論 文

Mo가 고크롬주철의 조직 및 경도에 미치는 영향

류 성 곤

Effects of Mo on the Microstructure and Hardness in High Chromium Cast Irons

Sung-Kon Yu

Abstract

In high chromium cast iron, the control of matrix microstructure as well as carbide structure is important to the performance as a wear resistant material. In this study, 3.0% C-24.0% Cr white cast irons with various molybdenum contents(residual, 1.0%, 3.0% and 5.0%) were solidified conventionally and unidirectionally for studying their effects on the microstructure and hardness.

In the conventional casting, two sets of castings were poured from each melt. One set of the castings consisted of cylindrical bars of 10 and 20mm by 155mm long. The second set of the castings was a cylindrical bar of 30mm by 200mm long.

On the other hand, a pep-set mold set on the Cu plate was employed to make the solidification unidirectionally. X-ray diffraction method was used to observe retained austenite and carbides in the high chromium cast iron.

The morphology of eutectic M_7C_3 carbides changed from needle-like type to nodular type with the increase of Mo content. And, the presence of M_2C carbides was identified in the sample where Mo was added over 3.0%. Primary and eutectic carbides appeared as rod type and corn-grain type, respectively in the unidirectionally solidified samples which were cut to parallel to the solidification direction. In the EDX analysis, Cr concentration was higher in the primary and eutectic M_7C_3 carbides, Mo in the M_2C carbides, and Fe in the matrix.

1. 서 론

주물공장 및 시멘트공장에서 널리 사용되는 impeller blade, batcher plant liner, pneumatic conveyor elbow등은 마모성물질과 항상 접촉하면서 작동되기 때문에 그 수명을 연장시키기 위해서는 접촉면을 경도가 높은 내마모주철로 제조하여야 한다. 내마모주철의 일종인 고Cr주철은 초정 및 공정으로서 정출되는 탄화물이 기지조직 중에 분산되는 복합재료로서 이 재료의 특징은 기지조직의 성질뿐만 아니라 탄화물의 형상과 분포상태에도 영향을 받기 때문에 정출탄화물과 기지조직의 형태제어기술의 확립은 고Cr주철의 재질개선을 이룩하기 위해 매우 중요하다. 고Cr주철은 cementite보다 경한 M_7C_3탄화물을 공정으로 다량 함유하며 기지조직을 martensite로 변환시킬 수도 있으며 또한 주조성이 좋기 때문에 내마모성이 요구되는 곳에 널리 사용되고 있는 실정이다. 그러나 고Cr주철에서 정출되는 초정 M_7C_3는 육각주상, 공정 M_7C_3는 lamellae상으로 양자 공히 열류방향으로 길게 성장하며 형상도 조대하기 때문에 인성이 약한 원인으로 되어 있고

계명대학교 재료공학과(Dept. of Materials Engineering, Keimyung University)

이에 따라 적용의 한계에 부닥치고 있는 실정이다[1,2]. 따라서 본 연구는(3% C-24% Cr) 과공정조성의 고Cr주철에 M_2C탄화물 정출원소인 Mo를 1~5% 첨가시켜 응고조직, 탄화물의 정출형태, 그리고 경도의 변화를 고찰하고자 함에 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 모형 및 주형의 제작

모형은 aluminum을 사용하였으며 match plate형태로 만들어 시편의 상, 하형상을 분리면의 양쪽에 붙였다. sprue 및 수직탕구는 상형에, 탕구저는 하형에, 탕도 및 탕구는 분할면에 각각 설치하였다. 또한 주형은 pep-set을 이용하여 만들었으며 conventional solidification과 unidirectional solidification을 얻기 위한 2종류의 주형을 제작하였다. conventional solidification의 경우, 한 pattern에서는 ϕ10mm×155mm 2개, ϕ20mm×155mm 2개, 또다른 pattern에서는 ϕ30mm×200mm 1개의 원통형 시편을 얻게 하였다.

Unidirectional solidification의 경우 Fig. 1에 나타난 바와 같이 300mm×300mm×28mm의 Cu plate위에 ϕ216mm×155mm의 원통형 pep-set 주형을 장착시켰다. 또한 내부에 ϕ40mm의 발열 sleeve로 주형공간을 만들어 주입후 응고시 주형벽을 통해 열전달이 일어나지 않게 하였으며 주형 상부에는 주입 직후 발열재를 이용하여 열발산을 방지하였다.

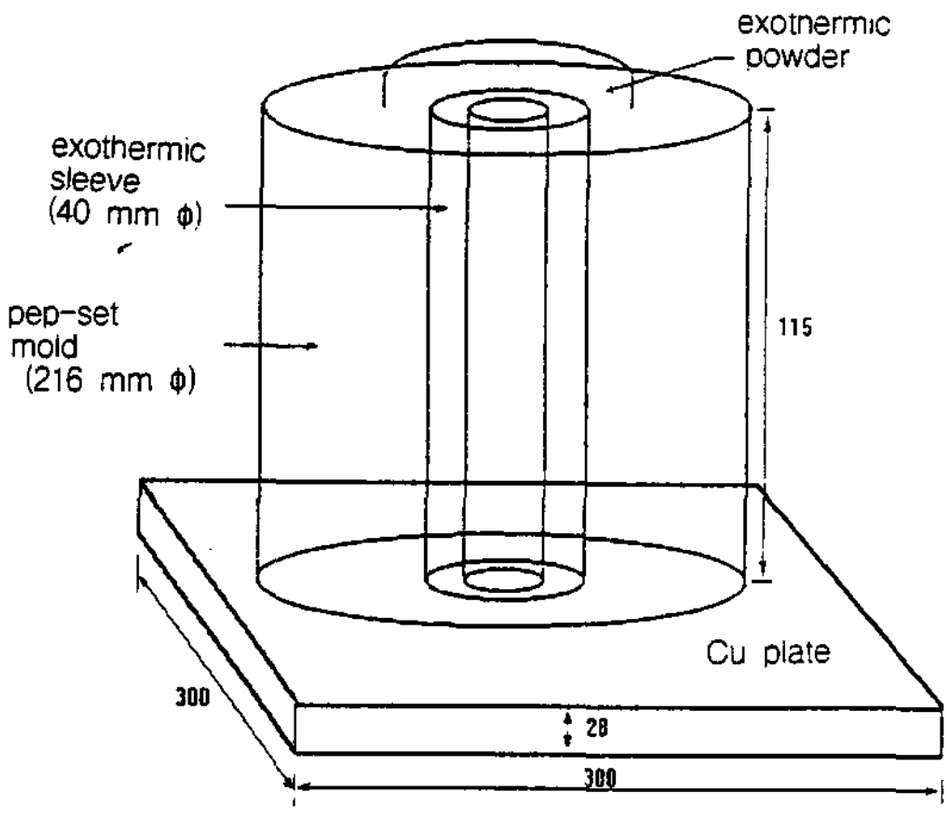


Fig. 1. A schematic diagram of the mold for unidirectional solidification.

