

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

희토류원소에 의한 박육구상흑연주철품의 조직변화

김지영 · 최준오 · 박성택 · 한윤성 · 최창옥[†]

Effect of Rare Earth Elements on the Microstructures of Thin-Wall Ductile Iron Castings

Ji-Young Kim, Jun-Oh Choi, Sung-Taek Park, Yun-Sung Han and Chang-Ock Choi[†]

Abstract

The effect of rare earth elements (R.E)(from 0.0 to 0.04%) on the microstructure formation and mechanical properties of thin-wall ductile iron castings were investigated. Tensile strength and hardness were decreased with an addition of up to 0.03% rare-earth elements. After addition of more than 0.03%, those were increased. Graphite nodule sizes were the finest, nodule count was the highest regardless of thickness and volume fraction of ferrite was the largest when that was 0.02%. However, the nodule count was decreased with increasing R.E. Furthermore, nodule size increased with increasing thickness and the volume fraction of ferrite decreased as that was increased. Nodularity was increased regardless of the thickness as that was increased. The castings of minimum thickness up to 3 mm was possible without the formation of chill.

(Received April 21, 2003)

Key words : Thin-wall ductile iron castings, Rare-earth element, Graphite nodule size, Nodule count, Nodularity, Formation of chill

1. 서 론

최근 자원절약이나 에너지절약에 대한 관심이 많아짐에 따라 기계부품의 중량 감소에 대한 대책이 요구되고 있다. 특히 주철재료에 대한 필요성이 인식되면서 박육주철에 관한 연구 개발이 이루어지고 있으며 이중 가장 우수한 적용 예는 자동차이다. 이는 자동차 차체 중량의 9~14%를 점유하고 있는 주철재료의 박육화는 자동차 경량화의 한 방법이 된다.[1] 그러나 주철재료를 극도로 박육화하면 냉각속도가 커짐에 따라 준안정계 응고를 하므로 칠(chill)이 발생할 뿐 아니라 기계적성질도 저하 하게된다.[2] 따라서 회주철의 박육화로 인한 강도저하를 방지하기 위하여 구상흑연주철로 재질의 대체를 필요로 한다. 구상흑연주철은 회주철에 비해 강도에는 이점이 있으나 칠이 발생하기 쉬운 결점도 있다.[3]

일반적으로 공업용 금속재료의 기계적성질은 미세조직에 의해 결정되므로 구상흑연주철의 미세조직 인자는 구상화율, 구상흑연입수, 기지조직, 비금속개재물의 존재 등을 들 수 있다. 주방상태에서 구상흑연주철의 기지는 페라이트와 펄라이트의 혼합조직이며 이들 미세 조직인 페라이트와 펄라이트의 상대적인 양은 응고 속도, 냉각속도, 합금원소의 종류, 카바이드(carbide) 생성, 구상흑연입수에 달려 있다. 주철재료의 경량화 연구는 박육 구상흑연주철의 칠발생 방지를 위하여 화학성분에 의한 탄소 당량(C.E)변화나, Ca 등 미량원소 사용 및 주물사 입도 관리등을 발표하고 있다.[4]

본 연구에서는 주철품의 경량화를 위하여 강도저하와 칠 생성이 없는 강인한 박육구상흑연주철로 제조하고자 구상화제에 함유된 흑연화 촉진원소인 희토류 원소의 사용량에 의한 주조 시험편의 기계적 성질, 칠 생성, 흑연입수, 흑연입경, 흑연 구상화율 및 페라이트

동아대학교 금속재료 · 화학공학부(Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University)

[†]E-mail : cochoi@daunet.donga.ac.kr

량 등을 측정 하므로 박육구상흑연 주철품의 조직에 미치는 희토류원소의 영향을 조사 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시험편 제조

본 실험에서는 선철, 회수철, 강고철을 배합하여 20 kW의 고주파 유도 용해로에서 용해한 후 출탕하여 구상화 및 후접종 처리를 하였다. 구상화처리는 용탕 온도 1500°C에서 Fe-Si-Mg를 첨가하여 레들법으로 처리를 하였으며, 이때 Fe-Si-Mg 합금에 함유된 희토류 원소(Ce, La, Nd 등)를 용탕에 대하여 각각 0.00, 0.02, 0.03 및 0.04% 함유하도록 사용 하였다. 반응 종료 후 Fe-Si계 접종제를 사용하여 후접종을 하였다. 후접종 처리 후 약 1350°C 전후에서 KS 규격에 규정한 인장시험편용 Y-블록 CO₂주형과 Figure 1의 두께 2, 4, 6 및 8 mm 그리고 3·6 및 9 mm인 2종류의 계단형 시험편 CO₂주형에 주입하였다. 사용한 구상화제의 화학조성은 Table 1에 나타내었으며, 주조 시험편의 화학조성은 Table 2와 같다.

2.2. 실험방법

주조한 Y-블록을 절단하여 인장 시험편으로 가공하여 인장강도, 항복강도와 연신율을 측정하였다. 또한 경도는 브리넬 경도시험기로 10회 이상 측정하여 평균값으로 하였다. 한편 계단형 시험편의 경도는 두께 4,

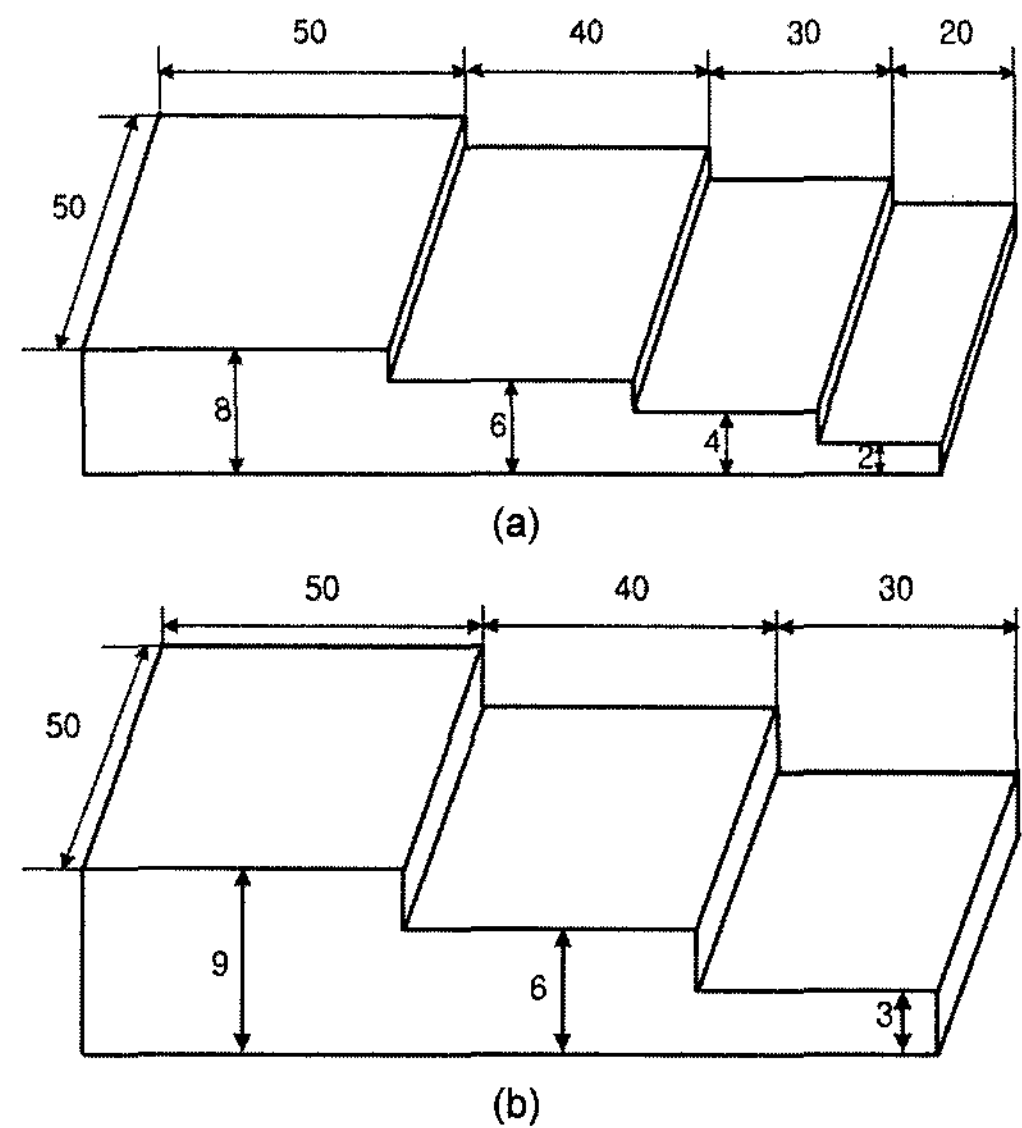


Fig. 1. Schematic showing of the step-bars.

