적 성질의 변화는 로크웰 경도(Daeyoung Tech & Testers 사의 DTE 150N)를 측정하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Si 첨가에 따른 상변태점 변화 측정

Fig. 1은 3가지 조성의 Si가 첨가된 과공석강의 Si 함량 변화에 따른 평형상분을 변화 양상을 열역학 전산모사 프로그램인 JMat Pro를 이용하여 예측한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)에서와 같이 0.25wt% Si가 첨가된 조성(이하 0.25%Si)의 경우에는 약 890°C 부근에서 초석 시멘타이트가 석출하기 시작하였고(A_{ecm}), 약 750°C 부근에서 시멘타이트 석출이 완료되었다. 따라서 A_{e1} 변태점은 약 750°C로 예측되었다. 또한 1.5wt% Si(이하 1.5%Si) 및 2.0wt% Si(이하 2.0%Si) 조성에 대해서도 각각 동일한 방법으로 전산모사한 결과를 분석한 결과 A_{e1} 는 약 785°C, A_{ecm} 는 약 930°C 정도로 예측되었다.

Table 1. Chemical compositions of hyper-eutectoid steels used in this study

(Unit: wt.%)

	C	Si	Mn	Cr	Fe	Notes
0.25%Si	0.96	0.251	0.340	1.49	bal.	SUJ2
1.50%Si	1.00	1.47	0.349	1.50	bal.	
2.00%Si	1.06	1.98	0.349	1.50	bal.	

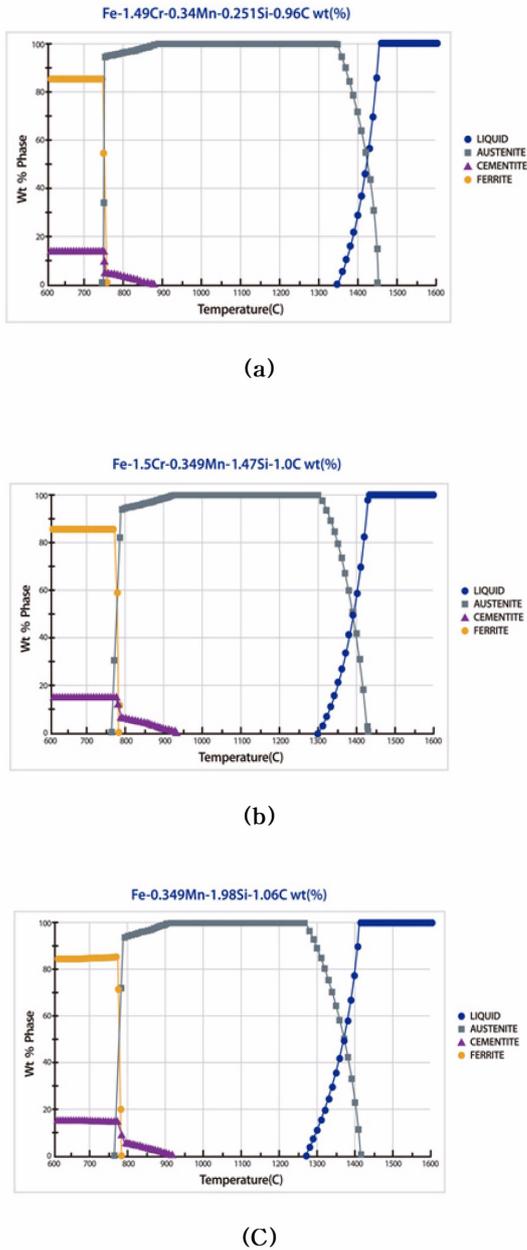


Fig. 1. JMat Pro evaluation of transformation temperature in alloys 0.25%Si, 1.5%Si and 2.0%Si, respectively.

그러나 1.5%Si 및 2.0%Si 조성에 대한 전산모사 결과 두 조성의 상변태 온도에는 큰 변화가 없는 것으로 나타난 반면에 0.25%Si 조성과는 A_{c1} 35°C 정도, A_{ecm} 은 40°C정도 상승하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 Dilatometer를 이용하여 측정된 온도에