2.2 용해작업

Mg_2O_3로 lining된 15kg용량의 고주파 유도용해로를 사용하여 용해작업을 행하였다. 계량된 장입재를 유도용해로에 장입하여 온도를 1600℃까지 승온시켜 용해시킨 후 예열된 ladle에 용융금속을 옮겨 1450℃에서 주형에 주입시킨 뒤 상온까지 그대로 냉각시켰다. 냉각 후 주형을 해체시켰으며 shot blaster를 사용하여 잔사를 제거시켰다. 용해작업은 4 heats로 구성되어 있으며 각 heat마다 Mo를 0%, 1.0%, 3.0% 및 5.0%를 첨가시켰다.

2.3 조직관찰

적당히 절단된 시편을 plastic coldmount로 mounting시킨 후 100, 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200mesh 연마지로 차례로 연마시켰다. 그 후 3.0, 1.0μm diamond paste로 미세연마후 etching을 시켰다. 사용한 etching용액은 다음의 2종류이다.

① Murakami's reagent
Distilled water : 100ml
Potassium or sodium hydroxide : 10g
Potassium ferricyanide : 10g

② Villela's reagent
Hydrochloric acid : 5ml
Picric acid : 1g
Methanol : 94cc

2.4 경도 측정

경도는 Rockwell경도계를 사용하여 HRc를 측정하였다.

2.5 잔류오스테나이트의 측정

시편의 잔류오스테나이트량은 X-선 회절장치를 이용하여 측정하였다. 시편을 200, 400, 600, 800mesh의 연마지로 연마한 후 diamond paste로 최종 연마를 행하였으며 target는 Mo-Kα선을 사용하였다. 또한 고Cr주철은 응고방향에 따라 회절특성이 변하기 때문에 시편을 rotating 및 tilting을 시키면서 회절실험을 행하였다.

2.6 탄화물의 측정

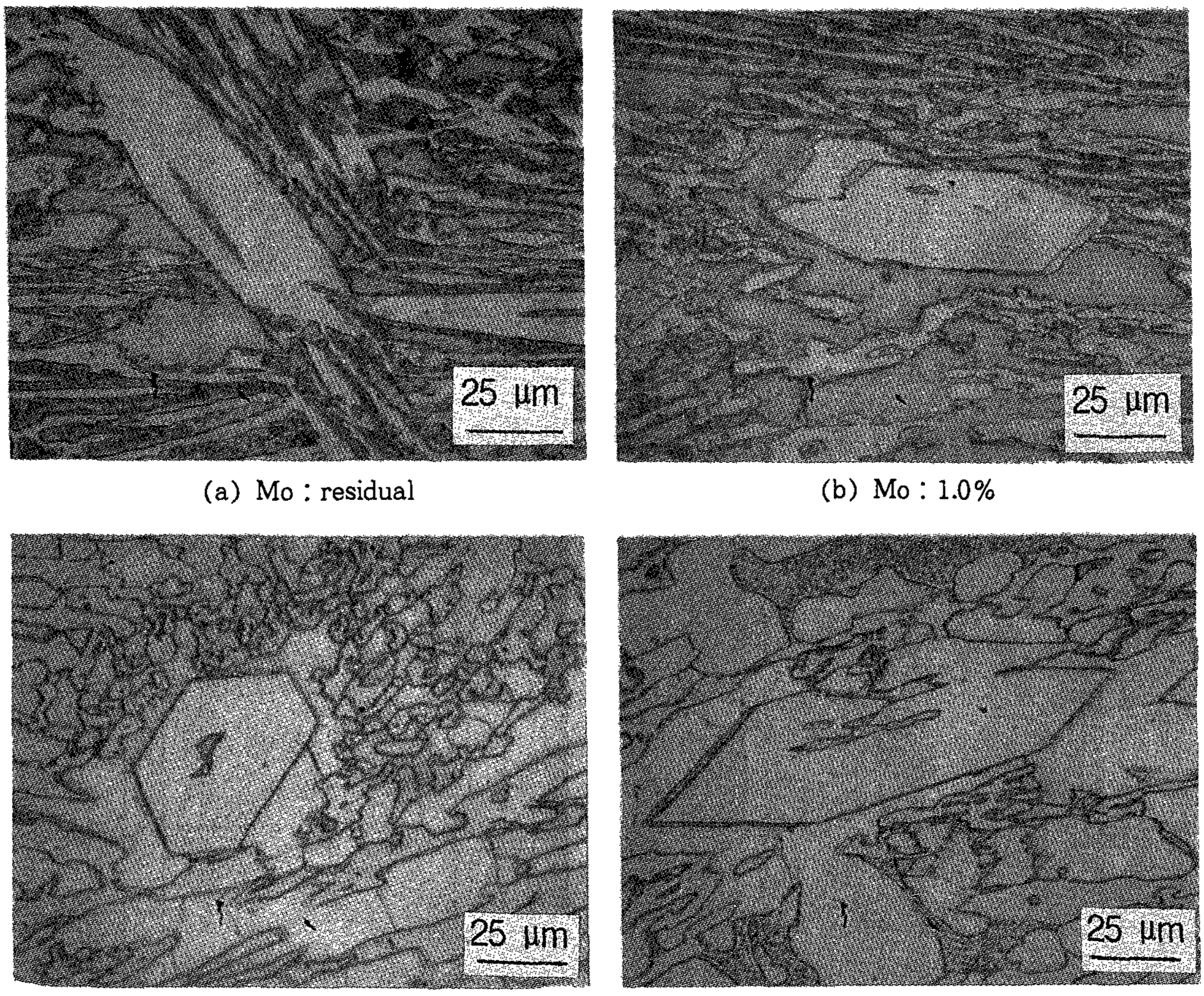
응고중 정출된 탄화물의 종류를 판별하기 위하여 X-선 회절장치를 이용하였다. 잔류오스테나이트의 측정때와 마찬가지로 diamond paste로 최종연마후 ($HF+H_2SO_4$)용액에 30분간 deep etching시켜 기지조직은 부식시키고 탄화물만 존재하도록 한 후 X-선 회절을 하였다. 2θ를 15-40°로 하였으며 다른 사용조건은 잔류오스테나이트의 측정때와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Conventional Solidification에 있어서 Mo의 영향

Mo을 0%, 1.0%, 3.0%, 5.0% 첨가했을 때 30mm 시편의 응고조직을 Photo 1에 나타내었다.

