



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위 논문

고망간강의 미세조직과 기계적 성질에 미치는
합금원소 티타늄의 영향

Effect of Titanium Addition on the
Microstructures and Mechanical Properties
of Carbon High Manganese Steels

울 산 대 학 교 산 업 대 학 원

자동차선박기술전공

구 명 섭

공학석사 학위 논문

고망간강의 미세조직과 기계적 성질에 미치는
합금원소 티타늄의 영향

Effect of Titanium Addition on the
Microstructures and Mechanical Properties
of Carbon High Manganese Steels

지도교수 주 석 재

이 논문을 공학석사 학위 논문으로 제출함

2018년 8월

울 산 대 학 교 산 업 대 학 원

자동차선박기술전공

구 명 섭

구명섭의 공학석사 학위 논문을 인준함

심사위원 이 주 성 인

심사위원 이 정 구 인

심사위원 주 석 재 인

울 산 대 학 교 산 업 대 학 원

2018년 8월

국문 초록

본 연구에서는 망간강이 갖는 고유한 높은 가공경화성에 기인하여 C, Mn 그리고 추가 합금원소인 Ti을 첨가시켜 합금원소와 열처리 조건에 따른 기본적인 미세조직 및 기계특성을 평가하여 화력발전용 파쇄기 전용소재로 사용하기 위한 연구를 진행하였다.

탄소는 Mn, Ni와 더불어 오스테나이트 안정화 원소로 12% Mn강에 최고 1.8wt%의 탄소가 고용되며, 마르텐사이트 개시온도를 현저하게 낮추는 원소이기 때문이며 C, Mn의 함량의 증가에 따라 Ms온도가 강화되어 상온에서도 오스테나이트로 존재하게 된다. 따라서 합금조성에 따른 기계적 특성 평가후, 화력발전용 파쇄기 소재로 사용함에 기계적 성질에 만족할만하다고 판단되는 Fe-Mn-Ti강을 이용하여 제조한 후 기계적 특성을 관찰하였다. 열처리를 1100 °C에서 진행하였기 때문에 결정립계에 분포하는 탄화물상은 열처리시 투입된 1.5 wt% Ti이 고용화되었다가 퀴칭 열처리시 결정립계 내부에서 미세하게 Cr 탄화물로 석출이 일어난것으로 관찰되었다. 또한 Ti이 1.5 % 첨가된 합금의 경우 결정립계 내부에 미세한 탄화물이 넓게 분포함을 미세조직사진으로 확인하였다. 이러한 미세하고 넓게 분포된 탄화물이 Mn만 첨가된 합금에 비하여 표면의 마모에 대한 저항성을 높이는 결과를 나타낼것으로 기대한다.

연구결과 가장 뛰어난 기계적 특성을 나타낸 조성은 Fe-Mn-Ti강이며 1100 °C에서 5시간 유지 후 Water Quenching 하는 것으로서 인장강도 649 MPa, 항복강도 492 MPa, 연신율 29%, 경도 248 HBW 10/3000의 높은 가공 경화율을 보였고 파쇄기 소재의 중요한 특성인 마모특성 및 피로특성이 향상되었다.

목차

국문 초록.....	1
List of figures.....	4
List of tables.....	7
1. 서론.....	8
2. 이론적 배경.....	10
2.1 화력발전용 파쇄기의 특성.....	10
2.2 고망간강에서 미세조직 변화에 따른 기계적 물성의 변화.....	13
2.3 C가 고망간강의 물성에 미치는 영향.....	18
2.4 Cr이 기계적 물성에 미치는 영향.....	20
2.5 Ti이 기계적 물성에 미치는 영향.....	21
2.6 고망간강에서 마찰마모영향.....	22
3. 실험 방법.....	24
3.1 시험편 제조방법.....	24
3.2 성분분석 방법.....	24
3.3 열처리 방법.....	25
3.4 미세조직 관찰.....	26
3.5 인장 및 경도 시험방법.....	26
3.6 마찰마모 시험방법.....	29
3.7 피로시험 방법.....	31
4. 결과 및 고찰.....	32
4.1 Ti 함량에 따른 기계적특성.....	32

4.2 Ti 함량에 따른 조직특성.....	34
4.3 열처리 조건에 따른 특성.....	40
4.4 마찰마모특성.....	50
4.5 피로특성.....	54
5. 결론.....	56
6. 참고문헌.....	58
Abstract.....	60

List of figures

Figure 2.1 A cone crusher conceptual diagram.

Figure 2.2 A cone crusher type and its application field.

Figure 2.3 Effect of manganese on transformation temperatures of $\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow \epsilon$ in Fe-Mn

Binary phase diagrams.

Figure 2.4 Effect of manganese content on the steel phase.

Figure 2.5 Effect of manganese content on the mechanical properties of the steel.

Figure 2.6 Strain-induced phase transformation.

Figure 3.1 Analysis of alloying elements by spark emission spectrometer.

Figure 3.2 Heat treatment conditions.

Figure 3.3 Tensile test specimens of metal materials (No. 4 test specimen, KS).

Figure 3.4 Brinell hardness test.

Figure 3.5 A disk and a pin used for wear test.

Figure 4.1 Microstructure observation (50 magnification).

Figure 4.2 Microstructure observation (200 magnification).

Figure 4.3 Microstructure observation (500 magnification).

Figure 4.4 SEM-EDS analysis of carbide.

Figure 4.5 SEM-EDS analysis of the base.

Figure 4.6 Fe-Mn Alloy Phase Diagrams.

Figure 4.7 Microstructure observation (50 magnification, 1050 °C, 4 hours).

Figure 4.8 Microstructure observation (500 magnification, 1050 °C, 4 hours).

Figure 4.9 Change in microstructure for different holding time

(50 magnification, 1100°C, #1).

Figure 4.10 Change in microstructure for different holding time

(200 magnification, 1100°C, #1).

Figure 4.11 Change in microstructure for different holding time

(500 magnification, 1100°C, #1).

Figure 4.12 Change in microstructure for different t holding time

(50 magnification, 1100°C, #2).

Figure 4.13 Change in microstructure for different holding time

(200 magnification, 1100°C, #2).

Figure 4.14 Change in microstructure for different holding time

(500 magnification, 1100°C, #2).

Figure 4.15 SEM-EDS analysis (200 magnification, #2).

Figure 4.16 Alloying element distribution by SEM-EDS MAPPING analysis

(200 magnification, #2).

Figure 4.17 SEM-EDS analysis (500 magnification, #2).

Figure 4.18 Alloying element distribution by SEM-EDS MAPPING analysis

(500 magnification, #2).

Figure 4.19 Pin on Disk wear test.

Figure 4.20 Wear test specimens.

Figure 4.21 Additional weight losses.

Figure 4.22 Total weight losses.

Figure 4.23 S-N curves.

List of Tables

Table 2.1 Effect of manganese content on the steel phase.

Table 2.2 Classification of wear.

Table 3.1 Wear test conditions.

Table 3.2 Fatigue test conditions.

Table 4.1 Chemical composition of commercial Mn steels (JIS G 5131 : 1991).

Table 4.2 Component analysis results.

Table 4.3 Mechanical properties.

1.서론

국제에너지기구(International Energy Agency, IAE)에 따르면 2013년 ~ 2035년 동안 화력발전 신증설용량은 2640 GW이며, 석탄화력발전 1182 GW로 가장 많은 증설량을 기록할 것으로 전망하였다. 최근 북미와 유럽에서는 환경규제 강화 등으로 석탄화력발전 용량이 감소할 것으로 예상되지만, 전세계 성장의 축인 중국, 인도 등 개발도상국을 중심으로 저탄소 고효율의 석탄화력발전 시스템이 개선되어 감에 따라 지속적으로 확대될 것으로 예상된다. 화력발전의 발전용량이 세계적으로 증가됨에 따라 석탄발전을 위한 파쇄기 소재의 개발이 필요하다. 파쇄기 소재는 일반기계부품보다는 높은 내마모성, 고강도 및 내충격성을 가진재료를 요구하고 있지만 화력발전용 파쇄기소재는 SCMnH11 소재가 일반적으로 사용되고 있다. 따라서 화력발전의 파쇄기의 경우 하부만 국부적으로 마모가 발생하여 품질적인 문제와 짧은 수명을 단점을 가지고 있어 우수한 강도 및 내마모성이 요구된다. 이와같이 내마모성을 유지하기위한 방안으로 기지상은 ductile한 오스테나이트 상을 유지하고 표면에만 변형유기 마르텐사이트 상변태 (strain-induced martensitic transformation)를 일으켜 내마모, 내침식, galling, seizure 등의 저항성을 향상시키고자 하는 노력이 이루어져왔다[1]. 즉, 일부 철계 합금의 경우 외부에서 가해지는 응력을 변형유기 마르텐사이트 상변태 과정을 통해 재료 자체가 흡수하여 상변태를 유발함과 동시에 마모 특성이 우수한 마르텐사이트 상을 반복적으로 형성하게 하여 소재간의 마찰, 응착, 고착 및 외부 물질에 의한 응착마모(adhesive wear), 연삭마모(abrasive wear)와 같은 표면 손상에 대한 저항성을 개선시킬 수 있다는 것이 확인된 바 있다[2].

해외 및 국내에서는 이러한 내마모성 향상을 위해서 비교적 저가인 Mn을 다량 함유한

망간계 전용 소재에 대한 연구가 많이 행해지고 있다[3-14].

10 ~ 12.5% Mn 강은 α 마르텐사이트가 레스 마르텐사이트로부터 쌍정에 의해 생긴 판(Twin relation plate)으로 변태하며, 약간의 ε 마르텐사이트로 존재한다. 항복강도값은 약간 증가하며, 인장강도는 현저하게 증가한다. 이것은 다른 α 마르텐사이트가 레스 마르텐사이트보다 더 강해서가 아니라 가공경화속도(Work hardening rate)가 더 크기 때문이라고 보고되고 있다[21].

본 연구에서는 Ti 를 첨가한 마르텐사이트 조직의 고망간강을 제조하여 화력발전용 파쇄기와 같이 고강도 고마모성이 필요한 소재 개발을 위한 연구를 진행하였다. 합금원소의 첨가량은 충분한 내마모성과 고강도를 얻기 위하여 탄소 범위 1.2 wt% 의 C 을 첨가시키었고 12 wt% Mn 및 인장강도와 항복강도 증가시키기 위하여 Cr 2 wt%, Ti 은 1.5 wt % 첨가시켰다. Ti 첨가시결정립이 미세화 되거나 탄화물이 결정립내부에 존재함으로 인하여 강도, 마모등의 기계적특성이 첨가하지 않은 경우와 비교하여 약 10~30%의 증가효과가 나타난다고 보고하였다. 따라서 마르텐사이트계 고망간강의 이러한 특성을 이용하여 화력발전용 파쇄기 전용 소재의 제조 가능성에 대한 기초자료를 얻고자 본 연구를 행하였다.

2. 이론적 배경

2.1 화력발전용 파쇄기의 특성

석탄화력발전의 에너지 효율을 높이기 위하여 필수적으로 사용되는 것이 파쇄 (Crusher Part)이며, 이러한 파쇄기는 석탄화력발전뿐만 아니라 폐기물의 재활용, 희토류 및 금속의 광물채굴 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 파쇄기는 석탄, 금속물질을 포함한 광물 등 단단한 물질을 파쇄하기 때문에 파쇄하는 Liner에서 마모로 인한 파쇄물의 직경 불균일등의 문제점이 발생하여 발전효율이 감소한다.

Figure 2.1은 Cone Crusher의 원리, Figure 2.2는 이용분야에 대한 개념도이다.

Cone Crusher 는 강력한 충격력과 압축력을 동시에 이용하여 광물을 분쇄하는 기계로써, 짧은 수직모양의 중심축 위에 Cone Type의 맨틀헤드를 달아서 이것의 편심운동으로 롤에 장치한 콘케이브볼(Cone Cave Ball)에 원료가 물려서 아래로 내려가면서 파쇄하게 된다.

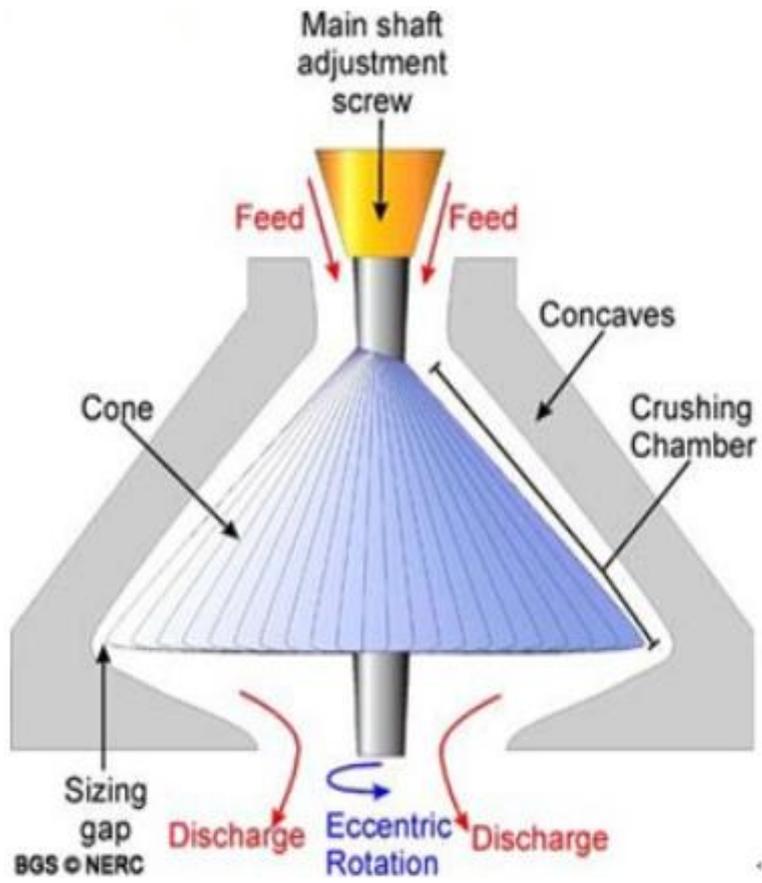


Figure 2.1 A cone crusher conceptual diagram.



Figure 2.2 A cone crusher type and its application field.

