

技術資料

# 고온에서 사용되는 구상흑연주철

방 희 장

## Ductile Cast Irons for Elevated Temperature Service

H. J. Bang

### 1. 고온용 구상흑연주철이 갖추어야할 제 성질

구상흑연주철을 고온상태에서 사용하는 경우, 고려하지 않으면 안될 중요한 성질이 몇가지 있다. 이 중에서 주요한 것은 다음과 같다.

- 가. 내열피로성
- 나. 고온에서의 내산화성
- 다. 고온강도
- 라. 치수안정성

내열피로특성은 재료의 물리적 성질 및 기계적 성질이 복잡하게 조합되어 정해지는데, 일반적으로 열팽창계수가 작고, 열전도성이 크며, 고강도이며 탄성계수가 작고, 또한 인성이 높은 것이 내열피로특성이 좋다.

고온에서의 내산화성은 흑연의 형상에 의해 좌우된다. 편상흑연이 상호 연속적으로 존재하는 회주철은 표면에서 산소가 편상흑연을 따라 침입하기 때문에 산화가 잘된다. 이에 반하여 구상흑연주철은 산소의 침입에 대한 감수성이 가장 적다. 또한 CV흑연주철은 중간이다.

고온에서의 강도 및 치수안정도는 다음에 기술하는 것과 같다.

우선, 펄라이트기지의 구상흑연주철은 고온에서 펄라이트가 분해하여 웨라이트와 흑연이 되기 때문에, 이 흑연석출에 의해 체적이 증가하고, 또한 웨라이트기지가 되면서 강도가 저하한다.

실온에서 펄라이트기지의 구상흑연주철은 일반적으로 웨라이트기지 및 오스테나이트기지의 구상흑연주철에 비하여 강도가 높다. 그러나 이러한 펄라이트는 고온에서 상술한 바와같이 분해하는

데 이것은 온도와 시간에 의해 좌우된다. 425℃이하의 온도에서는 장시간 가열하여도 분해되지 않지만, 650℃에서는 펄라이트는 단시간에 분해된다.

이러한 이유때문에 사용온도는 주철의 웨라이트-오스테나이트 천이온도 이하가 되지 않으면 안된다. 이러한 상변화는 치수안정도를 나쁘게 한다.

그러나 천이온도는 적당히 합금원소를 첨가하면 높아질 수 있고, 또한 천이온도에 따른 문제점을 방지할 수 있다. 예를들면, Si는 천이온도를 높게하고, 또한 고Ni의 오스테나이트계 구상흑연주철은 천이온도에 의한 문제점을 미연에 방지하여 고온에서의 크리프단수명을 길게한다.

이상과 같이, 고온용 주철재료로서 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철과, 고Ni의 오스테나이트계 구상흑연주철이 실용화 되어있다. 고온에서의 제성질은 일반적으로 오스테나이트계 구상흑연주철이 웨라이트계 구상흑연주철에 비하여 우수하지만 전자는 후자에 비하여 열전도성이 나쁘며 열팽창계수가 특이한데 제조원가가 대단히 높은 것이 불리한 점이다. 상기한 두 재료에는 고온의 기계적 성질을 좋게하기 위하여 Mo를 첨가하는 것이 보통이다.

현재 실용화 되어있는 고온용 구상흑연주철의 성분은 표1과 같다.

표1. 고온용 구상흑연주철의 화학조성 (단위 : wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
고Si의 웨라이트계	3.0~3.3	3.8~5.0	0.3이하	0.05이하	0.02이하	-	-	0.5~1.5
고Ni의 오스테나이트계	2.0~2.4	5.0~6.0	0.5이하	0.08이하	0.02이하	34.0~36.0	2.0~3.0	0.8~1.2

## 2. 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철

구상흑연주철은 Mg, Ce, Ca과 같은 원소를 함유한 합금으로 용탕을 처리하여 제조하는 것이 일반적이다.

또한 거의 대부분 구상흑연주철은 주방상태에서 펄라이트, 웨라이트기지가 혼재하는 것이 많다. 통상적으로 웨라이트기지의 구상흑연주철은 제조하기 위해서는 Si의 함량을 높이고(3% 이상) Mn의 함량을 낮게 한다. 이렇게 하지 않는 경우에 소둔열처리를 행하여 펄라이트조직을 웨라이트조직으로 변화시킨다.

일반적으로 웨라이트기지의 구상흑연주철은 GCD37 및 GCD40의 등급에 해당되는 것인데 강도는 약간 낮지만 우수한 연성, 내충격성을 갖고 있다.

그러나 고온에서 사용하는 웨라이트계 구상흑연주철은 상기의 우수한 연성, 내충격성을 약간 희생하여 고온에서의 칫수안정도, 내산화성을 향상시킨 것이다. 원래 구상흑연주철의 흑연은 편상흑연주철과는 달리 상호 연결되어 있지 않아서 산화성 분위기의 침입로가 없기 때문에 편상흑연주철 및 CV흑연주철에 비하여 고온에서의 내산화성이 우수하다. 게다가 Si의 함량이 증가함으로써 고온에서의 칫수안정도가 양호하다.