각 조성 공히 과공정조성이므로 육각형의 초정 M_7C_3탄화물을 중심으로 그 주위에 ($\gamma+M_7C_3$)공정조직이 발달하고 있다. Mo가 첨가됨에 따라 공정 M_7C_3탄화물의 형상이 판상에서 괴상으로 변화됨을 알 수 있다. 또한 Mo가 3.0% 또는 5.0% 첨가된 경우 회색으로 착색된 M_2C탄화물이 정출되어 있음을 관찰할 수 있다. 즉 응고형태는 과공정조성이므로 M_7C_3탄화물이 초정으로 정출되고 이어서 $L(liq)=\gamma+M_7C_3$공정반응이 일어나며 Mo가 존재할 경우 $L(liq)=\gamma+M_2C$의 공정반응이 뒤따르게 된다[3]. (3% C-20% Cr-5% Mo)조성의 경우, 1238℃에서 ($\gamma+M_7C_3$)공정반응 그리고 1140℃에서 ($\gamma+M_2C$)공정반응의 peak가 DTA곡선상에 나타난 것이 보고되어 있다[4]. 기지조직의 경우 각 조성 공히 거의 잔류



(a) Mo : residual (b) Mo : 1.0%

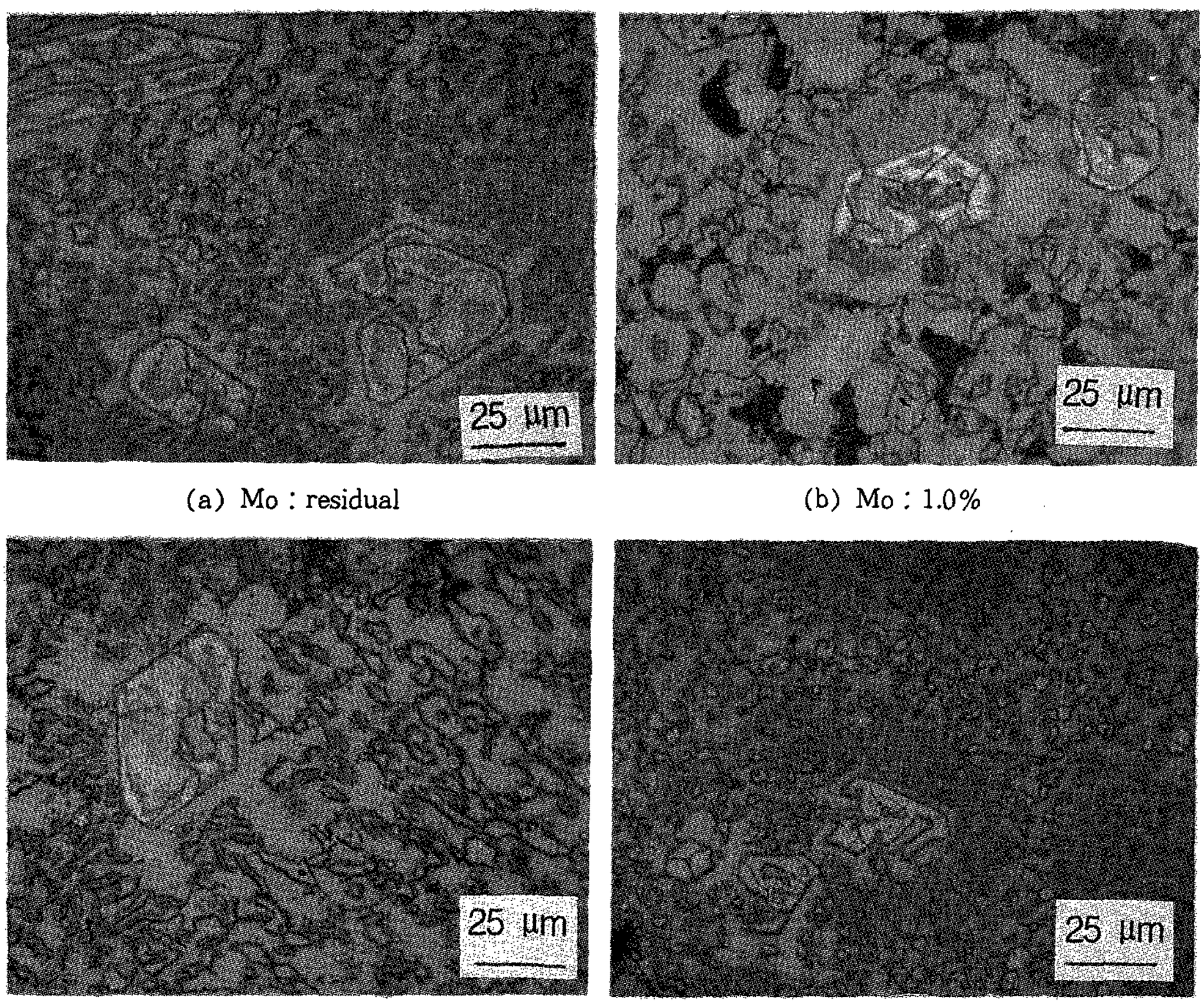
(c) Mo : 3.0% (d) Mo : 5.0%

Photo 1. The effect of Mo on the microstructure of the specimen solidified conventionally. Etched by Villela's reagent.

오스테나이트로 구성되어 있고 소량의 퍼얼라이트가 흑색으로 관찰되고 있다. 이는 빠른 냉각속도에 의해 C가 미처 확산되어 석출되지 못하고 기지조직내에 잔류되어 있기 때문으로 사려된다.