2.2 고망간강에서 미세조직 변화에 따른 기계적 물성의 영향

Mn(망간)은 Ni(니켈)과 더불어 오스테나이트 안정화 원소인 동시에 Ni 에 비하여 값이 월등히 저렴하므로 많이 사용되고 있는 원소이다. 이러한 망간은 니켈이 비하여 오스테나이트 안정화 효과가 훨씬 적어 30% 이상 첨가하여야만 오스테나이트 단상이 된다. 하지만 공업적으로 내마모성 및 가공경화성을 위하여 그 사용범위 및 용도에 따라 Fe-Mn 강, Fe-Mn-Cr 강 및 Fe-Mn-Al 강 등으로 분류가 가능하다.

망간은 마르텐사이트 변태개시온도(Martensite starting temperature)를 낮추며, 변태온도 (Transformation rate)를 지연시키는 오스테나이트 안정화 원소(Austenite stabilizer)일 뿐만 아니라 오스테나이트 적층결함 에너지를 낮추는 원소이므로 망간함량이 낮은 경우 오스테나이트의 적층결함 에너지가 거의 0 이 되는 10%망간에서, ϵ 마르텐사이트가 출현한다[17].

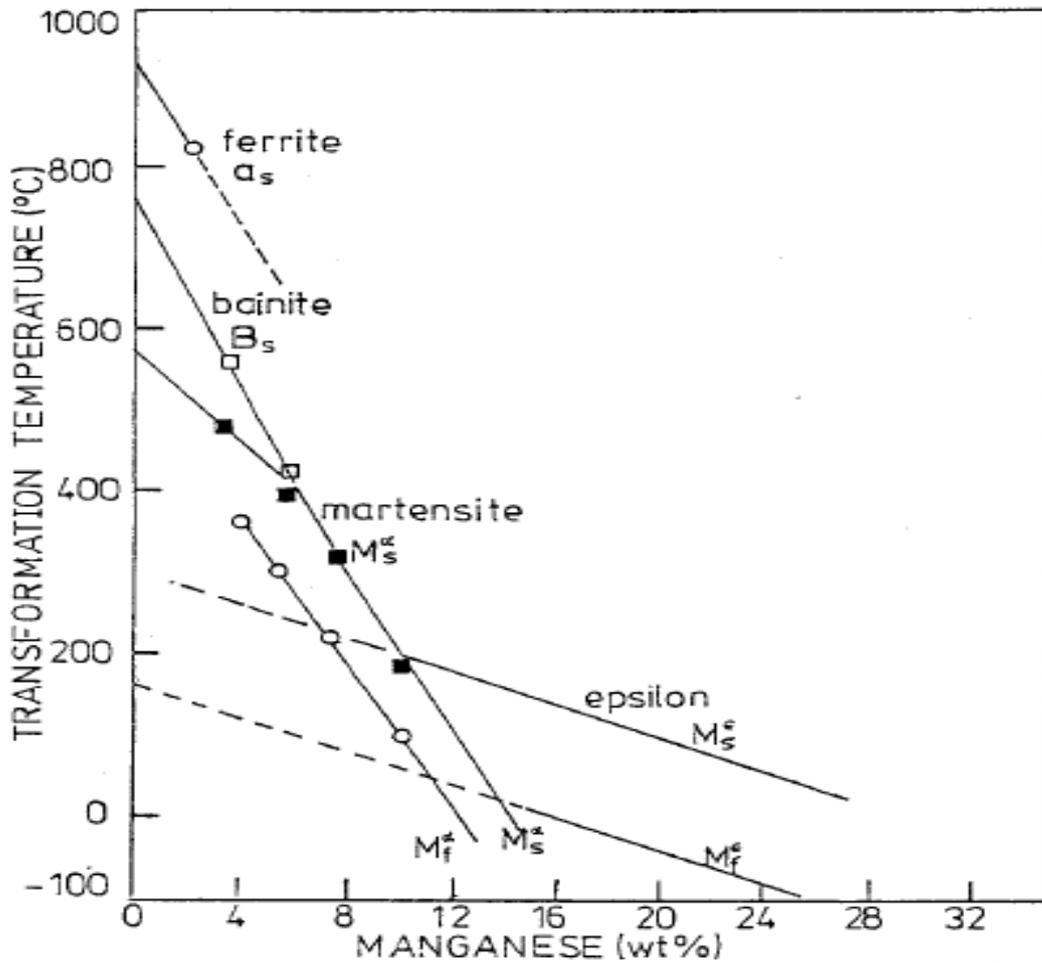


Figure 2.3 Effect of manganese on transformation temperatures of $\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \rightarrow \epsilon$ in Fe-Mn

Binary phase diagrams[18].

Holden 및 Kaufmann이 구한 $\gamma \rightarrow \alpha$ 변태 구동력 및 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태 구동력은 망간함유량 약 10%를 기점으로 낮은함유량에서는 $\gamma \rightarrow \alpha$ 변태구동력이 크며 높은 함유량에서는 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 변태 구동력이 낮다[18]. 또한, 망간의 함유량에 따른 상의 분율을 나타내었으며, 정리하여 Figure 2.4 에 나타내었다.

4 ~ 10% Mn 강은 레스 마르텐사이트(Lath martensite) 조직을 가지므로, 높은 항복강도와 인장강도를 갖는다. 이때, 강화기구는 마르텐사이트 변태에 의해 생긴 전위 부구조(Dislocation substructure)에 의한 것이다. 이런 조성의 합금에서 전체강도에 약 30%만이 망간의 고용강화에 의한 것으로 망간 함량 증가에 따라 기계적성질은 크게 변하지 않는다[21].

10 ~ 12.5% Mn 강은 α 마르텐사이트가 레스 마르텐사이트로부터 쌍정에 의해 생긴 판(Twin relation plate)으로 변태하며, 약간의 ϵ 마르텐사이트로 존재한다. 항복강도값은 약간 증가하며, 인장강도는 현저하게 증가한다. 이것은 다른 α 마르텐사이트가 레스 마르텐사이트보다 더 강해서가 아니라 가공경화속도(Work hardening rate)가 더 크기 때문이라고 보고되고 있다[21].

12.5 ~ 15% Mn 강은 $\alpha + \epsilon$ 마르텐사이트 혼합조직으로, ϵ 마르텐사이트가 지배적인 안정한 상이다. 그러므로 이 합금의 강도는 점점 강하하여, 조직이 100% ϵ 마르텐사이트가 되는 15%Mn 에서 최저값을 갖는다[21].

15 ~ 20% Mn 강은 혼합된 오스테나이트 + ϵ 마르텐사이트 조직을 가지며, ϵ 마르텐사이트가 지배적이며, 강도가 증가한다. 이러한 강도증가의 원인은 오스테나이트가 인장시험 중에 소성유기 마르텐사이트 변태가 발생하여 가공경화되기 때문이다. 20% Mn 이상에서는 오스테나이트상이 지배적이 되며, 모든 조성의 합금에서 가장 낮은 강도를 갖는다[21].

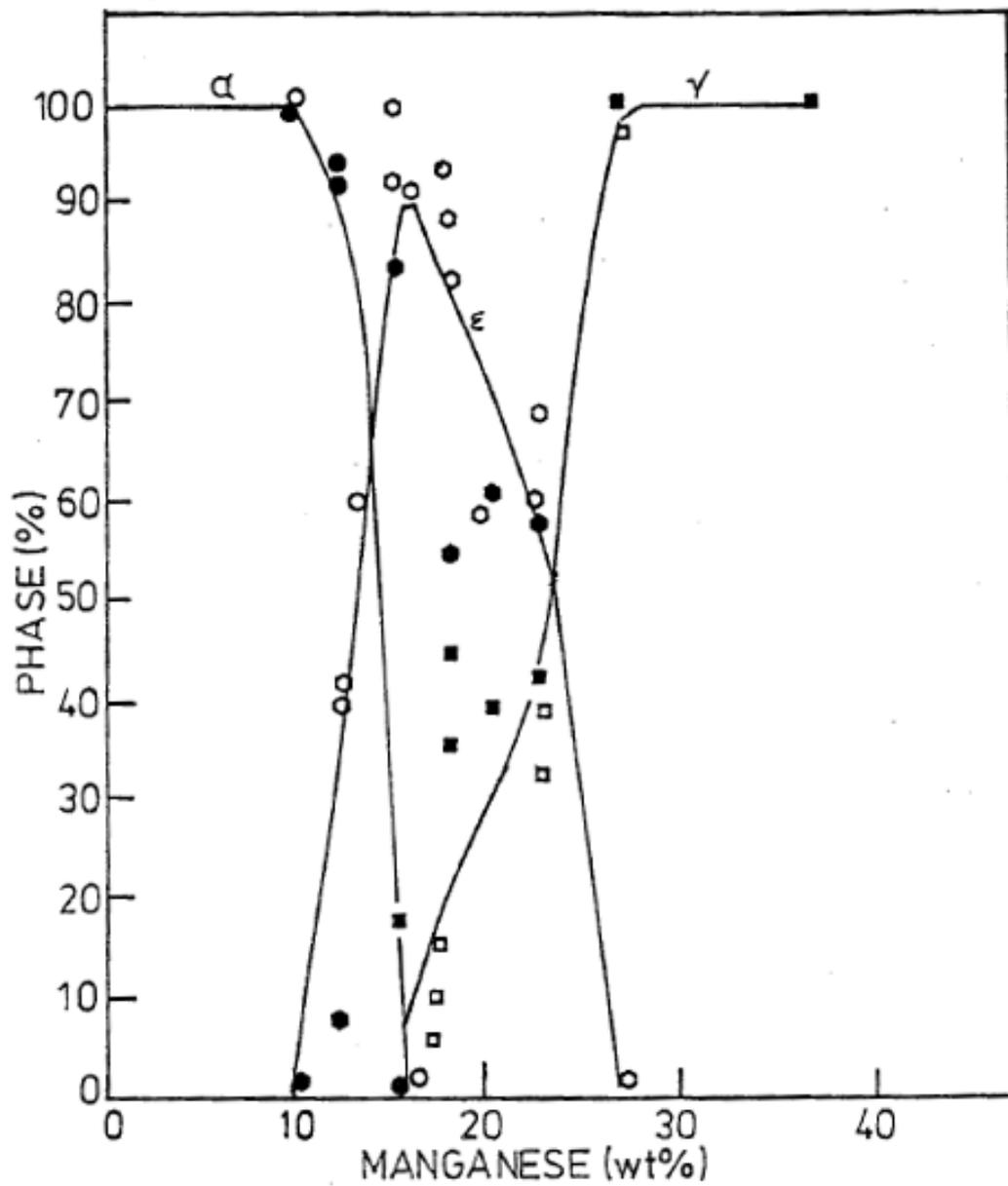


Figure 2.4 Effect of manganese content on the steel phase.

Table 2.1 Effect of manganese content on the steel phase.

Manganese (wt%)	Phase
0 ~ 2	Equiaxed massive ferrite
4 ~ 6	Bainite
6 ~ 10	Lath martensite
10 ~ 12	Mixed α (perdominant) + ϵ
12.5 ~ 15	Mixed ϵ (perdominant) + α
15 ~ 20	Mixed ϵ (perdominant) + austenite
20 ~ 28	Mixed austenite(perdominant) + ϵ
28 ~ 37	Entire austenite

2.3 탄소가 고망간강의 물성에 미치는 영향

탄소는 Mn, Ni 와 더불어 오스테나이트 안정화 원소로 13% Mn 강에 최고 1.8%의 탄소가 고용되며, 마르텐사이트 개시온도(MS)를 현저하게 낮추는 원소이다[22]. 또한 침입형고용체를 이루는 강화원소 이므로 항복강도를 서서히 증가시키는 반면 인장강도는 1.2% C 에서 최대값을 가지며 그 이상에서는 입계의 탄화물로 인하여 서서히 감소하게 된다. 이러한 고망간강은 다른 강과는 달리 인장시험 중 가공경화가 발생하는 특징이 있어 국부적인 변형(Neckin)이 발생하지 않고 균일하게 변형하는 특징을 가지고 있다. 탄소의 함유량은 1.3% 이상이 되면 입계(Grain boundary)에 (Fe, Mn)₃C 형태의 탄화물이 석출되며, 균열 위험성이 높아진다는 연구결과도 많이 있다[23]. 고망간강에서 오스테나이트화 열처리가 용이한 최적 탄소량은 1.2 ~ 1.25%라고 보고하고 있다.

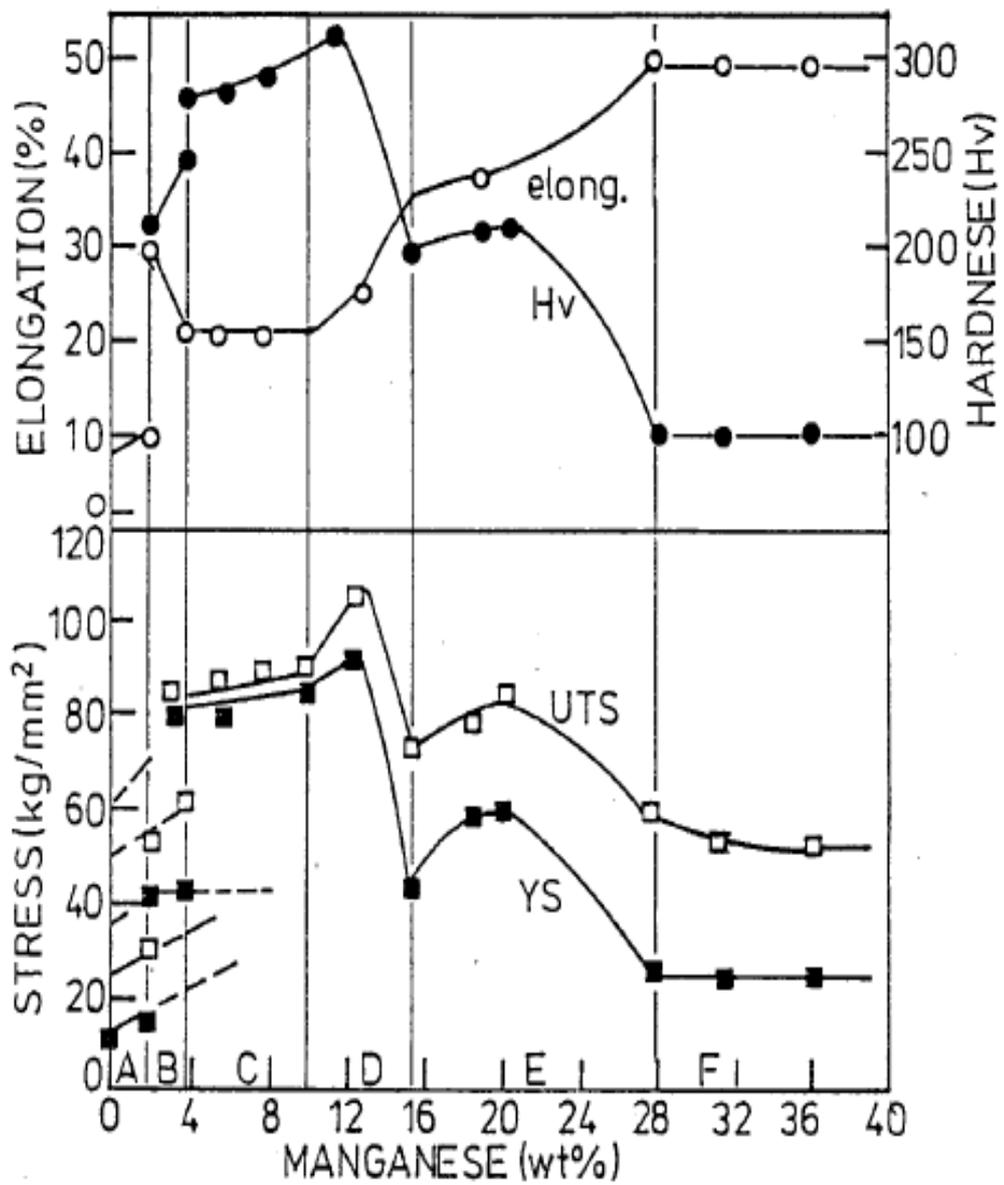


Figure 2.5 Effect of manganese content on the mechanical properties of the steel.