Mo는 고온강도 및 내열피로성을 좋게 하는데, 고온에서 사용하는 웨라이트계 구상흑연주철은 고규소에 Mo를 첨가하는 것이 좋다.

### 2.1 Si의 효과

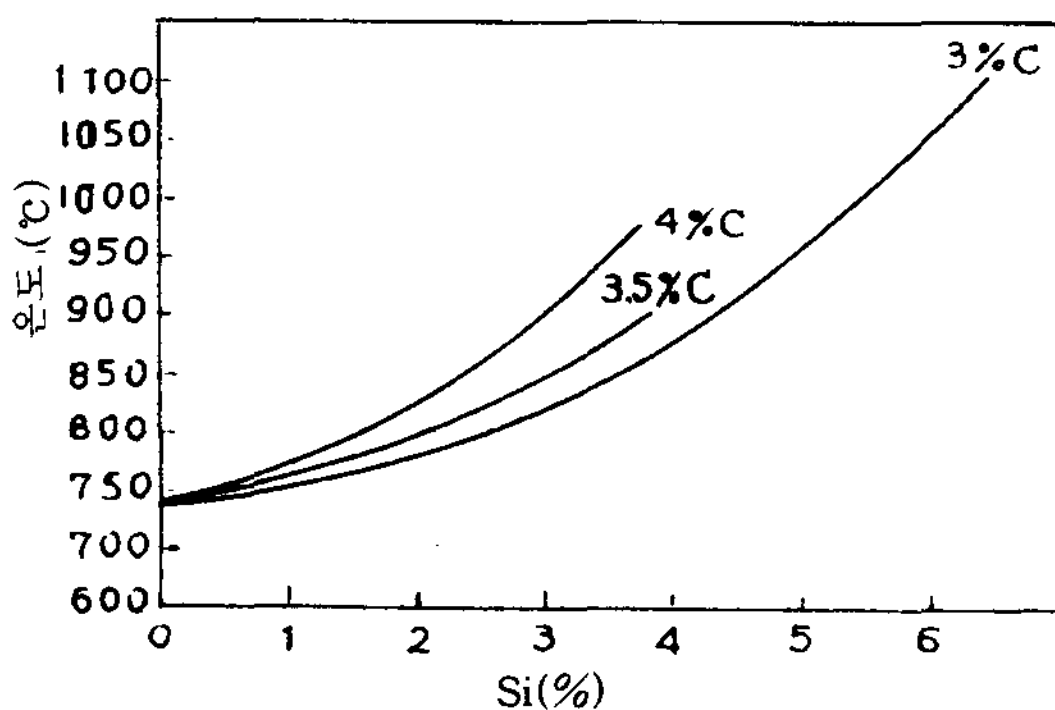


그림 1. 웨라이트-오스테나이트  
천이온도에 미치는 C와 Si의 영향

Si는 웨라이트계 구상흑연주철의 성질에 중요한 영향을 미친다. Si는 C와 함께 웨라이트가 오스테나이트로 변하는 천이온도를 상승 시킨다. 이를 그림1에 나타내었다. 다시 말하면, 상의 변화에 의한 주철부품의 칫수변화가 있지만, 여기서 보다 높은 온도에서도 칫수안정도를 유지할 수 있게 되는 것이다.

또한 구상흑연주철중의 Si는 주철표면에서 분위기중의 O<sub>2</sub>와 반응하여 SiO<sub>2</sub>로 되어 치밀한 보호피막을 형성한다. 이 보호피막이 더 이상 깊게 O<sub>2</sub>가 침입하는것을 막아서 구상흑연주철의 내산화성을 현저하게 좋게한다.

고온에서의 칫수안정도와 내산화성은 Si의 함량이 증가하면 할수록 좋아진다. 그래서 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철을 고온용 재료로 사용하는 것이지만, 한편으로는 Si가 높음에 따른 인성이 감소한다.

통상 GCD40 등급의 웨라이트계 구상흑연주철의 Si함량은 2~3% 이다. Si를 4% 이상 증가하면 인장강도, 경도는 상승하지만 연성은 감소한다. 이를 그림2에 나타내었다.

이상을 종합해 볼때 인장력, 연성 및 고온에서의 내산화성, 칫수안정도를 동시에 만족시키는 Si 함량은 저절로 제한되어 진다. 따라서 양쪽의 성질을 모두 만족시킬수 있는 Si의 함량은 4% 부근이 적정한것으로 알려져 있다.