6 및 8 mm 시험편은 3000 kg으로, 두께 2 및 3 mm 시험편은 500 kg 하중으로 측정 하였다. 조직검사는 계단형 시험편의 각 두께별 중앙부를 절단, 채취하여 광학현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 또, 시험편 선단을 100배로 촬영하여 조직을 관찰하여 흑연입수, 입경, 구상화율 및 철 생성 여부를 측정·관찰하였다. 흑연입수는 1 mm² 내의 흑연입수를 10회 이상 측정하여 그 평균값으로 하였으며, 구상흑연의 평균입경은 식 (1)에 의하여 측정하였고, 구상화율은 『구상화율 판정법』에

Table 1. Chemical Composition of the Fe-Si-Mg Alloy(%)

Kind	Chemical Comp.	Mg	Ca	RE	Si	Al	Fe
C-6K		6.30	1.60	-	44.5	<1.0	bal.
C-5K		4.30	1.50	1.46	44.0	<1.0	bal.
C-5		5.07	1.80	1.80	44.0	<1.0	bal.
C-8		8.14	3.26	2.60	44.0	<1.0	bal.

Table 2. Chemical Composition of Specimens

Heat No.	Chemical Composition (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Mg	RE	CE	
1002	3.46	2.56	0.23	0.017	0.015	0.044	0.00	4.32	
1022	3.52	2.41	0.23	0.016	0.015	0.045	0.02	4.33	
1033	3.52	2.41	0.26	0.019	0.019	0.043	0.03	4.32	
1041	3.49	2.48	0.26	0.018	0.014	0.045	0.04	4.32	

의하여 측정하였다.[5]

$$R = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

여기서 R : 구상흑연의 평균직경
 d_i : 측정된 구상흑연의 직경
 n_i : 그 직경을 가지는 구상흑연의 수

3. 실험결과 및 검토

3.1. 기계적 성질에 미치는 희토류 원소의 영향

희토류 원소 첨가량에 의한 인장강도 및 항복강도의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 희토류 원소 첨가량이 증가할수록 인장강도 및 항복강도는 감소 하나, 희토류 원소 0.04%에서 인장강도 및 항복강도는 증가하였다. 이는 S와 결합하지 않은 유리 희토류 원소에 의한 백선화 작용에 의해 카바이드가 생성되기 때문이라 사료되었다.[6] 희토류 원소를 첨가하지 않은 경우는 GCD 500에 해당하는 특성을 가진 재료이나 희토류 원소를 첨가하면 GCD 450으로 연화되는 것으로 나타내었다.

Figure 3은 희토류 원소 첨가량에 대한 연신율의 변화를 표시하였다. 희토류원소를 0.02~0.03% 첨가한 경우에는 GCD 450에 해당하는 재료보다 연신율이 10% 이상 높은 값을 나타내었다. 이는 페라이트량이 증가하고, 유연한 구상흑연 입수가 증가하여 인성이 커진 것으로 사료되었다. 그러나 희토류 원소의 첨가량 0.04%에서 연신율은 오히려 감소하였다. 희토류 원소

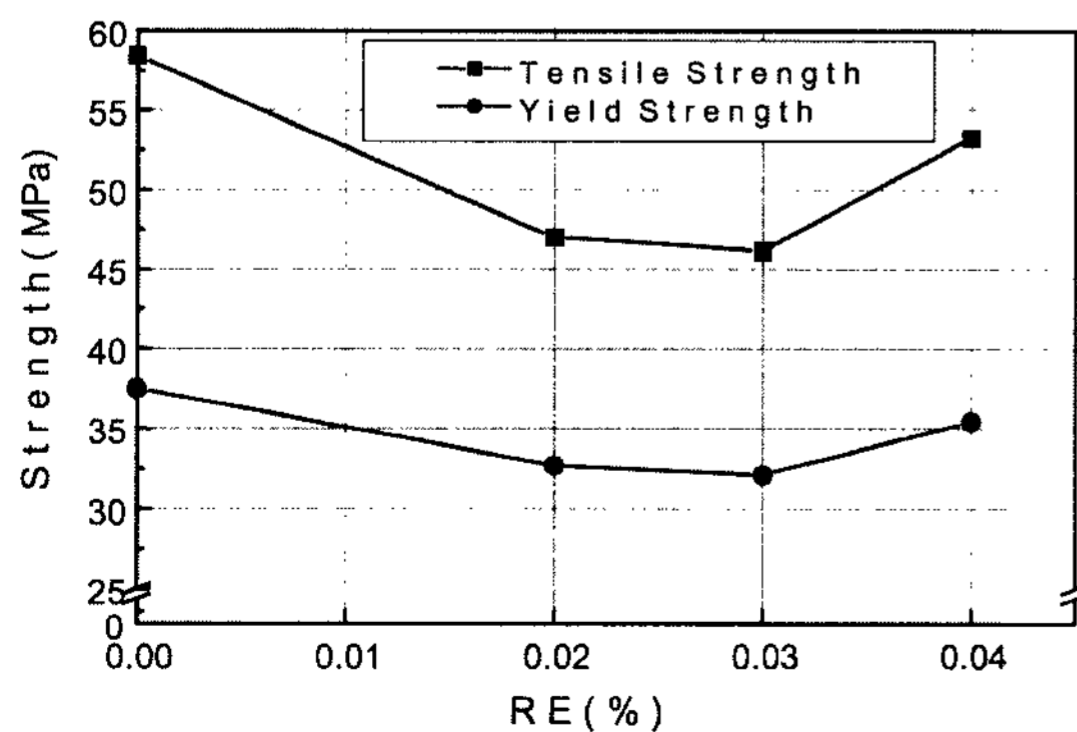


Fig. 2. Effect of RE-addition on the tensile and yield strength of ductile iron.

첨가량에 따른 인장시험편의 조직 변화를 Figure 4에 나타내었다. 희토류 원소를 첨가하지 않은 경우에는 희토류 원소와 화합하지 않은 유리 S량이 많아 흑연의 구상화에 필요한 Mg량을 소비하기 때문에 일부 편상 흑연이 생성되는 것으로 사료되었다.[7] 또한 인장시험 후 시험편의 경도 측정결과를 Figure 5에 나타내었다. 경도값은 인장강도와 동일하게 희토류 원소를 첨가하면 감소하나 희토류 원소 첨가량이 0.04% 일때 증가하는 경향을 나타내었다.

따라서 희토류 원소 첨가량이 일정량 이상 증가하면 유리 희토류 원소의 백선화 작용에 의해 카바이드가 생성되어[8] 인장강도, 항복강도 및 경도는 증가하고

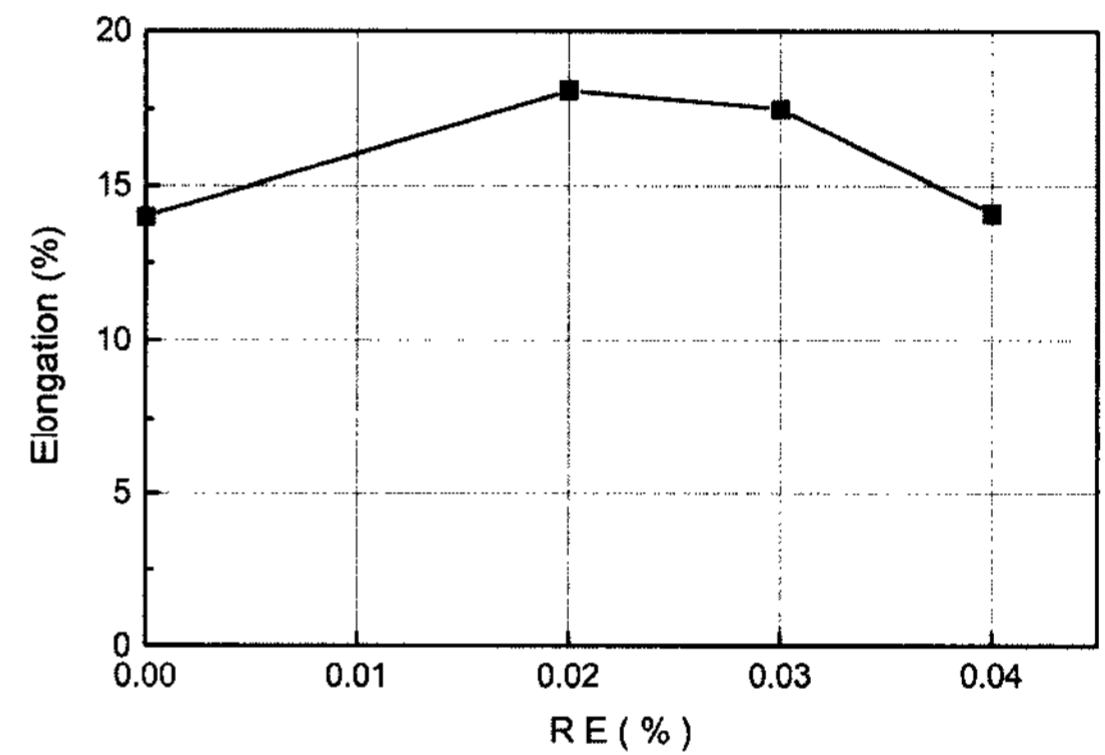


Fig. 3. Effect of RE-addition on the elongation of ductile iron.

