

|||||
 論 文
 |||||

고 Si 구상흑연주철의 조직과 기계적성질에 미치는 Si과 Mo의 영향

김 종 연, 나 형 용

The Effects of Si and Mo on the Structures and Mechanical Properties in High Si Spheroidal Graphite Cast Iron

Jong Yeon Kim, Hyung Yong Ra

Abstract

Spheroidal graphite cast irons which are Fe-3%C-(4-6)%Si-(0-0.5)%Mo were studied to improve not only heat resistance but also mechanical properties. With increasing Mo content, the graphitization was decreased and carbide volume fraction was increased. The graphite spheroidization ratio was not decreased in Fe-3%C-6%Si-Mo system cast iron with increasing Mo content, but that was decreased in Fe-3%C-4%Si-Mo system and Fe-3%C-5%Si-Mo system cast irons. Hardness was increased with the Si and Mo contents. At constant Si content, tensile strength was increased with increasing Mo content, but that was decreased at 6%Si. In the experiment of oxidation, weight gain was decreased as the Si and /or Mo content increased, but increased at 1.5%Mo content.

1. 서 론

일반적으로 주철의 고온강도 및 내열성을 향상시킬 목적으로 주철에 Cr, Al, Mo과 같은 합금원소를 첨가하고 있지만, 그 첨가량이 많아짐에 따라 주철의 주조성이나 절삭성이 현저히 악화되어 주철 재료로서의 적용이 어렵게 된다.¹⁾ 그리고 내열주철재료로 많이 사용되는 고Si계 주철에서도 내열성 향상이란 점에서는 Si를 약13%까지 첨가하고 있으나, Si함량이 증가됨에 따라 기계적 성질이 나빠지므로 Si의 첨가도 충분히 고려해야 된다.

한편 회주철은 산화성분위기에서 가열-냉각을 반복하면 산화물이 기지의 결정립내, 결정립 경계 또는 흑연이 차지하고 있던 공극 등에 생성되며, 또 흑연화 현상으로 말미암아 흑연립이 성장한다.¹⁸⁾ 이렇게 생성된 산화물이나 조대화된 흑연립은 쉼기효과(notch effect)를 나타내므로 주철의도

를 저하시킨다.²⁾ 따라서 각종 주철의 내열성은 그 기지조직의 차이 뿐만 아니라 흑연형태의 변화에도 큰 영향을 받는다. 즉 구상흑연주철과 편상 흑연주철을 비교하여 보면 흑연의 형태가 비연속적인 구상흑연주철이 편상흑연주철 보다 내성장성, 내산화성 그리고 기계적 성질이 월등히 우수하다고 알려져 있다.^{3) 4)}

따라서 본 연구에서는 주철의 기지조직과 흑연조직을 미세화 시키며, 강도 및 경도를 증가시킬 뿐 아니라 조직 균질화에 효과가 있다고 알려진 Mo을 고 Si계 주철에 첨가하여 기지조직의 변화와 내열성 및 기계적 성질의 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조와 조직관찰

Sorel-Metal, 전해철, Fe-Si 및 Fe-Mo합금을 목표조성에 맞도록 고주파 유도로에 장입한 후, 약 1500°C에서 용해하고 1450°C의 용탕에 흑연구

상화제(TDCR-5) 1.5%를 플러저법으로 첨가하여 흑연구상화처리 하였다. 그리고 주철 용탕을 1분간 유지한 후 생형에 주입하여 시편을 제조하였으며, 제조한 시편의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

주방상태의 조직은 봉상시료($\phi 25 \times 160\text{mm}$)의 하부로부터 30mm되는 부분을 절단하여 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고 시편의 임의의 부분 5군데를 택하여 100배로 촬영하고, 이 조직사진에 임의로 택한 10개의 검사선상에 단선된 곳을 계수하여 조직분율을 구하였다. 그리고 흑연구상화율은 谷村⁵⁾가 제안한 “흑연구상화율 판정법”을 이용하여 측정하였다.

2.2 경도와 인장강도 시험

경도는 브리넬경도 측정기로 10회이상 측정하여 산술평균한 값을 택하였다.

이 때 경도시험 하중은 3000kg이었으며, 하중시간은 15초이었다.

인장강도는 봉상시료를 KS B 0801 8B의 주철 인장시험편으로 가공하여 Instron 인장시험기에서 full scale load는 10ton, crosshead speed는 2mm/min, chart speed는 20mm/min로 하여 측정하였다.

2.3 고온 내산화시험

봉상시료의 하부로부터 40mm되는 부분을 절단하여 $\phi 11\text{mm}$, 두께 5mm의 시편으로 가공하고, 시편의 표면거칠기를 동일하게 만들기 위해 1200번 연마지로 연마한 후, 이를 850°C와 950°C로 유지된 관상로에 장입하여 대기중에서 일정시간 가열하였다. 그리고 산화 전후의 중량변화를 측정하여 산화량을 측정하였으며, 시편의 산화면이 손상되지 않도록 먼저 시편을 mounting한 다음 절단하여 광학 현미경으로 산화층의 두께와 산화층 부근의 조직을 관찰하였다.

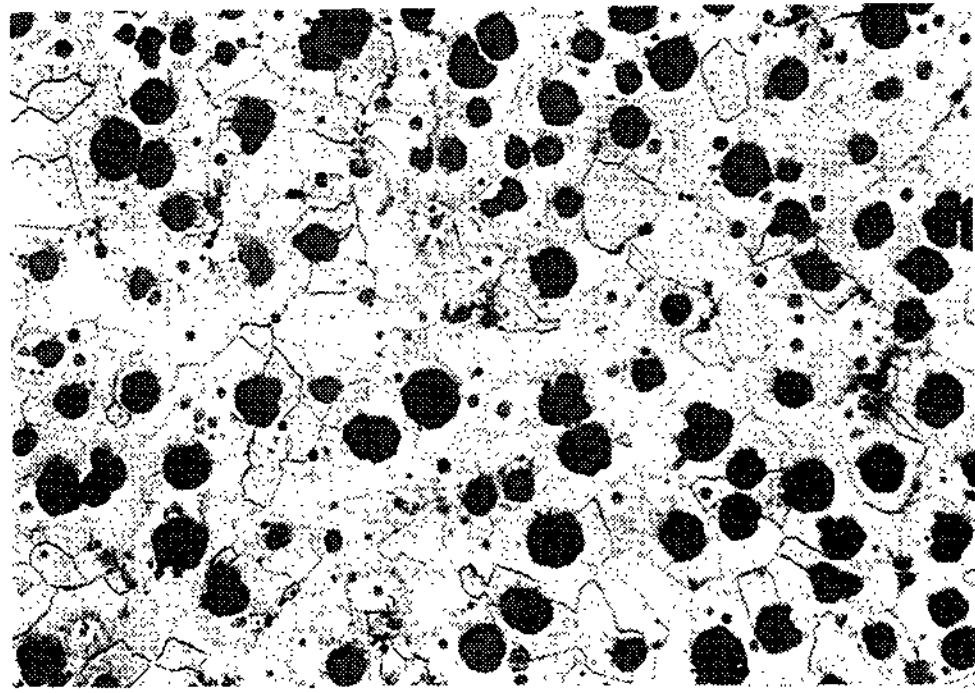
3. 실험결과 및 고찰

3.1 주조조직에 미치는 Si과 Mo의 영향

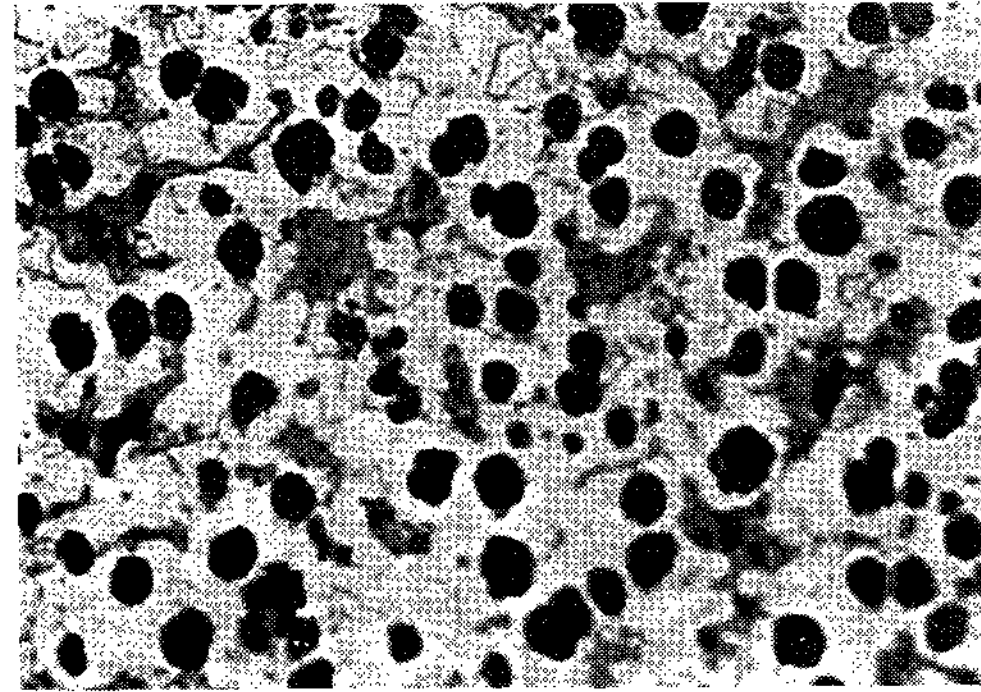
Photo 1은 Fe-3%C-4%Si-Mo계 주철에서 Mo함량의 변화에 따른 주방상태의 조직 사진으로서, Mo함량이 0.5%이하인 (a), (b)에서는 흑연의 형상이 구형이었으나, (c), (d)와 같이 Mo함량이 1.0-1.5%인 경우에는 흑연이 불규칙한 형상을 이루고 있다. 그런데 일반적으로 탄소당량이 4.3%를 넘는 과공정주철에서는 흑연의 형상이 구형으로 되기가 쉽고, 또 그 크기도 작아진다는 보고가 있다.⁶⁾ 그런데 Fe-3%C-4%Si-Mo계 주철에서

Table 1. Chemical composition of specimens (wt. %)