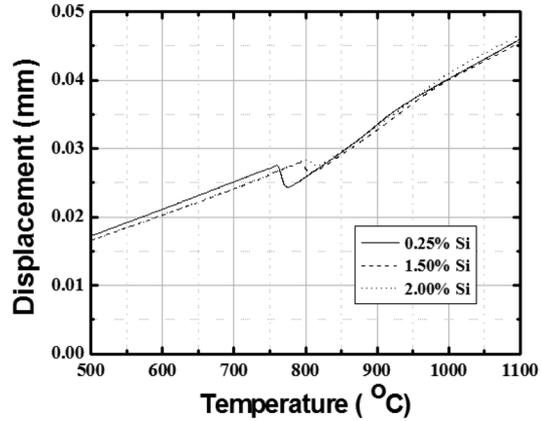
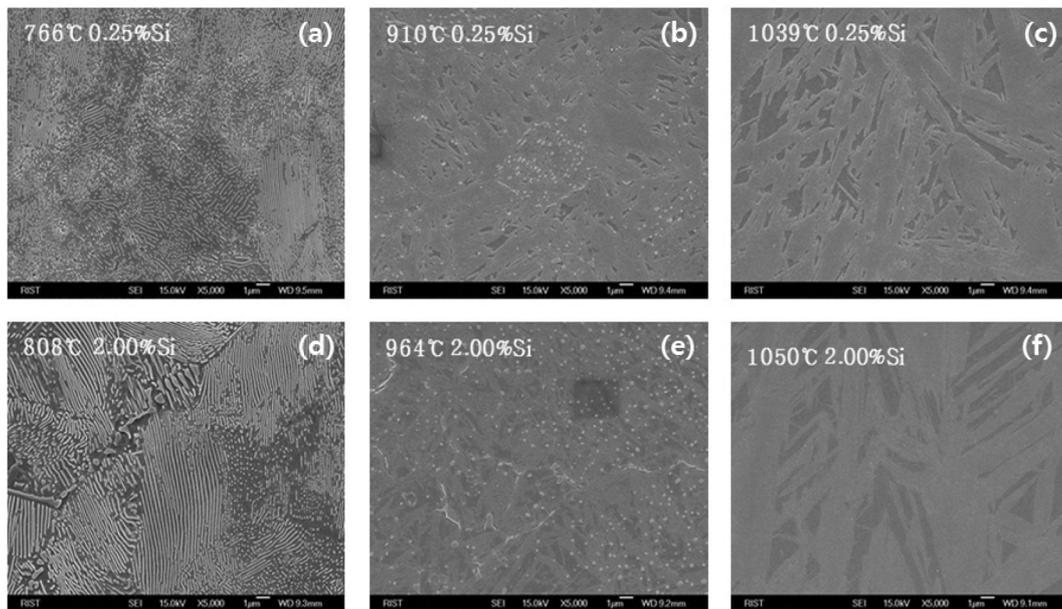


Fig. 2. Dilatometric curves of 0.25%Si, 1.5%Si and 2.0%Si samples upon heating.

따른 상변태점의 변화이다. 과공석강에 Si의 첨가가 어떤 영향을 주는지 조사하였다. Dilatometer를 1200°C까지 1°C/s의 승온속도로 올리면서 측정하였다. 0.25%Si의 시편에는 온도가 상승하면서 760°C 이상 온도구간에서 변위가(displacement)가 감소 (A_{c1} 하는 것을 알 수 있는데 이는 BCC에서 FCC로의 상변화에 의한 것이다. 즉 α 상의 경우 체심입방구조 (BCC: 3.53Å)을 가지고 있고 γ 상의 경우 면심입방구조(FCC: 2.86Å)를 가지고 있기 때문에 결정구조 변화에 의한 상변태시 변위의 감소로 나타나게 된다[13]. 또한, 오스테나이트상으로 변태를 완료한 760°C에서부터 약 900°C까지의 구간과 900°C 이후의 고온 영역에서 나타나는 팽창을 곡선의 기울기는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 초기 미세조직에서 존재하고 있던 시멘타이트의 용해가 진행되는 과정에서 나타나는 변화로 판단되며, 이 기울기 변화가 나타나는 구간이 오스테나이트상과 시멘타이트상이 함께 공존하는 2상 영역임을 알 수 있다. 그 외 1.5% Si에서의 변태점은 각각 A_{c1} 790°C와 A_{ccm} 986°C, 2.0% Si에서는 A_{c1} 797°C와 A_{ccm} 1001°C로 측정되었으며 Si 첨가량의 증가에 따라 상변태점은 고온측으로 이동하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 강력한 페라이트 형성원소인 Si의 영향으로 첨가량 증가에 따라 오스테나이트 영역이 축소되기 때문인 것으로 판단되며 또한 앞서 설명한 Fig. 1의 계산 결과와도 잘 부합함을 알 수 있다. Si 원자는 시멘타이트 상내에 고용도가 거의 없어 가열 전 미세

Table 2. Summary of phase transformation temperatures obtained by both the JMat Pro evaluation and the Dilatometric curves