2.4 Cr 이 기계적 물성에 미치는 영향

결정립미세화 원소인 Cr 은 가장 일반적으로 사용되고 있는 합금원소로 강중에 1~2%를 첨가하면 항복강도를 현저하게 증가시키면서도 인성은 거의 변하지 않는 특성을 나타낸다. 그러나 Cr 의 함량이 증가하면 가공열처리 중 Cr 탄화물이 결정립계 주위에 탄화물망(Carbide network)을 빠르게 형성하여 연성을 급격히 저하시키는 요인이 되고 있다[19]. 또한 Cr 석출로 인하여 고용화 열처리가 잘 일어나지 않으며 재료가 취성을 나타낸다. Norman 등의 연구에 따르면, 고망간강에 3% Cr 을 첨가한 경우 Cr 을 첨가하지 않은 경우에 비하여 항복강도 및 인장강도는 약 2% 증가를 한 반면, 연신율은 약 30%가 감소한다. 그러나 2% Cr 을 첨가한 고망간강에 1% Cu 를 첨가하면 인성이 증가한다고 보고하였다[20].

2.5 Ti 이 기계적 물성에 미치는 영향

일반적으로 V, Ti, Zr 의 합금원소는 강의 강화요인으로 결정립을 미세화시켜 전위의 이동을 억제함으로써 강화하는 메카니즘 원소로 알려져 있다. 여러 연구 중 B. Kalandyk 및 변동선 등의 연구에 의하면 V, Ti 첨가시결정립이 미세화 되거나 탄화물이 결정립내부에 존재함으로 인하여 강도, 마모등의 기계적특성이 첨가하지 않은 경우와 비교하여 약 10 ~ 30%의 증가효과가 나타난다고 보고하였다.

Ti 은 높은 탄소 친화도를 가짐으로써, 강한 탄화물 형성원소이다. 즉, 용탕 내의 첨가된 Ti 은 액상 내 C와 반응하여 TiC 를 우선적으로 생성한다고 보고하였다[28].

2.6 고망간강에서 마찰마모영향

마모(wear) 혹은 마모기구(wear mechanism)에 관한 용어나 정의는 매우 다양하고 아직도 다듬어 지고 있지만 일반적으로 '마모'란 접촉하고 있는 두개의 접촉 표면이 서로 움직일 때 한 표면 또는 양 표면에서 금속층이 불균일하게 제거되는 손상을 말한다.

마모는 기계의 수명을 결정하는 가장 중요한 인자 중 하나이고 강도, 경도, 인성과 같은 재료의 물리적 특성과 재료의 조합, 하중조건, 주위 환경 및 표면 거칠기 등에 의해 영향을 받는다. 마모는 일반적으로 마찰계수가 작을수록 낮지만, 마찰계수가 크더라도 마찰에 의하여 표면에 보호막이 형성되어 마모가 억제되는 경우도 있다.

마모기구란 표면으로부터 물질이 손실되는 원리를 말하는 것으로 가장 전형적인 4 가지 마모기구이론으로 응착마모(Adhesive wear), 연삭마모(Abrasive wear), 표면피로마모(Fatigue wear), 화학적마모(Chemical wear)가 있다. 그러나 실제 마모가 일어날 때는 한 가지 종류로 마모가 일어나는 것이 아니라 마모과정 중 현상이 바뀌고 또 온도, 피로조건, 충격조건 등의 다른 조건과 병합하여 나타나기 때문에 대단히 복잡하다. 고망간강재의 기지상은 ductile한 오스테나이트상을 유지하고 표면에만 변형유기마르텐사이트 상변태(strain-induced martensitic transformation)를 일으켜 내마모, 내침식, galling, seizure 등의 저항성을 향상시키고자 하는 노력이 이루어져왔다[24].

즉, 일부 철계 합금의 경우 외부에서 가해지는 응력을 변형유기 마르텐사이트 상변태 과정을 통해 재료 자체가 흡수하여 상변태를 유발함과 동시에 마모 특성이 우수한 마르텐사이트 상을 반복적으로 형성하게 하여 소재간의 마찰, 응착, 고착 및 외부 물질에 의한 응착마모(adhesive wear), 연삭마모(abrasive wear)와 같은 표면손상에 대한 저항성

을 개선시킬 수 있다는 것이 확인된 바 있다[25].

Table 2.2 Classification of wear.

Abrasive wear	rolling-contact bearing, bushing, coal/ore handling equipment, shovel teeth
Adhesive wear	brake lining/disc, cylinder liner, piston ring, valve seat, drill collar
Erosion (cavitation, solid particle)	hydraulic turbine, fluid flow valves, slurry pump, impeller, screw
Galling, Seizure	compressor bearing/plate, piston ring-cylinder wall contact, valve seat

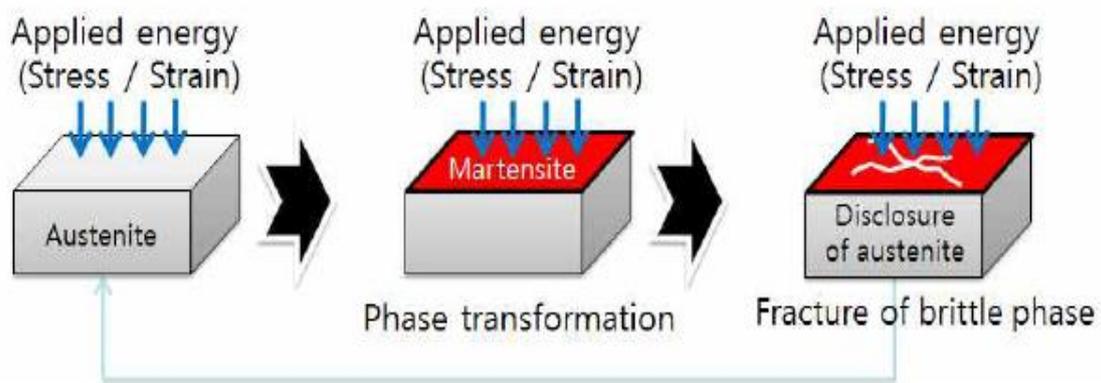


Figure 2.6 Strain-induced phase transformation.

3. 실험방법

3.1 시험편 제조방법

고망간강에서 합금원소인 C, Mn, Cr 및 Ti 함량에 따른 기본적인 고망간 조직과 기계적 성질을 파악하고자 여러 조성을 갖는 시편을 주조를 통해 제조하였다. 주조방법은 고주파 유도 가열 방법으로 주조하였으며 용해온도 1600°C에서 가열하여 용해하였다. 몰드재질은 세라믹 샌드를 이용하여 사형주조 하였고 시편크기는 가로 세로 500 mm, 두께 100 mm 크기의 목형을 사용하여 제조하였다.

3.2 성분분석 방법

KS D 1652 의 시험방법에 의거하여 스파크발광분광분석기(OBLF-OSN 750)를 사용하여 시험되었으며, 설계된 합금을 고용체화 열처리 후 절단하여 측정하였다. 화학성분 분석장비 사진을 Figure 3.1 에 나타내었다.



Figure 3.1 Analysis of alloying elements by spark emission spectrometer.

3.3 열처리 방법

열처리 조건에 따른 고망간강의 기계적 성질의 변화를 알아보기 위하여 Austenitizing 온도(1050°C, 1100°C) 및 유지시간(4시간, 5시간)을 변수로 하여, 열처리를 하고 Water Quenching 하여 미세조직특성을 조사하였다.

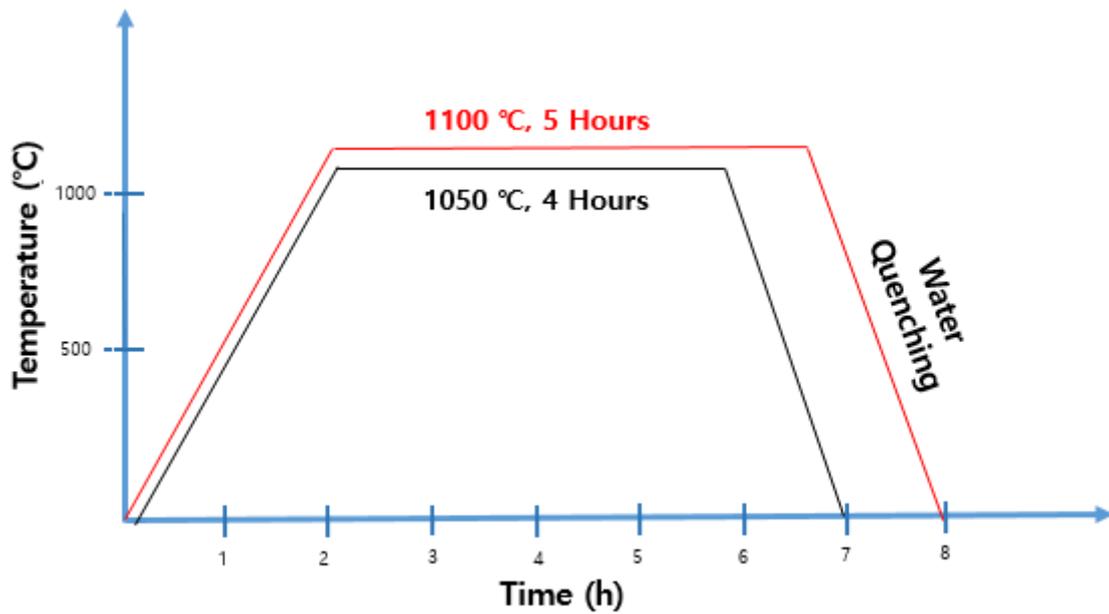


Figure 3.2 Heat treatment conditions.

3.4 미세조직 관찰

미세조직 확인을 위하여 2000 번 연마지로 기계적 연마 후에 면포에서 0.3 μm 의 알루미나를 사용하여 Polishing 을 하였다. ASTM E 407(Standard Practice for Microetching Metals and Alloys)의 규격을 참조하여 에칭을 실시하고 현미경을 통하여 미세조직을 관찰하였다. 에칭은 미세조직 관찰을 위하여 Nital(1-5 mL HNO₃, 100 mL ethanol (95 %)) 에칭용액을 사용하여 관찰하였다. 미세조직분석을 바탕으로 기조직 및 탄화물의 확인을 위하여 SEM-EDS 를 통한 성분분석을 실시하였다.

3.5 인장 및 경도 시험방법

주조된 합금의 기계적 물성을 확인하기 위하여 열처리된 최종 적용 소재의 인장시험을 진행하였다. 시험방법은 KS B 0802 : 2003 의 시험방법에 따라 인장강도 및 연신율 시험을 진행하였으며, KS B 0805 : 2000 의 시험방법에 따라 브리넬경도 시험을 진행하였다. 각각의 시험편 수량은 3 개로 시험하여 평균을 산출하였으며 인장시험시편은 KS B 0801 : 2007 의 4 호 시험편으로 시험하였다.

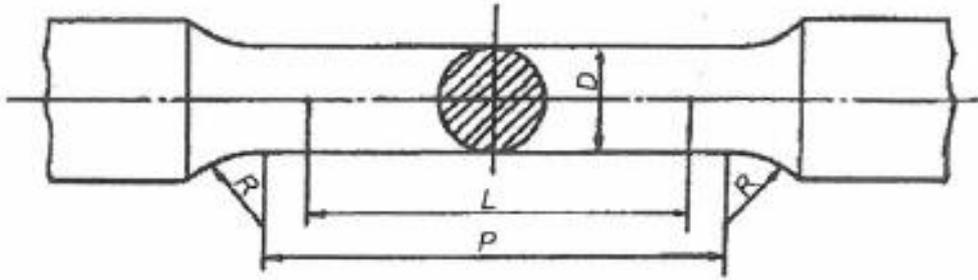


그림 3

단위 : mm

지름 D	표점 거리 L	평행부의 길이 P	어깨부의 반지름 R
14	50	약 60	15 이상
<p>비고 1 이 시험편은 평행부를 기계 다듬질한다. 다만, 가단 주철품에 사용할 때에는 원칙적으로 다듬질해서는 안 된다.</p> <p>비고 2 이 시험편은 그림 3의 치수를 따를 수 없을 경우 $L=4\sqrt{A}$에 따라서 평행부의 지름과 표점 거리를 정하여도 무방하다. 여기서 A는 시험편 평행부의 단면적이다.</p>			

Figure 3.3 Tensile test specimens of metal materials (No. 4 test specimen, KS).

- 봉형시험편의 경우 인장강도는 다음과 같이 계산한다.

$$(1) \quad T = \frac{F}{A}$$

여기에서

T : 인장 강도(MPa)

F : 최대 인장력 (N)

A : 시험편의 단면적 (mm^2)

절단시 신장률은 다음 식에 따라 산출한다.

- 봉형시험편

$$(2) \quad E = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100$$

여기에서

E : 절단시 신장률(%)

L_0 : 눈금 간 거리 (mm)

L_1 : 절단시 눈금 간 거리 (mm)



Figure 3.4 Brinell hardness test.