3.2 Unidirectional Solidification에 있어서 Mo의 영향

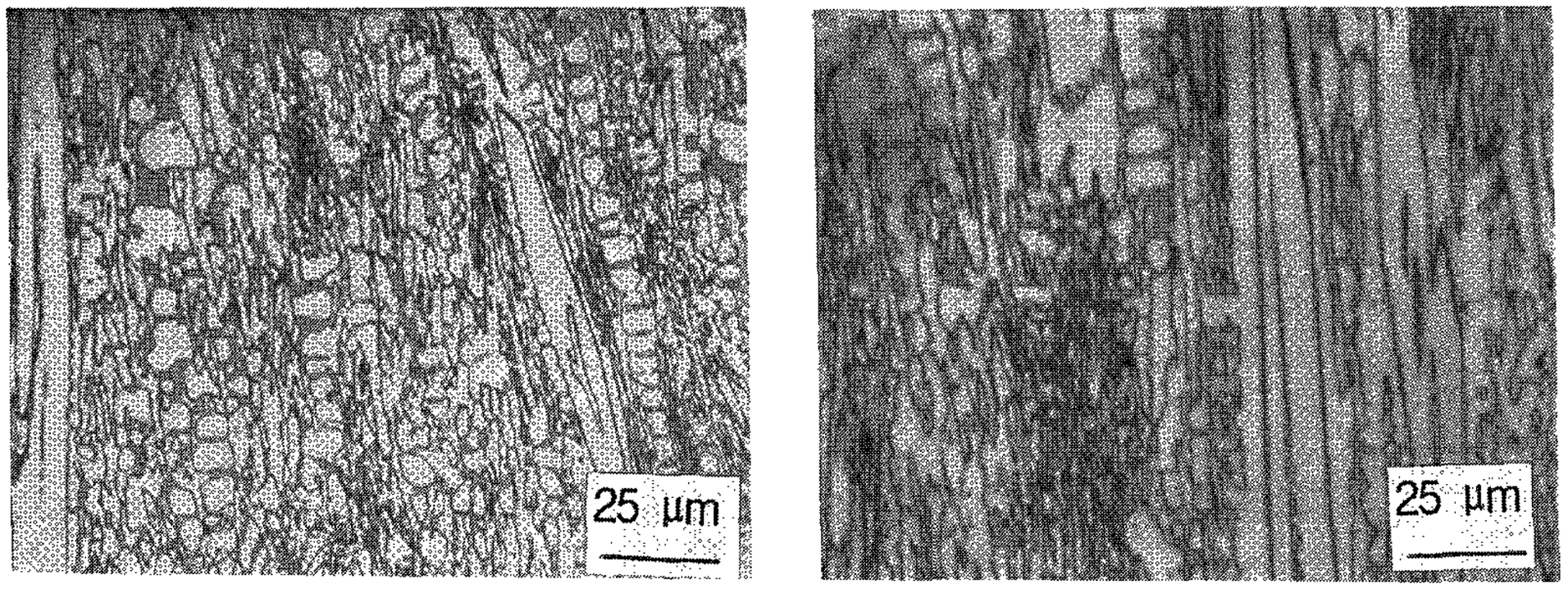
전술한 바와 같이 고Cr주철의 공정탄화물은 열류방향으로 성장되기 때문에 일방향응고의 경우 응고방향 및 응고의 수직방향으로 절단하면 초정 및 공정탄화물의 형상을 보다 자세히 관찰할 수 있다. Photo 2는 Cu plate로 부터 2cm 되는 곳을 응고방향에 수직되게 절단한 조직사진이다. 0% Mo의 경우 초정 M_7C_3탄화물은 육각형으로 관찰되고 있으며 미세한 입상의 공정 M_7C_3탄화물이 그 주위를 둘러싸고 있고 그 외곽에 보다 조대한 형상의 공정 M_7C_3탄화물이 존재함을 알 수 있다. Mo첨가량이 증가 할수록 공정 M_7C_3탄화물의 입상이 조대하여 짐을 알 수 있는데 이는 conventional solidification에서 관찰된 바와 같이 공정 M_7C_3탄화물이 괴상으로 변했기 때문이다. 또한 Mo첨가량이 3.0% 이상인 경우 흑색의 공정 M_2C탄화물이 정출되고 있음을 알 수 있다. Photo 3은 Mo를 5.0% 첨가한 시편을 응고방향으로 절단한 조직사진이다. Photo 2에서 관찰된 육각형의 초정 M_7C_3탄화물 및 입상의 공정 M_7C_3탄화물은 각각 봉상 및 옥수수알의 형태를 취하고 있음을 알 수 있으며 M_2C탄화물은 옥수수알 사이에 드문드문 회색으로 나타나고 있다. 또한 Cu plate에서 2cm 되는 곳은 3cm 되는 곳에 비해 냉각속도가 빠르기 때문에 조직이 보다 미세함을 알 수 있다.



(a) Mo : residual　　(b) Mo : 1.0%

(c) Mo : 3.0%　　(d) Mo : 5.0%

Photo 2. The effect of Mo additions on the morphology of unidirectionallysolidified specimens which were cut perpendicular to the heat flow direction. Etched by Murakami's reagent.



(a) Sample : 2cm from Cu plate (b) Sample : 3cm from Cu plate

Photo 3. The variation of microstructure with the distance from Cu plate in the 5.0% Mo specimen which were cut to the heat flow direction. Etched by Villela's reagent.

3.3 응고시 Mo의 분포거동

Photo 4는 Heat No. D(Mo 5.0%첨가)의 일방향응고시 응고방향의 수직으로 절단한 시편의 SEM조직사진이다. 검게 육각형으로 나타난 부분이 초정 M_7C_3탄화물, 입상형상의 검은 부분이 공정M_7C_3탄화물, 회색부분이 공정 M_2C탄화물, 그리고 바탕이 기지조직이다. 이들 4상의 화학성분분석을 위해 EDX분석을 행한 결과 각 상의 화학조성을 정리하면 Table 1와 같다.

Table 1. EDX analysis for Heat No. D

(단위 : %)

Phase \ Elements	Fe	Cr	Mo
primary carbides	32.1	64.2	1.7
eutectic carbides	36.4	63.5	
matrix	84.2	14.8	0.9
M_2C	66.6	21.4	11.4

Table 1에서 알 수 있듯이 초정 및 공정 M_7C_3 탄화물은 Cr의 함량이 60%를 넘으며 $(Fe, Cr)_7C_3$로 표기할 수 있다. 반면 Mo는 $(Fe, Cr, Mo)_2C$ 탄화물형태로 존재함을 알 수 있으며 초정 및 공정 M_7C_3탄화물, 그리고 기지조직에는 거의 분배되지 않고 있다.

3.4 기지조직의 잔류오스테나이트의 함량에 미치는 Mo의 영향

Heat No. A, B, C, D의 잔류오스테나이트의 함량은 Table 2와 같다.