Method		Specimen	0.25%Si	1.5%Si	2.0%Si
JMat Pro evaluation	A_{e1}		750°C	785°C	785°C
	A_{ecm}		890°C	930°C	930°C
Dilatometric curves	A_{c1}		772°C	812°C	817°C
	A_{ccm}		927°C	986°C	1001°C

**Fig. 3.** SEM micrographs of quenched 0.25%Si and 2.0%Si samples during dilatometer test.

조직인 완전 펄라이트에서 페라이트 상내에 편석되며, 가열시 편석된 Si 원자의 확산속도가 용해속도를 율속하는 barrier 역할을 하게 된다. 이상에서 언급한 Si첨가에 따른 상변태온도의 변화 예측 및 측정 결과는 모두 도표로 정리하여 Table 2에 제시하였다.

3.2 Si의 첨가에 의한 미세조직 변화 관찰

잔류 시멘타이트 양을 관찰하기 위해 Dilatometer를 이용하여 상변태점 전후에서 급랭하여 미세조직을 관찰하였다. Fig. 3(a)~(c)는 0.25% Si 시험편의 가열시 변태개시부터 완료까지의 미세조직 관찰 결과를 제시한 것이다. Fig. 3(a)는 A_{c1} 변태점을 지나 초기 미세조직이었던 펄라이트 조직 내 시멘타이트상의 분해가 진행되는 것을 나타내며, 이때 시멘타이트 용해

와 함께 탄소의 고용량의 증가에 따라 페라이트상은 오스테나이트 상으로 변태된다. 또한, Fig. 3(b)는 시멘타이트 용해가 계속해서 진행됨에 따라 미용해 탄화물 분율이 온도증가에 따라 점차 감소하고 있는 것을 나타내고 있으며, Fig. 3(c)는 A_{cm} 변태점을 통과하여 시멘타이트 용해가 완료된 것을 잘 나타내고 있다. 2.0%Si의 Fig. 3(d)~(f) 역시 0.25%Si 시편과 유사한 경향을 보이는 한편, 같은 온도 조건에서 잔류 시멘타이트 양은 Si의 첨가량이 많을수록 미용해 시멘타이트 양도 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 Si 첨가량의 증가에 따라서 상변태점이 고온측으로 이동하기 때문이며, 특히 Si가 2.0% 첨가된 과공석강에서는 A_{ccm} 온도영역 이상인 1050°C에서도 미용해 시멘타이트가 관찰되었다.

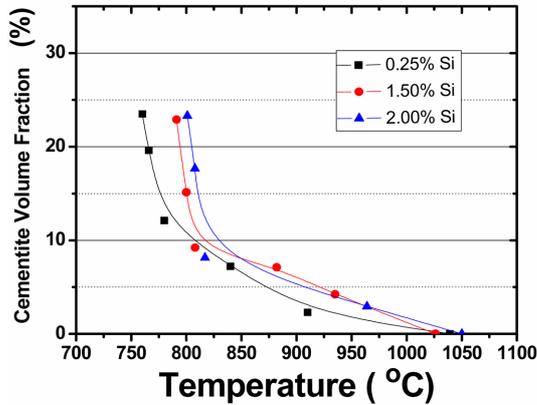


Fig. 4. Cementite volume fraction of quenched 0.25%Si, 1.5%Si and 2.0%Si samples during dilatometer test.

Fig. 4는 각각 0.25%Si, 1.5%Si 및 2.0%Si 시편에서 잔류된 미용해 시멘타이트 입자를 면적분율로 취하여 이를 온도의 함수로 나타낸 것이다. 모든 시편에서 A_{c1} 변태점 이상 승온시 잔류 시멘타이트의 양은 급격히 감소하고, Si 첨가량 증가에 따른 상변태점 증가로 인해 시멘타이트 분율은 증가하였다.

3.3 Si 첨가에 따른 경도변화 측정

Fig. 5는 Si첨가에 따른 기계적 성질의 변화를 알아보기 위하여 0.25%, 1.5% 및 2.0%Si 시편들에 대하여 경도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. A_{c1} 상변태점 이상 승온시 경도는 급격히 증가하였고, 또한 900°C 이상에서 60HRC값을 가지며 이후 가열 온도가 증가하더라도 경도는 증가하지 않았다. 이는 각각 0.25%Si, 1.5%Si 및 2.0%Si의 미세구조와 연관하여 살펴볼 수 있는데 A_{c1} 변태점 이상 열처리시에 용해된 오스테나이트가 퀴칭 시 마르텐사이트로 상변태가 일어났기 때문에 높은 경도 값을 가진 것으로 판단되며, 이때 얻어진 경도값은 SUJ2 QT재의 통상적인 경도값과 동일 수준임을 확인할 수 있었다[3-4]. 또한 0.25%Si가 첨가된 시편보다 2.0%Si가 첨가된 시편이 경도값이 더 낮았는데 이는 미세조직 내부에 퀴칭으로 인한 마르텐사이트 조직보다 미용해 시멘타이트의 분율이 많을 경우 다소 낮은 경도 값을 가지게 되므로 잔류된 시멘타이트 양과 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한 0.25%Si 시편을 770°C에서 퀴칭한 경도값이 2.0%Si 시편을