3.6 마찰마모 시험방법

마찰마모 특성을 분석하기 위하여 첫 번째로 조건 도출을 위한 시험을 수행하였다. 시험도출을 위하여 Anton Paat Tribology 장비를 이용하여 ASTM G 99 의 규격에 의거하여 Pin on Disk 형태의 마모시험을 수행하였다. Figure 3.6 에 시험조건 도출을 위한 시험편 및 상대시험편으로 사용한 SKD11 합금의 Pin 을 나타내었다.

- 여러 조건을 도입하여
- 하중조건을 2 N, 5 N, 10 N
- 속도조건을 0.5 m/s, 1 m/s, 2 m/s

시험조건을 달리하여 시험을 수행하여 시험결과 5 N 의 조건에 0.5 m/sec 의 조건을 확립하여 마모시험을 수행하였다.

- 시험조건을 적용하여 시험한 결과 최적을 조건을 도출하였으며, 시험조건을 Table 3.1 에 나타내었다.

Table 3.1 Wear test conditions.

구분	시험조건	비고
회전속도	0.5 m/s	-
시험하중	5 N	-
회전반경	44 mm	-

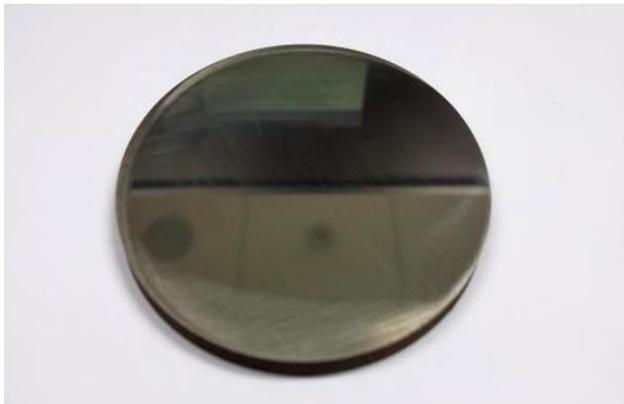


Figure 3.5 A disk and a pin used for wear test.

3.7 피로시험 방법

피로시험을 수행하기 위하여 ASTM E 466(Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials)의 규격에 준하여 Table 3.2 조건에 따라 시험을 진행하였다.

Table 3.2 Fatigue test conditions.

구분	시험조건	비고
시험온도	상온	-
시험속도	10 Hz	-
응력비	0.1	-
무한수명조건	1,000,000 Cycle	-

4. 결과 및 고찰

4.1. Ti 함량에 따른 기계적 특성

고망간강의 C와 Mn 함량의 변화에 따른 기본적인 기계적 성질을 알아 보기 위해, #1 번 시험편과 #2번 시험편을 제조하였으며 그 목표함량을 Table 4.2에 요약하고 있다.

내마모용 고망간강의 화학조성을 Table 4.1에 나타냈다. JIS에 5종이 규격화 되어 있고 BS, DIN, ASTM에도 규격화되어 거의 세계공통규격으로 여겨지고 있다[24].

Table 4.2의 #1 번은 일반적으로 파쇄기 소재에 사용되는 SCMnH 11소재이다.

Table 4.2의 #2 번은 #1 번에 Ti가 1.5wt% 첨가된 합금이다.

1.27 wt % C 조성에서 Ti 이 1.5 wt % 첨가된 #2 와 Ti 이 극미량 첨가된 #1 을 비교해보면 Ti 이 첨가된 #2 시험편이 #1 보다 인장강도, 항복강도, 연신율 및 경도가 증가되었다. 이러한 결과는 Ti 합금원소가 강의 강화요인으로 결정립을 미세화시켜 전위의 이동을 억제함으로써 강화하는 메커니즘에 의한 것으로 생각된다. Ti 첨가시 결정립이 미세화되거나 탄화물이 결정립내부에 균일하게 존재함으로 인하여 강도, 마모등의 기계적 특성이 증가되었다고 생각된다. 이런 결과에 의해 Ti 1.5 wt% 첨가된 합금을 최적의 합금으로 적용하였다.

Table 4.1 Chemical composition of commercial Mn steels (JIS G 5131 : 1991)

기 호	C	Si	Mn	P	S	Cr	V
SCMnH 1	0.90-1.30	-	11.0-14.0	0.100이하	0.050이하	-	-
SCMnH 2	0.90-1.20	0.80이하	11.0-14.0	0.070이하	0.040이하	-	-
SCMnH 3	0.90-1.20	0.30-0.80	11.0-14.0	0.050이하	0.035이하	-	-
SCMnH 11	0.90-1.30	0.80이하	11.0-14.0	0.070이하	0.040이하	1.50-2.50	-
SCMnH 21	0.90-1.35	0.80이하	11.0-14.0	0.070이하	0.040이하	2.00-3.00	0.40-0.70

Table 4.2 Component analysis results.

(wt %)

시편	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V
#1	1.27	0.53	12.06	0.051	0.003	2.22	0.003	0.02
#2	1.27	0.55	12.05	0.055	0.002	2.19	1.46	0.02

Table 4.3 Mechanical properties.

시편	인장강도 (MPa)	항복강도 (MPa)	연신율 (%)	경도 (-)
#1	630	465	11	236 HBW 10/3 000
#2	649	492	29	248 HBW 10/3 000

4.2 Ti 함량에 따른 조직특성

Ti 이 1.5 wt% 첨가된 합금(#2)의 경우 결정립계 내부에 미세한 탄화물이 넓게 분포함을 500 배율의 미세조직 사진 Figure 4.3 으로 확인하였다.

탄소(C)가 모재 기지 내부에 균일하게 측정된 결과는 Figure 4.1, 4.2, 4.3을 통해 관찰되었다. 미세조직 기지 내부에 탄화물 조직이 분포하는 것으로 판단된다. 미세하고 넓게 분포된 탄화물이 Mn만 첨가된 합금에 비하여 표면의 마모에 대한 저항성을 높이는 결과를 나타낼 것으로 생각된다. 기지(Base)부 및 탄화물의 SEM-EDS 분석결과 Figure 4.4, 4.5에 Mn, Cr, C는 Fe 모재에 고용된 것을 확인하였으며, 이는 Figure 4.6 Fe-Mn 상태도를 통하여 1100°C, Mn 12 wt% 함량시 탄화물이 $(Fe, Mn)_3C$ 형태의 탄화물 조직인 것으로 확인되었다.

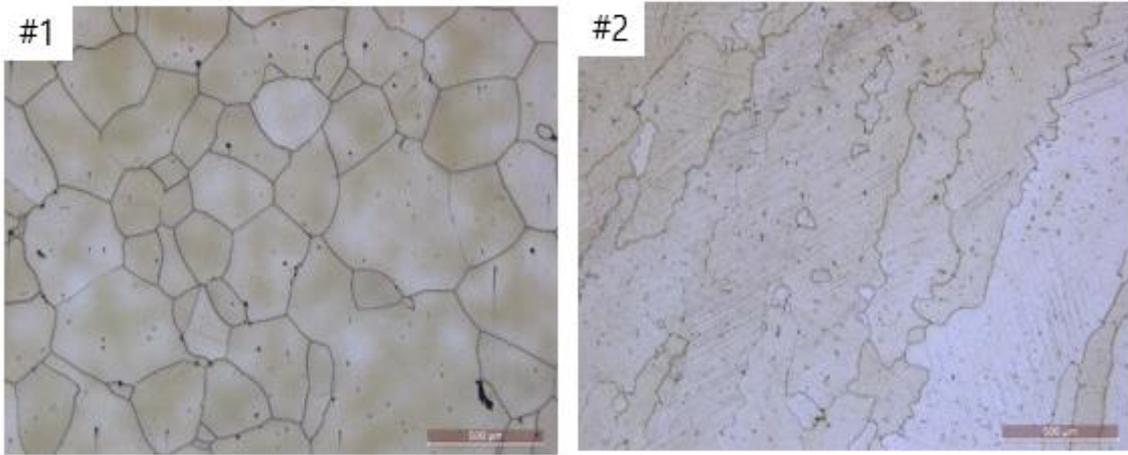


Figure 4.1 Microstructure observation (50 magnification).

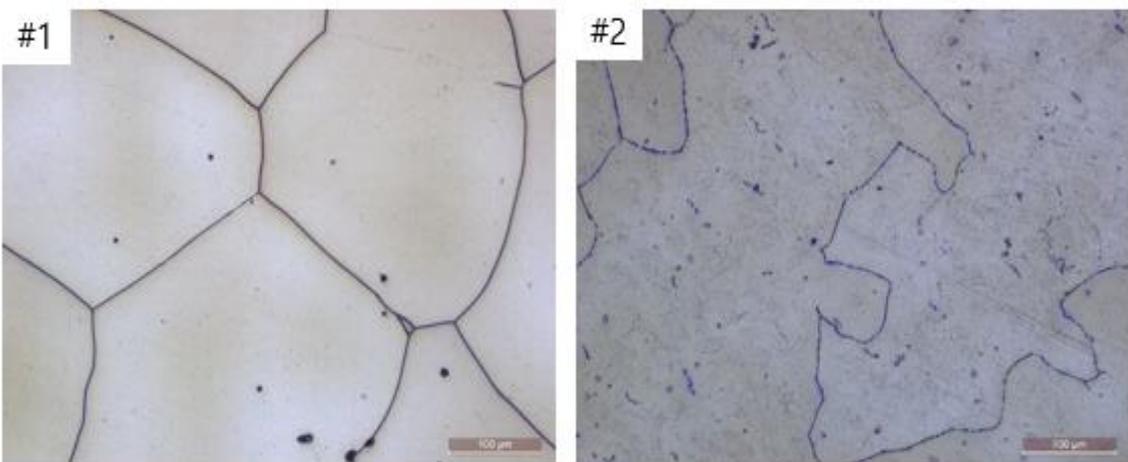


Figure 4.2 Microstructure observation (200 magnification).

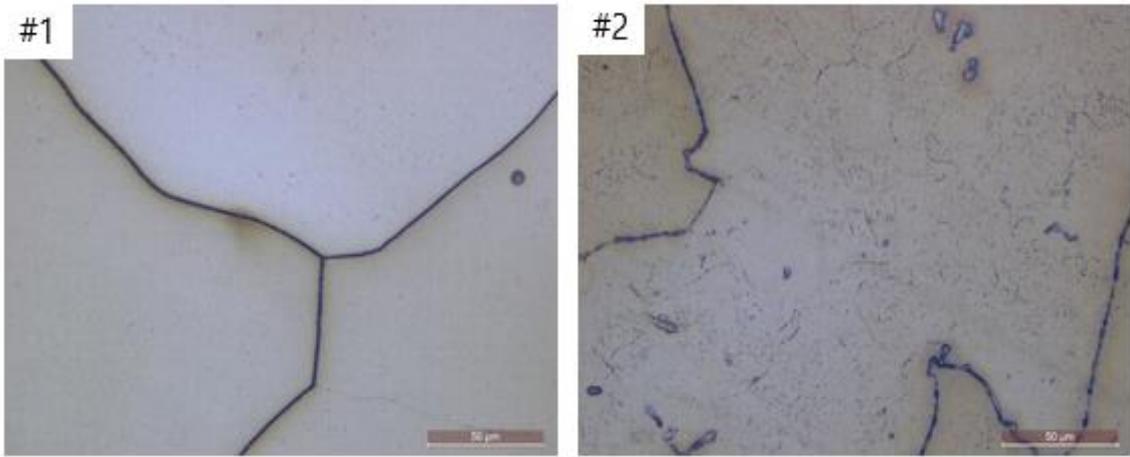
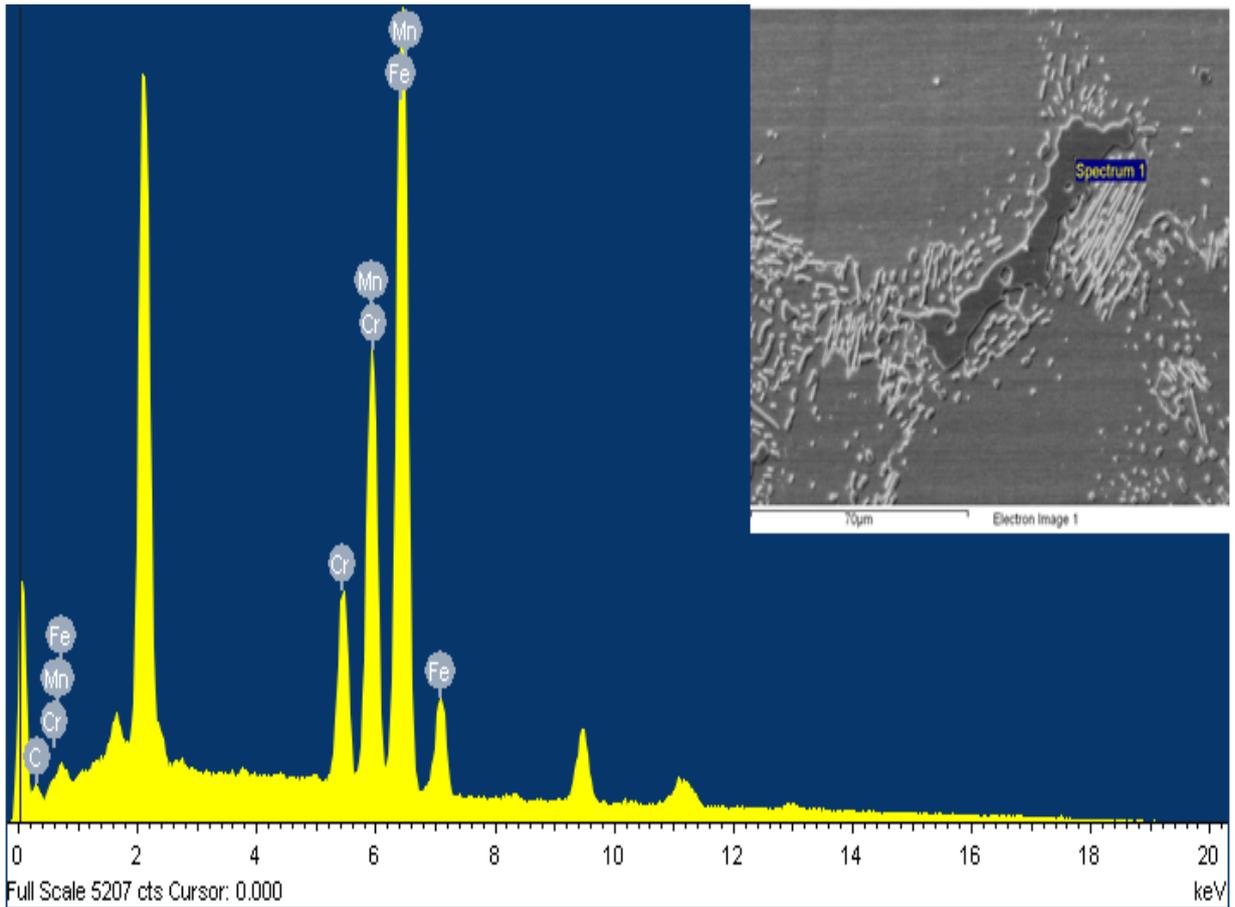


Figure 4.3 Microstructure observation (500 magnification).



