

論 文

鑄鐵의 基地組織에 미치는 Mischmetal Hydride의 添加效果

崔奮川, 陳永喆

Matrix Development in Cast Iron by Addition of Mischmetal Hydrides

Dap - Chun Choi,* Young - Chul Jin**

Abstract

In this study we have investigated the effects of Mm, MmH and MmH₂ on the matrix development in cast iron, The conclusive summary is as follows:

The spheroidal graphite was observed when 0.5wt.% or more of mischmetal was added and the matrix was of ledeburite structure, but bull's eye structure was not observed. On the other hand, the bull's eye structure was observed when 0.25wt.% of MmH, or 0.25wt.% to 0.5wt.% of MmH₂ was added. Above limit of the additives, the matrix changed into ledeburite structure. As the hydrogen content of mischmetal compound increased from MmH, the range of additives to obtain bull's eye structure expanded. This reveals the significant effect of mischmetal hydride on matrix development in cast iron and the possibility of practical use of the additives.

1. 緒 論

鑄鐵중에 함유된 水素가 鑄鐵의 黑鉛形狀 및 基地組織의 변화에 미치는 영향에 대해서는 많은 보고가 있으며 球狀黑鉛成長機構의 하나인 氣泡說을 주장한 張 등^{1,2)}은 용탕중에 개재된 水素氣泡가 黑鉛의 晶出位置로 된다고 주장하고 있다. 한편 용탕내의 용해水素는 片狀黑鉛의 생성을 촉진하며 球狀化를 저해한다^{3,4)}는 보고도 있으며 基地組織에 대해서는 水素는 매우 강력한 炭化物安定化元素^{4,5)}이므로 球狀黑鉛鑄鐵에서는 매우 낮은 수준으로 유지해야한다고 알려져 있다. 또한 黑鉛球狀化元素인 Mg와 Ce등도 매우 강력한 炭化物安定化元素로 과잉 첨가되면 基地가 白銑化 된다⁶⁻¹⁰⁾고 보고되어 있다.

이러한 점에서 보면 용탕중의 水素溶解量 및 잔류된 球狀化元素의 量이 많아지면 球狀黑鉛鑄鐵의 基地조직은 당연히 白銑化傾向을 나타낼것이다. 그러나 용탕중에서 黑鉛球의 成長은 炭素의 확산과 함수관계¹¹⁻¹³⁾가 있으므로 용탕중에 黑鉛粒數가 많으면 많을수록 단위시간당 黑鉛成長量이 증가될 것이며 球狀黑鉛鑄鐵의 基地組織은 용탕중의 水素溶解量, 잔류球狀化元素의 量 및 黑鉛粒數의 상호관계에 의해 결정될 것으로 생각된다.

따라서 本 研究에서는 아직 黑鉛球狀化劑로 사용된바 없는 mischmetal hydride (시판 mischmetal을 MmH와 MmH₂상태로 hydride 화시킨것)를 共晶組成의 용탕에 여러비율로 첨가한 후 徐冷한 試片과 mischmetal 로 처리한 試片을 비교 검토하여 氣泡說의 관점에서 基地組織에 대한 mischmetal hydride의 첨가효과와 黑鉛球狀化劑로서의 실용가능성을 검토하였다.

* 全南大學校 工科大學 (College of Engineering, Chonnam National Univ.)

** 全北大學校工科大學 (College of Engineering, Chonbuk National Univ.)

Photo.1 은 上述한 添加劑의 종류와 量에 따른 基地組織의 變化를 나타내고 Table 3 은 이를 綜合하여 명료하게 나타낸 것이다.

Fig.2와 3은 試片의 平均黑鉛面積率과 平均炭化物面積率變化를 나타낸 것으로 Mm을 0.125와 0.25% 첨가한 경우는 共晶狀과 薔薇狀黑鉛이 混在된 조직이기 때문에 黑鉛面積率을 0%로 하였다.

Table.3에서 알 수 있는바와 같이 鑄鐵의 基地組

織은 세가지 다른 형태로 나타나고 있으며 이러한 조직이 얻어지는 條件은 上記 Fig.1 및 Photo.1을 보아 다음과 같이 서로 相異하다는 것을 알 수 있다.