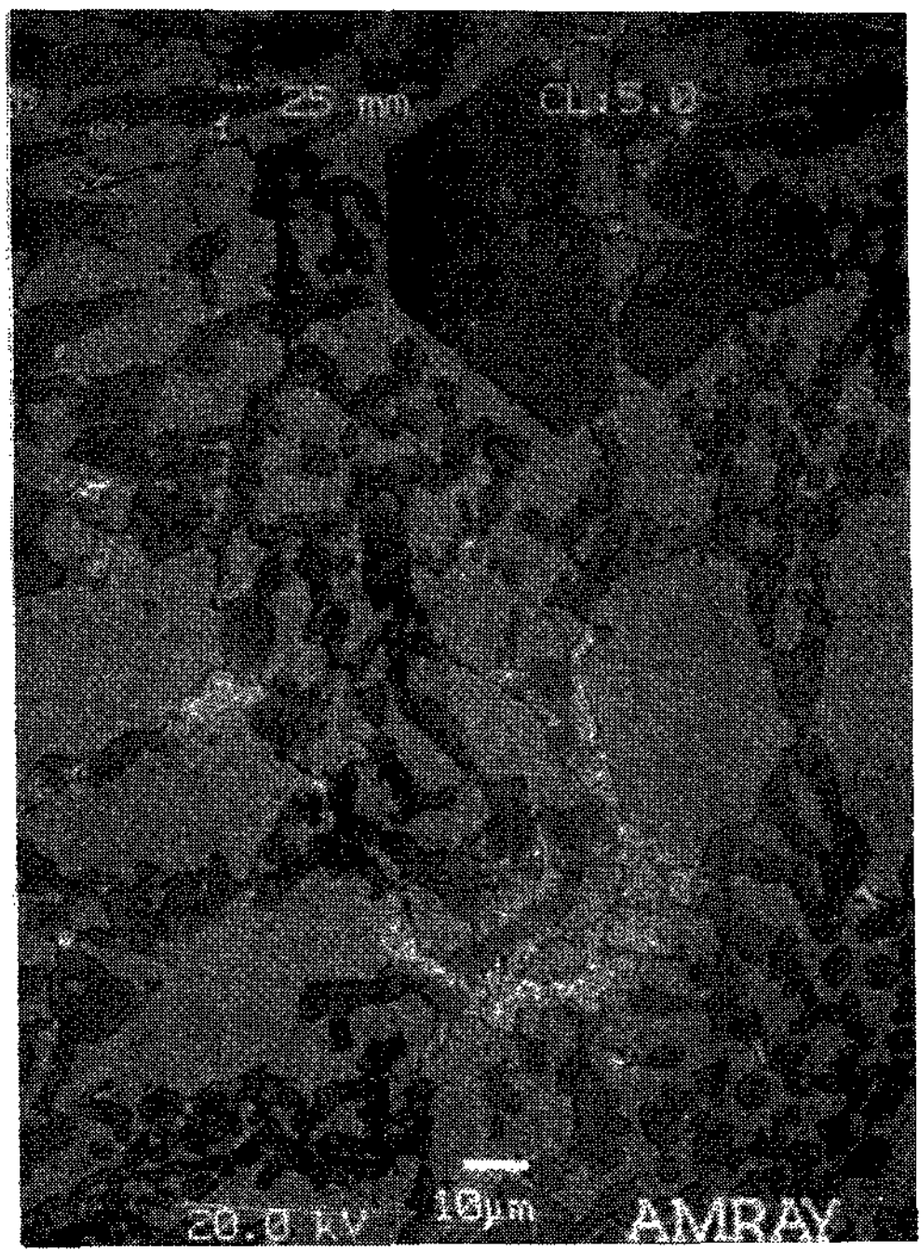


Photo 4. SEM microstructure of the specimen with 5.0% Mo. Etched by Villela's reagent.

Table 2. The amount of retained austenite($V\gamma$) in 4 heats poured.

Heat No.	Mo(%)	$V\gamma$(%)
A	residual	76.13
B	1.0	81.48
C	3.0	77.29
D	5.0	79.50

Table 2에서 알 수 있듯이 잔류오스테나이트의 함량은 4조성 공히 75%를 상회하고 있으며 Mo첨가에 의한 영향은 뚜렷하게 나타나고 있지 않다. Heat No. A 및 D의 X선 회절형태가 Fig. 2에 나타나 있다. $\alpha(200)$ 및 $\alpha(220)$은 $2\theta=28.59$ 및 40.89에서, 그리고 $\gamma(220)$ 및 $\gamma(311)$은 $2\theta=32.59$ 및 38.16에서 각각 peak가 나타나고 있다.

Heat No. A 및 D의 잔류오스테나이트의 함량이 비슷하기 때문에 X-선 회절형태도 비슷한 향상을 나타내고 있다.

Heat No. A~D의 주방상태에서 얻어진 시편은 응고후의 빠른 냉각속도로 인하여 오스테나이트는 C 및 Cr으로 과포화되어 있다. 따라서 Ms점이 하강하므로 잔류오스테나이트의 함량이 높아지게된다. 그러므로 기지조직을 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변환시키기 위해서는 불안정화열처리를 행하여 C 및 Cr을 이차탄화물의 형태로 석출시켜야 한다.

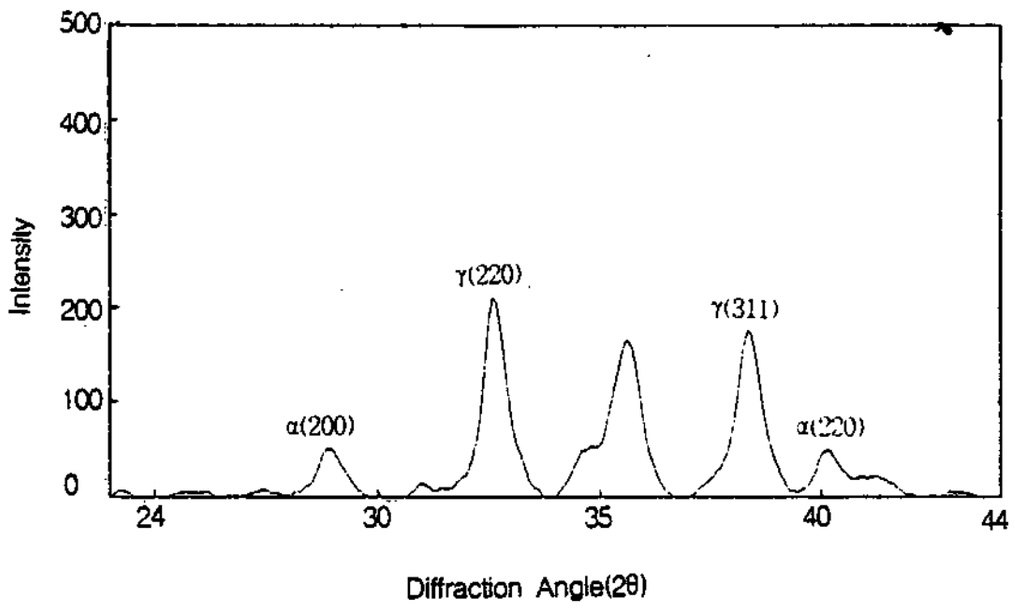
3.5 X-선 회절을 통한 탄화물의 정출형태에 미치는 Mo의 영향

응고과정중 정출된 탄화물의 종류를 식별하기 위해 응고조직과 병행하여 X-선 회절을 행하였다. Heat No. A 및 D의 X-선 회절형태가 Fig. 3(a) 및 (b)에 나타나 있다. Photo 1에서도 나타난 바와 같이 Heat No. A는 M_7C_3 탄화물만, 그리고 No. D는 M_7C_3 및 Mo_2C탄화물이 함께 관찰되고 있다.