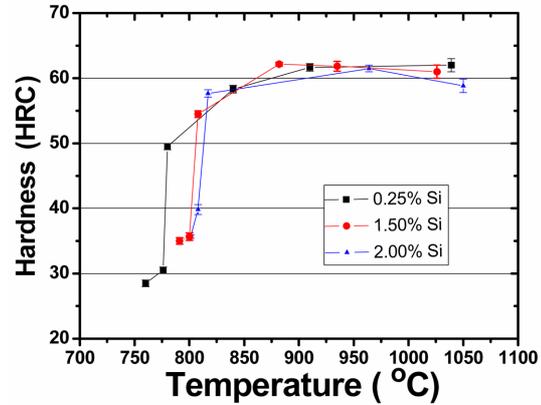


Fig. 5. Hardness of quenched 0.25%Si, 1.5%Si and 2.00%Si samples during dilatometer test.

830°C에서 퀴칭했을 때와 비슷한 경도값을 나타내는 것으로 나타나서 2.0%Si를 첨가한 시편에서는 비교적 높은 열처리온도에서도 미용해 시멘타이트가 잔류하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 1%C 과공석강에 첨가원소로서 Si를 각각 0.25%, 1.5%, 2.0wt.% 첨가하였을 때 나타나는 상변태 온도의 변화 및 이에 따른 미세조직 경도 변화를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Si 첨가량이 증가함에 따라 JMat Pro의 전사모사와 Dilatometer측정에서 A_1 변태점 및 A_{cm} 변태점이 증가하는 경향을 보였다. 이에 따라 2상 영역에서의 현재 사용되고 있는 구상화 열처리 구간보다 비교적 높은 온도에서 구상화가 가능하리라 판단하였다.

2. Si가 2.0%첨가된 과공석강에서는 1050°C에서도 잔류 시멘타이트가 관찰되었고, Si 첨가량이 많아질수록 같은 열처리 온도에서 미용해 시멘타이트량이 증가함을 확인하였다.

3. 페라이트 안정화 원소인 Si의 첨가로 상변태점을 상승시켜 같은 온도 영역에서 효과적으로 잔류 시멘타이트를 얻을 수 있었다. 이는 가능한 많은 양의 잔류 시멘타이트를 생성시켜 구상화 열처리시 구상화 seed를 효과적으로 얻을 수 있었다. 따라서 기존에 사용되는 온도보다 높은 구상화 열처리 공정을

설계하기 위해서는 적정량의 Si가 첨가된 합금설계가 필요한 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비(과제번호 2010-104-096)에 의하여 지원된 논문이며, 이에 감사드립니다.

References

1. X. P. Shen and R. Priestner : Metallurgical Transaction A, **21A** (1990) 2547.
2. N. A. Manyak, V. A. Beloshenko, L. K. Manyak, and V. V. Volkova : Steel in the USSR, **19** (1989) 459.
3. S. Chattopadhyay and C. M. Sellars : Metallograohy, **10** (1977) 89.
4. D. Hernandez-Silva, R. D. Morales, and J. G. Cabanas-Moreno : ISIJ International, **32** (1992) 1297.
5. J. D. Verhoeven : Metall. Mater. Trans. A, **31A** (2000) 2431.
6. E. L. Brown and G. Krauss : Mater. Trans. A, **17A** (1986) 31.
7. T. Oyam, O. D. Sherby, J. Wadsworth, and B. Walser : Scripta Metall., **18** (1984) 799.
8. C. K. Syn, D. R. Lesuer, and O. D. Sherby : Metall Mater. Trans. A, **25A** (1994) 1481.
9. N. Saunders, Z. Guo, and A. P. Miodownic : Material Properties of Process Simulation, Sente Software (2007).
10. K. H. Lee and K. P. Kang : Calculation of material properties with J Mat Pro for the process simulation, The Korean Society for Technology of Plasticity Spring Conference (2008) 142-145.
11. L. Kaufman and H. Berstein : Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, (1970) 372.
12. H. C. Kim, J. H. Lee, O. D. Kwon, and C. H. Yim : Korean Journal of Materials Research, **13**, 3 (2003), 137.