첫째 Mm 0.125와 0.25%, MmH 0.125% 및 MmH₂ 0.125%를 添加한 경우

1) 冷却曲線은 Fig. 4-a)와 같이 큰 過冷을 일으키지 않고 共晶反應을 일으키는 형태를 나타내며 共晶最高溫度가 1134-1144℃ 정도로 매우 높았다.

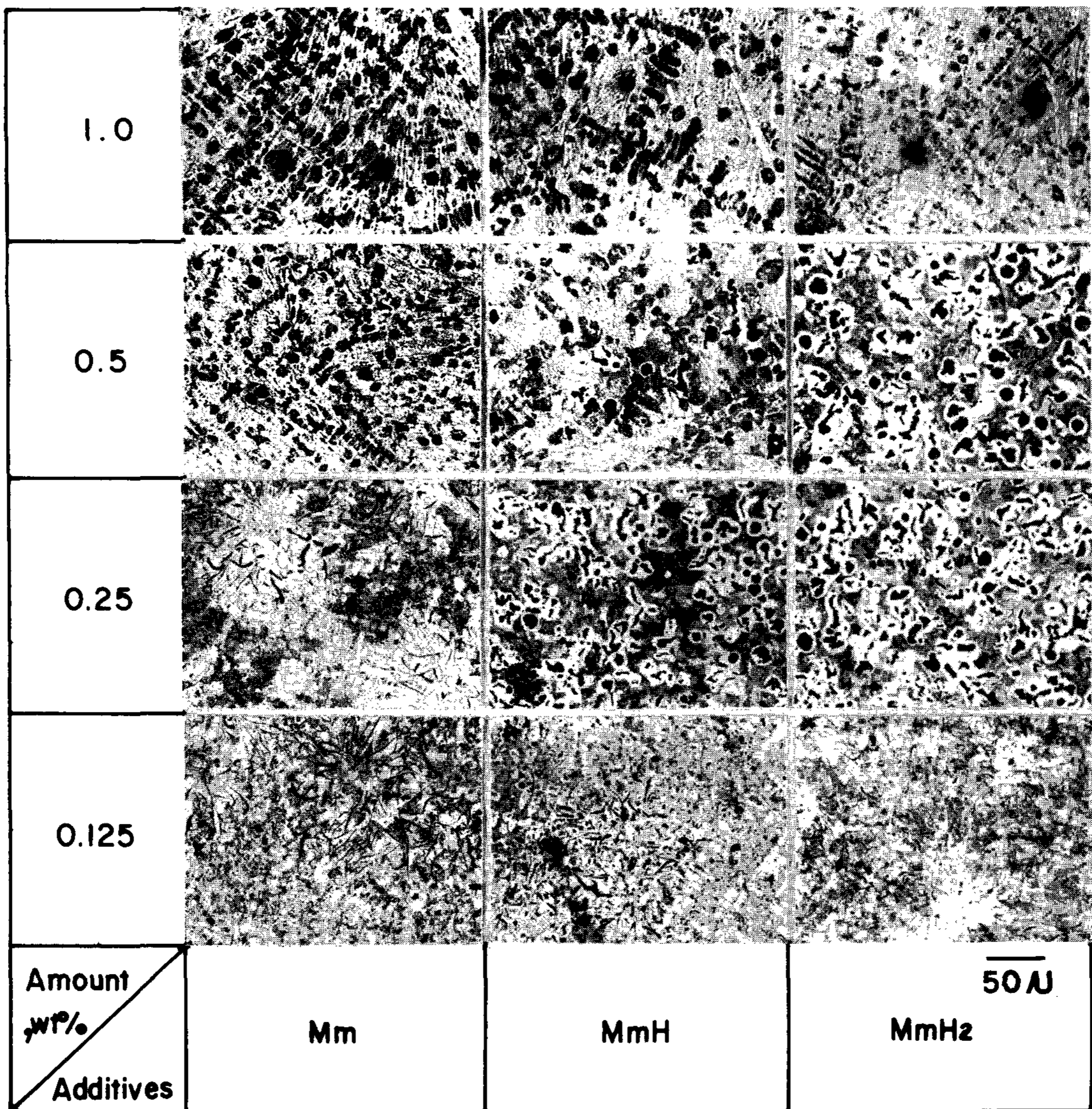


Photo 1. Change of matrix structures of the slowly cooled samples with the amount of mischmetal, MmH and MmH₂. 2% Nital etched.