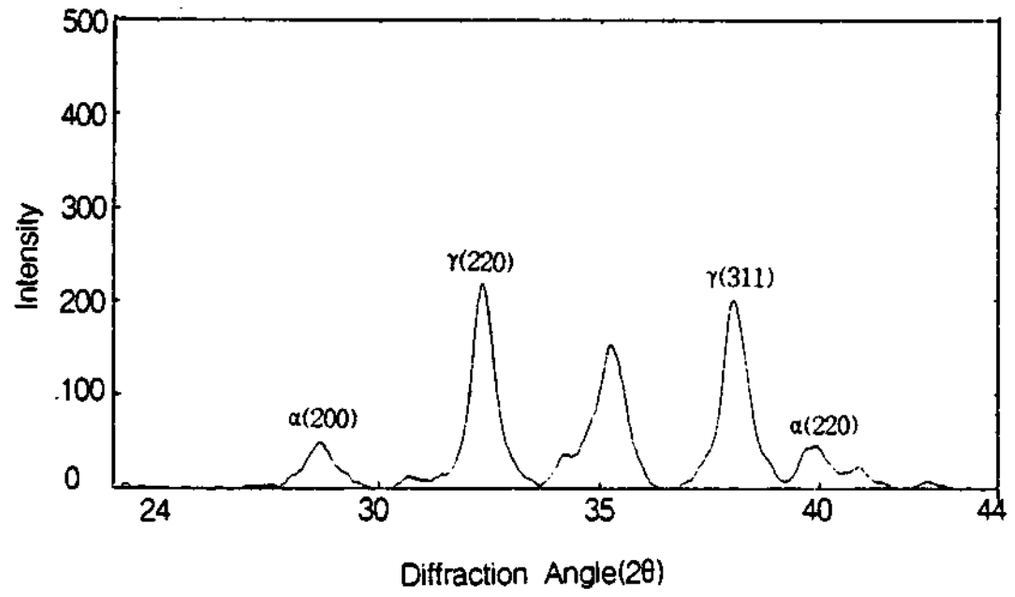
Fig. 3(a)의 Heat No. A는 M_7C_3탄화물의 peak만 나타나고 있어 응고조직사진과 일치하고 있음을 보여 주고있다. Fig. 3(b)의 경우, X-선 회절형태가 대체적으로 Fig. 3(a)와 같으나 M_7C_3탄화물과 M_2C탄화물의 회절각이 일치하는 $2\theta=17.90$, 23.38, 32.43에서 다소 높은 peak가 나타남으로 미루어 볼때 M_2C탄화물의 존재를 재확인할 수 있다.

3.6 경도에 미치는 Mo의 영향

ϕ10mm, 20mm, 30mm 시편에 있어서 Mo첨

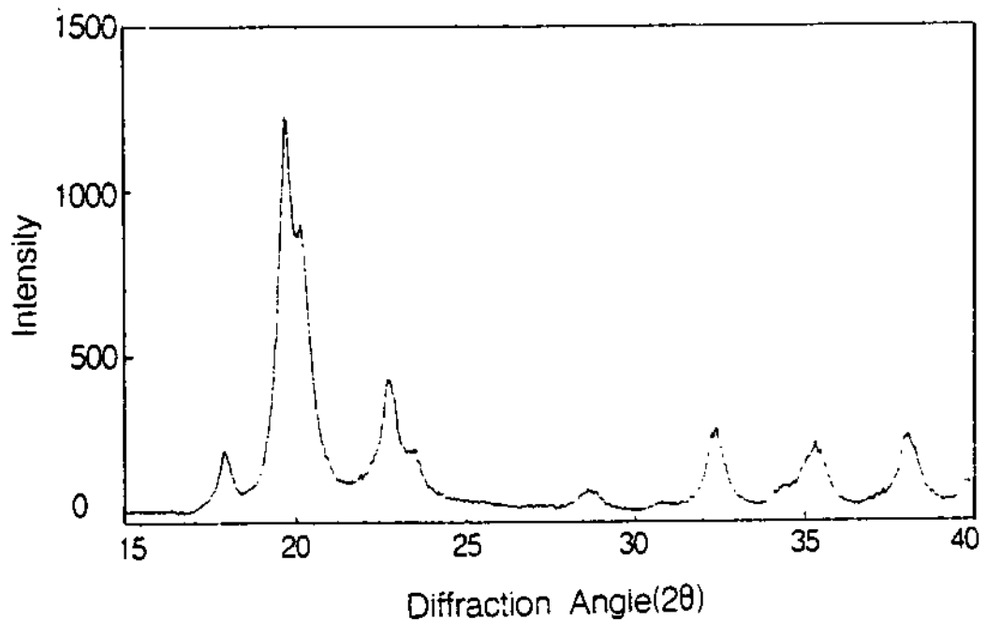


(a)

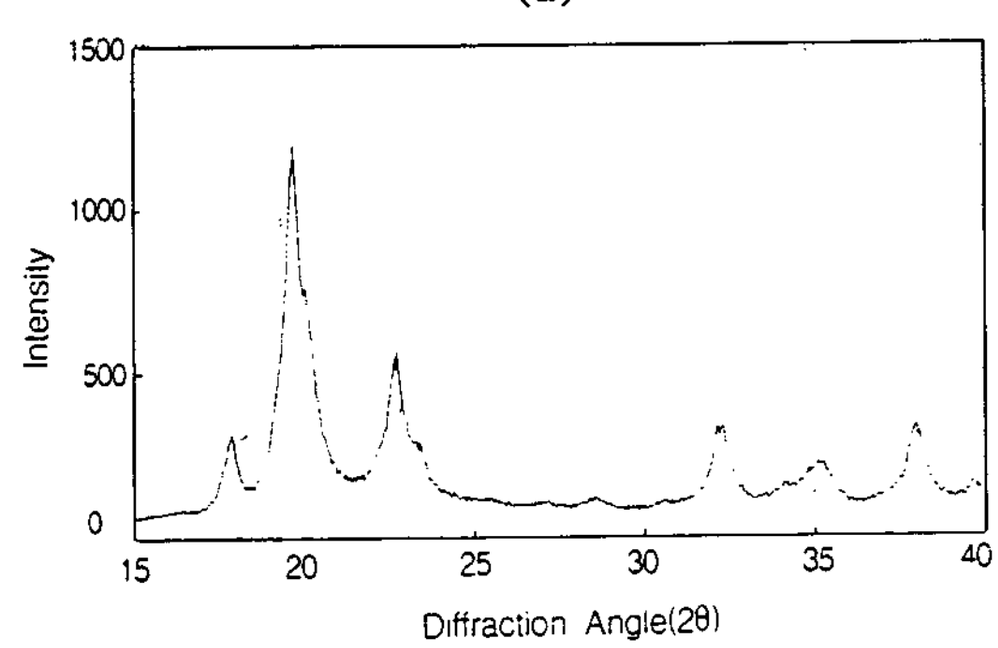


(b)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of retained austenite in Heat No. A(a) and Heat No. D(b).



(a)



(b)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of carbides in Heat No. A (a) and Heat No. D (b).

가량에 따른 경도변화는 Fig. 4에 도식되어 있다. 고Cr주철의 경우, 경도는 기지조직보다 주로 정출탄화물의 종류 및 량에 따라 결정된다. 따라서 본 실험에서는 각 용탕마다 C, Cr을 각각 3.0%, 24.0%로 일정하게 두고 Mo함량만을 변화시켰기 때문에 정출되는 초정 및 공정탄화물의 량이 비슷하여 Mo첨가에 의한 HRc의 변화는 두드러지지 않고 있다.