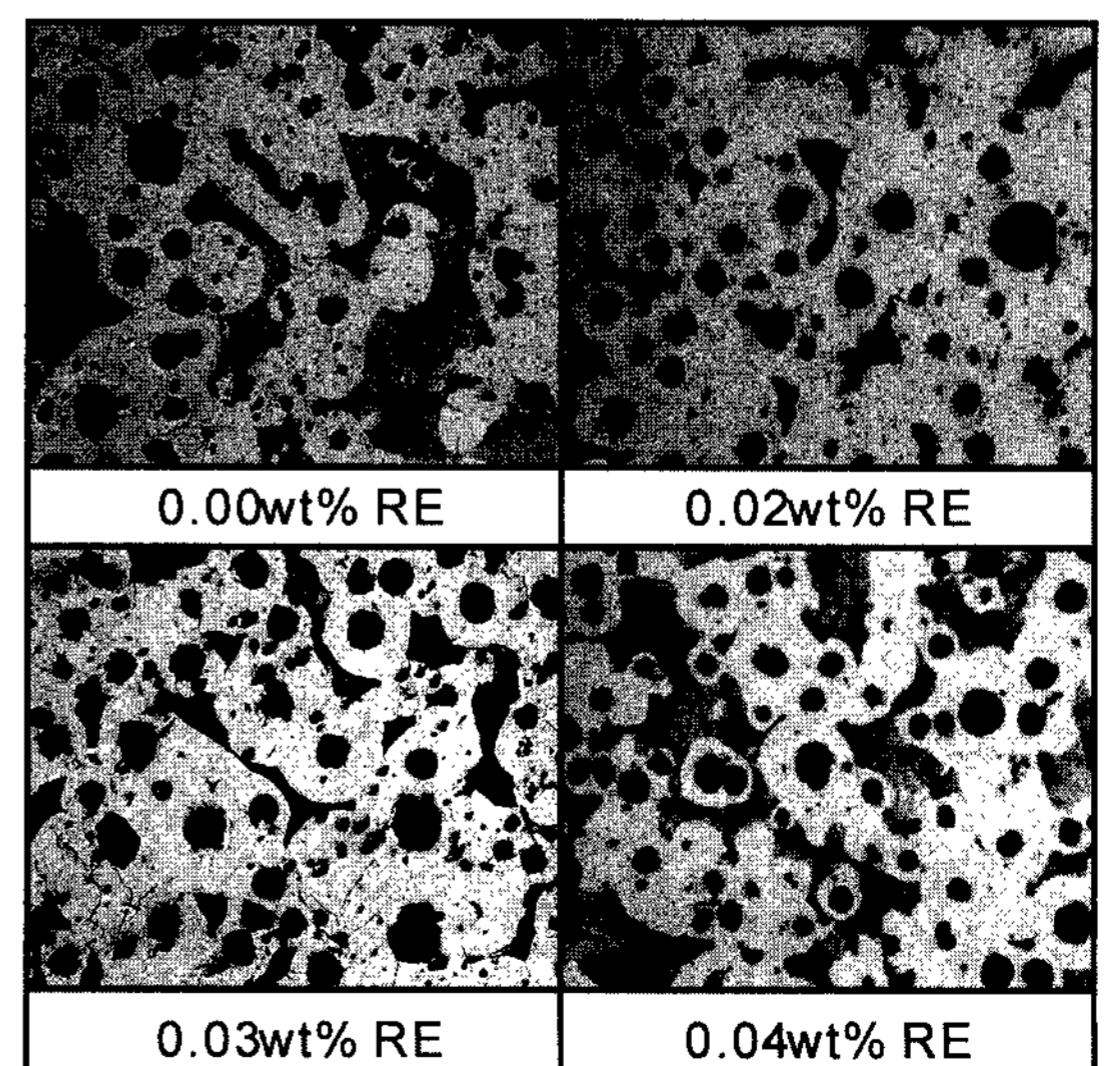


Fig. 4. Optical microstructures of the tensile test specimen of with RE-additions.

연신율은 감소하는 것으로 사료되었다.

3.2. 희토류 원소에 의한 기지조직의 변화

계단형 시험편의 기지조직과 흑연조직 관찰 결과를 Figure 6에서 10까지 나타내었다. Figure 6과 같이 두께 2 mm 시험편의 경우 카바이드인 철이 생성되었으며 이는 냉각속도가 임계냉각속도에 가까워 흑연공정으로 응고가 완료되기전에 시멘타이트 공정 응고가 완료되기 때문이라 사료되었다. 또한 희토류 원소를 첨가하지 않은 경우에는 편상흑연이 일부 생성 되어 구상화율이 낮았다. 그러나 두께 3 mm 이상의 시험편에서는 희토류원소 첨가에 의하여 카바이드 생성없이 구상

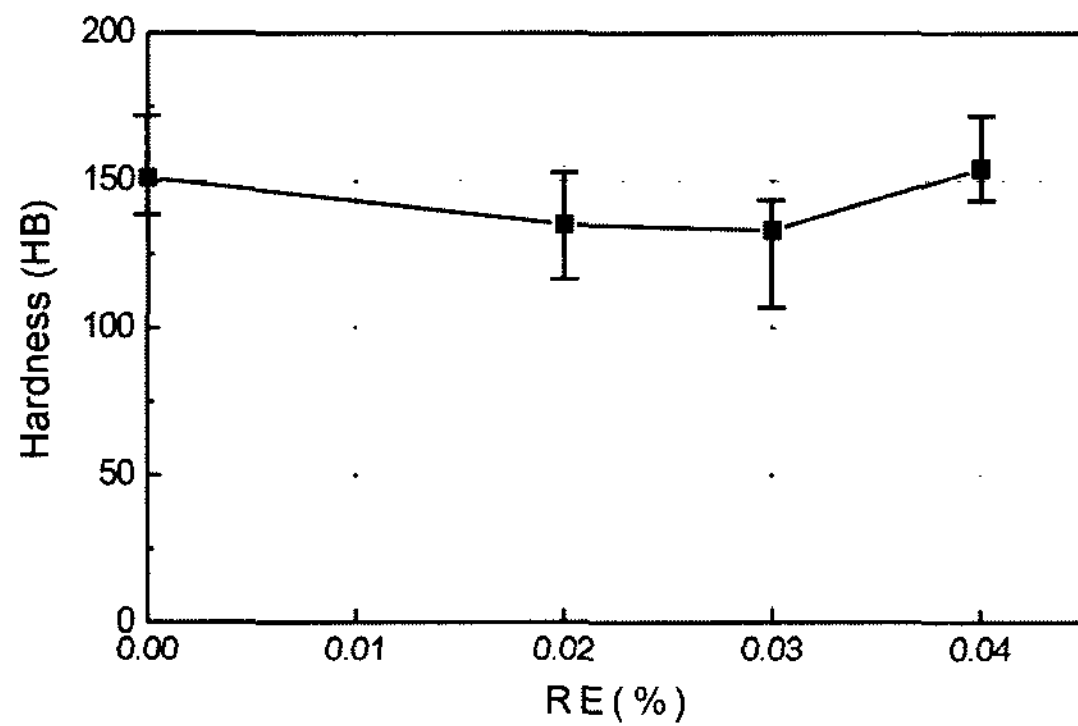


Fig. 5. Effect of RE-addition on the hardness of ductile iron.