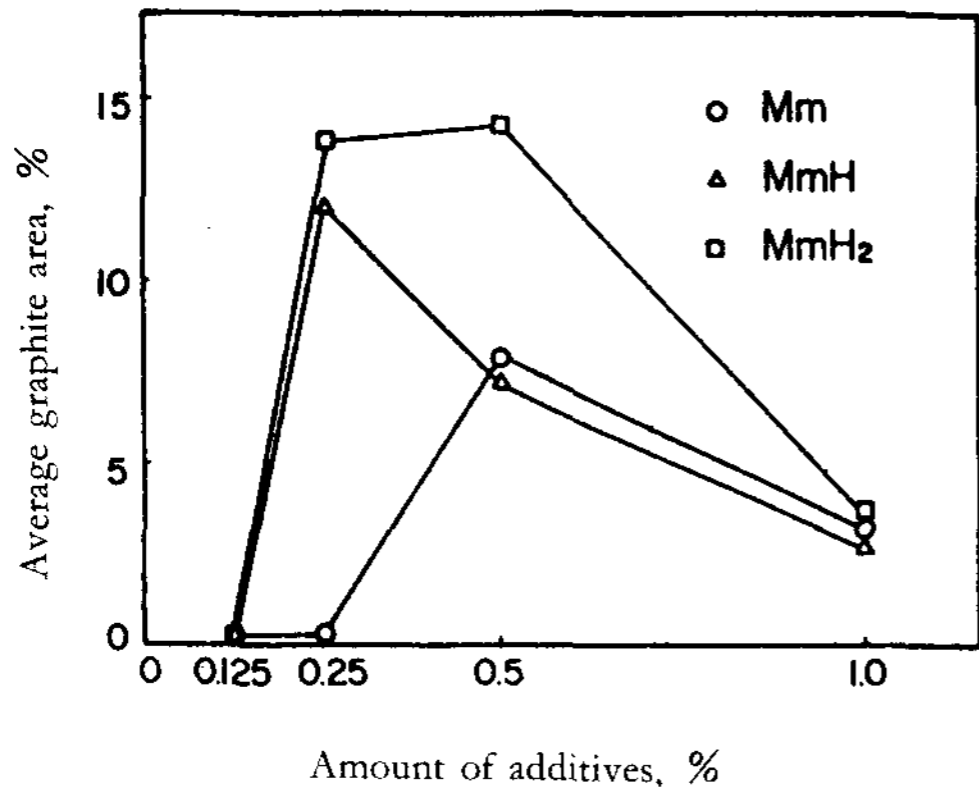


Fig. 2. Variation of the average graphite area with the amount of additives.