### 2.2 Mo의 효과

Mo는 본래 저합금강, Ni기 초합금강, 공구강,

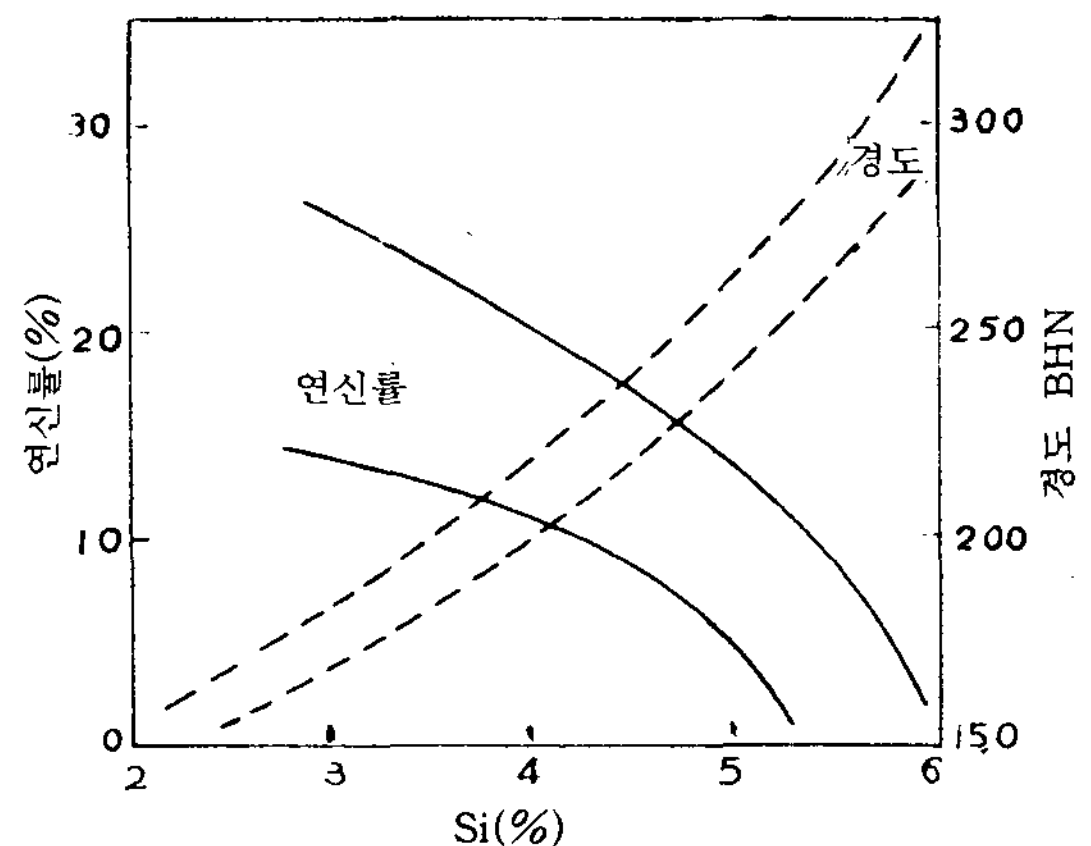


그림 2. 구상흑연주철의 연신률,  
경도에 미치는 Si의 영향

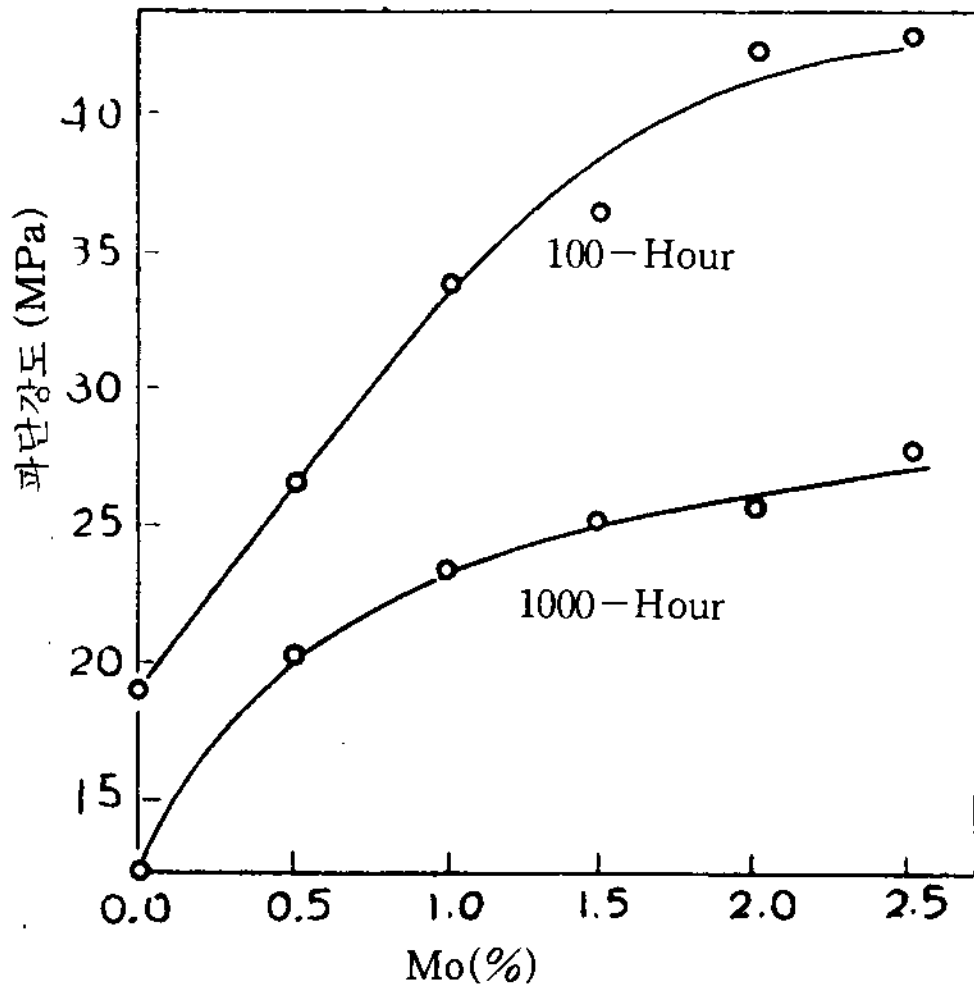


그림 3. 4%Si의 웨라이트계 구상흑연주철에서 700°C에서의 파단강도에 미치는 Mo영향

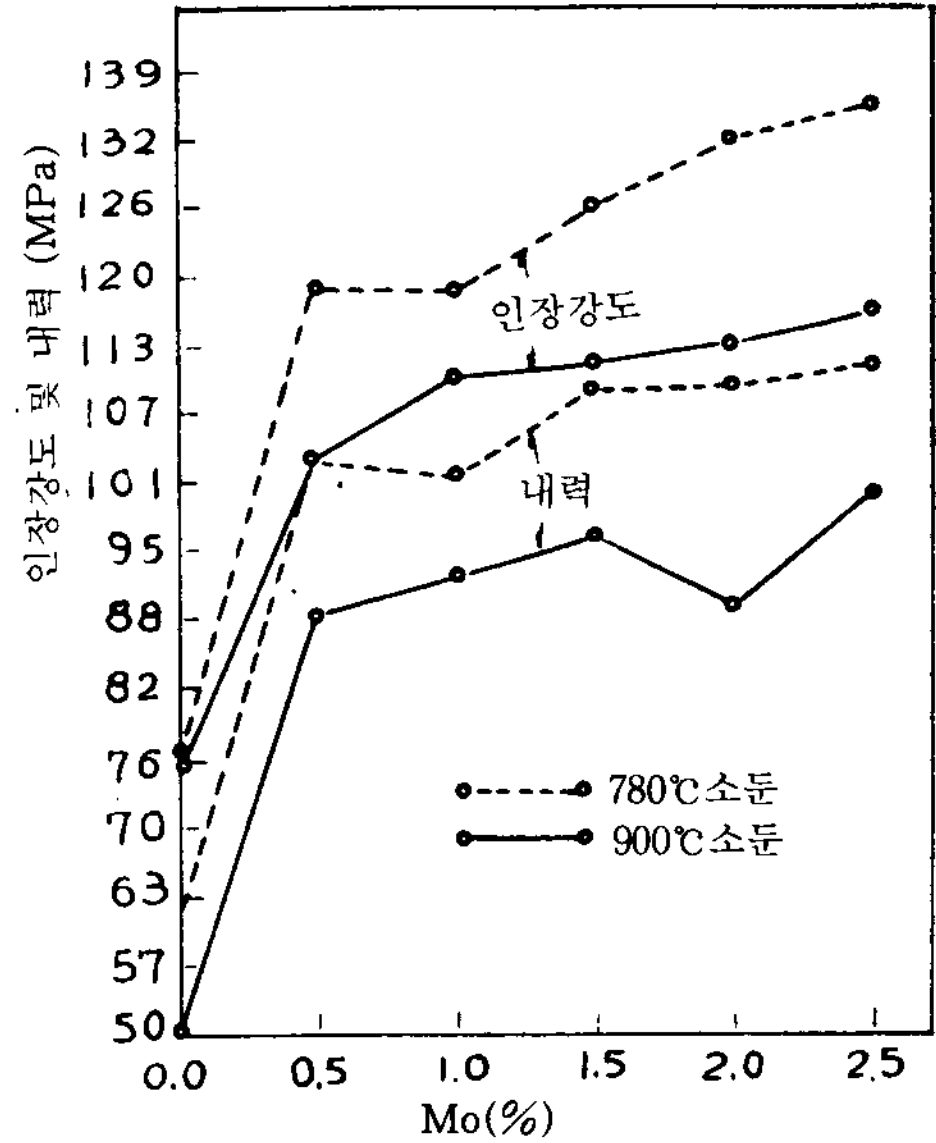


그림 4. 4%Si의 웨라이트계 구상흑연주철에서 700°C에서의 인장강도 및 내력에 미치는 Mo영향

스텐레스강등의 고온에서의 인장강도를 높이기 위한 가장 유효한 원소중의 하나 이다.

구상흑연주철도 고온에서는 인장강도가 저하하지만 Mo을 소량 첨가하면 웨라이트계, 펄라이트계 및 오스테나이트계 구상흑연주철의 고온에서의 인장강도, 크리이프 및 파단강도등의 제성질이 현저히 개선된다.

앞에서 설명한 바와같이 고온에서 사용되는 구상흑연주철은 고Si의 웨라이트계 및 고Ni의 오스테나이트계 구상흑연주철이지만, 여기에 Mo을 첨가하는 경우 실험에 의하면 700°C에서의 응력파단수명이 현저히 길어진다. 즉, 4% Si의 웨라이트계 구상흑연주철에 Mo을 1% 첨가하면 700°C에서 응력파단특성이 현저히 개선되는 것을 그림3에서 알수있다. 또한 동일한 4%Si의 웨라이트계 구상흑연주철에 Mo를 첨가한 경우에 700°C에서의 인장강도, 내력의 변화를 그림4에 나타내었다.