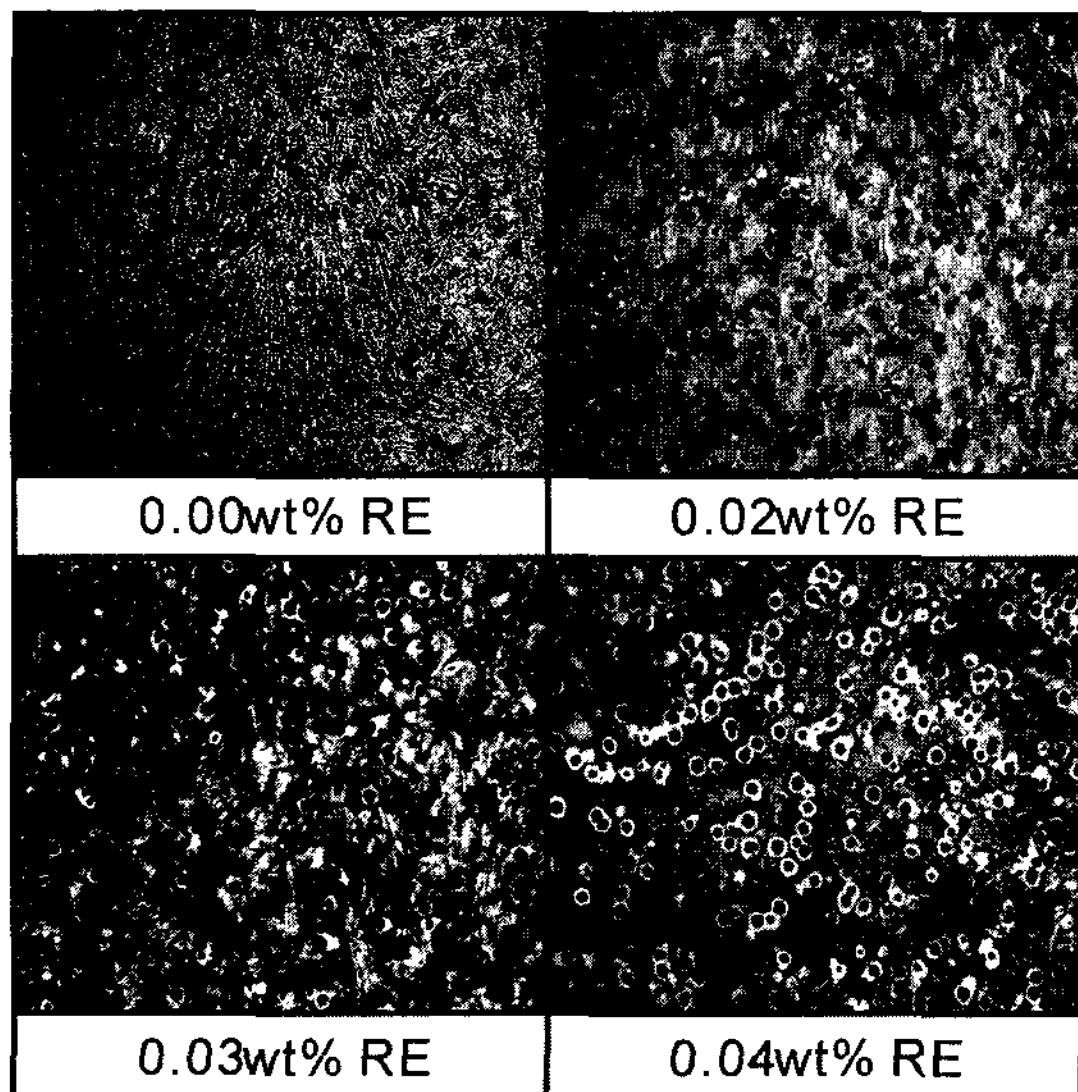


Fig. 6. Optical microstructures of the 2 mm thick specimens of with RE-additions.

흑연의 전형적인 bull's eyes 조직을 관찰할 수 있었다.

Figure 11은 희토류 원소 첨가량에 의한 계단형 시험편 두께별 경도측정 결과를 나타내었다. 시험편 두께 2 mm일때 기지조직에 카바이드인 철이 생성되어 다른 시험편에 비해 경도값이 높고 경향성 또한 예측하기 어려웠다. 그러나 그 외 두께의 시험편인 경우 희토류 원소를 첨가하면 경도는 감소하나 0.04%에서

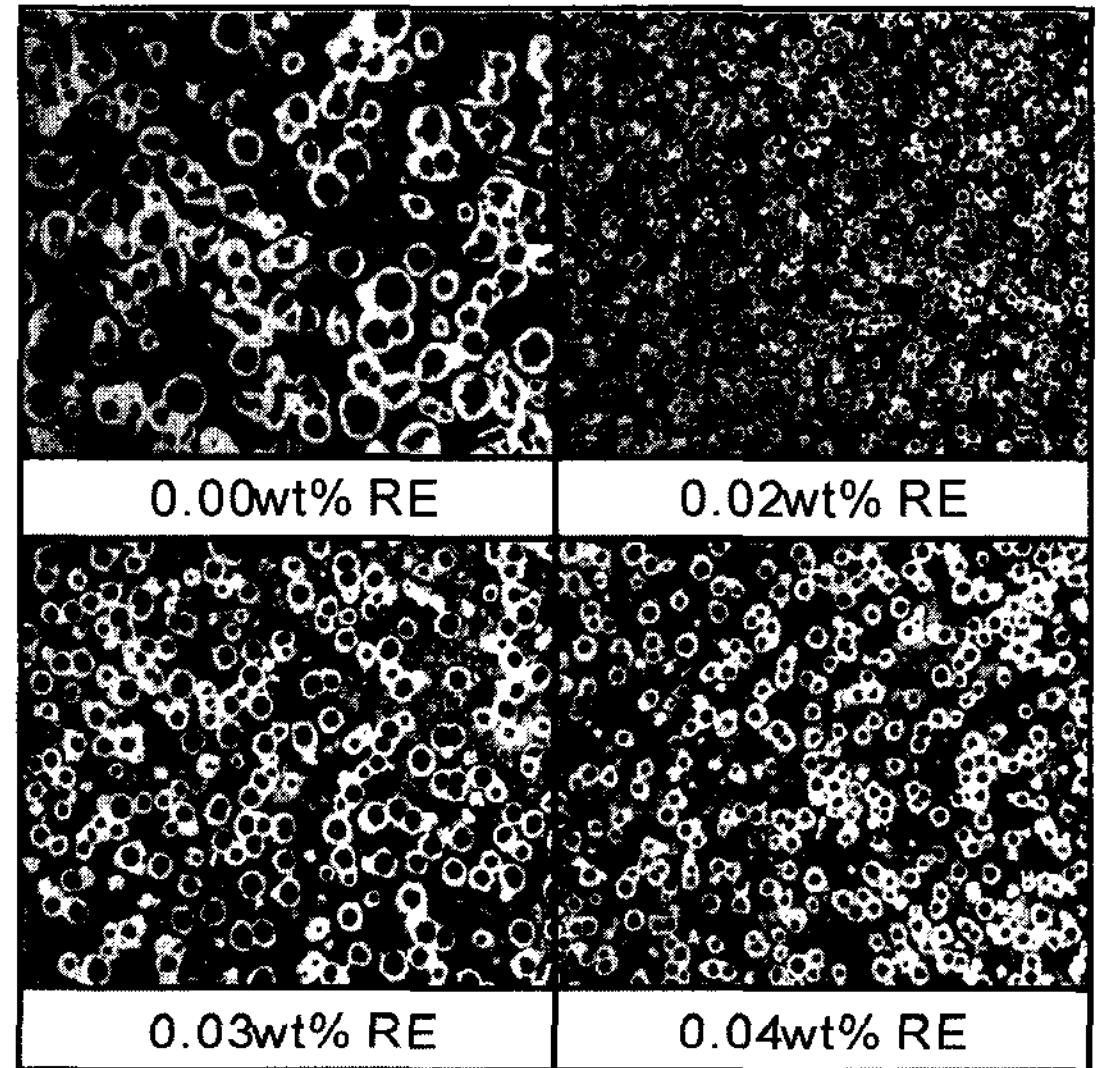


Fig. 7. Optical microstructures of the 3 mm thick specimens of with RE additions.

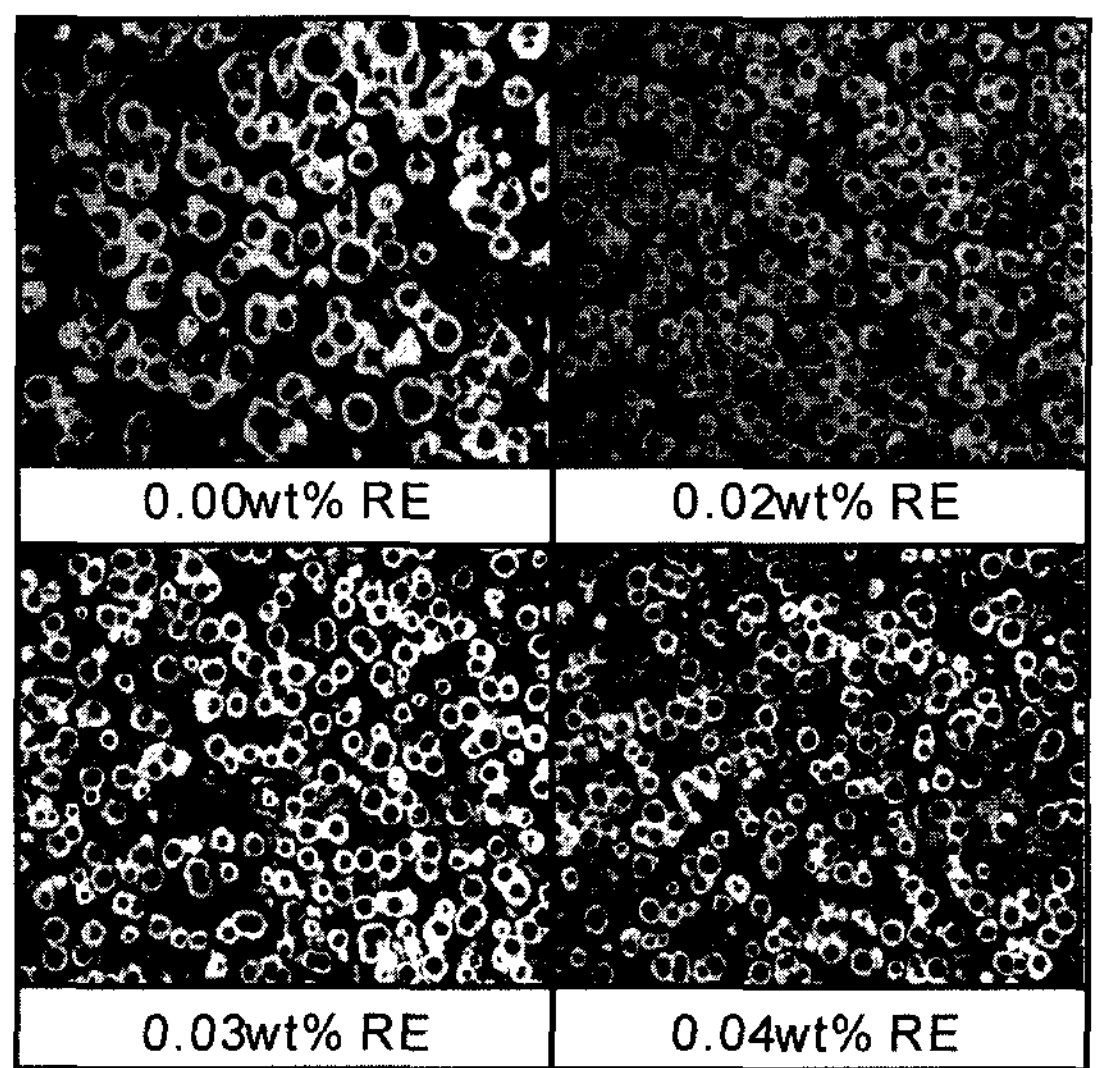


Fig. 8. Optical microstructures of the 4mm thick specimen of with RE additions.