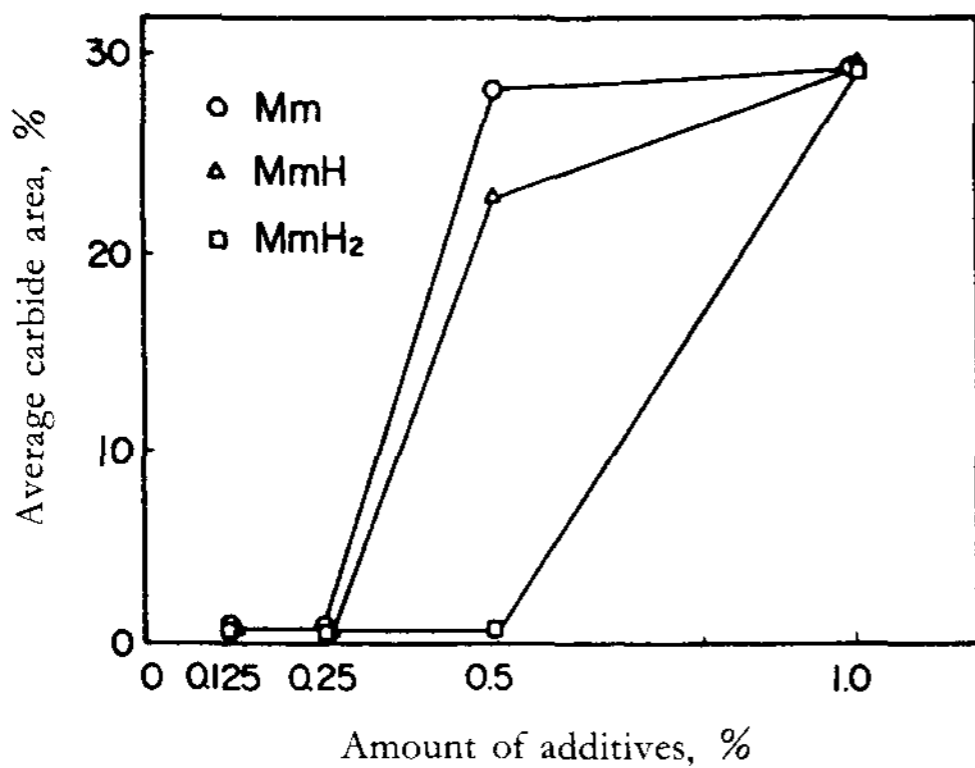


Fig. 3. Variation of the average carbide area with the amount of additives.

Table 3. Effects of additives and their amount on the matrix structure.

Additives Amount, %	Mm	MmH	MmH ₂
	0.125	P	F + P
0.25	P + F	P + F (BES)	P + F (BES)
0.5	P + C (LS)	P + C (LS)	P + F (BES)
1.0	P + C (LS)	P + C (LS)	P + C (LS)

P: pearlite F: ferrite C: carbide
 BES: bull's eye structure LS: ledeburite structure

2) 基地組織은 pearlite 또는 pearlite+ferrite가 混在하는 조직으로 되었다.

둘째 MmH 0.25%, MmH₂ 0.25와 0.5%를 첨가한 경우

1) 冷却曲線은 Fig. 4-b)와같이 共晶最低溫度가 1100-1101°C 정도로 크게 過冷을 일으킨 후 凝固가 進行되었다. 따라서 放出된 잠열에 의한 再熱 때문에 共晶最高溫度가 1119-1121°C로 상당히 높아진 형태를 나타내었다.

2) 基地組織은 球狀黑鉛鑄鐵의 bull's eye組織에서와 같은 조직으로 되었다.

3) 平均黑鉛面積率은 11.8-14.6%로 대단히 크며 共晶炭化物은 존재하지 않았다.

셋째 Mm 0.5와 1.0%, MmH 0.5와 1.0% 및 MmH₂ 1.0%를 添加한 경우

1) 冷却曲線은 Fig. 4-c)와 같은 형태로 共晶最低溫度가 1098-1101°C로 매우 심한 過冷을 일으키며 共晶最高溫度도 1105-1108°C로 큰 再熱反應 없이 共晶反應이 進行되었다.

2) 基地組織은 ledeburite로 되었다.

3) 平均黑鉛面積率은 1.8~6.8%로 낮은 값을 나타내며 共晶炭化物面積率은 22.6~30.4%로 대단히 높았다.