Element	Weight%	Atomic%
C K	5.99	22.64
Cr K	9.39	8.20
Mn K	27.03	22.34
Fe K	57.59	46.82
Totals	100.00	

Figure 4.4 SEM-EDS analysis of carbide.

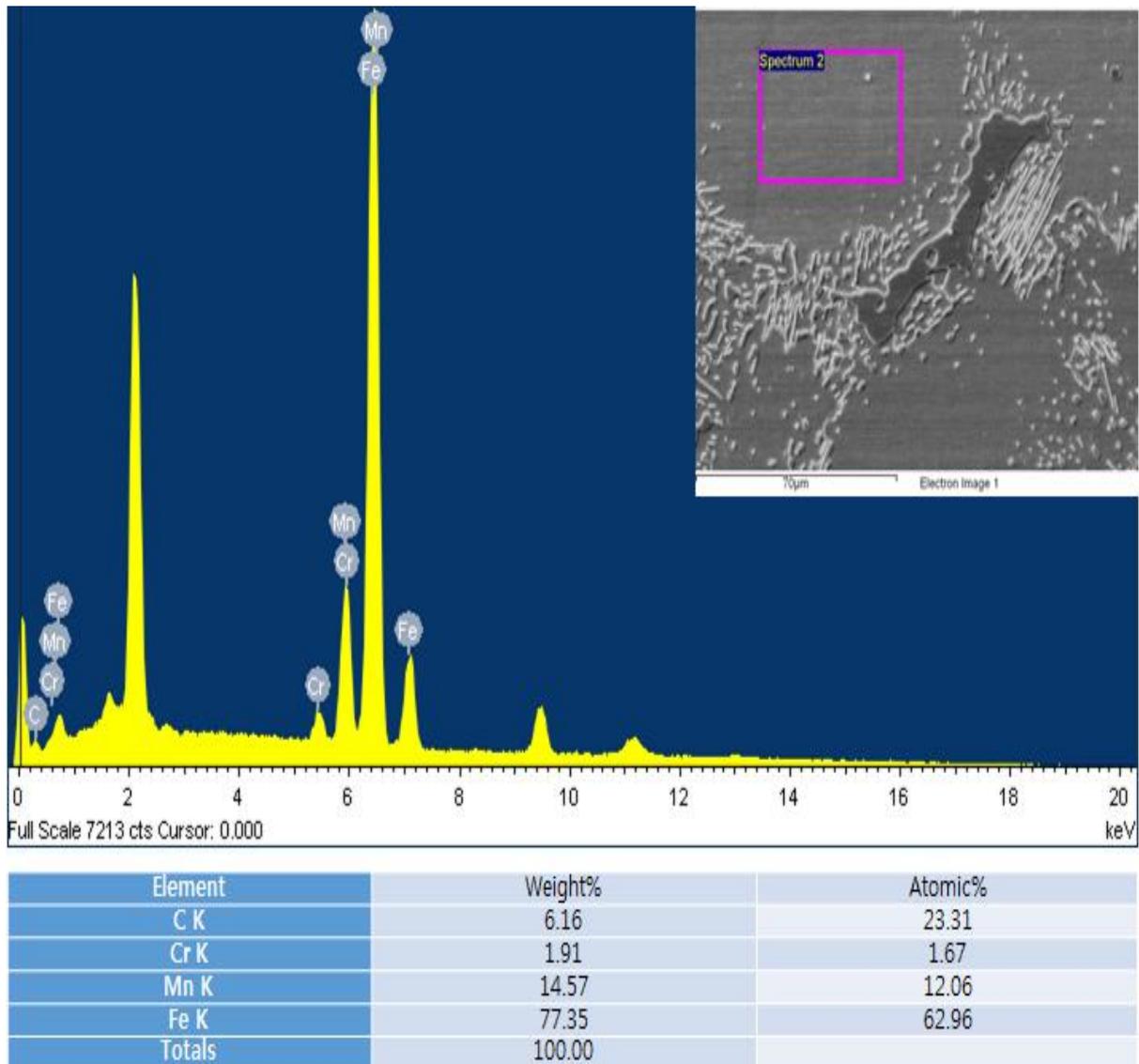
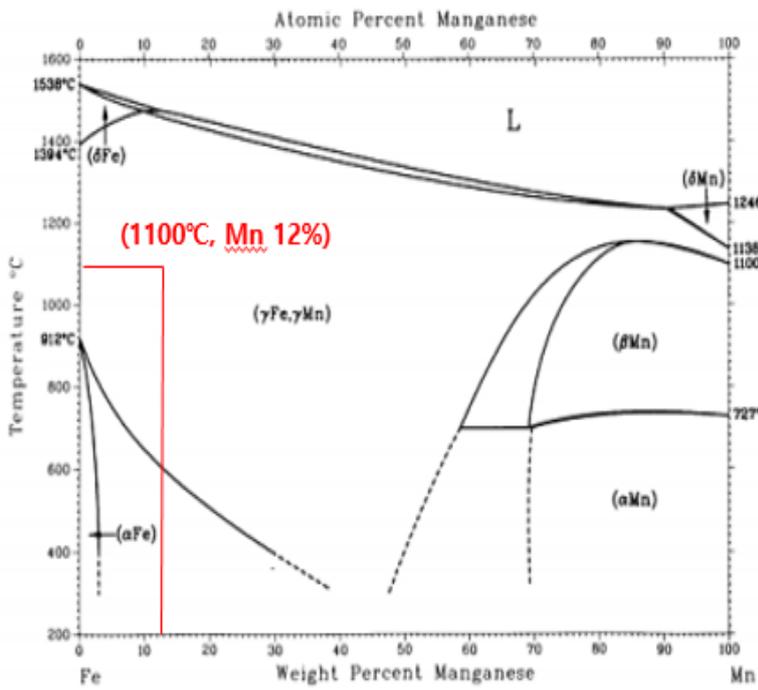


Figure 4.5 SEM-EDS analysis of the base.



Fe-Mn crystallographic data

Phase	Composition, wt% Mn	Pearson symbol	Space group
(δ Fe)	0 to 10	<i>cF2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
(γ Fe, γ Mn)	0 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
(α Fe)	0 to 3	<i>cF2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
(δ Mn)	91 to 100	<i>cF2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
(β Mn)	69.2 to 100	<i>cF20</i>	<i>P4$_3$32</i>
(α Mn)	~70 to 100	<i>cF58</i>	<i>I$\bar{4}$$_3$3m</i>
Metastable phases			
α'	3 to 18	<i>tF2</i>	<i>I4/mmm</i>
ϵ	12 to 30	<i>hP2</i>	<i>P6$_3$/mmc</i>
γ'	?	<i>t**</i>	...

Figure 4.6 Fe-Mn Alloy Phase Diagrams (ASM HANDBOOK VOLUME 3)[27].

4.3 열처리 조건에 따른 조직특성

열처리를 1050°C 조건에서 유지시간 4시간으로 진행하였을 때 Figure 4.7, 4.8에 주조로 인한 Dendrite 조직이 관찰되며, 수지상의 경계부에 과포화 및 자유에너지가 낮은 Mn, Fe와 결합된 탄화물로 추정되는 석출물이 분포하는 것이 확인되며, 조대한 오스테나이트 조직이 관찰됨을 확인하였다. 수지상 경계부의 석출물 분포에 의해 인장시험시 Brittle 파괴로 인해 강도저하가 예상된다.

이런결과에 따라 최적의 열처리 조건 도출을 위하여 열처리 온도를 1100°C 에서 2시간 ~ 6시간 유지하는 조건으로 진행하였다.

Figure 4.9, 4.10, 4.11와 같이 #1 시편에서 1100°C 유지시간 2시간까지는 수지상 경계부에 석출물이 분포하는 조직으로 확인 되었고 5시간 이후에는 오스테나이트 조직이 조대화 되면서 오스테나이트조직 내부에 탄화물이 균일하게 분포되는 것을 확인하였다.

Figure 4.12, 4.13, 4.14와 같이 Ti이 1.5 wt % 첨가된 #2 시편에서 1100°C 유지시간 2.5 시간까지는 수지상 경계부에 석출물이 분포하는 조직으로 확인되었으며 5시간 이후에는 오스테나이트 조직이 조대화되면서 오스테나이트조직 내부에 Ti 탄화물이 균일하게 분포되는 것을 확인하였다.

열처리를 1100°C 조건에서 5 시간 이상 유지했을때는 결정립계에 분포하는 탄화물은 열처리 시 투입된 1.5 wt % Ti 가 고용화 되었다가 퀘칭 열처리 시 결정립계 내부에서 미세하게 Ti 탄화물로 석출이 일어난 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 SEM-EDS 분석을 통하여 미세조직의 특정 면적내부를 MAPPING 분석을 하여 투입성분들의 분포를 확인하여 Figure 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 에 나타내었다.

최적의 합금으로 설계된 #2 번의 Ti 첨가합금은 Figure 4.18 미세조직 분석(SEM-EDS MAPPING) 에서 결정립계 내부의 흰색부분은 미세하고 균일한 Cr 탄화물이 확인되었다. 이런결과를 통해 고망간강합금은 결정립계 내부에 미세한 탄화물의 분포를 통하여 강도 및 마모특성이 향상될것으로 사료된다.

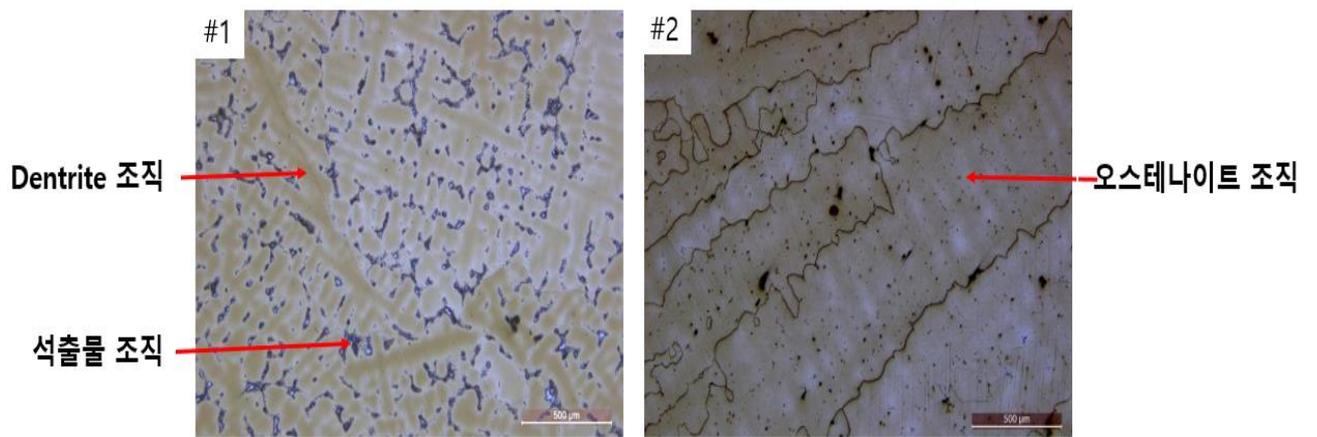


Figure 4.7 Microstructure observation (50 magnification, 1050 °C, 4 hours).

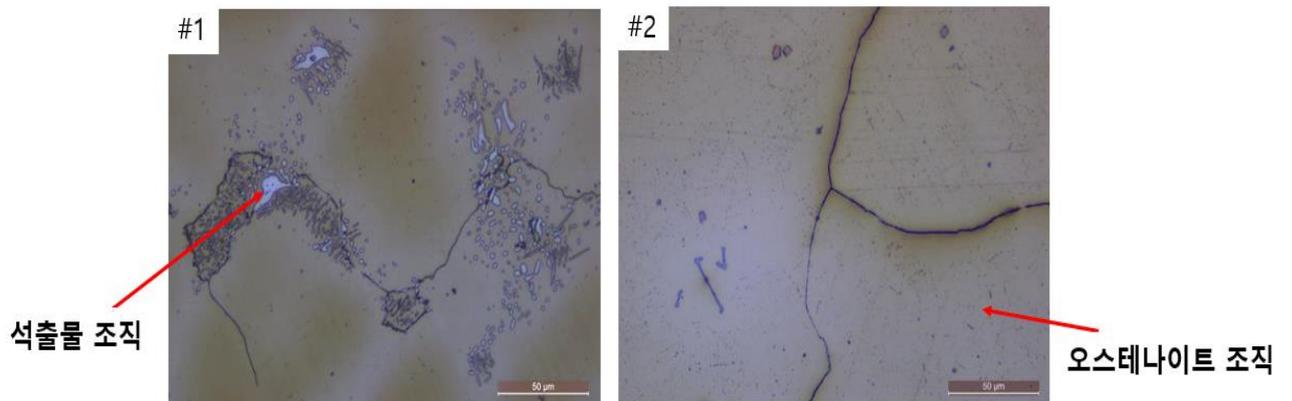


Figure 4.8 Microstructure observation (500 magnification, 1050 °C, 4 hours).