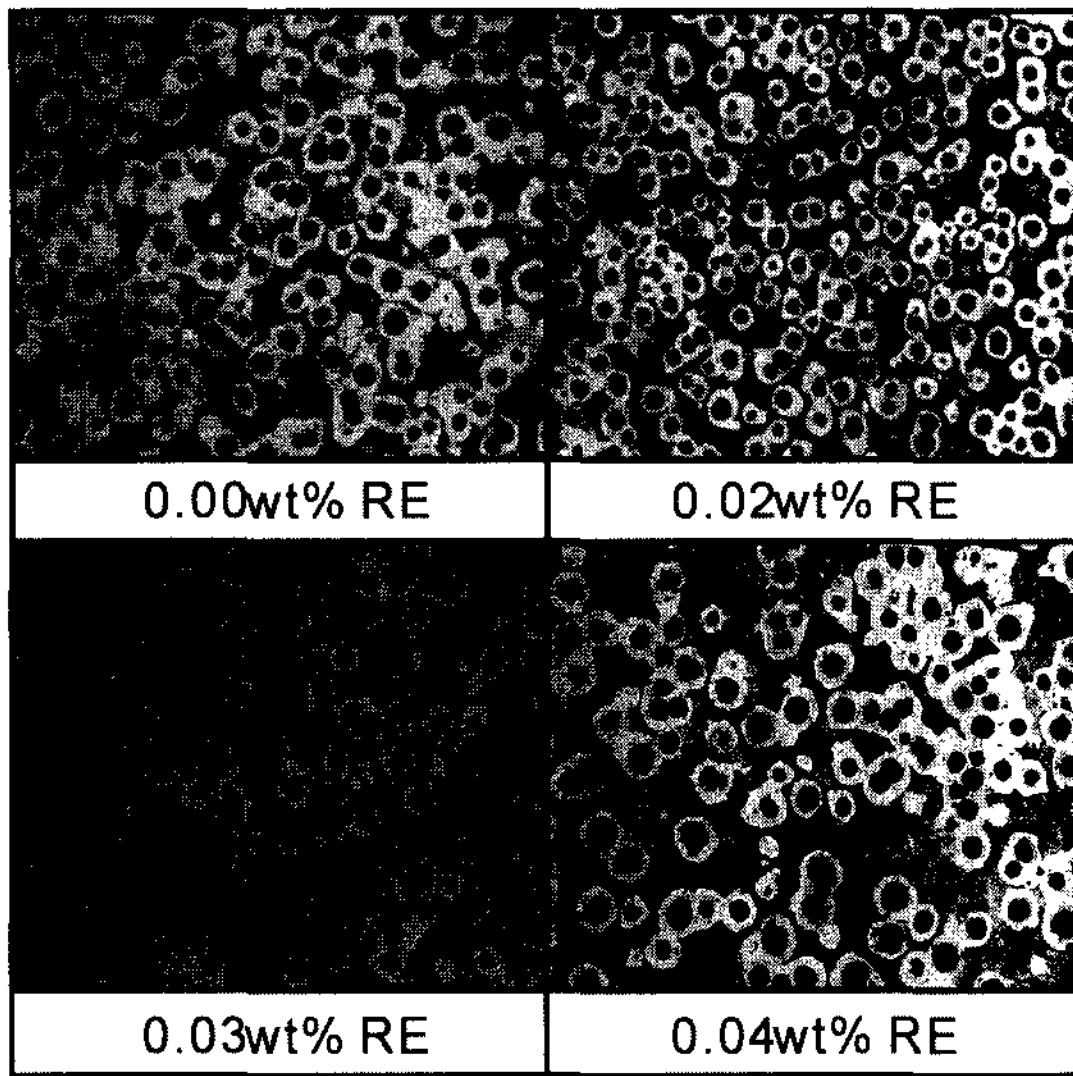


Fig. 9. Optical microstructures of the 6mm thick specimens of with RE additions.

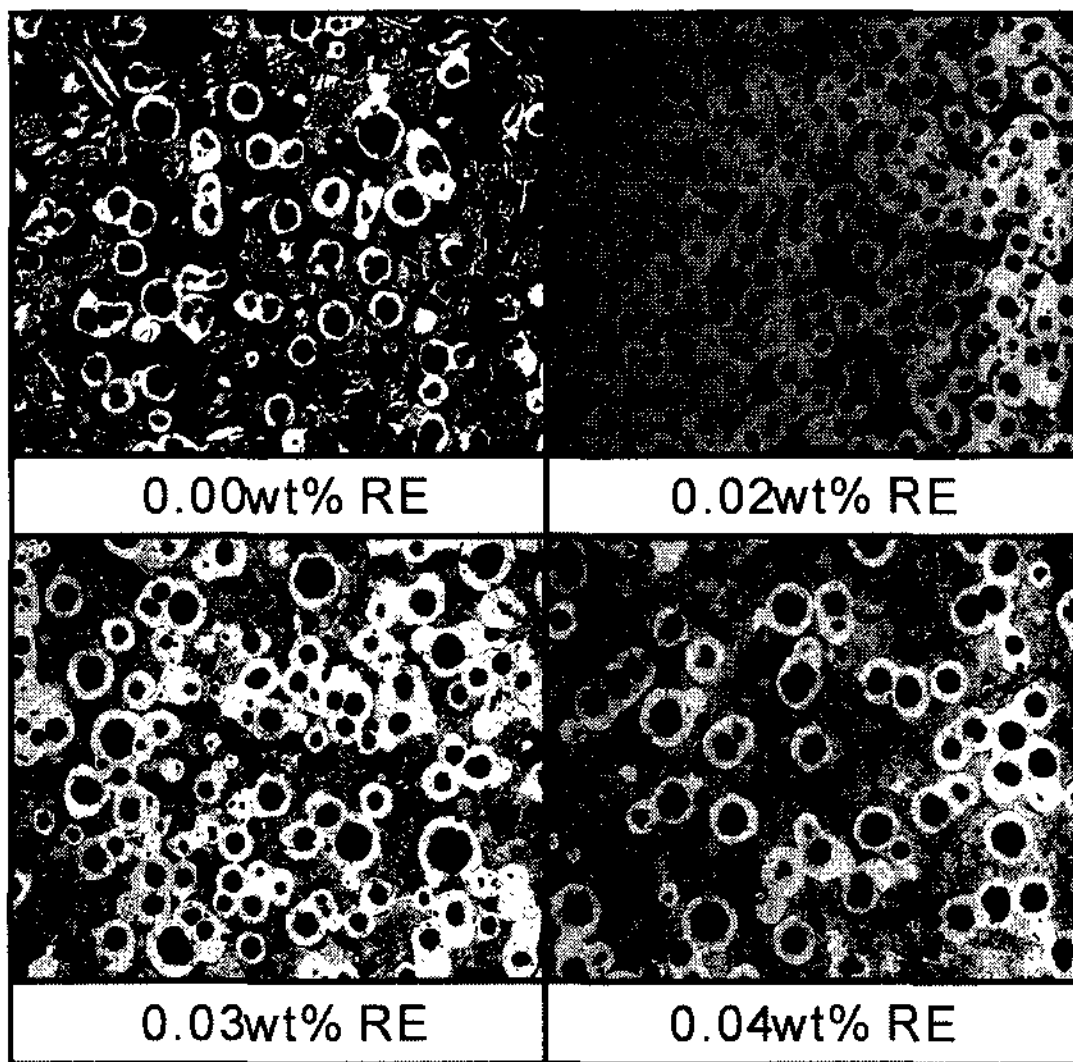


Fig. 10. Optical microstructures of the 8mm thick specimens of with RE additions.