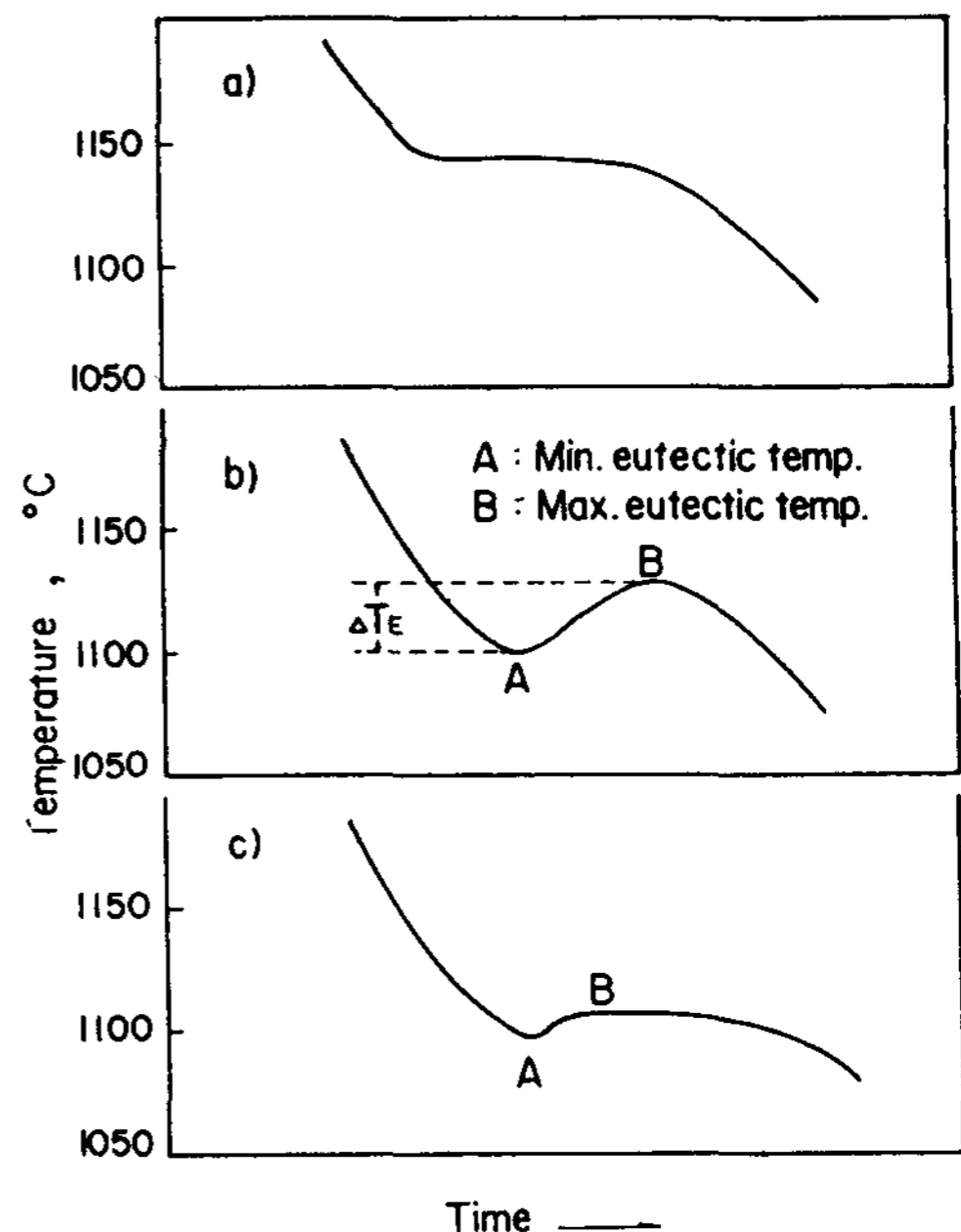


Fig. 4 The three types of solidification cooling curves.

그리고 Photo. 2는 Mm을 0.25%를 첨가한 때의 共晶 中期에서의 급냉조직을 나타낸다. Photo. 2-A)를 보면 液相이 일부 남아 있으나 대부분 共晶狀黑鉛組織(D)이며 이 組織중에서 薔薇狀黑鉛(B)이 성장되고 있고, 또한 각 組織內에 氣孔으로 생각되는 점들이 존재하고 있다. 또한 이를 2% nital로 부식시킨 Photo. 2-B)를 보면 共晶狀黑鉛이 존재하는 부위는 검은색(pearlite+ferrite)으로, 장미상흑연이 존재하는 곳은 회색(ferrite)으로 보이고 하단 우측 (L)에 液相이 일부 잔류하고 있음을 볼 수 있었다.