또한 오스테나이트계 구상흑연주철에 Mo을 첨가하면 700°C에서의 응력파단특성이 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철과 동일하게 개선된다. 이를 그림5에 나타내었다.

Si을 4%함유한 웨라이트계 구상흑연주철에서 700°C, 1000시간에서의 크리이프응력에 대한 Mo의 영향을 그림6에 나타내었다.

이러한 실험결과들을 볼때 Mo의 효과는 Mo함량이 0%에서 1%로 되는 경우에 급격히 상승하

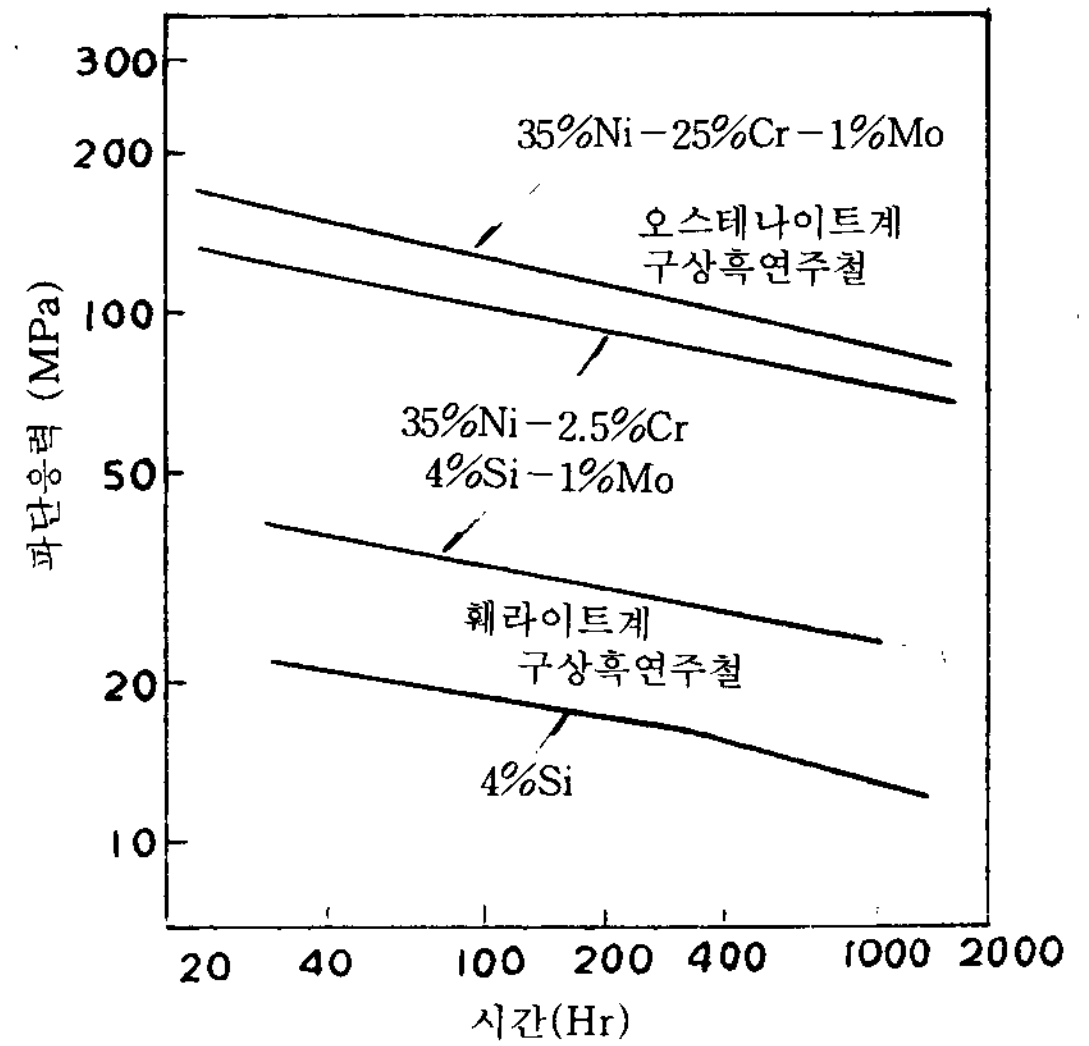


그림 5. 700°C에서의 파단응력에 미치는 Mo의 영향

고 그 이상에서는 Mo의 첨가효과의 상승폭이 적다. 따라서 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철에서는 Mo의 첨가량이 1%정도면 충분하다.