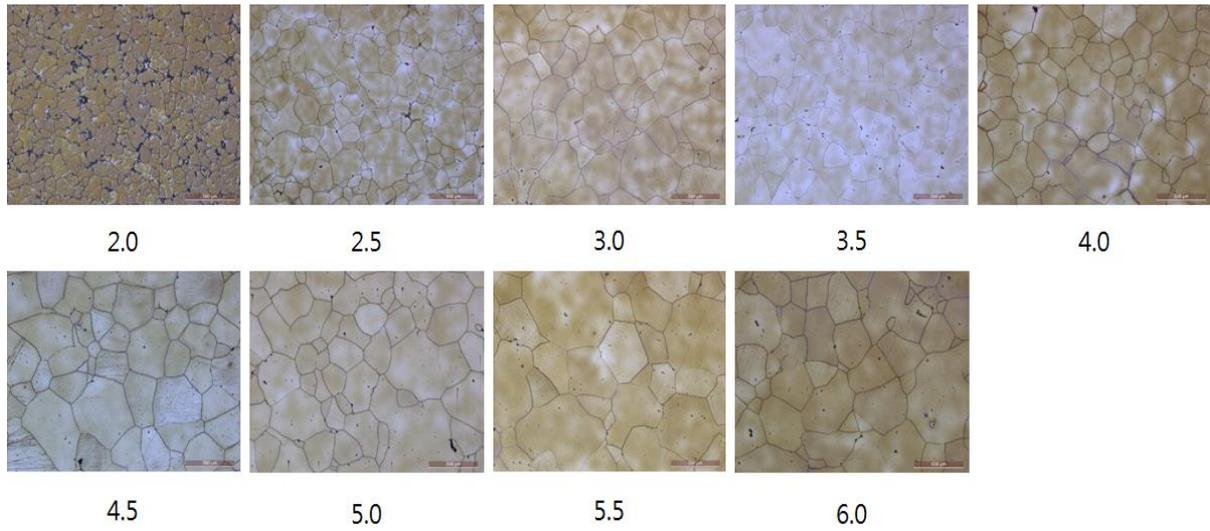


Figure 4.9 Change in microstructure for different holding time
(50 magnification, 1100°C, #1).

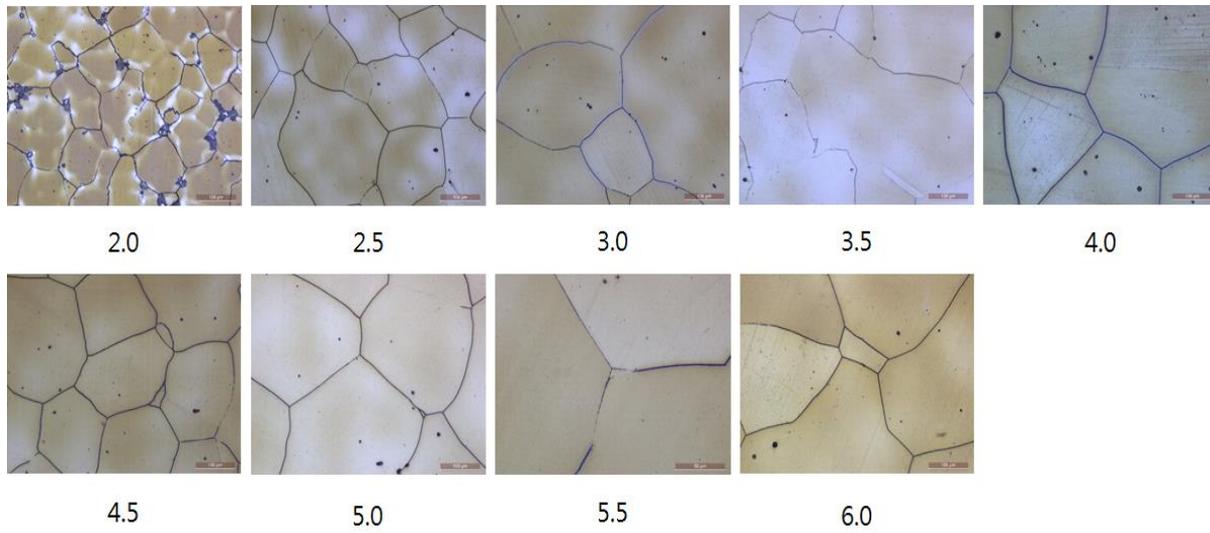


Figure 4.10 Change in microstructure for different holding time
(200 magnification, 1100°C, #1).

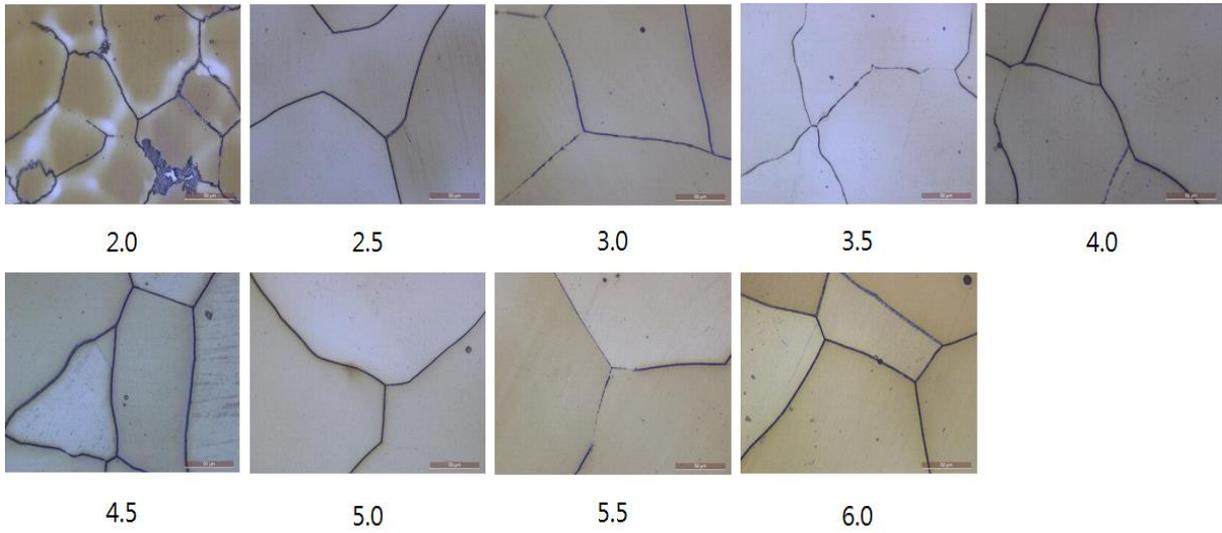


Figure 4.11 Change in microstructure for different holding time
(500 magnification, 1100°C, #1).

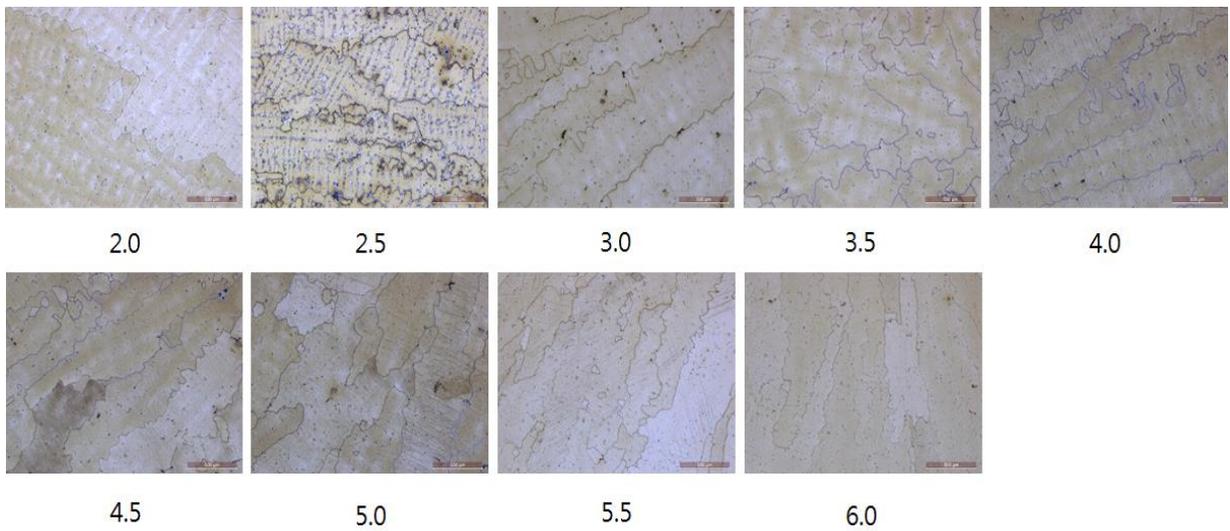


Figure 4.12 Change in microstructure for different holding time

(50 magnification, 1100°C, #2).

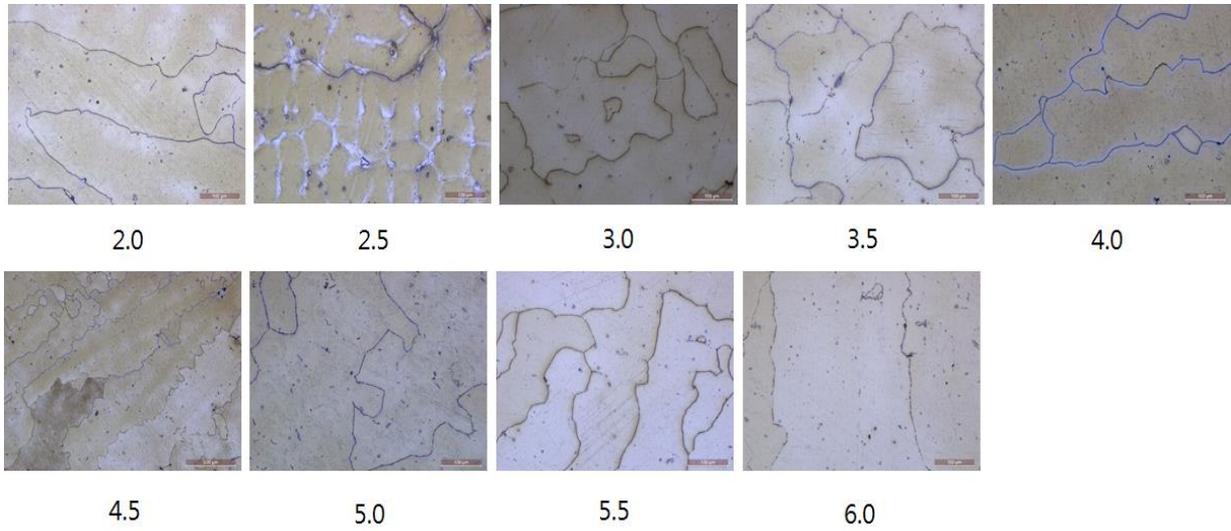


Figure 4.13 Change in microstructure for different holding time

(200 magnification, 1100°C, #2).

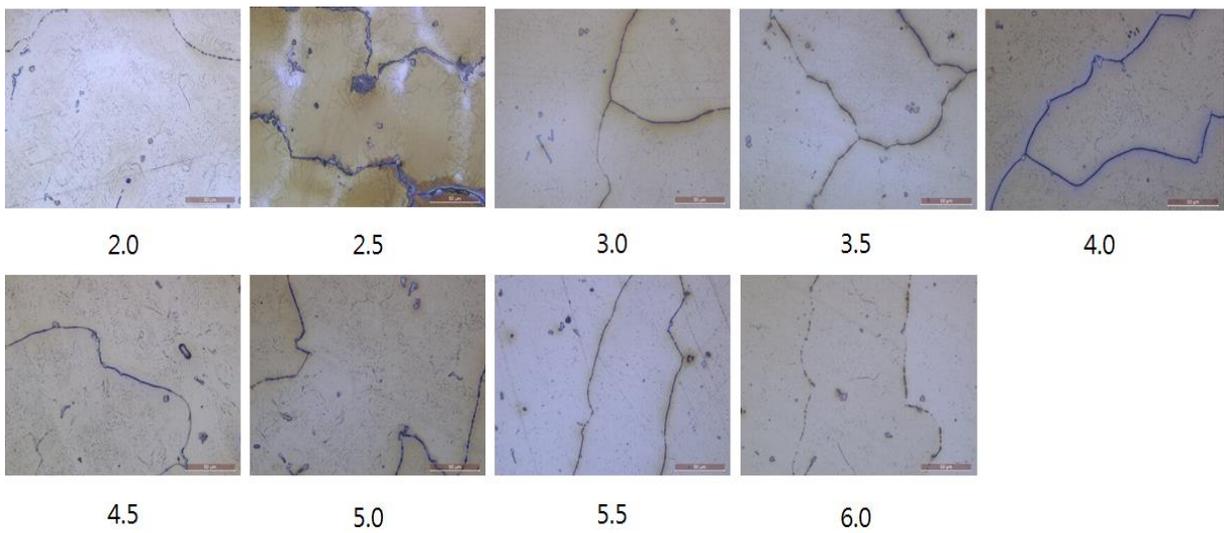


Figure 4.14 Change in microstructure for different holding time

(500 magnification, 1100°C, #2).

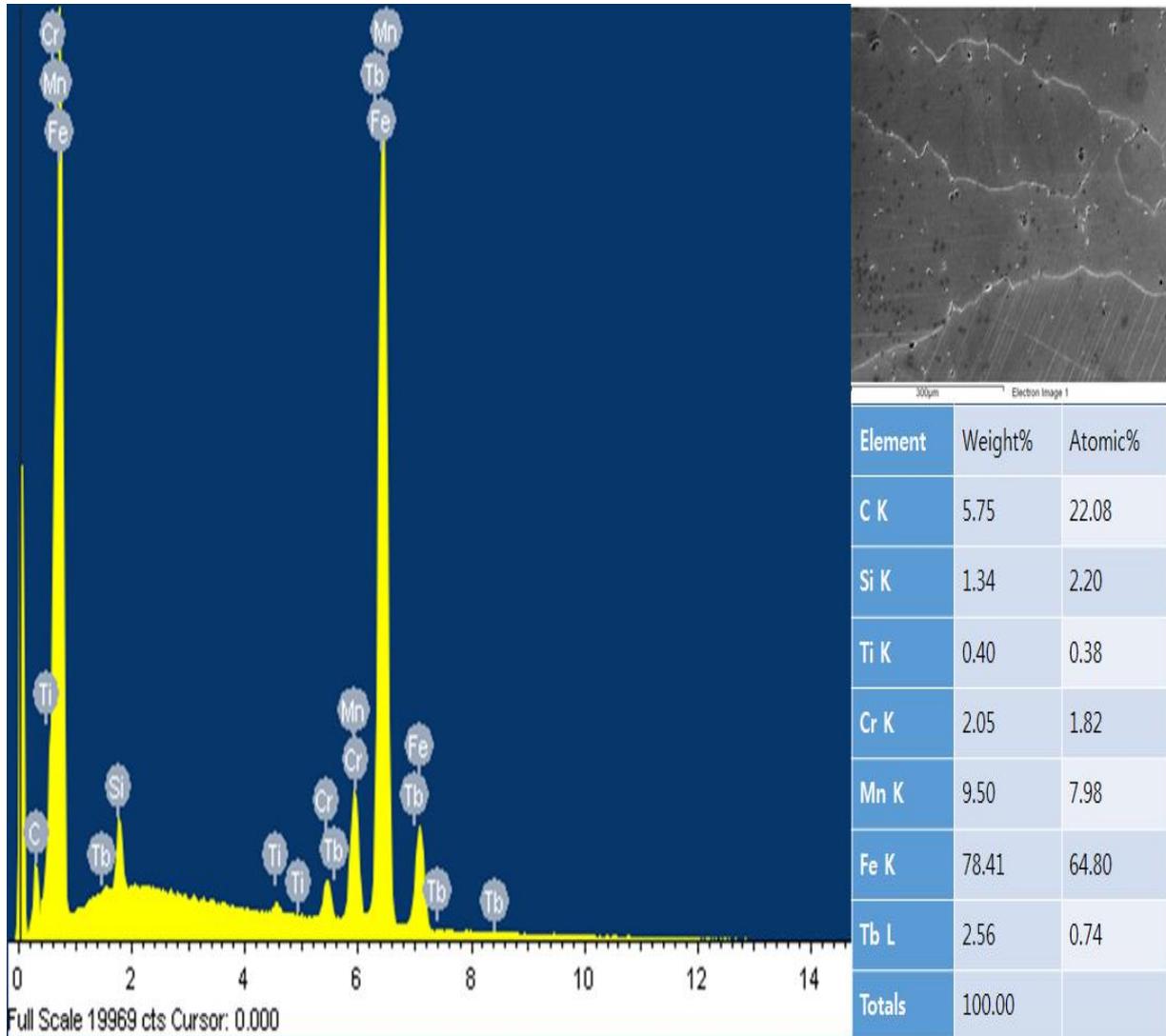


Figure 4.15 SEM-EDS analysis (200 magnification, #2).