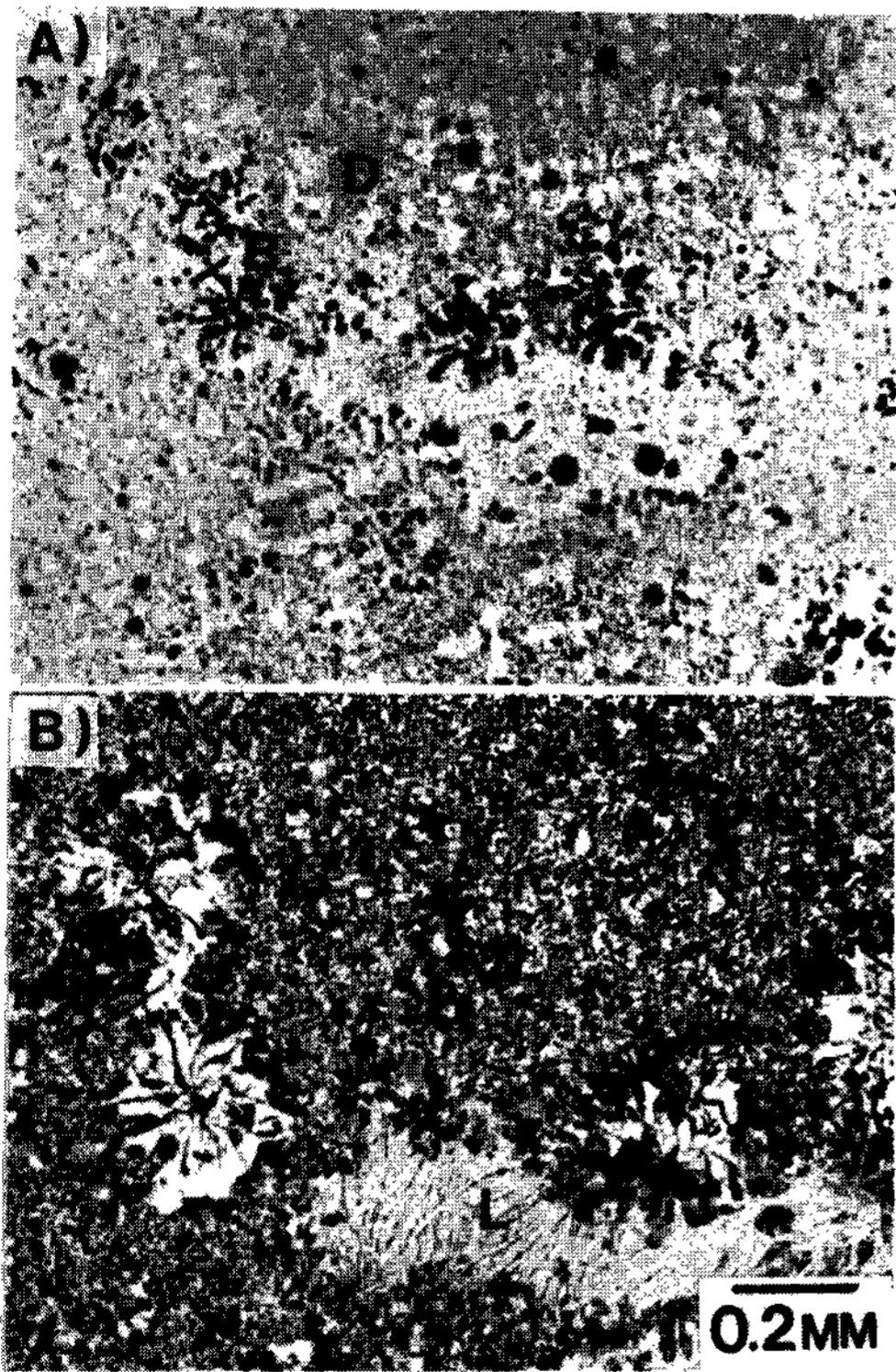


Photo 2. Microstructure of the sample treated by 0.25wt. % mischmetal, and water-quenched at the intermediate stage of eutectic reaction. A) As polished. B) 2% Nital etched.

本 研究에서는 熔解原料의 組成, 熔解溫度, 熔解 霧圍氣, 接種劑量 및 冷却速度등 실험조건이 거의 동일하기때문에 球狀化 處理劑의 종류(hydride 化 정도)와 첨가량에 따라 용탕내의 水素氣泡數, 熔解 水素量 및 잔류 Mm량의 차이가 생기고 이러한 차이는 鑄鐵의 基地組織에 직접 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 이를 근거로 용탕이 共晶反應을 일으키는 동안의 徐冷曲線을 검토하여 bull's eye

組織, ferrite와 pearlite의 混在組織 및 ledeburite組織이 출현하는 이유를 생각해보면 아래와 같다.

전술한 바와같이 Fig.4에 나타난 세가지 형태의 冷却曲線은 Table. 3과같이 각각의 組織과 대응관계가 있다는 것을 확인하였으며, Fig.5는 세가지 형태의 冷却曲線, 平衡黑鉛共晶溫度 및 炭化物共晶溫度와의 관계를 나타낸 것이다. 여기에서 黑鉛共晶溫度 $T_{E-gr.}^{\circ C}$ ¹⁴⁻¹⁶⁾ 는 $T_{E-gr.}^{\circ C} = 1154.4 + 6.5\% Si$ 에서 炭化物共晶溫度 $T_{E-w.}^{\circ C}$ ¹⁴⁻¹⁷⁾ 는 $T_{E-w.}^{\circ C} = 1104 + 9.8\% c - 12.1(\% Si - 3.00\% P)$ 에서 계산하였으며 本 實驗에서 사용한 주철의 黑鉛共晶溫度는 1168°C, 炭化物共晶溫度는 1115°C 정도이었다.