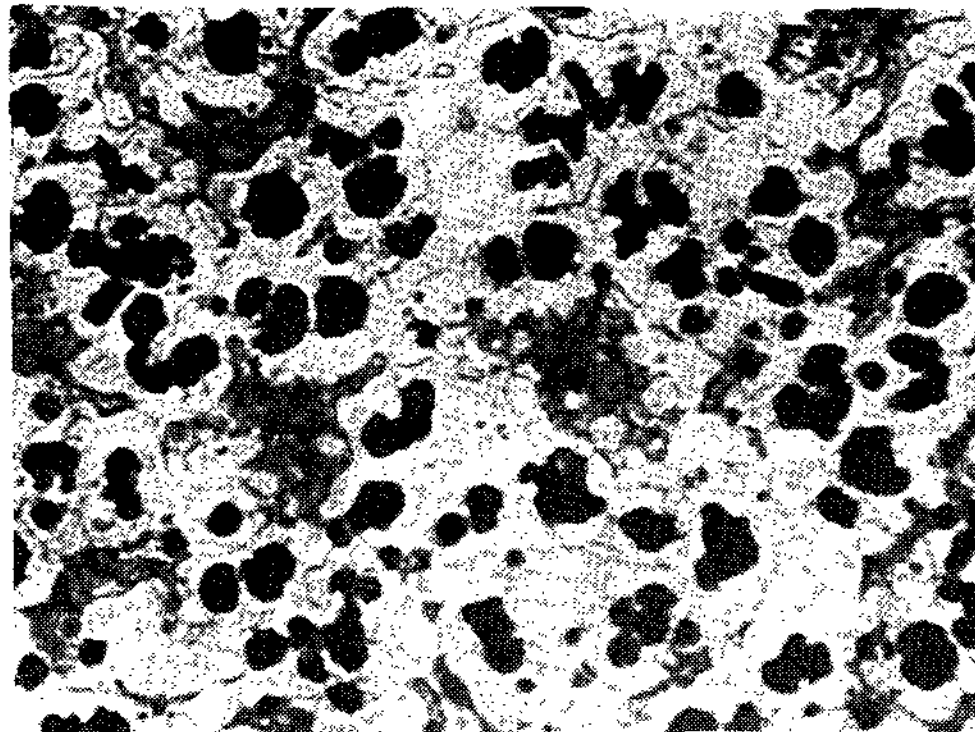
element No.	C	Si	Mn	P	S	Mo	Mg
1	2.85	3.72	0.031	0.044	-	-	0.049
2	2.82	3.74	0.036	0.055	-	0.51	0.054
3	3.07	3.78	0.037	0.071	-	0.81	0.048
4	2.91	3.84	0.056	0.087	-	1.25	0.052
5	3.05	4.81	0.036	0.054	-	-	0.050
6	3.05	4.62	0.034	0.057	-	0.47	0.052
7	2.98	4.48	0.031	0.052	-	0.80	0.047
8	2.95	4.67	0.064	0.047	-	1.30	0.045
9	2.96	5.78	0.036	0.047	-	-	0.055
10	2.78	5.75	0.047	0.051	-	0.43	0.051
11	3.06	5.61	0.059	0.032	-	0.77	0.047
12	2.92	5.79	0.048	0.039	-	1.28	0.048



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 1. Optical microstructures of Fe-3%C-4%Si-Mo system cast iron

- (a) Fe-3%C-4%Si
- (b) Fe-3%C-4%Si-0.5%Mo
- (c) Fe-3%C-4%Si-1.0%Mo
- (d) Fe-3%C-4%Si-1.5%Mo

는 Mo 함량이 0.5% 정도까지 첨가될 때에는 과공정 조성을 유지하여 구상흑연과 오스테나이트의 공정반응이 일어나게 되므로 페라이트기지에 구상흑연이 잘 발달하였으나, Mo 함량이 1.0-1.5% 정도로 증가 하면 먼저 오스테나이트 수지상이 형성된 후 공정반응이 일어나게 되므로 구상흑연이 오스테나이트 수지상 사이에 나타나게 되어 불규칙한 형상을 이루었다고 생각된다. 그리고 냉각됨에 따라 오스테나이트부터 탄소가 공정흑연 주위로 확산·이동되어 흑연형상의 불규칙성이 더욱 심화되는 것으로 생각된다.

Photo 2는 Fe-3%C-5%Si-Mo계 주철에서 Mo 함량에 따른 주방상태의 조직사진으로서 (a), (b), (c)에서는 구상흑연이 정출하였으나, (d)에서는 불규칙한 형상의 흑연을 나타내었다. 즉 Mo

함량이 1%인 Photo 2의 (c)에서는 Photo 1의 (c)의 경우와 달리 흑연의 형태가 구형이었음을 알 수 있다. 이는 흑연화 촉진원소인 Si를 5% 첨가함으로써 공정점을 저탄소쪽으로 이동시킨 결과 초정 오스테나이트 수지상이 정출되지 않은 상태에서 공정응고를 일으킨 결과라고 생각된다.

그리고 Fe-3%C-6%Si-Mo계 주철에 Mo 함량을 변화시킨 경우의 조직사진을 Photo 3에 나타내었는데, Photo 1 및 Photo 2의 경우와 달리 1.5% Mo를 함유하는 주철에서도 구상흑연이 잘 발달하였음을 알 수 있다.

그리고 Photo 4는 Fe-3%C-5%Si-0.5%Mo 주철의 조직을 고배율로 관찰한 사진으로 공정셀 경계부에 퍼얼라이트가 석출하였음을 알 수 있다. 즉 퍼얼라이트 안정화 원소인 Mo가 공정셀 경계

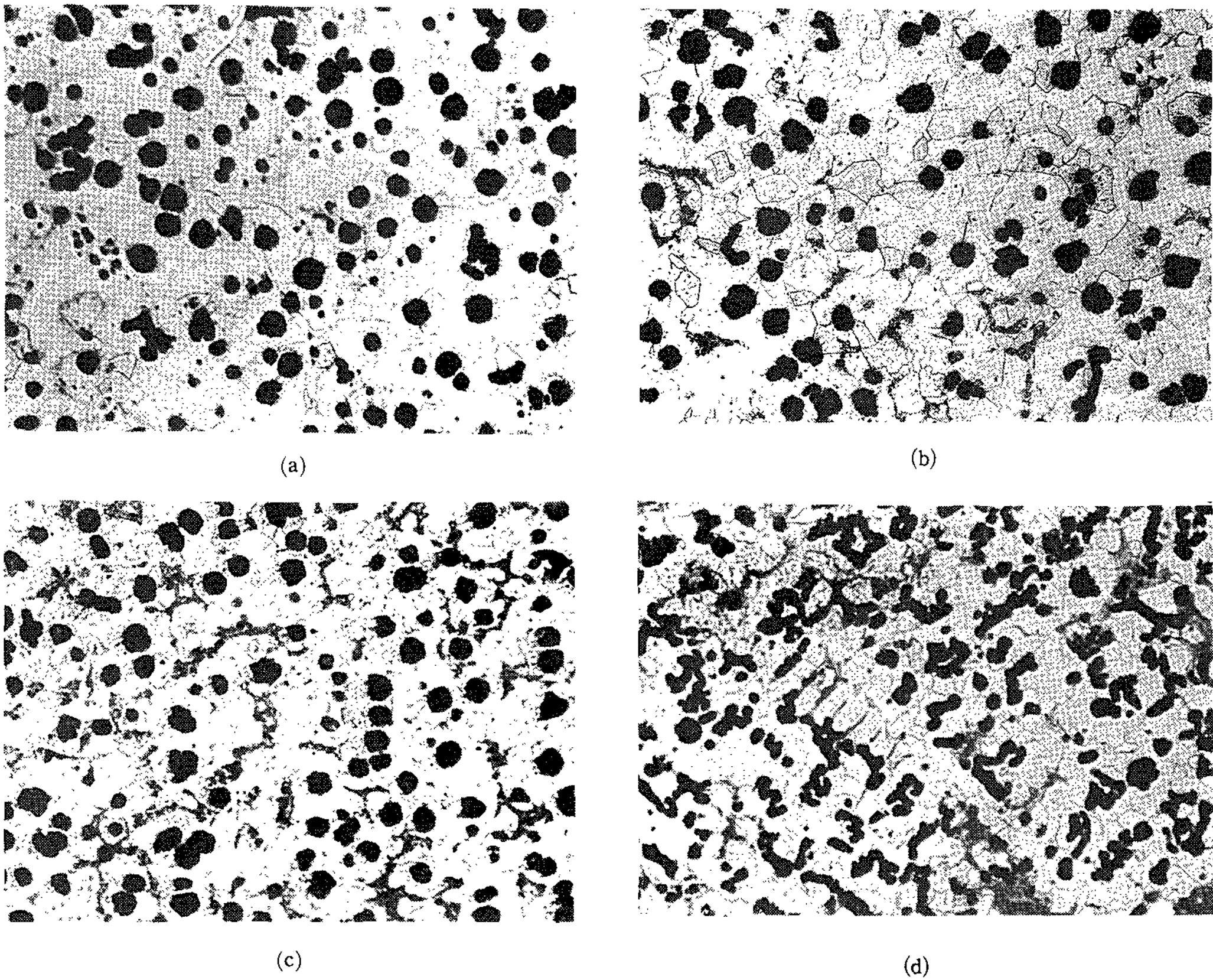


Photo 2. Optical microstructures of Fe-3%C-5%Si-Mo system cast iron

- (a) Fe-3%C-5%Si
- (b) Fe-3%C-5%Si-0.5%Mo
- (c) Fe-3%C-5%Si-1.0%Mo
- (d) Fe-3%C-5%Si-1.5%Mo