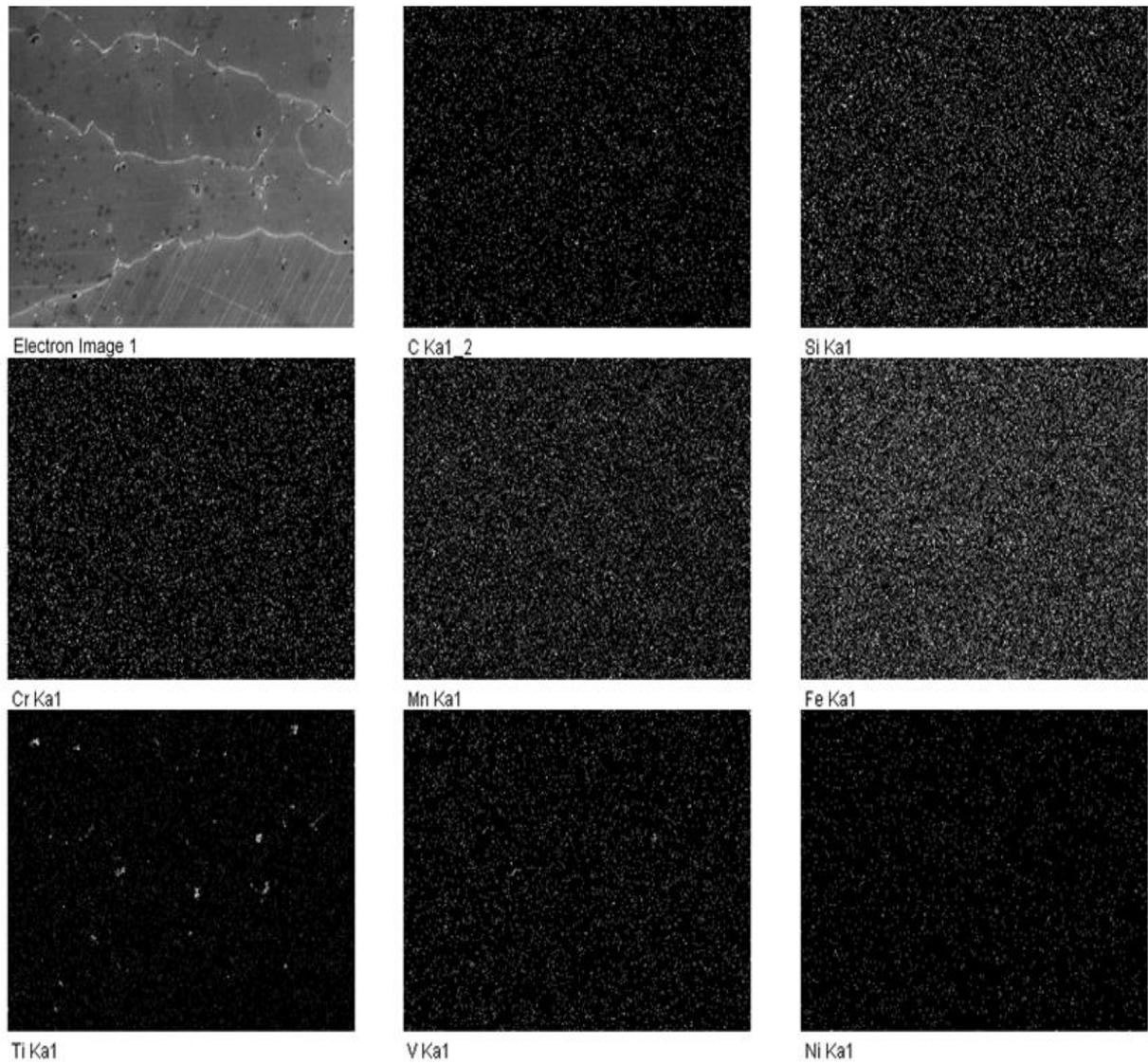


Figure 4.16 Alloying element distribution by SEM-EDS MAPPING analysis
(200 magnification, #2).

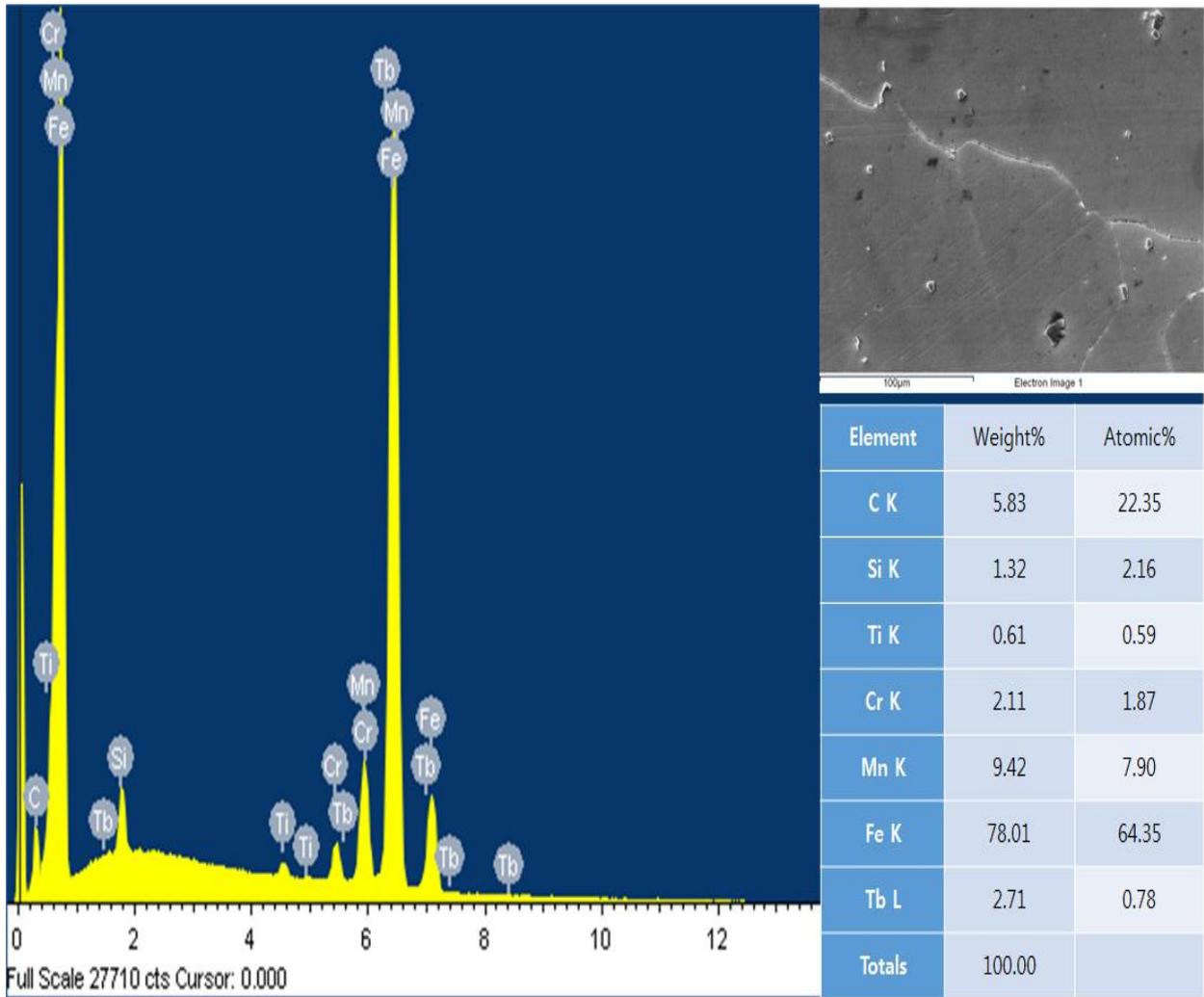


Figure 4.17 SEM-EDS analysis (500 magnification, #2).

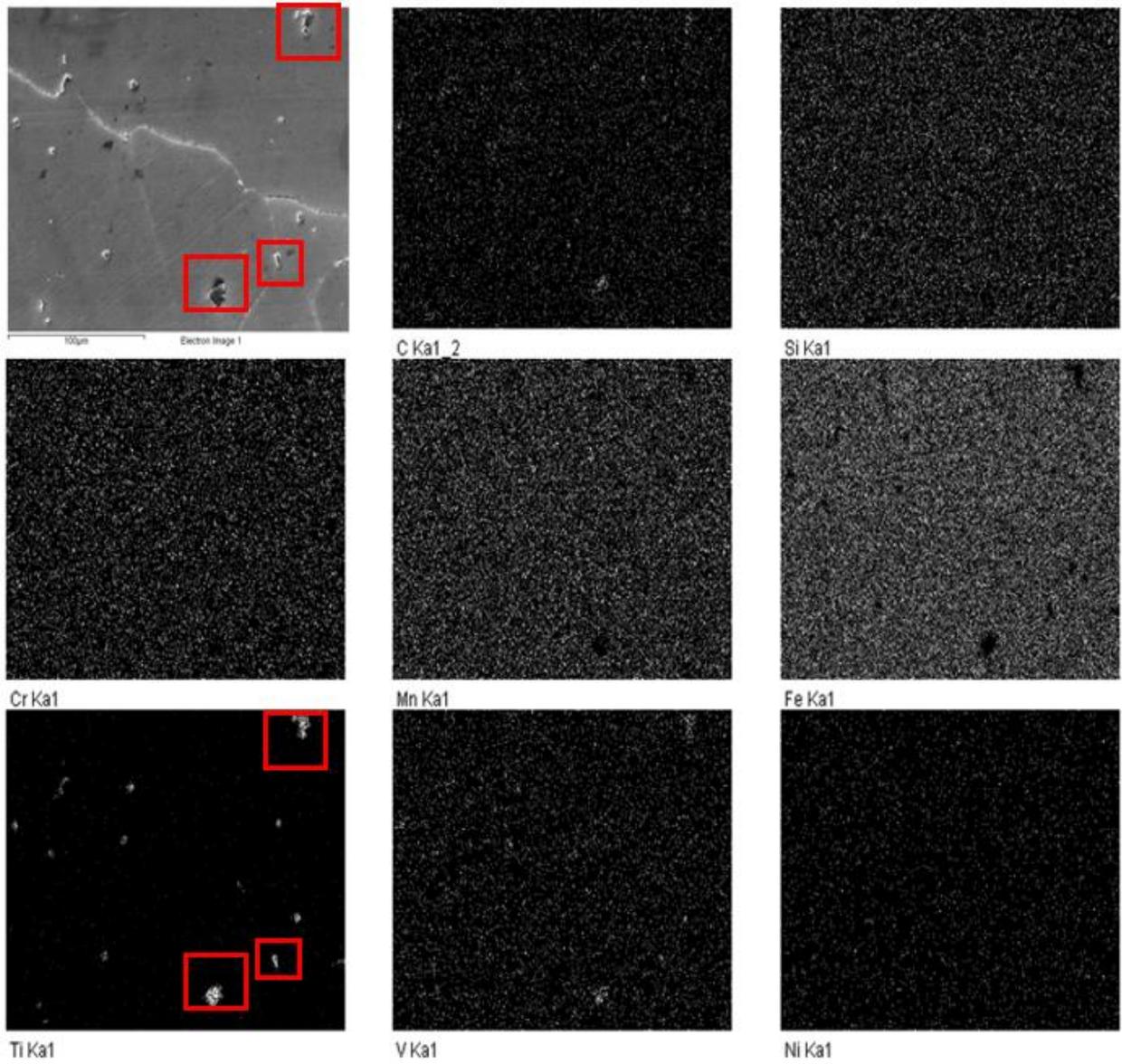


Figure 4.18 Alloying element distribution by SEM-EDS MAPPING analysis
(500 magnification, #2).

4.4 마찰마모 특성

마모시험 후 시간에 따른 마모량을 측정한 결과를 Figure 4.24 에 나타내었다. 시간에 따른 마모량은 50 시간의 증가에 따라 2 가지 시편 모두 증가하는 경향을 나타내었으며, 50 시간 이후에는 마모량에는 큰 차이가 나타나지 않는 것으로 판단되었다.

시간에 따른 마모감량을 측정하여 시간에 따른 총 마모량을 Figure 4.25 에 나타내었다. 시간이 증가함에 따라 특정 마모량에 모두 수렴하는 경향을 나타내는 것으로 판단된다. 이는 마모가 진행됨에 따라 상대시험편인 SKD11 합금의 볼이 마모시험편이 마모가 진행됨에 따라 접촉면적이 커짐으로 인하여 마모시험편에 상대적으로 초기보다 적은 하중이 부하되면서 마모감량이 적어지는 것으로 사료된다.

하지만 마모시험은 여러 시험조건의(온도, 습도 등) 영향을 받기 때문에 동일 시험조건 하에서 합금 #1, #2 의 마모특성을 비교함에 있어서는 큰 의미가 있다고 사료된다. 상기 2 개의 시편 중 Ti 을 첨가한 합금의 미세조직에서도 결정립계 내부에 탄화물이 고르게 분포하는 것이 마모특성에도 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.