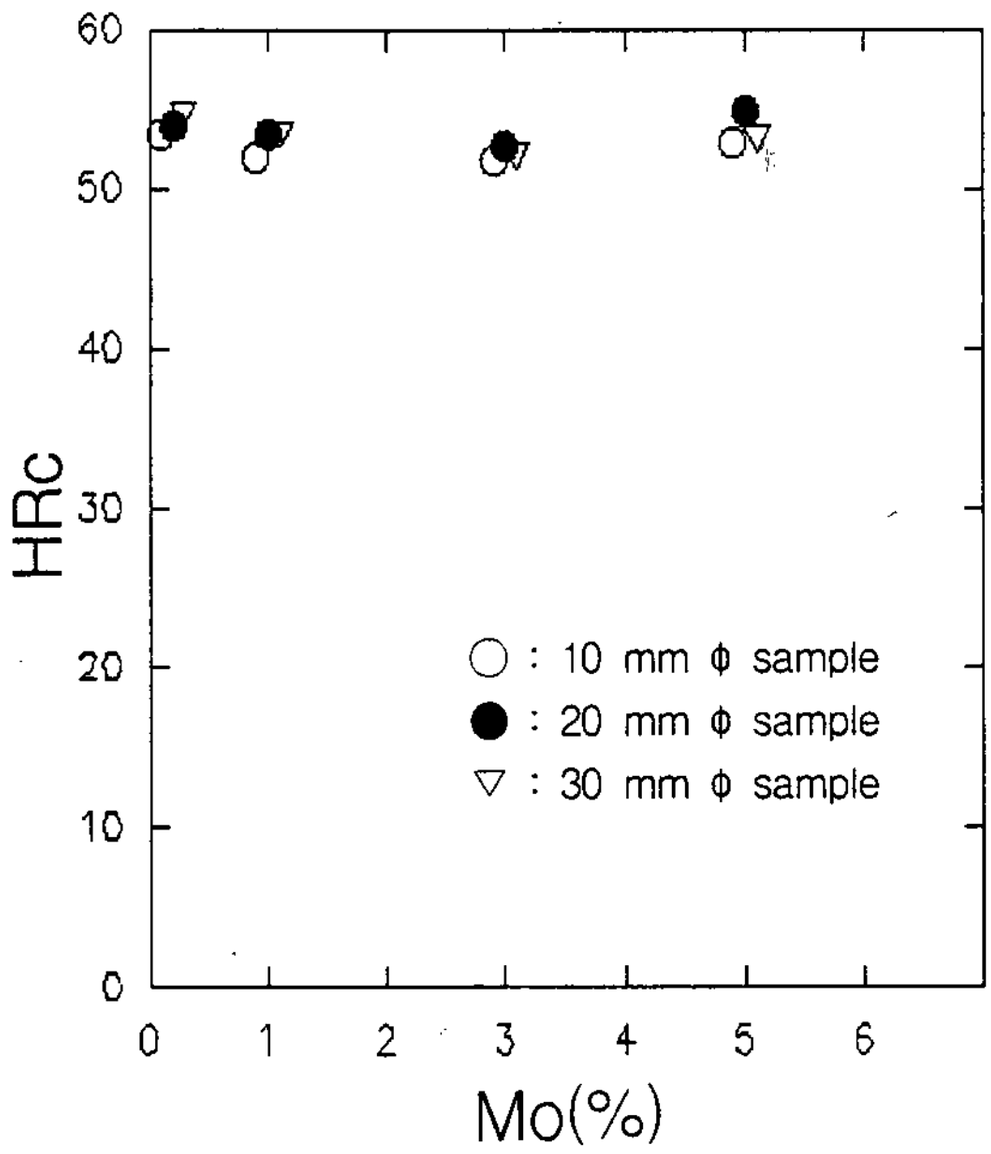


Fig. 4. The effect of Mo on HRc.

Unidirectional solidification에 있어서 Mo첨가량 및 Cu plate로 부터의 거리에 따른 경도 변화를 Fig. 5 및 Fig. 6에 도식하였다. Cu plate로 부터 멀어질수록 경도는 감소하였는데 이는 조직의 조대함에 기인하고 있다.

Conventional solidification의 경우와 마찬가지로 Mo첨가에 의한 경도 변화는 뚜렷하게 나타나지 않고 있다.

4. 결 론

1) Mo 첨가량이 증가됨에 따라 공정 M_7C_3탄화물의 형상이 판상에서 괴상으로 변화되었다.

2) 3.0% 및 5.0% Mo첨가시 10mm, 20mm, 30mm 시편의 조직 사진에 M_2C의 존재가 관찰되었다.