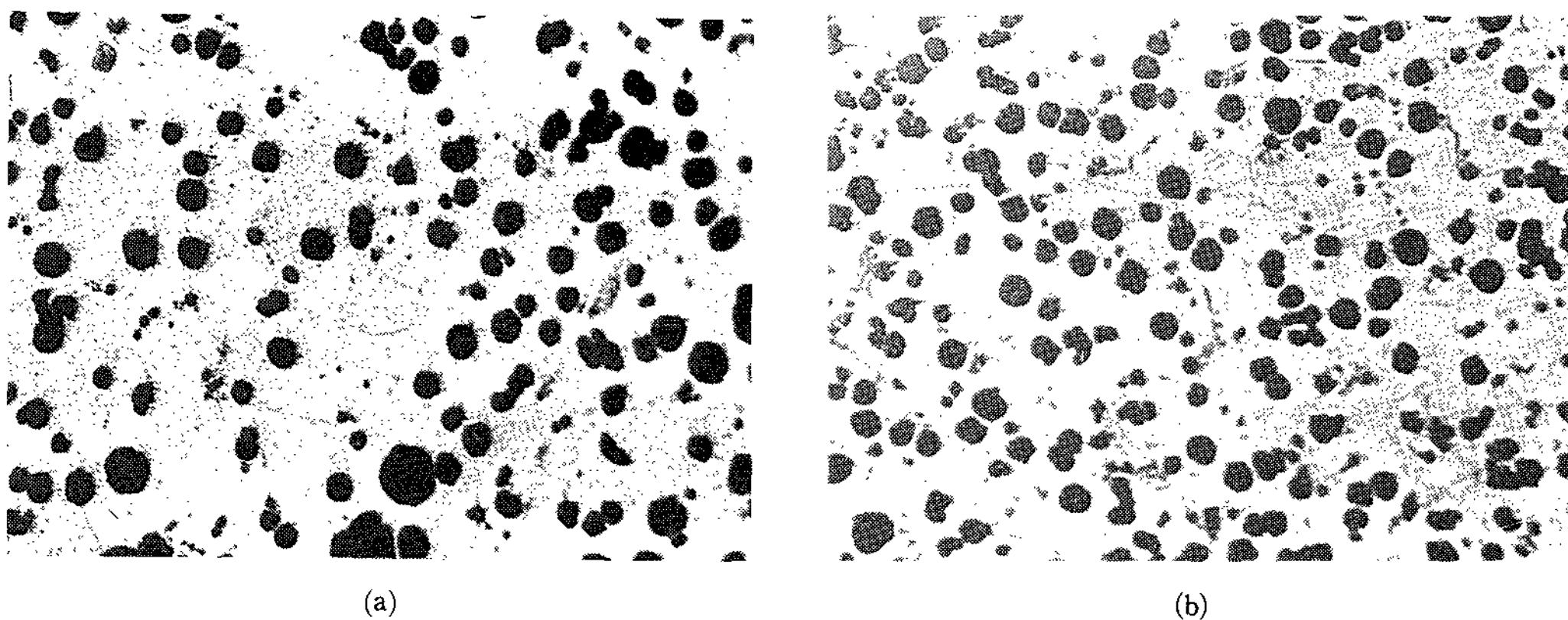


Photo 3. Optical Microstructures of Fe-3%C-6%Si-Mo system cast iron

- (a) Fe-3%C-6%Si
- (b) Fe-3%C-6%Si-0.5%Mo

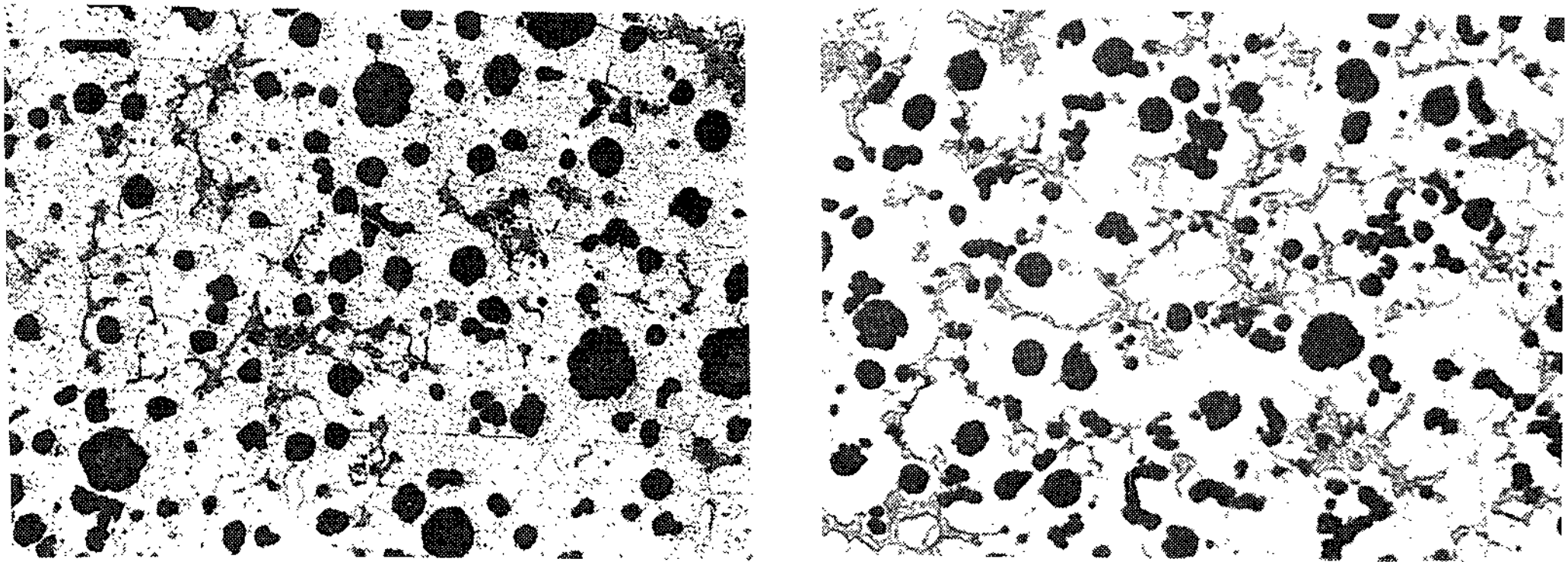


Photo 3. Continued.

- (c) Fe-3%C-6%Si-1.0%Mo
- (d) Fe-3%C-6%Si-1.5%Mo

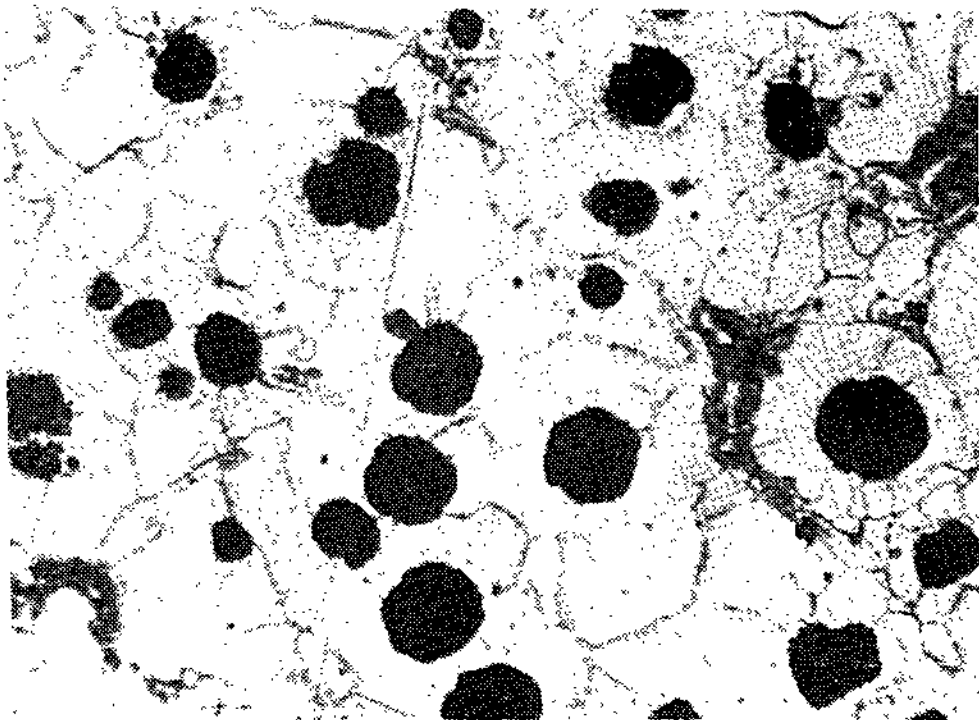


Photo 4. Optical microstructures of Fe-3%C-5%Si-0.5%Mo cast iron

부에 편석되므로⁷⁾ 퍼얼라이트가 석출 되었다고 고찰된다. 이러한 사실은 EPMA로 Mo을 분석한 Photo 5에서 확인할 수 있다.

그리고 Fig.1은 Si과 Mo함량에 따른 흑연구상화율의 변화를 나타낸 그림이다. 즉 6%Si의 주철에서는 Mo 함량이 증가하더라도 흑연구상화율이 거의 85-90%정도에서 크게 변화지 않았으나, 4%Si 또는 5%Si을 함유한 주철에서는 Mo함량이 1.5%로 증가될 경우 흑연구상화율의 60-65%로 크게 변화하였다. 그러나 尾崎⁸⁾ 등의 연구에 따르면 Mo은 흑연구상화에 아무런 영향을 미치지 않는다고 보고되었다. 따라서 Mo함량에 따라 흑연구상화율이 변화하는 이유는 앞의 Photo 1에서 설명한 바와 같이 Mo함량이 증가하면 공정점을 고탄소쪽