는 상승하는 경향을 나타내었다. 그러므로 희토류원소가 일정량 이상 첨가되면 기지조직에 카바이드인 시멘타이트가 생성되어 페라이트가 생성되더라도 경도는 증가하는 것으로 사료되었다. 따라서 희토류 원소를 일정량 이상 첨가하면 S와 화합하지 않은 유리 희토류 원소의 백산화 작용에 의해 카바이드가 생성되고 페라이

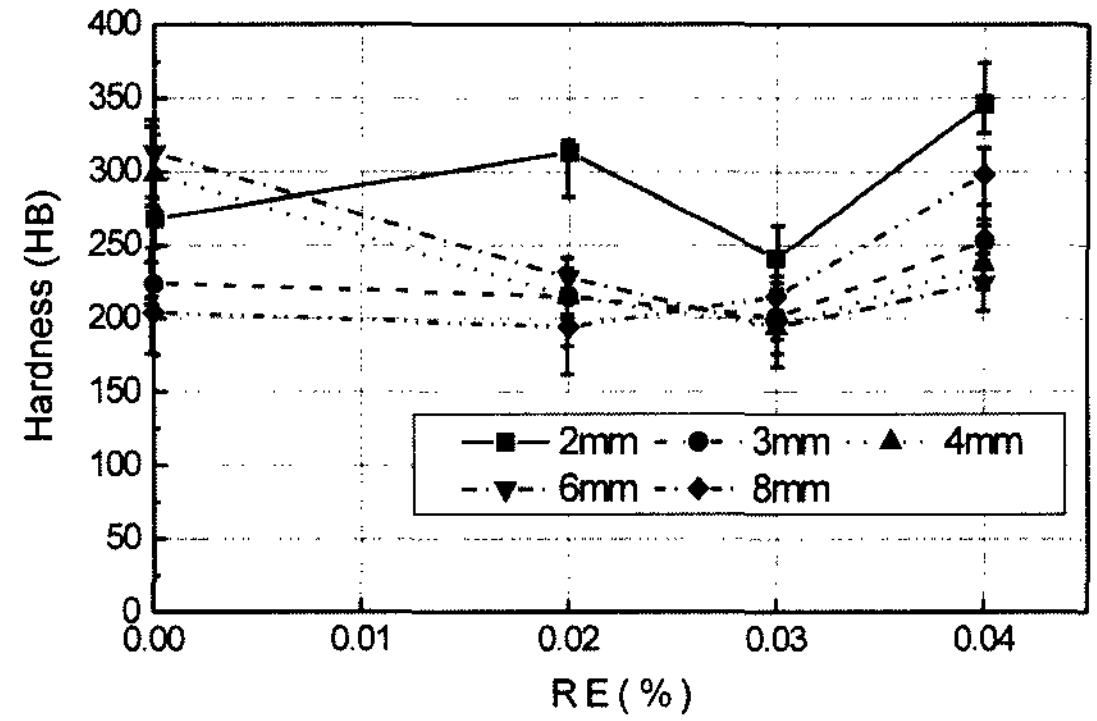


Fig. 11. Relationship between the hardness and the amount of RE contents in ductile Iron.

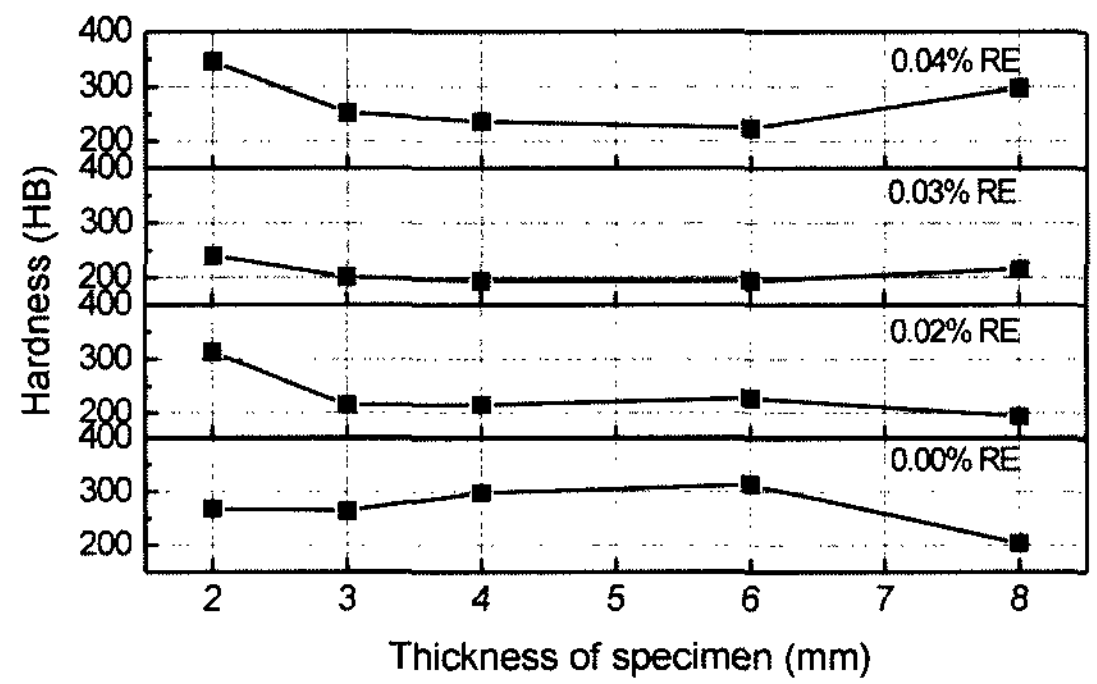


Fig. 12. Change of hardness with thickness of ductile Iron.

트량이 감소하므로 경도는 증가하는 것으로 사료되었다.

계단형 시험편 두께별 경도값을 Figure 12에 나타내었다. 시험편 두께가 두꺼울수록 경도는 감소하는 경향을 나타내었으나 두께 8 mm 시험편의 경우 희토류 원소를 0.03 나 0.04% 첨가하면 상승하였다. 이는 냉각속도가 일정할 때 희토류 원소가 페라이트와 결합하는 탄화물의 생성을 조장하여 펄라이트 조직을 치밀하게 하므로 경도가 증가하는 것으로 사료되었다.[10]

Figure 13은 희토류원소 첨가량에 의한 계단형 시험편 두께별 페라이트량 측정 결과를 나타내었다. 희토류원소 0.02% 일때 가장 많은 페라이트량을 나타내었으며 희토류원소 첨가량이 증가하면 페라이트량은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 시험편 두께 2 mm 일 때 가장 낮은 페라이트량을 나타내었으며 희토류원소를 첨가하면 두께별 페라이트량의 차이는 적으나 희토류원소를 첨가하지 않은 경우에는 두께별 페라이트량의 차이를 크게 나타내었다. 이는 두께가 얇은 경우

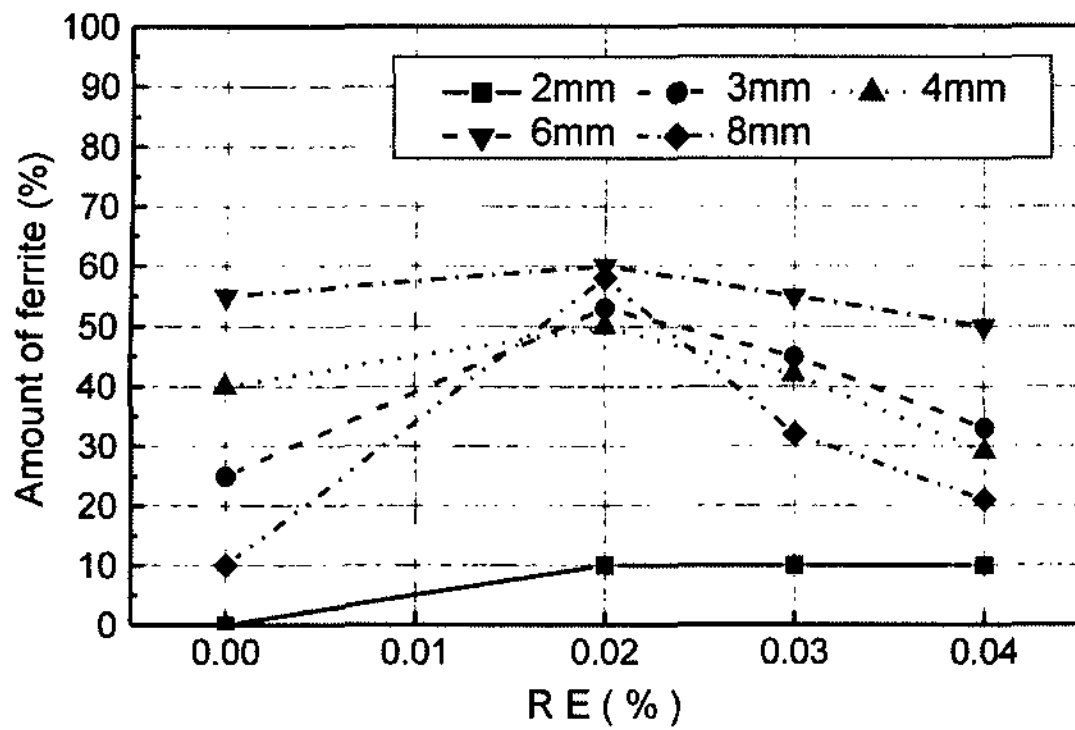


Fig. 13. Change of an amount of ferrite with RE-addition in various specimens.