### 3. 오스테나이트계 구상흑연주철

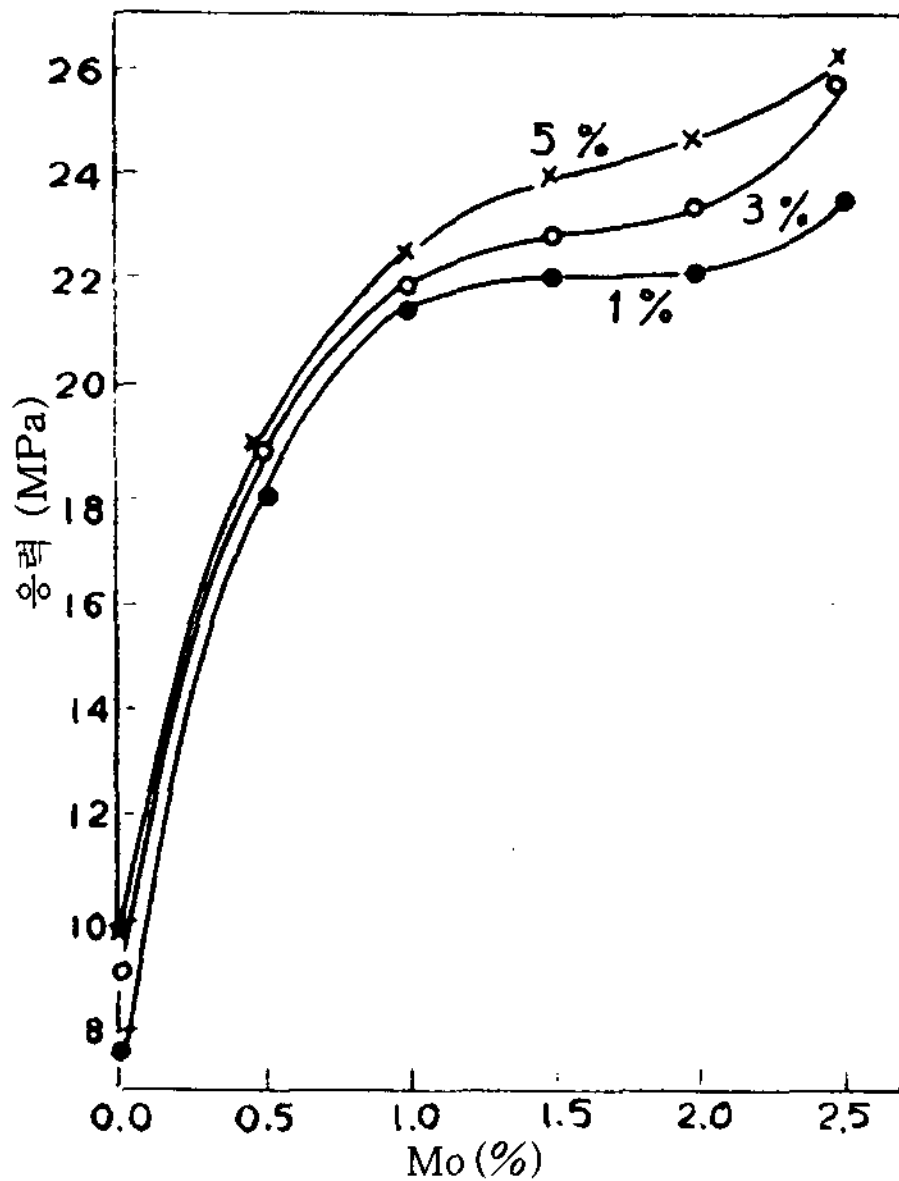


그림 6. 4%Si의 웨라이트계 구상흑연주철에서 700℃, 100시간에서의 1%, 3% 5% 크라이프 응력에 미치는 Mo 영향

고온에서 사용되는 오스테나이트계 구상흑연주철은 일반적으로 Ni-Resist로서 알려져 있고 고 Ni의 구상흑연주철로 ASTM439에 규격화되어 있다.

이 오스테나이트계 구상흑연주철이 고Si의 구상흑연주철에 비하여 유리한 점은 상온에서 고온으로 상이 변하여도 오스테나이트조직 그대로 있기 때문에 치수안정도를 그대로 유지할 수 있다는 점이다. 또 다른 하나의 잇점은 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철에 비하여 Ni에 의하여 안정화된 오스테나이트기지는 고온에서 웨라이트기지 보다 인장강도가 높다는 것이다. 또한 고온에서의 파단 응력이 높고, 크라이프속도가 느리다. 실온에서도 인성 및 충격치도 오스테나이트계 구상흑연주철이 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철 보다 우수하다.

### 3.1 Si의 효과

오스테나이트계 구상흑연주철에서 Si의 효과는 웨라이트계 구상흑연주철과 거의 같다. 즉 Si는 기지중에 100% 고용하고 공존하는 Cr과 함께 산화에 대한 보호피막을 만든다. 이렇기 때문에 고온에서의 내산화성은 고Si의 웨라이트계 구상흑

연주철과 거의 같다.

그러나 Ni, Cr, Si함량의 구성비에 대하여 충분히 주의를 기울이지 않으면 800℃ 이상의 경우 델타 웨라이트가 생성되어 취약해진다.

예를들면 Ni이 30% 함유된 경우, Cr량은 Si함량의 2/3 이상이 되지말아야 한다. 그렇지 않으면 웨라이트에 의해 취약해진다. 30%Ni의 오스테나이트계 구상흑연주철은 산화분위기 및 SiO<sub>2</sub>가 많은 분위기에서 사용되는데 Cr이 많이 함유되면 Cr탄화물의 망상조직이 나타나서 인성이 저하되고 내충격성도 저하된다.