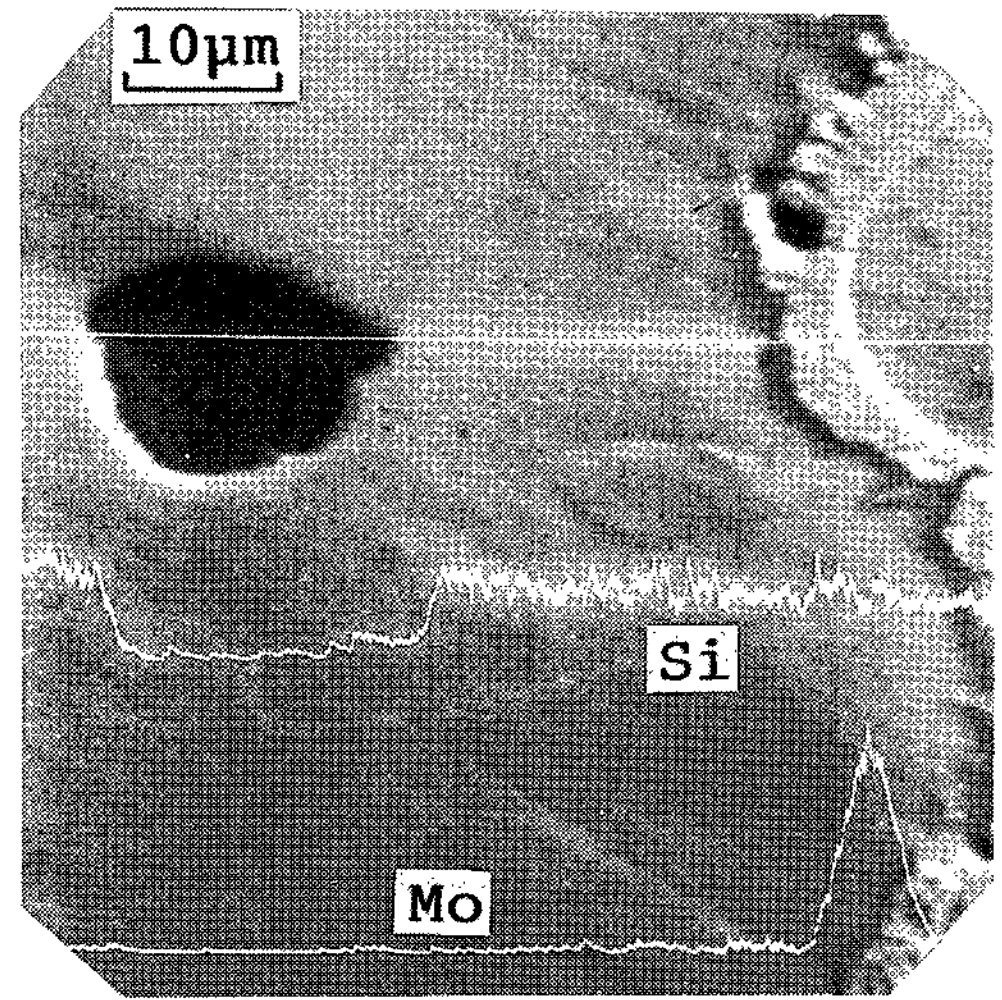


Photo 5. EPMA line analysis of Si and Mo in Fe-3%-5%Si-1.0%Mo cast iron

으로 이동시켜 초정 오스테나이트 수지상이 정출한 다음 공정응고가 일어났기 때문이라고 생각된다.

한편 Photo 1, Photo 2 및 Photo 3에서 알 수 있는 바와 같이 Mo함량이 증가함에 따라 퍼얼라이트양이 증가하였으며, 이러한 결과를 Fig.4에 나타내었다. 일반적으로 주방상태의 주철조직중 페라이트의 생성, 흑연화 그리고 탄화물의 안정성 등은 합금원소의 양에 따라 크게 변화하는 것으로서 원소의 주기율표에 따라 규칙적으로 변화하고 있

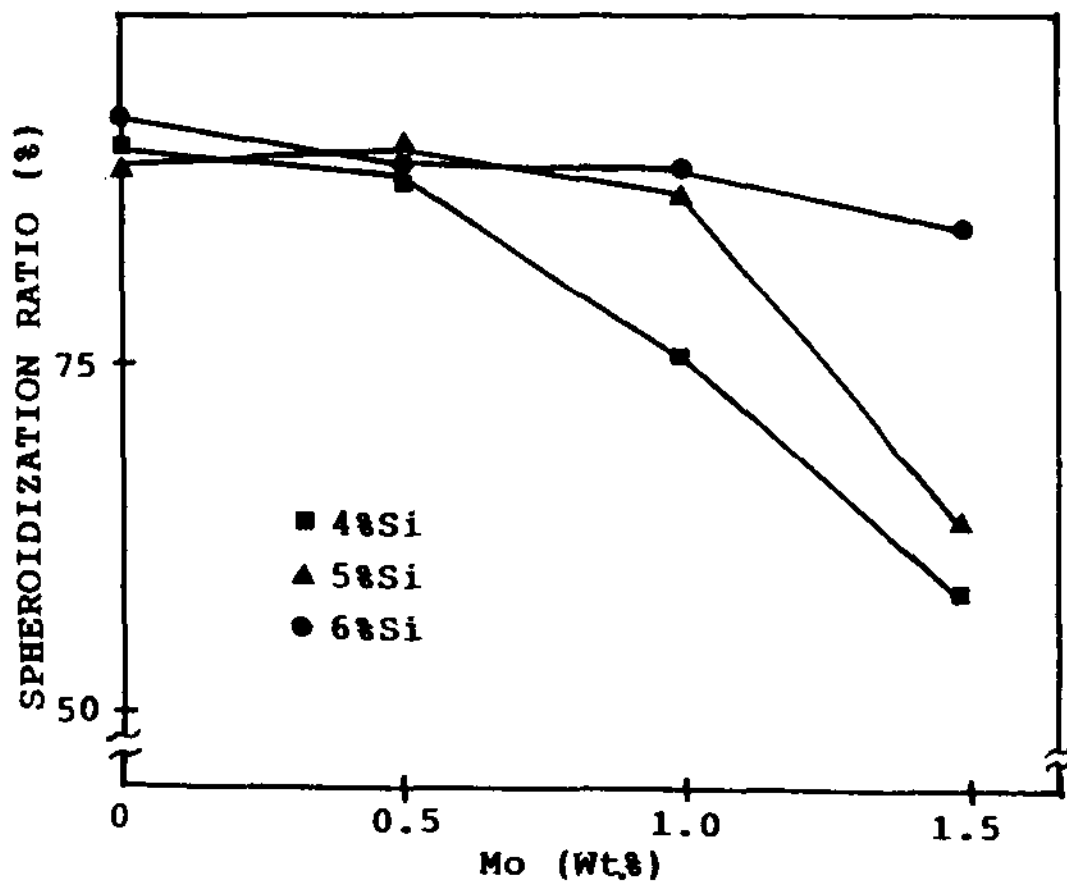


Fig. 1. Graphite spheroidization ratio as a function of Si and Mo content

다. 이는 근본적으로 합금원소의 전자구조, 다시 말하면 탄소와의 화학적결합 여부에 따라 세멘타이트의 생성여부가 결정된다는 것을 나타낸다. 세멘타이트의 결정구조는 사방정으로서 삼각주를 여러겹으로 쌓아 놓은 모양으로, 이것을 Fig.2에 나타내었다. 이 Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 각 C원자는 6개의 Fe원자로 구성된 삼각주의 중심에 있고 Fe-C원자간의 평균거리는 2.01Å이다. 그리고 Fe-C결합은 금속결합성과 공유결합성을 함께 가진다.⁹⁾¹⁰⁾ 그리고 탄화물의 안정성은 그 결합력에 의해 좌우된다.^{9)~11)} 즉 합금원소가 세멘타이트중의 Fe원자와 치환하여 들어갈 경우 탄화물의 안정성은 그 결합력에 따라 결정된다. 따라서 탄화물을 안정화시키기 위해서는 Fe와 치환하는 합금원소가 (1) d궤도가 반정도 찬 전자구조를 가진 것 (2) Fe보다 전기음성도가 작은 것 (3) 결합원자가가 큰 것이어야 한다. 그런데 Mo은 세멘타이트중의 Fe원자와 치환하는 합금원소로서 앞의 조건을 만족시키므로 탄화물을 안정화시킨다. 따라서 주철에 Mo함량이 많아질수록 퍼얼라이트양은 많아진다고 생각된다.

Fig.3 및 Fig.4는 Si과 Mo함량에 따른 주방상태의 조직부분을 나타낸 그림으로서, Mo함량이 증가함에 따라 흑연화는 억제되었으며 퍼얼라이트양은 앞에서 설명한 바와같이 탄화물의 안정성으로 말미암아 증가하였고 페라이트화는 억제되었다고 생각된다. 그러나 흑연화 촉진원소인 Si양이 증가하는 경우에는 이와 반대로 흑연화는 촉진되었으며 퍼얼라이트화는 억제되었다.

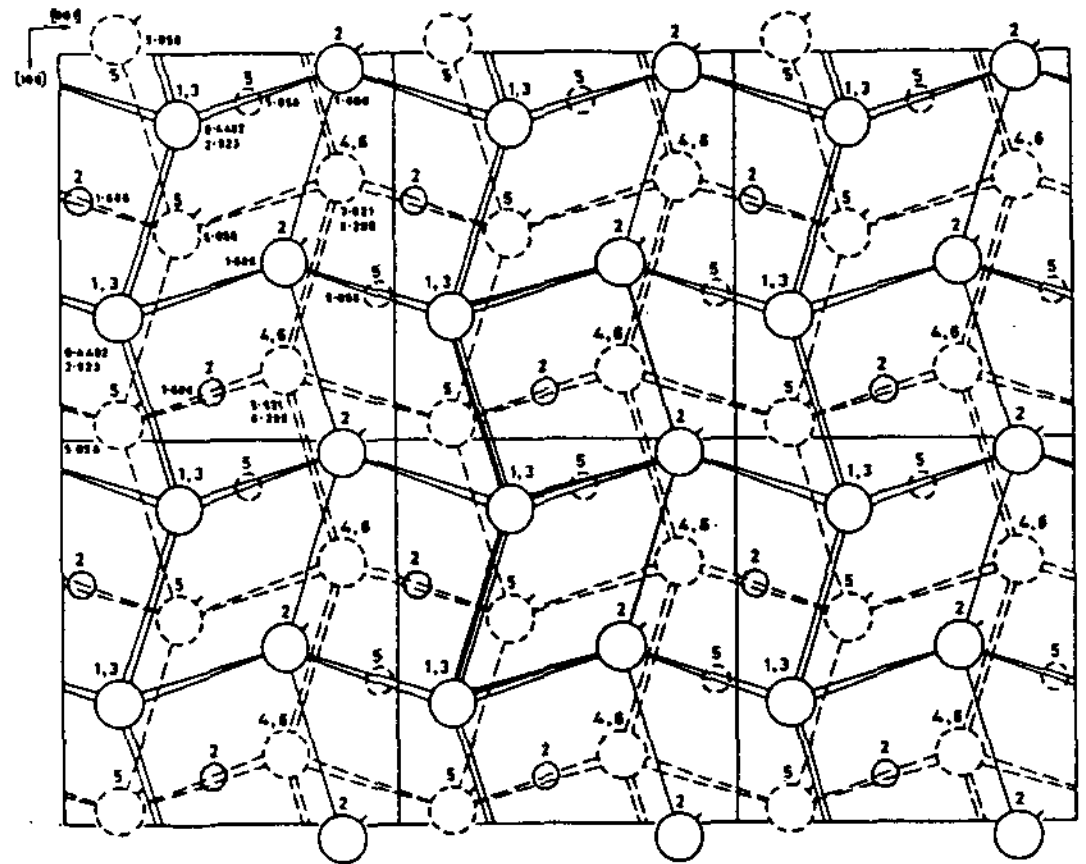
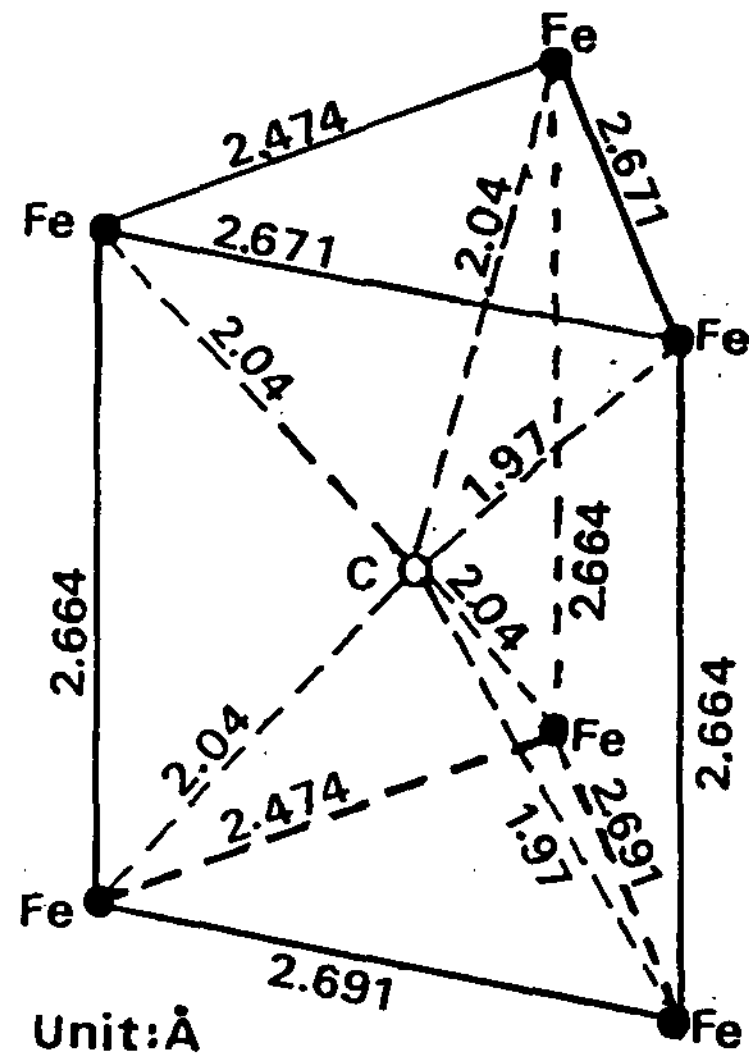