냉각속도가 빨라서 펄라이트를 생성하여 페라이트량이 감소하며 두께가 두꺼운 경우에는 냉각속도가 느려서 페라이트로 생성되기 때문 이라고 사료되었다. 따라서 구상흑연주철의 박육화를 위해서는 희토류 원소를 사용하여 카바이트 생성 없이 최소두께 3mm까지는 주조가 가능한 것으로 조사되었다.

3.3. 희토류 원소에 의한 흑연입수의 영향

계단형 시험편의 두께별 희토류 원소 첨가량에 의한 구상흑연입수의 변화를 Figure 14에 나타내었다. 구상흑연입수는 100배의 현미경 조직사진으로부터 1mm²내에 있는 수를 10회 측정하여 그 평균값으로 하였다.[5]

희토류 원소를 0.02% 첨가 하였을때 흑연입수가 가장 많이 증가하였으나, 희토류 원소를 0.02% 이상 첨가하면 흑연입수는 오히려 감소 경향을 나타내었다. 또한 희토류원소를 첨가하지 않으면 흑연입수가 가장 적은 것으로 나타내었다. 이는 희토류 원소를 0.02% 첨가하면 흑연 정출에 유효하게 작용하는 RES의 생성률이 높기 때문에 흑연의 정출량이 증가하나 희토류 원소를 0.02% 이상 첨가하면 일정한 S량에서 생성되는 RES의 생성률이 둔화되어 흑연 정출량이 감소하는 것으로 사료되었다.[11]

Figure 15는 희토류 원소 첨가량에 의한 시험편의 두께와 구상흑연 입수와의 관계를 표시하였다. 시험편의 두께가 증가할수록 구상흑연입수는 감소하는 경향을 나타내었다 이는 시험편의 두께가 얇을수록 냉각속도가 증가하여 흑연입수가 증가하는 것으로 사료되었다. 희토류 원소의 첨가량에 의한 흑연입수는 시험편의 두께가 두꺼워질수록 큰 차이는 없으나 얇을수록

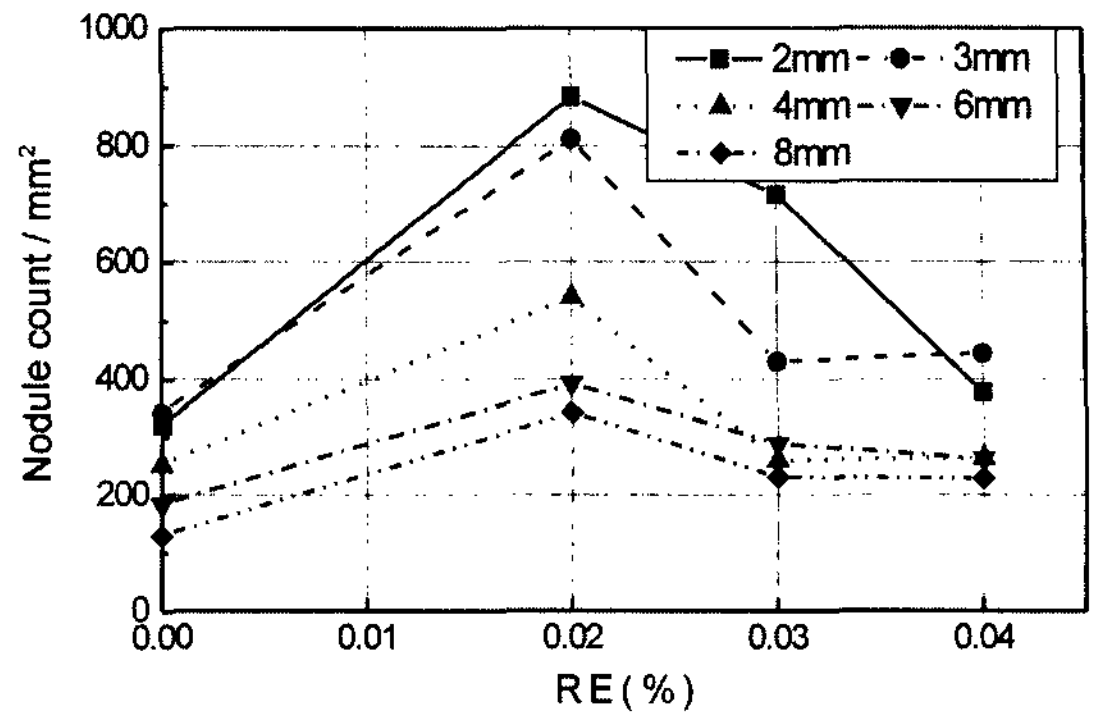


Fig. 14. Relationship between the nodule count and RE contents in ductile Iron.

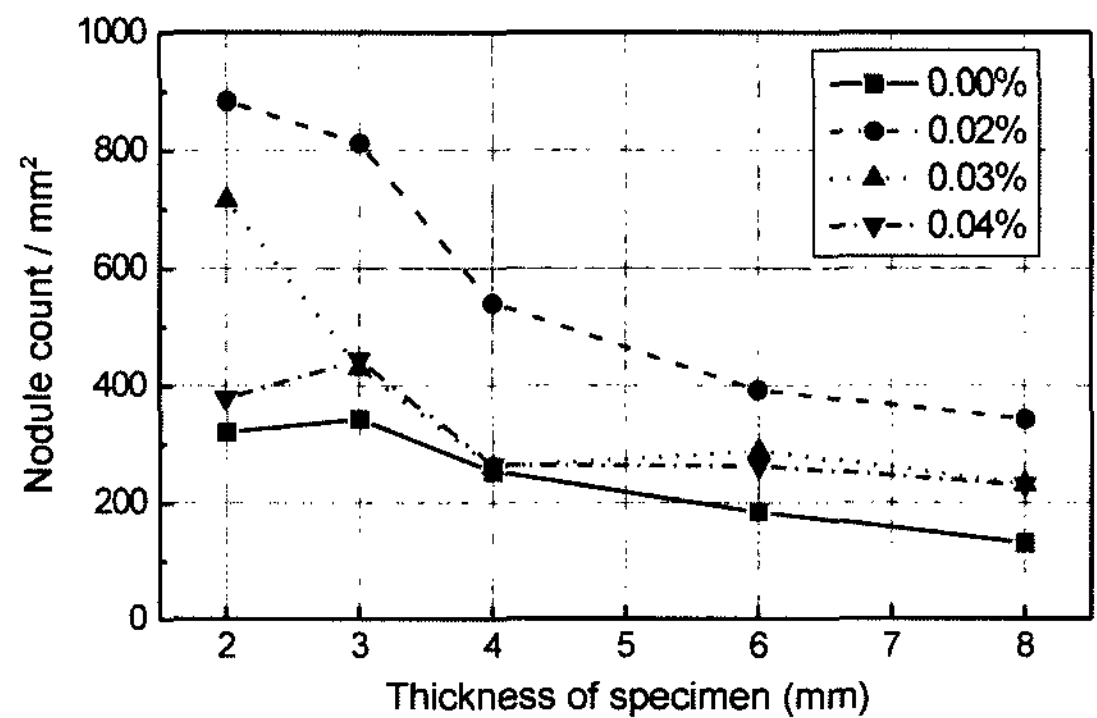


Fig. 15. Relationship between the nodule count and thickness of specimen of RE contents in ductile iron.

차이를 나타내었다.

3.4. 구상화율에 미치는 희토류 원소의 영향

주조 시험편의 두께에 따른 희토류 원소의 첨가량에 의한 구상화율의 변화를 Figure 16에 나타내었다. 두께에 의한 구상화율의 변화는 희토류원소를 첨가하지 않은 경우는 차이를 나타내었으나 희토류원소를 첨가하면 모두 90% 이상으로 증가하여 두께에 따라 크게 나타나지 않았으며 희토류 원소 첨가량이 증가하면 다소 둔화하는 경향을 나타내었다. 또한 Figure 17에는 희토류 원소 첨가량과 흑연입경의 변화를 시험편 두께에 의하여 나타내었다. 시험편의 두께에 의한 희토류 원소 첨가량이 0.02%일 때 흑연입경이 가장 작았으며 희토류 원소량이 증가하면 흑연입경은 증가하였으나 첨가량에 의한 경향성은 나타나지 않았다.