Ni이 증가하여 35%가 되면 Si에 대한 Cr량의 비율이 낮은것이 좋다. 이 경우에 Si함량을 5~6%로 하면, 고온에서의 내산화성이 좋아진다. 또한 Cr과 Si에 대한 비율이 낮으면, Cr탄화물의 망상조직이 적어져서 인성, 내충격성이 유지되어 열충격에 대해서도 좋게 된다.

### 3.2 Cr 및 Mo의 효과

오스테나이트계 구상흑연주철에 대한 Cr의 역할은 여러가지가 있다. 기지조직중에 고용할 수 있는 Cr량은 Ni량에 의해 좌우되며 대략 1% 정도이다. Cr은 고온에서 보호피막을 만들어 내산화성을 유지시키는 역할을 한다.

Cr이 1% 이상 함유되면 Cr탄화물의 망상조직이 오스테나이트기지중에 생성된다. 이 Cr탄화물의 망상조직은 웨라이트계 구상흑연주철에서는 Cr이 0.25%이상되면 나타난다. 이 Cr탄화물의 망상조직은 고온에서 인장강도를 유지시켜 주지만 저온에서는 인성, 내충격성이 약간 저하한다.

Mo는 앞에서 말한 바와같이 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철의 고온 기계적 성질을 현저하게 개선시켜 주고 오스테나이트계 구상흑연주철에서도 고온강도를 같은 정도로 개선시켜 준다. 그러나 Mo량을 증가시켜 주는 비율대로 개선되는것은 아니다.

Mo첨가에 의해, 실온이하의 저온에서 인성 및 충격치는 대단히 나빠진다.

표2에 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철 및 오스테나이트계 구상흑연주철의 고온에서의 파단응력 및 크라이프성질에 대한 시험결과를 나타내었다.

### 3.3 Ni의 효과

철에 Ni을 첨가하면 이 첨가량에 따라 열팽창

표2. 고온에서의 파단응력 및 크리이프 성질

항 목	파단응력 MPa		크리이프속도에 대한 응력 MPa(%/Hr)			
	100Hrs	1000Hrs	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>
재 질						
시험온도 540℃						
2.2Si	75	57	-	-	-	-
35Ni-2.5Cr-1.9Si	-	-	-	185	-	-
시험온도 595℃						
35Ni-2.5Cr-1.0Si	240	170	69	110	-	-
시험온도 650℃						
2.2Si	40	20	-	-	8	16
4.0Si	28	-	-	-	-	11
4.0Si-1.0Mo	43	-	-	-	20	28
35Ni-2.5Cr-1.9Si	-	100	-	66	-	-
시험온도 705℃						
4.0Si	19	12	-	-	-	-
4.0Si+1.0Mo	33	23	-	-	-	-
35Ni-2.5Cr-1.9Si	100	70	39	55	-	-
시험온도 760℃						
35Ni-2.5Cr-1.9Si	-	38	-	-	-	-
시험온도 815℃						
4.0Si	7	-	-	-	-	-
4.0Si-1.0Mo	9	-	-	-	5	7

계수가 변화하는 특이한 현상이 있다. 즉, Ni량이 증가하면 처음에는 열팽창계수가 증가하지만 어느 정도 이상이 되면 열팽창계수는 감소한다 이런 특유한 성질을 이용하여 함께 사용하는 다른 재료의 열팽창계수를 감안하여 오스테나이트계 구상흑연주철중의 Ni량을 증감할 수 있다.

30%Ni의 구상흑연주철은 오스테나이트계 내열강과 함께 사용할수 있다. 또한 내열성을 대단히 필요로 하는 경우 36%Ni의 오스테나이트계 구상흑연주철을 사용한다. 36%Ni의 구상흑연주철은 열팽창계수가 가장 적고 또한 반복되는 가열에 의한 결함발생이 대단히 적다.

오스테나이트계 구상흑연주철의 열전도는 오스테나이트주강과 거의 같은데, 웨라이트계 구상흑연주철 및 일반주철에 비하여 약간 낮다. 이러한 점에서는 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철이 오스테나이트계 구상흑연주철 보다 양호하다.

표3. 주철의 열전도 및 열팽창계수

화 학 성 분					400℃에서의 열전도 W/m·k	20℃~200℃ 열팽창 계수/℃
C	Si	Mo	Ni	Cr		
편상흑연주철						
3.2	1.6	-	-	-	44.8	13.0~14.5×10 <sup>-6</sup> *
웨라이트계 구상흑연주철						
3.6	2.7	-	-	-	34.4	11.7~11.8×10 <sup>-6</sup>
3.4	4.0	-	-	-	28.9	11.8×10 <sup>-6</sup>
3.0	4.2	1.0	-	-	-	11.4×10 <sup>-6</sup>
오스테나이트계 구상흑연주철						
3.0	2.2	-	20	2.2	13.4**	18.2×10 <sup>-6</sup>