Fig. 2. The structure of cementite⁹⁾¹⁰⁾

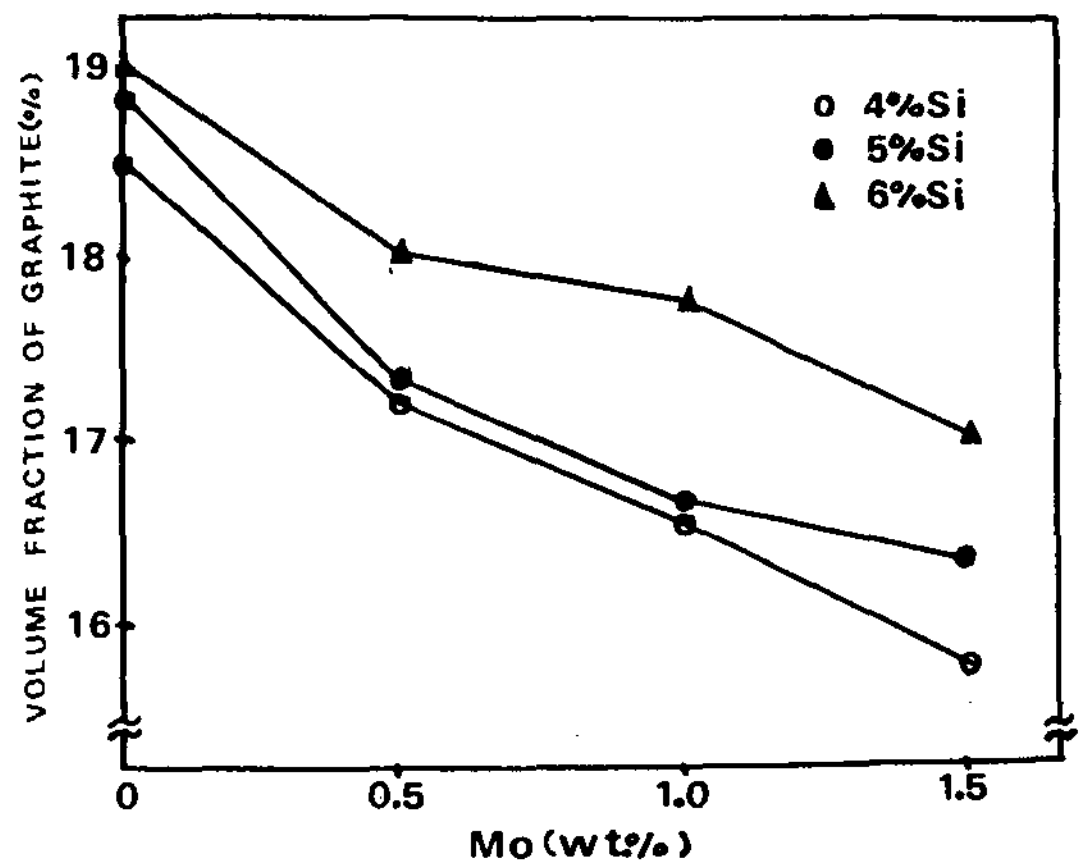


Fig. 3. Volume fraction of graphite as a function of Si and Mo content

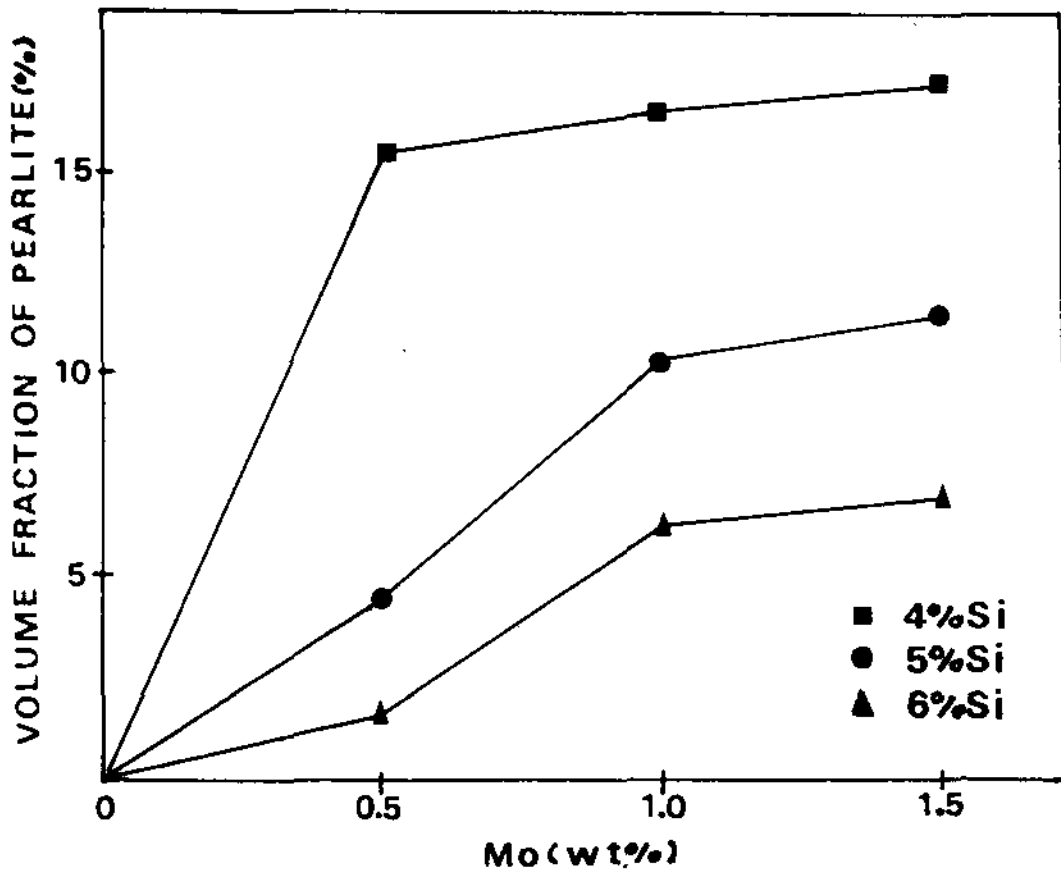


Fig. 4. Volume fraction of pearlite as a function of Si and Mo content

3.2 Si 및 Mo 함량에 따르는 경도와 인장강도의 변화

Fig.5와 Fig.6은 Si과 Mo 함량에 따른 경도와 인장강도의 변화를 나타낸 것으로서, Mo 함량이 증가함에 따라 퍼얼라이트 양이 많아지기 때문에 경도와 인장강도가 증가한 것으로 생각된다.¹²⁾ 그리고 Si 함량이 증가함에 따라 기지조직에 고용되는 Si의 양이 증가되어 경도가 높아졌으며, 또한 5%Si까지는 인장강도가 증가하다가 6%Si에서는 급격히 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 Schnei-