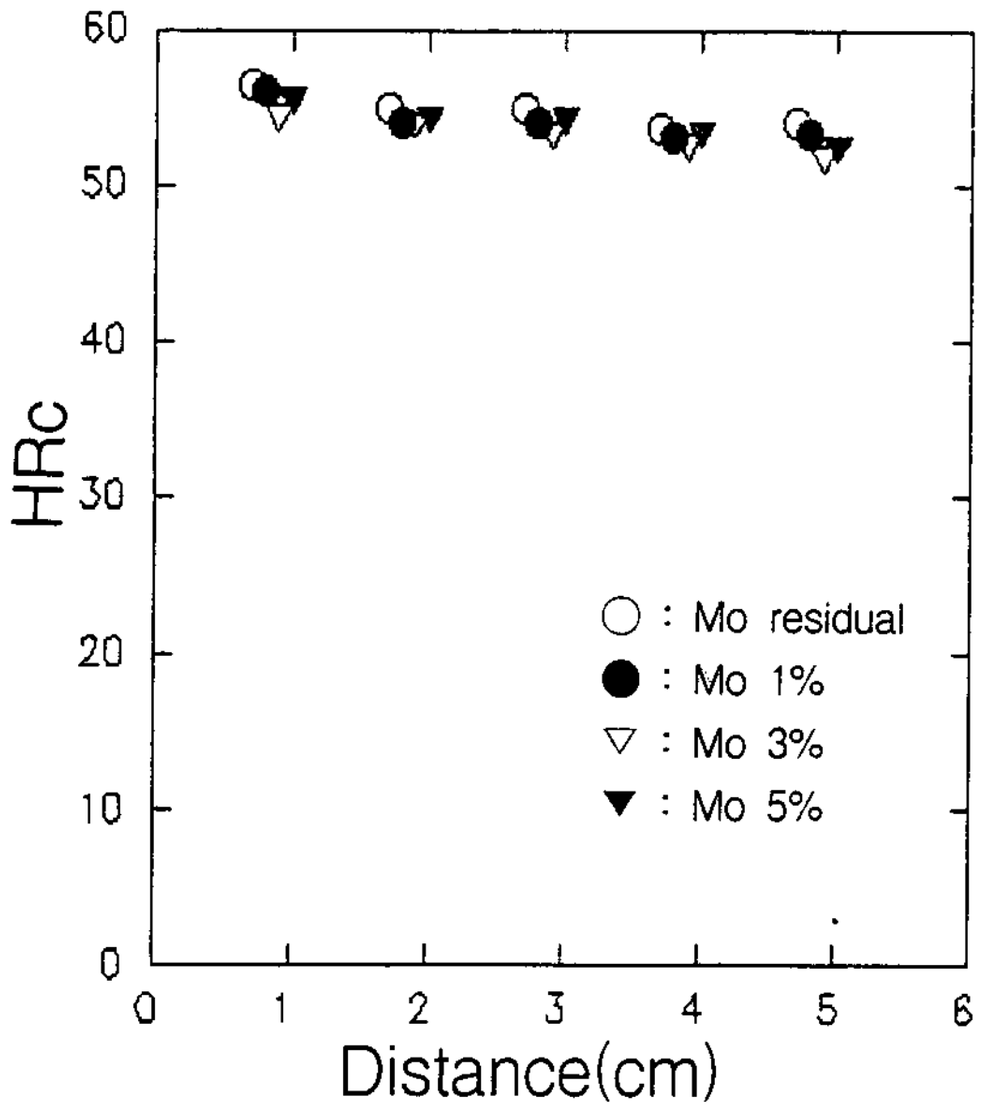


Fig. 5. The effect of Mo & distance from the Cu plate on HRc in the unidirectionally solidified specimen cut to heat flow direction.

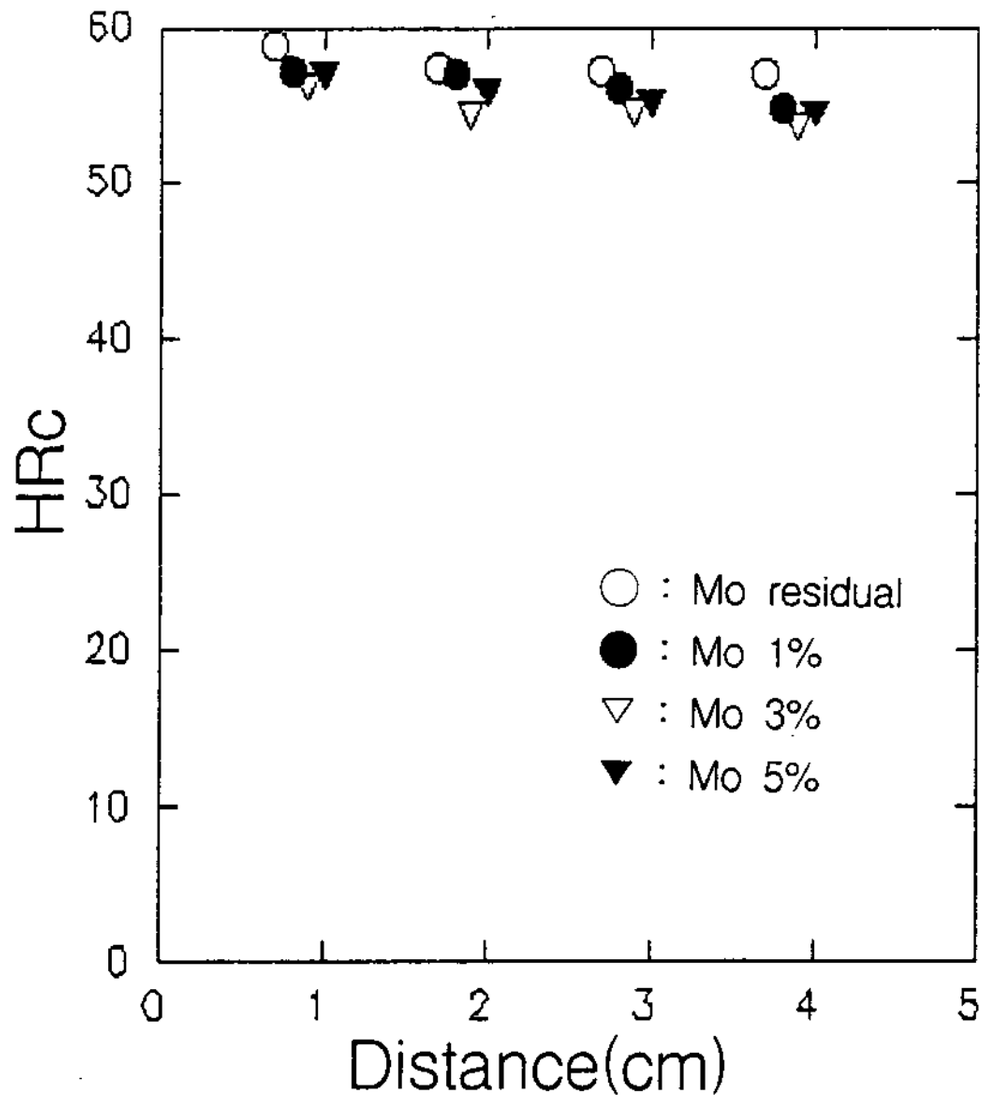


Fig. 6. The effect of Mo & distance from the Cu plate on HRc in the unidirectionally solidified specimen cut vertically to heat flow direction.

3) 일방향응고시 응고방향으로 절단된 경우 초정 및 공정 M_7C_3탄화물은 봉상 및 옥수수알 형태로 나타났으며 응고방향에 수직으로 절단된 경우에는 육각형 및 입상으로 각각 나타났다.

4) EDX분석을 한 결과 Cr은 초정 및 공정 M_7C_3탄화물에, Fe는 기지조직에, 그리고 Mo는 M_2C탄화물에 다량 검출되었다.

5) 응고후 냉각속도가 빨라 각 조성 공히 75%이상의 잔류오스테나이트가 존재하였으며 Mo첨가에 의한 잔류오스테나이트의 함량변화는 없었다.

6) Conventional 및 undirectional solidification의 경우 Mo첨가에 의한 HRc의 증가는 뚜렷하지 않았다.

7) Unidirectional solidification의 경우 Cu plate로 부터 멀어질수록 HRc는 감소되었다.

후　　기

본 연구는 1994년도 산학협동재단 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

[1] K. Ogi, Y. Matsubara, K. Matsuda : Trans. AFS 89 (1981) 197

[2] 小野幸德, 武智勉, 大城柱作 : 日本金屬學會誌, 57 (1993) 432

[3] 小野幸德, 淸水, 村井典子, 大城柱作 : 鑄物 63 (1991) 430

[4] R. S. Jackson : JISI 208 (1970) 163

[5] C. P. Tong, T. Suzuki and T. Umeda : JFS, 62 (1990) 344