Fig. 5-a)는 Mm 0.125와 0.25%, MmH 0.125%, MmH₂ 0.125% 를 첨가한 경우의 冷却曲線이다. 여기에서 알 수 있는 바와 같이 過冷은 黑鉛共晶溫度이하로 비교적 크나 再熱反應은 거의 일어나지 않으면서 炭化物共晶溫度 이상에서 共晶凝固가 진행되고 있다. 즉 Mm, MmH 및 MmH₂는 다같이 소량 첨가되었기 때문에 용탕중에 球狀의 水素氣泡가 다소간 존재한다 하더라도 잔류Mm은 液狀에 富化되어 平衡共晶溫度이하로 過冷을 일으키므로 共晶細胞의 核生成을 촉진하여 片狀黑鉛이 정출하기 쉬운 조건으로 된다. 따라서 共晶中期에 Photo.2와 같이 조직 변화를 일으킨 후 최종적으로는 共晶狀(ASTM D형)과 薔薇狀黑鉛(ASTM B형)이 존재하고 基地는 pearlite 와 ferrite가 混在하는 조직이 된다고 생각된다. 즉 austenite 각을 통한 炭素原子의 확산에 의하여 일어나는 球狀黑鉛의 成長速度는 용탕과 접하면서 빠른 速度로 응고가 진행되는 片狀黑鉛에 비하여 그 速度가 느리므로 ¹¹⁻¹²⁾ 첨가량이 적어서 용탕중에 잔류된 水素氣泡數가 적은 경우에는 이들 水素氣泡

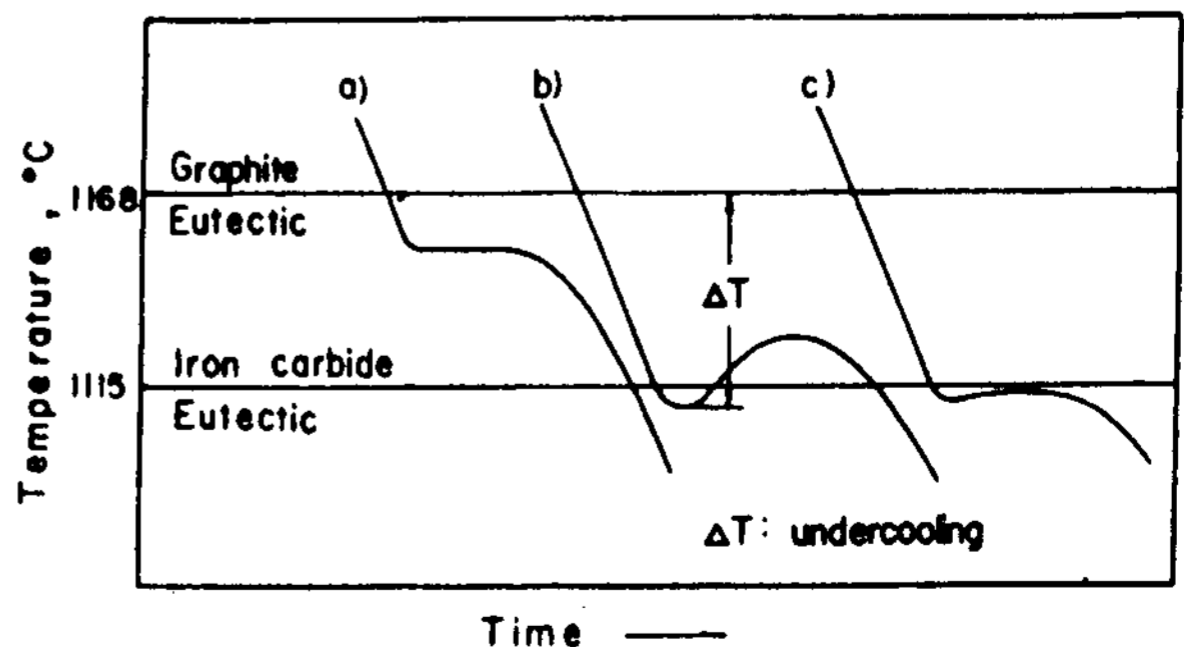


Fig. 5. Relation between the three types of solidification cooling curves and the equilibrium eutectic temperature.