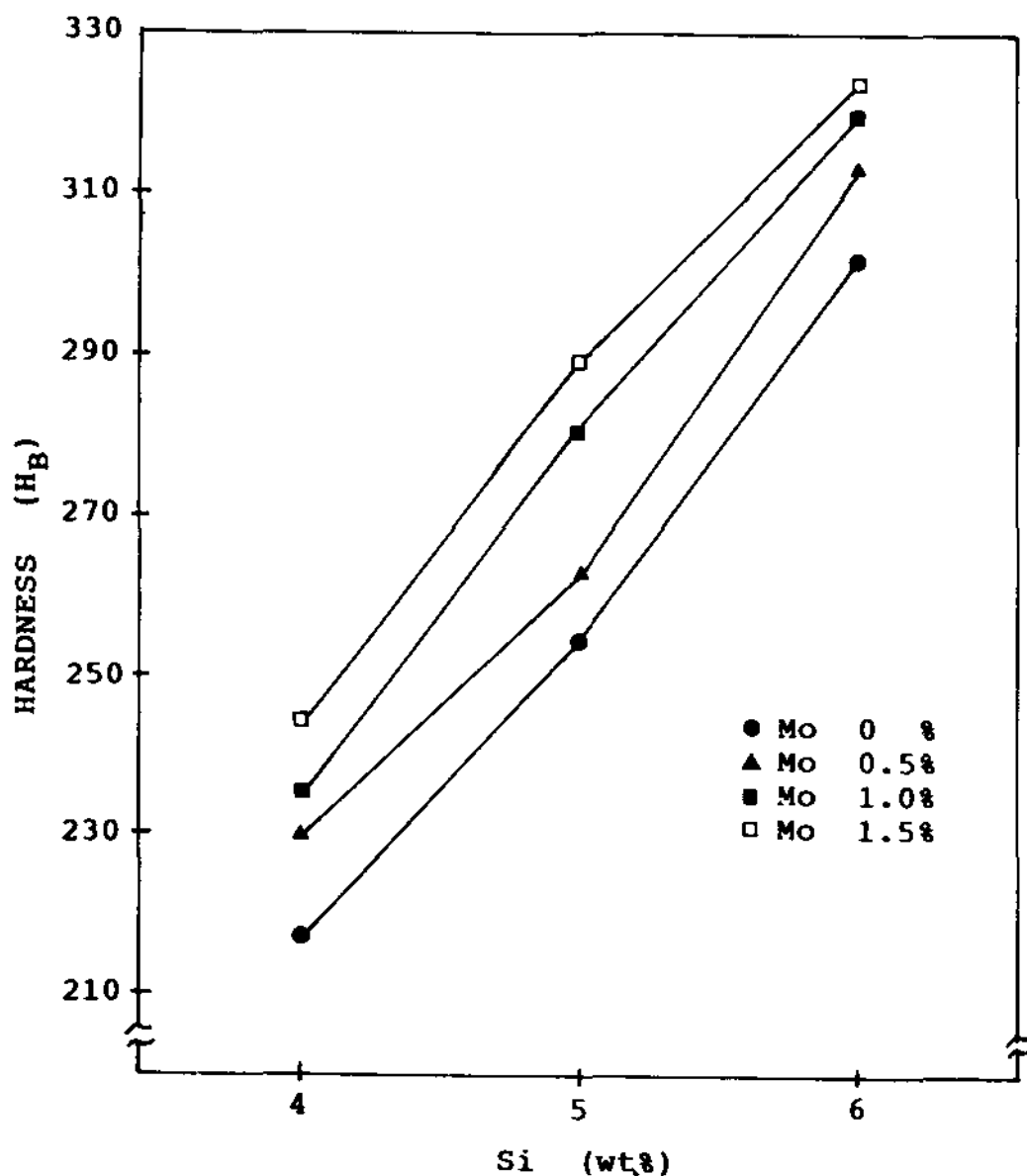


Fig. 5. Hardness of cast iron as a function of Si and Mo content

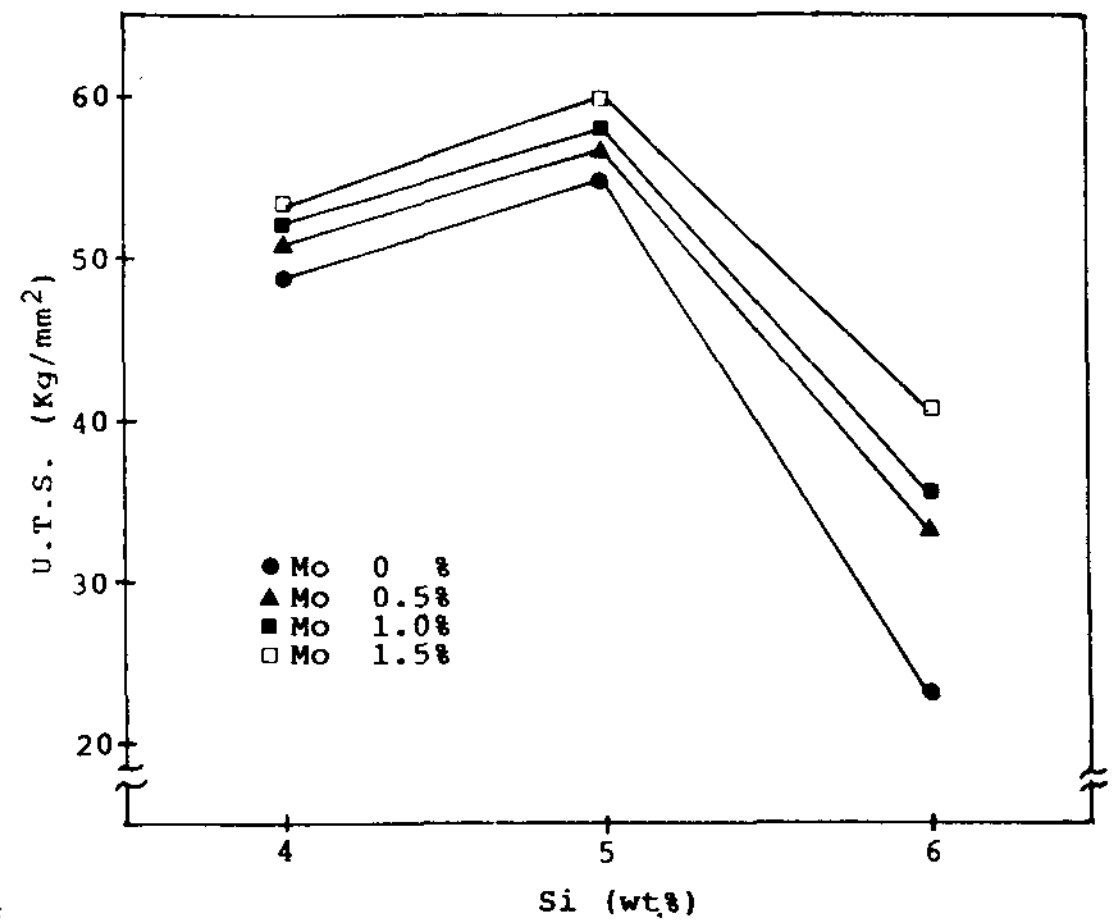


Fig. 6. Tensile strength of cast iron as a function of Si and Mo content.

dewind¹³⁾의 보고와 같이 5%Si까지는 Si의 α 기지에 대한 고용강화로 인장강도가 증가되지만^{13)~15)} 6%Si에서는 과다하게 고용된 Si으로 말미암아 기지조직이 silico-ferrite로 되었기 때문이라 생각된다.

Photo 6은 인장강도 시험편의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. 파단면이 평활하고 거칠은 것으로 보아 취성과파괴임을 알 수 있다.

일반적으로 주철이 취성과파괴를 일으킬 때에는

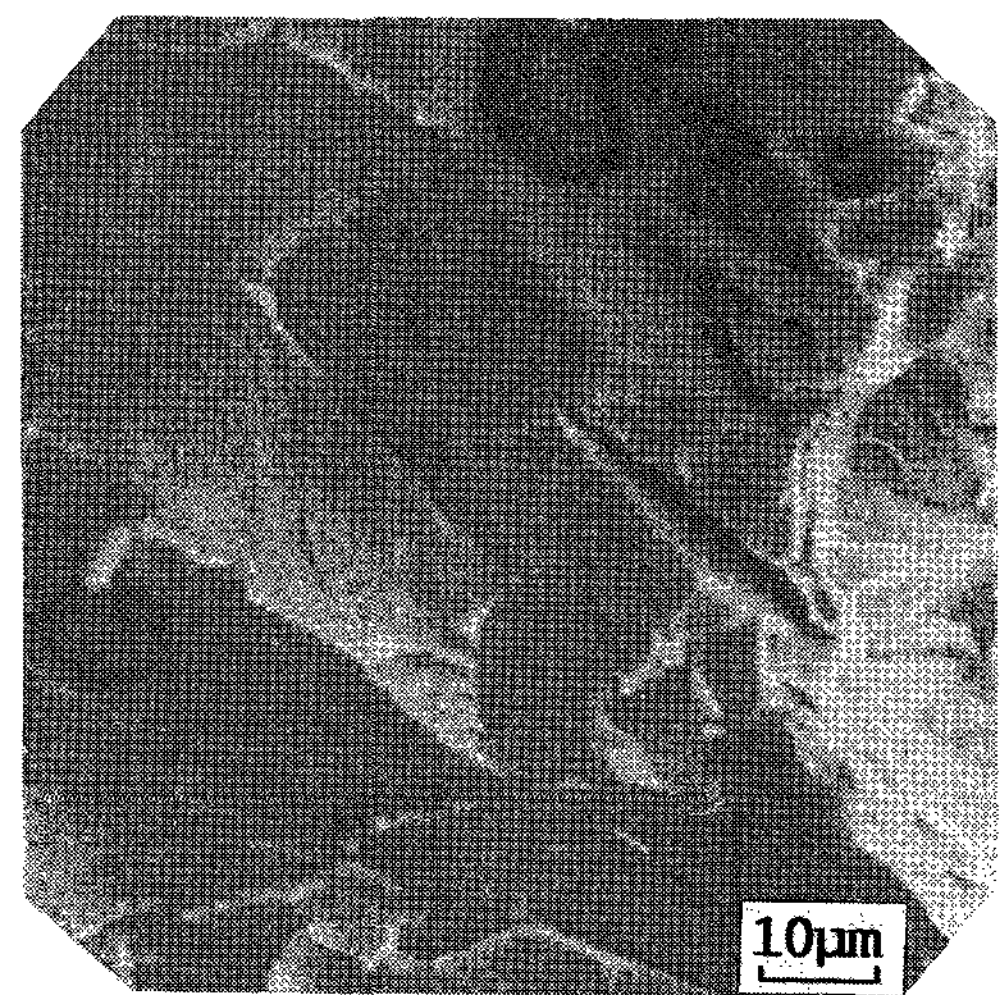


Photo 6. Scanning electron microscope picture of tensile fracture surface in Fe-3%C-6%Si-0.5%Mo cast iron

균열이 흑연과 기지조직사이의 계면을 통과하는 것이 아니라 흑연을 관통한다고 알려져 있다.¹²⁾¹⁴⁾ 즉 불순물과 비금속 개재물의 편석이 심한 공정셀 경계부에서 미소균열이 발생하고 이 경계부를 기점으로하여 미소균열이 연결되어 균열이 전파하게 된다. 이때 구상흑연은 그 형상이 구형이기 때문에 균열선단의 응력집중을 완화하므로 균열정지

작용을 나타내게 된다.¹⁶⁾ 그러므로 주철에서 흑연의 형상이 불규칙한 것 보다는 구형이고 또 미세한 것일수록 주철의 강도는 증가할 것으로 생각된다.