\* 0°~500℃사이에서 측정 \*\*25℃에서 측정

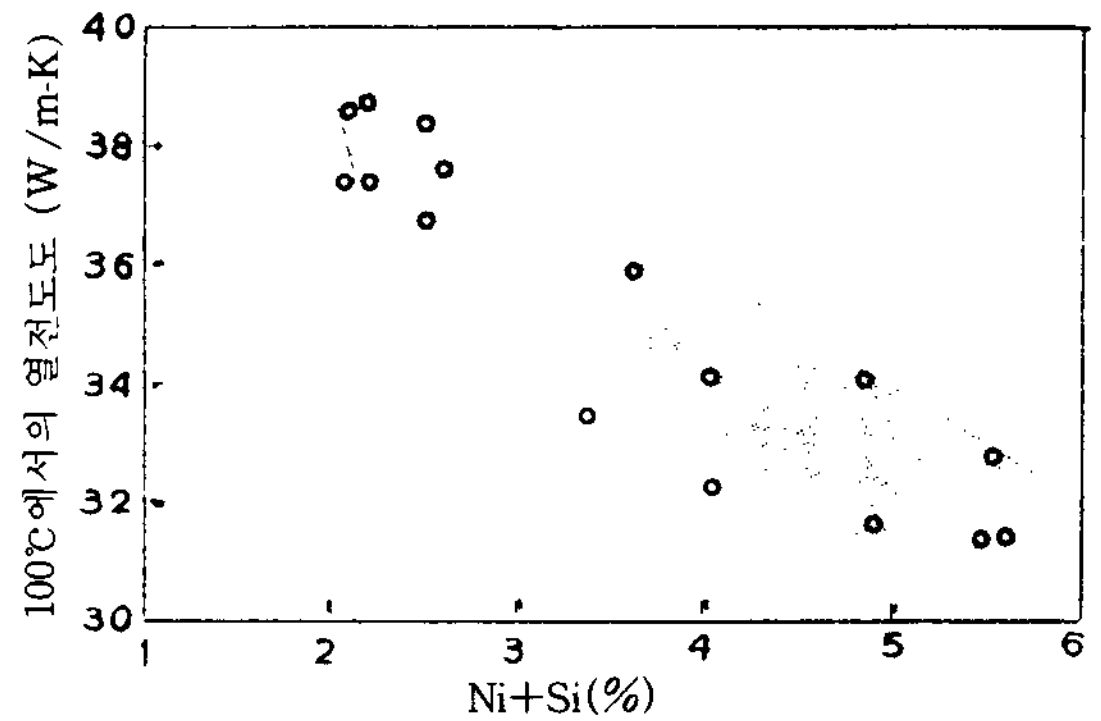


그림 7. 웨라이트계 구상흑연주철의 열전도도에 미치는 Ni+Si의 영향

일반주철, 웨라이트계 구상흑연주철 및 오스테나이트계 구상흑연주철(20%Ni)의 열전도 및 열팽창계수의 예를 표3에 나타내었고 웨라이트계 구상흑연주철의 열전도도에 미치는 Ni+Si의 양의 영향을 그림7에 나타내었다.

#### 4. 결 론

고온에서 사용할 수 있는 구상흑연주철중에서 대표적인것 2가지에 대하여 기술하였다. 가격적으로 볼때 고Si의 웨라이트계 구상흑연주철이 오스테나이트계 구상흑연주철에 비하여 싸지만 내열성등의 제성질에서 볼때 후자가 약간 좋다.

고온에서의 내산화성은 양자가 거의 동일하게

우수하지만 인장강도 및 상온충격치는 오스트나이트계가 좋고 또한 고온에서의 칫수안정도는 열팽창계수가 작은 36%Ni의 오스트나이트계가 약간 좋다.

열전도성은 오스테나이트계 보다 웨라이트계가 좋다.

이상의 여러가지 성질을 고려하여 현재 이용되고 있는 용도이외에 여러가지 용도로 적재적소에 사용되질 수 있을것이다.

참 고 문 헌

1. J. Janowak, J. D. Crawford, K. Röhrig ; The Journal of Molybdenum. Technology, Vol. 5, 1982
2. D. L. Torkington ; Foundry M & T. July 1983
3. ASM ; Source Book on Ductile Iron

1992 國內外 鑄物 關聯 行事 日程

5월 3일~5월 6일  
American Foundrymen's  
96<sup>th</sup> Casting Congress  
Milwaukee, Wisconsin, U. S. A.

5월 29일~5월 30일  
일본주물협회  
제120회 전국강연대회  
名古屋, 일본

6월 11일~6월 12일  
Institute of British Foundrymen  
Castcon'92 - the 89<sup>th</sup> Annual Conference  
Stratford-on Avon, U. K.

7월 1일~7월 3일  
East Asian International Foundry Engineering  
Committee 3rd East Asian International  
Foundry Symposium  
남태평양호텔, 부산

7월 10일~7월 11일  
한국주조공학회  
하계주물기술강연회

내장산, 정주, 전북

9월 20일~9월 25일  
CIATF  
59<sup>th</sup> World Foundry Congress  
Sao Paulo, Brazil

10월 4일~10월 7일  
Investment Casting Institute  
Netcast 92 World Congress  
Las Vegas, U. S. A.

10월 13일~10월 15일  
일본주물협회  
1<sup>th</sup> Asian Foundry Congress  
仙臺, 일본

11월 11일~11월 13일  
FMJ International Publications Ltd.  
Furnace Asia '92  
힐튼호텔, 서울

11월 12일~11월 13일  
한국주조공학회  
정기총회, 추계학술발표 및 기술강연대회  
힐튼호텔, 서울