Figure 4.19 Pin on Disk wear test.



Figure 4.20 Pin-on-Disk.

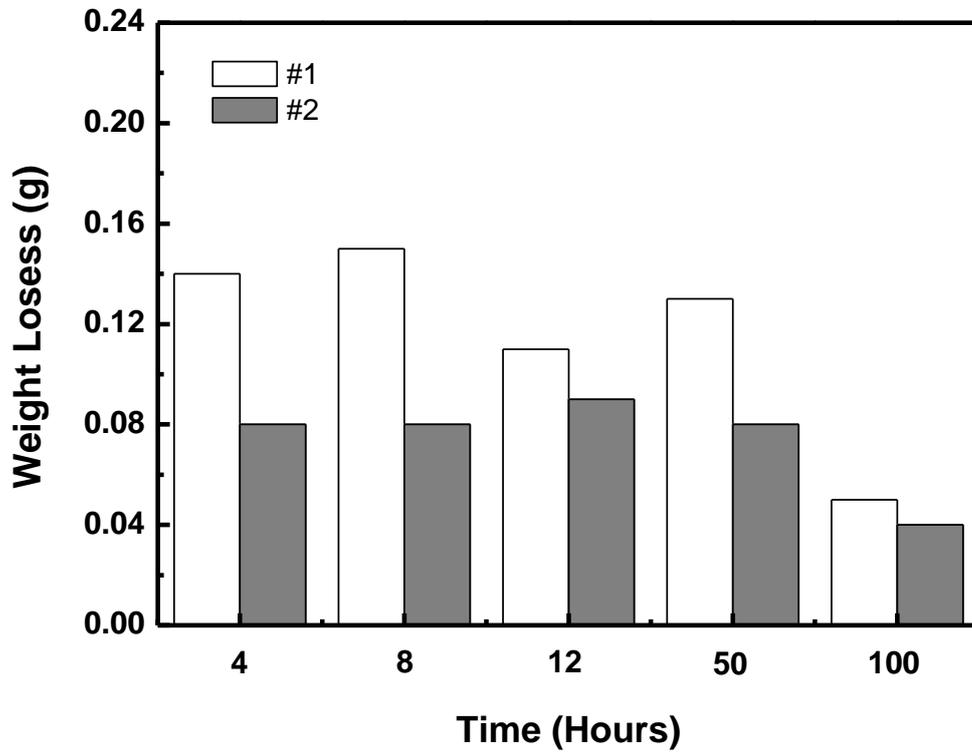


Figure 4.21 Additional weight losses.

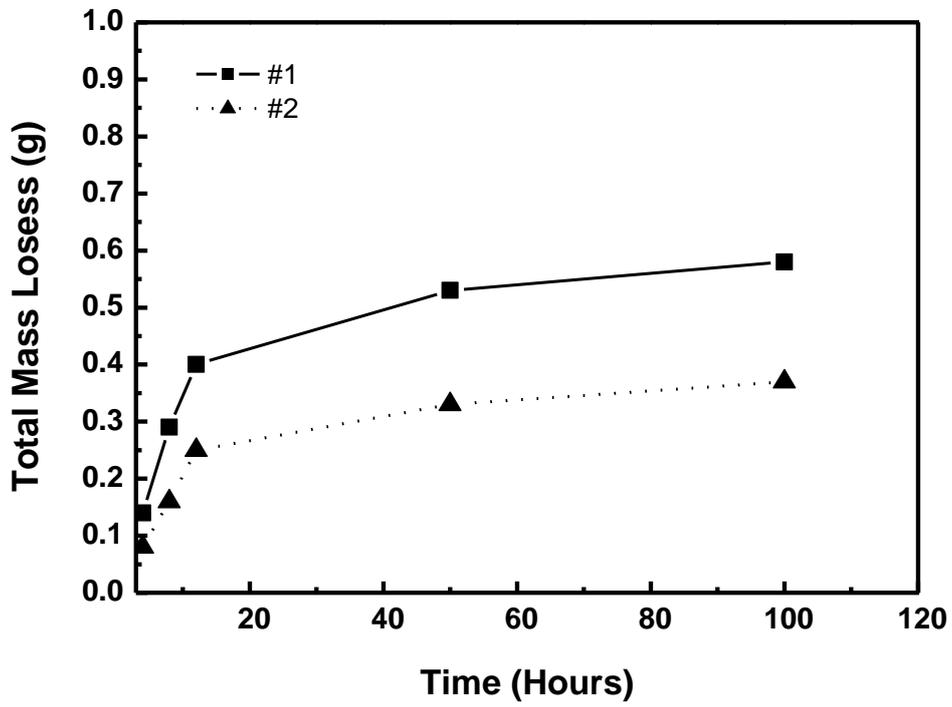


Figure 4.22 Total weight losses.

4.5 피로특성

시험결과를 바탕으로 최소자승법(Least Square Method)을 이용한 금속소재시험편의 평균 S-N 곡선을 아래의 식을 이용하여 계산하였으며, 일반적인 금속소재의 수명인 1,000,000 Cycles 에 해당하는 피로한도를 확인하였다

S-N 피로특성 Figure 4.26 을 통하여 기존합금대비(#1) 약 9 %의 피로특성 향상을 최적 설계합금(#3)에서 나타내었다.

$$\log N = \log c - m \log S \quad (3)$$

Where

N = Number of cycles

S = Stress range

m = Negative inverse slop of S-N curve

log c = Intercept of log N-axis by S-N Curve

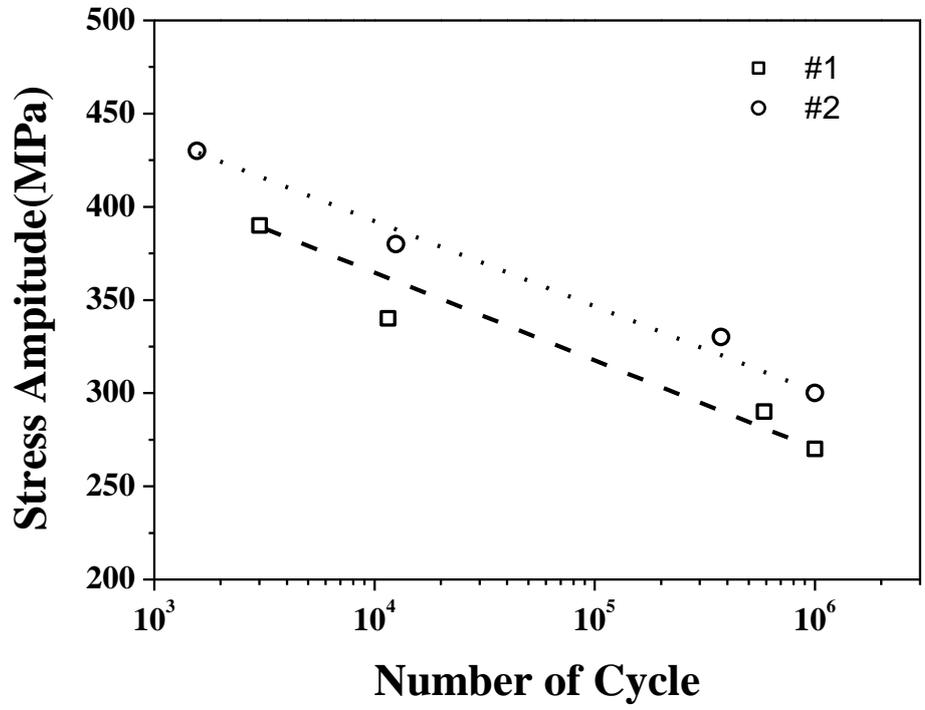


Figure 4.23 S-N curves.

5. 결론

본 연구에서는 고강간강에 C, Mn, Cr의 조성은 고정시켜두고, Ti 효과를 확인하기 위하여 Ti 합금원소를 첨가하여 기계적 특성연구를 수행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 고강간강의 베이스에 12 % Mn, 2.2 % Cr, 1.5 % Ti 의 성분으로 합금을 도출하였다. 합금의 주조 후 기계적 특성평가를 진행한 결과 기존의 SCMNH11 합금대비파쇄기에서 가장 중요한 특성인 마모시험결과 기존합금(#1) 대비 Ti 첨가합금(#2)이 약 40 % 향상된 마모특성(총마모량) 결과를 나타내었다. 인장시험 및 경도시험을 통한 결과에서도 기존합금(#1) 대비 Ti 첨가합금(#2)가 인장강도 19 MPa, 항복강도 27 MPa, 연신율 18% 및 경도 12 HBW 10/3000 의 향상된 결과를 확인하였다. 피로특성을 통하여 기존합금(#1) 대비 최적의 합금(#2)가 약 9 %의 피로특성(무한수명) 향상을 나타내었다.

2) 기존 합금의 분석(#1)을 통하여 열처리 조건의 개선이 필요하다는 결과를 미세조직을 통하여 도출하였다. 최적의 열처리 도출을 위하여 기존 합금 및 최적도출 합금 등 2개의 합금을 이용하여 시험장비를 사용 열처리 조건을 도출하였다. 최적의 합금(#2)은 1100°C, 유지시간 5 시간, Ti 1.5 % 고용되었을때 Cr 탄화물로 존재한다고 사료된다. 고강간강의 합금에 결정립계 내부에 미세한 탄화물의 분포를 통하여 강도 및 마모특성이 향상될 것으로 생각된다.

최적의 열처리 조건인 1100 °C에서 경제성을 고려하여 5 시간 유지하는 것으로 최종 도출하였다. 이러한 최적 열처리 조건 및 최적의 합금 도출을 통하여 제조제품의 기계적 특성이 최상의 조건을 유지할 수 있으며, 실제 현장에 적용될 시 수명의 향상될 것으로 생각된다.

6. 참고문헌

- [1] W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys" McGraw Hill, (2009) pp. 132-134.
- [2] J. K. Kim, G.M. Kim and S.J. Kim, J. Nucl. Mater. 289 3 (2001) pp. 263-269
- [3] M. Nasim, B.C. Edwards, E.A. Wilson, Mater. Sci. Eng. A281 (2000) 56-67.
- [4] DING Hua, TANG Zheng-You, LiWei, WANG Mei, SONG Dan, Journal of iron and steel research, international. 2006, 13(6) : 66-70.
- [5] Bevis Hutchinson, Norman Ridley, Scripta Materialia 55 (2006) 299-302.
- [6] Jing Tianfu, Zhang Fucheng, Materials Letters 31 (1997) 275-279.
- [7] Susilk. Putatunda, Materials and Design 24 (2003) 435-443.
- [8] Yunoshin IMAI, Toshio SAITO, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals 22, 1962.
- [9] Xie Jingpei, et al., JOURNAL OF RARE EARTHS. Vol. 24, Spec, Dec. 2006, 401.
- [10] O. Crassel, L. Kruger, G. Frommeryer, L.W. Meyer, Int. J. Plasticity 16, 1391, (2000).
- [11] S.Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, Mater. Sci. Eng. A, 387-389, 143, (2004).
- [12] O. Bouaziz, N. Guelton, Mater. Sci. Eng. A, 319-321, 246, (2001).

- [13] D. Barbier, N. Gey, S. Allain, N. Bozzolo, M. Humbert, Mater. Sci. Eng. A, 319-321, 246, (2001).
- [14] G.G. Chin, S.G. Kim, S.K. Kim and I.R. Sohn, Tre Met. Mater. Eng. 19, 12 (2006).
- [15] K. Y. Lee, S. J. Kim, Wear 255 (2003) pp. 481-488.
- [16] M. W. Lee, Y. K. Kim, Y. M. Oh, Wear 255 (2003) pp. 157-161.
- [17] Metals Handbook, 9th ed, vol.8, American Society for Metals, (1973) p. 191.
- [18] A. Holden, J.D. Boten and E.R. Pety : JISI 209 (1971) 721.
- [19] 藤田, 盛, 大西, 野間 : 鐵乙鋼 59 (1973) 1131.
- [20] H.A. Hardfield : "Manganese Steel", Olver and Boyd, (1956).
- [21] L. Kaufmann and M. Cohen : Prog. In Metal Phys., 7 (1958) 175.
- [22] F.J. Maratray and T.E. Norman : Revue de Metall., Jun (1961) 459.
- [23] T.E. Norman, A. Solomon and D. V. Doane : Trans. AFS 68 (1960) 287.
- [24] W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys" McGraw Hill, (2009) pp. 132-134.
- [25] J. K. Kim, G.M. Kim and S.J. Kim, J. Nucl. Mater. 289 3 (2001) pp. 263-269.
- [27] ASM HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams (1992) PP. 869.
- [28] Sh. Kheirandish, Sh. Mirdamadi, and Y. H. K. Kharrazi, Effect of titanium on cast

structure of high speed steel, Materials Science and Technology April 1998 Vol. 14.

Abstract

Effect of Titanium Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of Carbon High Manganese Steels

Myungsub Koo

Automotive and shipbuilding Technology, University of Ulsan, Daehak-ro 93 Nam-gu, Ulsan, 680-749, Korea

A study was conducted to develop the manganese steel with high work hardening and tensile strength for a crusher, a part thermal power generation. Manganese steels with various amount of C, Mn and Ti are processed and evaluated for microstructures and mechanical properties based on the alloying elements and the heat treatment conditions. Carbon is an austenite stabilizing element in addition to Mn and Ni. because it is the element that the maximum of 1.8 wt% carbon is contained in the 12% Mn steel and remarkably lowers the martensite start temperature. The Ms temperature is present as austenite even at room temperature. Therefore, after evaluating the mechanical properties according to the composition of the alloy, it was used as the crusher material for the thermal power generation, and the mechanical properties were observed by using Fe-Mn-

Ti steel which is considered to be satisfactory in terms of mechanical properties. As the annealing proceeded at 1100 °C, the carbide phase distributed in the grain boundaries was solidified with 1.5 wt% Ti added during heat treatment and precipitated as Cr carbide inside the grain boundaries during quenching heat treatment. In addition, microstructure photographs of the alloy containing 1.5% of Ti added with fine carbide in the grain boundaries were confirmed. It is expected that these finely distributed carbides increase the resistance to surface wear compared to alloys containing only Mn. The most outstanding mechanical properties of Fe-Mn-Ti steel were found at 1100 °C. After holding for 5 hours, water quenching was performed. The tensile strength was 649 MPa, the yield strength of 492 MPa, Elongation of 29%, hardness of 248 HBW 10/3000, wear characteristics and fatigue characteristics, which are important characteristics of crusher material are improved.