3.3 고온 내산화성에 미치는 Si과 Mo의 영향

Photo 7 은 Fe-3%C-(4-6)%Si-(0.5, 1.5)

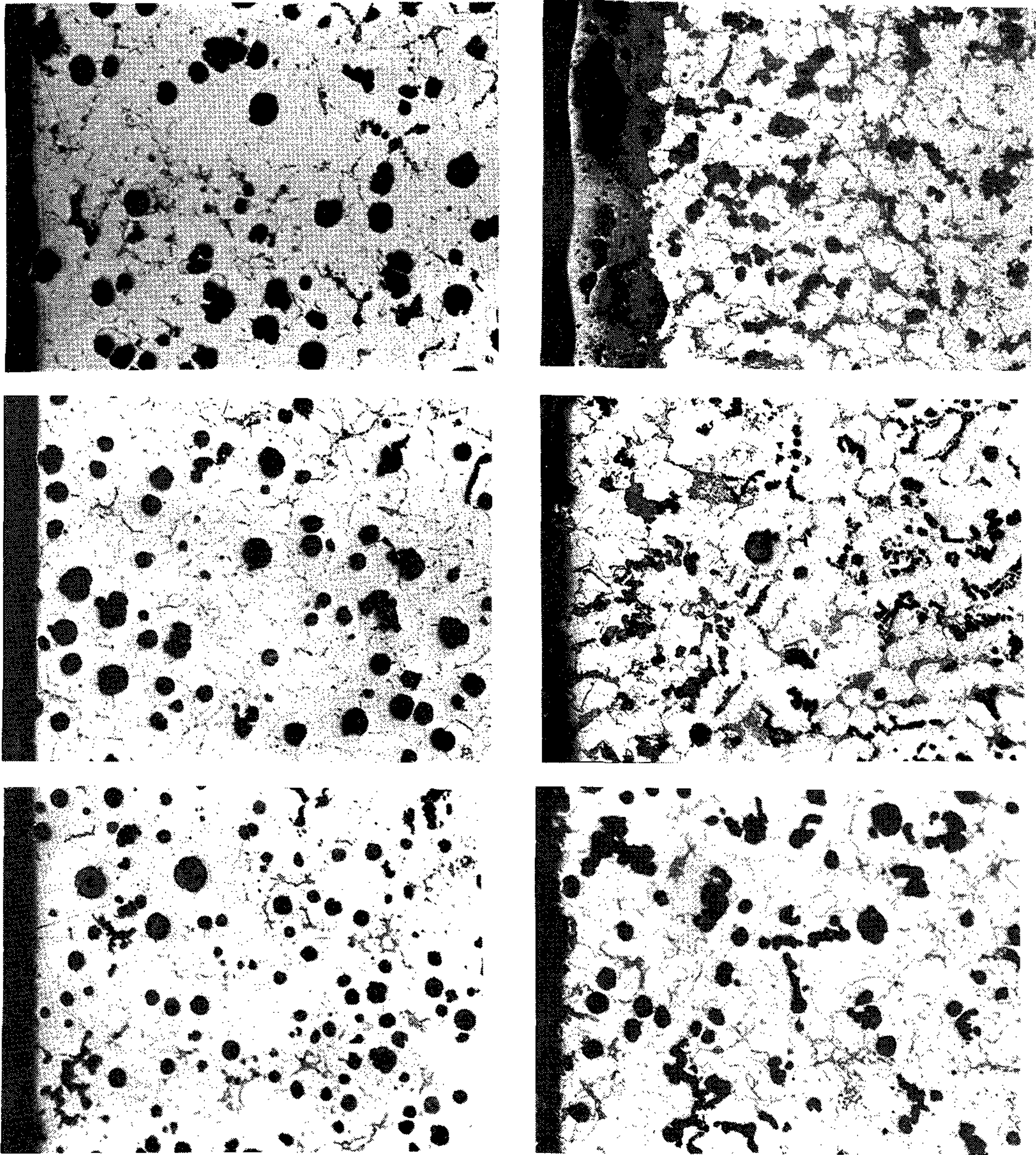


Photo 7. Morphologies of Fe-3%C-Si-Mo system cast iron, oxidized for 50 hours at 850°C in air

- (a) Fe-3%C-4%Si-0.5%Mo (b) Fe-3%C-4%Si-1.5%Mo
- (c) Fe-3%C-5%Si-0.5%Mo (d) Fe-3%C-5%Si-1.5%Mo
- (e) Fe-3%C-6%Si-0.5%Mo (f) Fe-3%C-6%Si-1.5%Mo

%Mo계 주철시편을 850°C의 대기중에서 50시간 동안 가열한 경우의 조직사진이다. 이 사진과 같이 Si함량이 5%이상 증가할 경우에는 4%Si을 함유한 경우와 달리 산화층을 뚜렷하게 구별할 수 없을뿐만 아니라 산화층이 평활하여 내부산화가 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다.

또 Fig.7-Fig.9는 850°C와 950°C의 대기중에서 각각 20, 50 및 100시간 가열한 경우, Si과 Mo 함량에 따르는 산화량을 나타 낸 것이다. 산화량이라 하는 것은 시편의 단위면적당 산화 전후의 중량변화를 나타낸 것으로서 산화된 정도를 나타내는 척도이며, 탈탄량은 고려하지 않은 것이다.¹⁾¹⁵⁾ 그림에서 알 수 있는 바와 같이 산화량이 5~6%Si 주철에서 가장 적게 나타났다. 이와 같이 Si함량이 증가할수록 산화량이 감소되는 경향은 기지조직이 Si함량의 증가로 말미암아 페라이트로 전부 변화하였으며, 또한 표면에 일단 Fe₂SiO₄가 생성되면 산화가 내부로 진행되지 못한 결과라 생각된다.⁽¹⁷⁾ 또한 Mo함량이 0.5-1.0%까지 첨가될 경우에는 산화량이 감소하지만 1.5%Mo에서는 산화량이 오히려 증가하고 있다. 이러한 이유는 앞에서 설명한 바와 같이 흑연구상화율의 저하로 인하여 시편표면에 노출된 흑연을 따라 산소가 침투하여 내부산화가 일어난 결과라 생각된다. 특히 0.5-1.0%Mo의 경우 산화량이 (-)로 나타났다. 실제로 산화량이라 하는 것은 산화생성물의 중량으로부터 탈탄량을 뺀

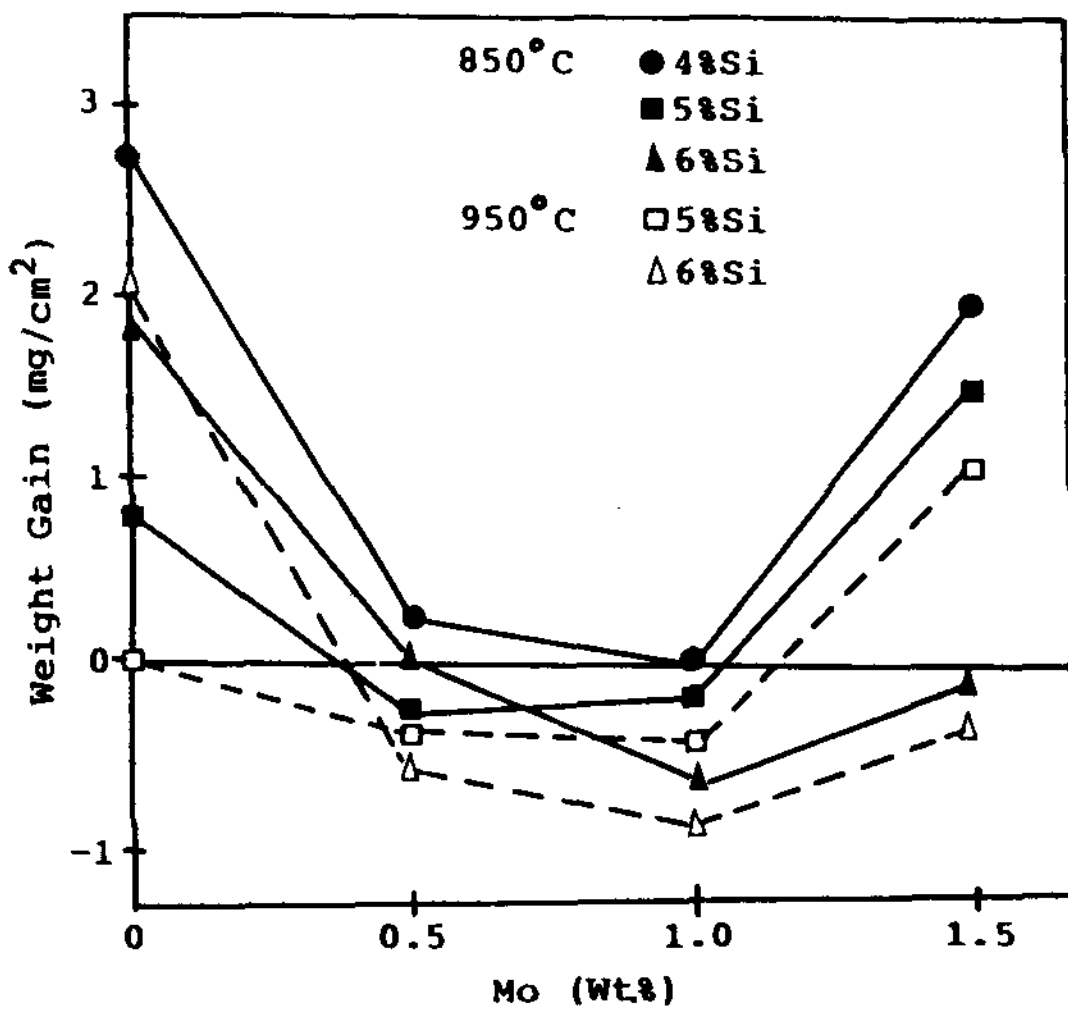


Fig. 7. Weight gain of Mg-treated Fe-3%C-Si-Mo system cast iron for 20 hours at 850°C and 950°C in air

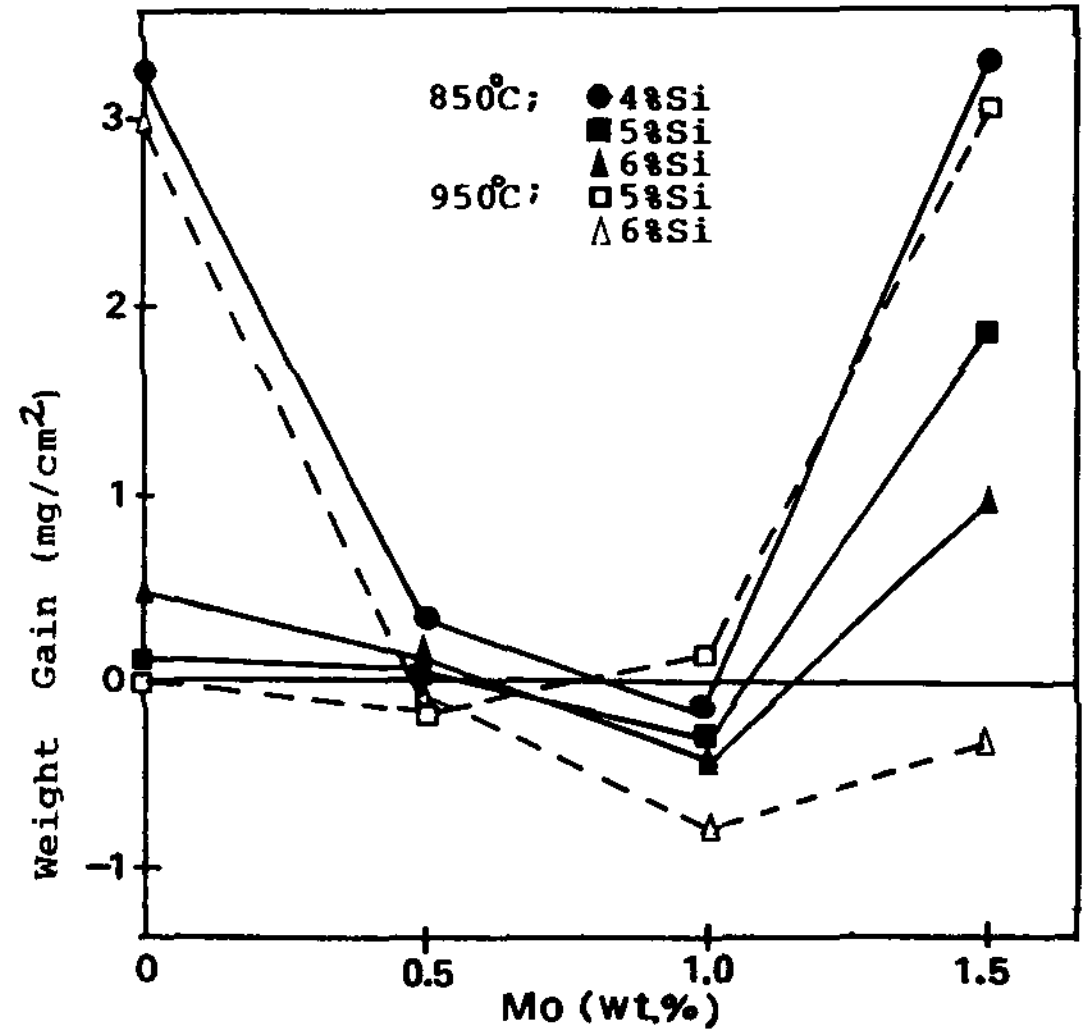


Fig. 8. Weight gain of Mg-treated Fe-3%C-Si-Mo system cast iron for 50 hours at 850°C and 950°C in air

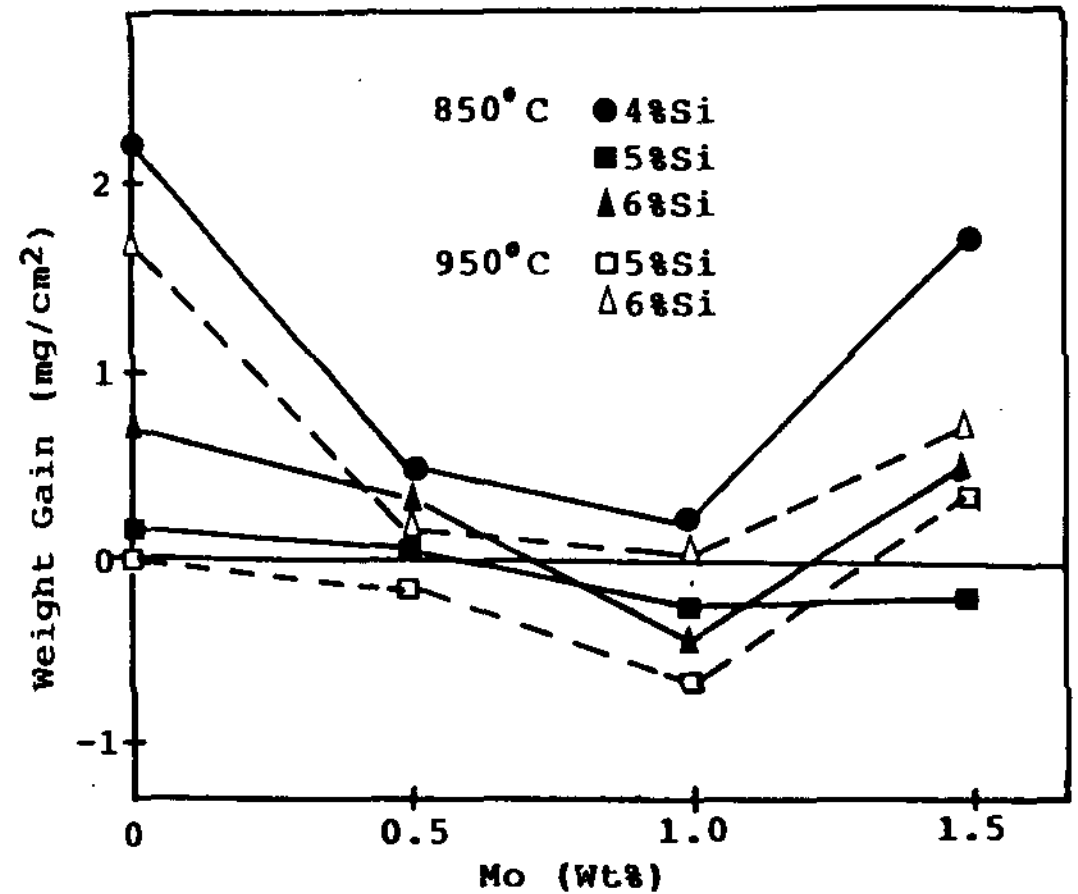


Fig. 9. Weight gain of Mg-treated Fe-3%C-Si-Mo system cast iron for 100 hours at 850°C and 950°C and 950°C in air

값으로 나타나는 것이므로,¹⁾¹⁵⁾ 이 경우에는 탈탄량이 산화생성물의 증가량보다 더 많았기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

Fe-3%C-Si-Mo계 주철에서 Si과 Mo의 함량이 구상흑연주철의 조직과 기계적 성질 및 내산화성에

미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mo함량이 증가할수록 기지조직내에 탄화물이 많이 정출하였으며 흑연화는 저해되었다. 이러한 경향은 Si함량이 적은 Fe-3%C-4%Si-Mo계 주철에서 가장 현저하게 나타났다.

2. 그러나 Si함량이 많은 Fe-3%C-6%Si-Mo계 주철에서는 Mo함량이 증가하여도 흑연구상화율은 감소하지 않았으나, Fe-3%C-4%Si-Mo계와 Fe-3%C-5%Si-Mo계 주철에서는 Mo함량이 증가함에 따라 흑연구상화율이 감소하였으며 특히 Fe-3%C-4%Si-1.5%Mo주철에서는 흑연구상화율이 60%이하로 감소하였다.

3. Si과 Mo함량이 증가할수록 경도는 증가하였다. 그리고 Si함량이 일정할 경우 Mo함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으며, Si함량이 5%Si까지 증가될 경우에는 인장강도가 증가하였으나 6%Si에서는 감소하였다.

4. 850°C와 950°C의 대기중에서 20, 50 및 100시간 가열한 경우, Si 및 Mo함량이 증가할수록 산화량은 감소하였으나, 흑연구상화율이 나빠진 1.5%Mo주철에서는 산화량이 오히려 증가하였다.

〈후 기〉

본 연구는 1989년도 사단법인 수당장학회 연구비로 수행되었으며, 이에 심심한 감사를 드리는 바입니다.

참 고 문 헌

1. 小松, 杉本, 北川, 谷村; 鑄物, 50, 12 (1978)

727

2. 津田, 富田, 中川; 鑄物, 34, 2 (1962) 96
 3. 津田, 西田, 大田; 鑄物, 39, 6 (1967) 469
 4. 津田, 古瀬, 齋藤; 鑄物, 55, 6 (1983) 339
 5. 谷村; 鑄物, 40, 3 (1968) 296
 6. I. Karsay, and R. Schelleng; AFS Trans. 69 (1961) 672
 7. 田中, 井川; 鑄物, 48, 4 (1976) 227
 8. 日本金屬學會鑄物分科會編; 球狀黑鉛鑄鐵の理論と實際, 丸善(株) (1963) 126-143
 9. 山本, 川野, 村上; 日本金屬學會會報, 11, 12 (1972) 903
 10. 川野, 山本, 倉井; 鑄物, 47, 6 (1975) 394
 11. 川野, 倉井, 山本, 井井, 山山; 鑄物, 47, 8 (1975) 541
 12. 岡林邦夫; 대한금속학회지, 17, 5 (1979) 428
 13. R. Schneidewind, and H. H. Wilder; AFS Trans., 60 (1952) 322-329
 14. K. V. Prabhakar, H. Nieswaag, and A. J. Zuithoff; Solidification and Casting of Metal. Proc. (1977) 444-453
 15. 小松, 杉本, 北川, 谷村; 鑄物, 51, 6 (1979) 345
 16. D. Broke; Elementary Engineering Franture Mechanics, 3rd ed. Martinus Nijhoff Pub. (1983) 347-359
 17. 津田, 西田; 鑄物, 42, 5 (1970) 375
 18. 金水泳, 洪鍾徽, 羅亨用, 姜春植; 鑄鐵工學, 普成文化社 (1977) 125