계단형 주조 시험편 두께와 흑연입경의 크기와의 관

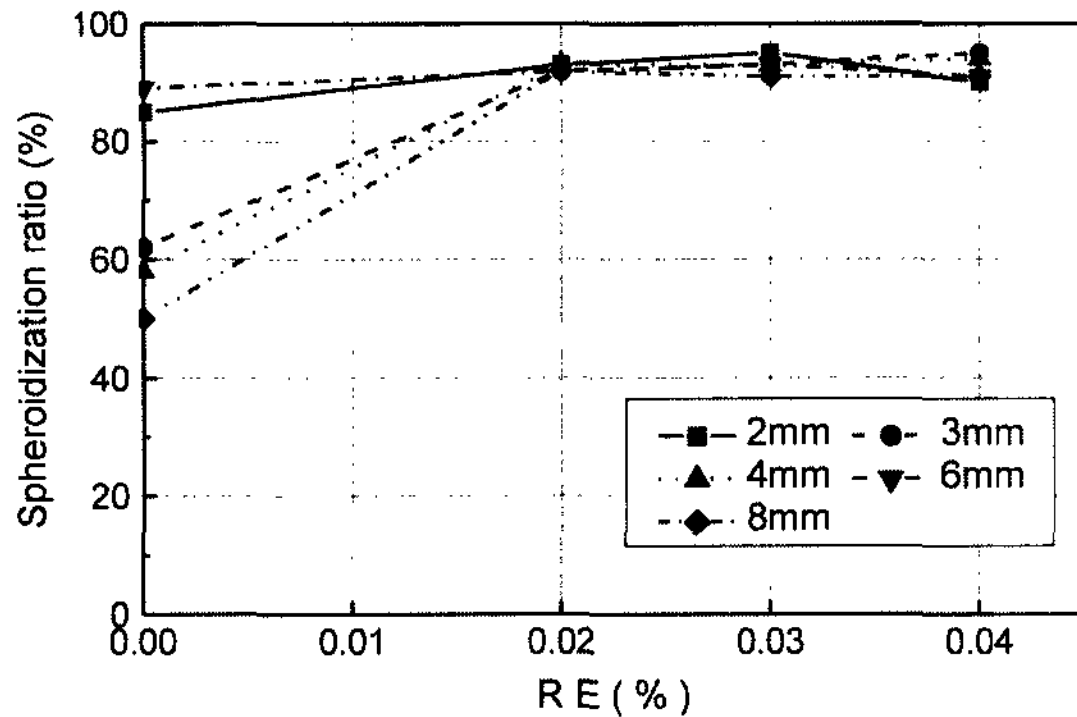


Fig. 16. Relationship between the spheroidization ratio and RE contents in ductile iron.

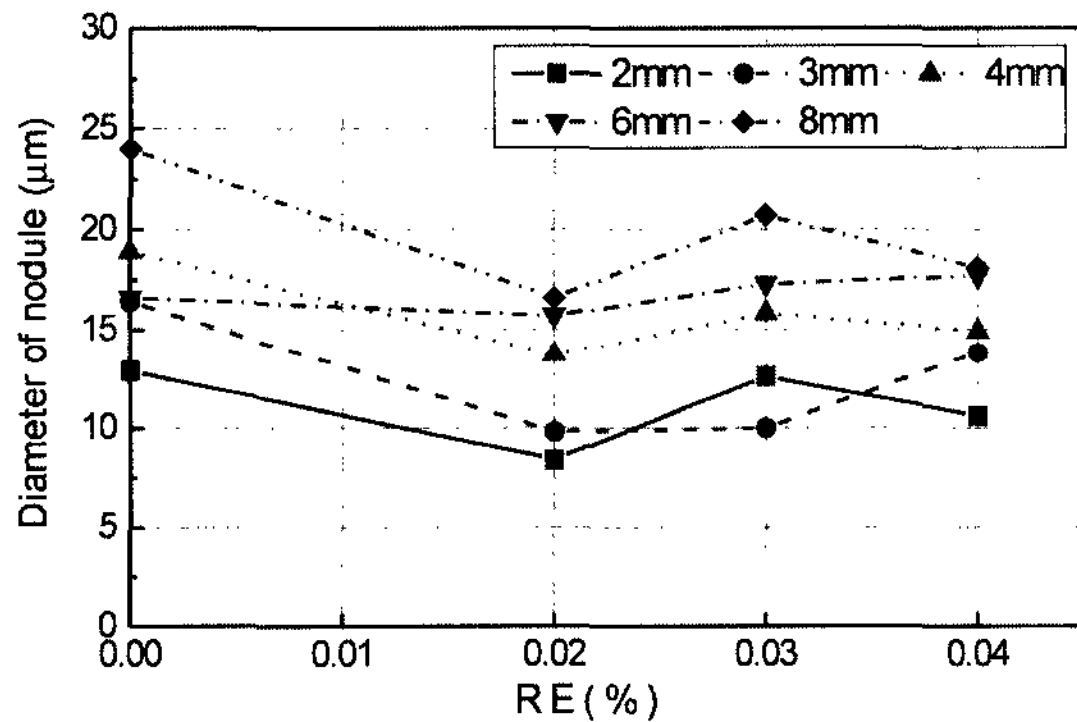


Fig. 17. Relationship between the diameter of nodule and RE contents in ductile iron.

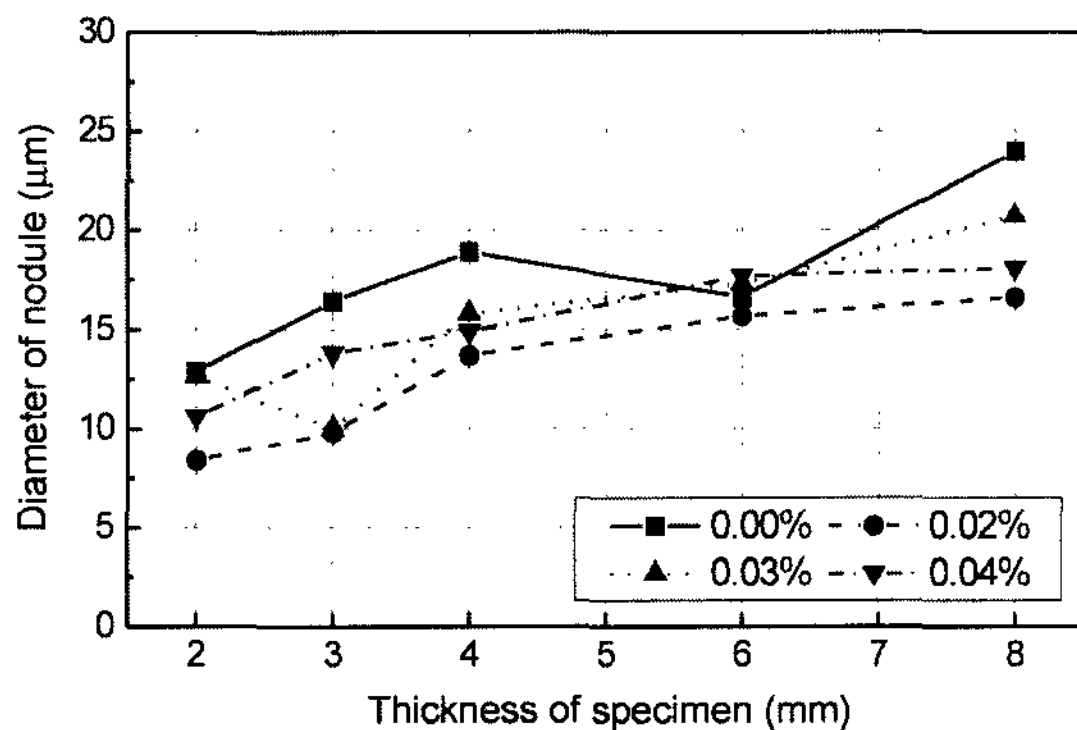


Fig. 18. Relationship between the diameter of nodule and thickness of specimen of RE contents in ductile iron.

계를 Figure 18에 나타내었다. 시험편의 두께가 두꺼울수록 냉각속도가 감소하여 흑연입경은 조대하게 되는

것으로 나타내었다. 따라서 구상흑연주철품의 제조에 있어서 희토류 원소를 첨가하면 구상화율이 증가하며 흑연 입경은 감소하나, 주조품의 두께가 증가하면 흑연 입경이 조대하게 되는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

박육구상흑연주철품의 기조직과 기계적 성질에 미치는 희토류 원소의 영향에 대하여 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 희토류 원소 첨가량이 0.03%까지 증가하면 인장강도, 경도는 감소하고 연신율은 증가하나 첨가량이 이보다 많을 때는 반대의 경향을 나타내었다.
- 2) 희토류 원소 첨가량이 0.02%일때 흑연입경이 가장 미세하고 또한 흑연입수도 가장 많았다. 그러나 희토류 원소 첨가량이 증가 하면 흑연입수는 감소하고 주조품의 두께가 두꺼울수록 흑연 입경은 증대하였다.
- 3) 희토류원소 첨가량이 0.02%일때 주조품의 두께에 관계없이 페라이트량이 가장 많았으며 희토류원소 첨가량이 증가하면 페라이트량은 감소하였다.
- 4) 희토류 원소 첨가량이 증가하면 주조품의 두께에 관계없이 구상화율은 증가하는 경향을 나타내었다.
- 5) 희토류 원소 첨가량에 의하여 주조품의 최소 두께 3 mm까지는 철 발생없이 주조가 가능한 것으로 조사되었다.

후 기

본 연구는 2001년도 산학협동재단 학술 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 연구비를 지원해준 산학협동재단과 (주)동양레이메탈에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Hiroshi Horie et al : Sokeizai, "Thin wall ductile iron castings without the formation chill", 28(1), 1986, 31.
- [2] Al Alagarsamy : Modern Casting, "Section size influences properties of ductile iron", 82(9), 1992, 42.
- [3] Japan Foundry Engineering Society : "Foundry Engineering Handbook" Maruzen Co., 2002, 235-240.
- [4] A. Javaid : AFS Transactions, "Factors affecting the formation of carbides in thin-wall DI castings", 107, 1999, 441-456.
- [5] Japan Ductile Iron Society : "Microstructures of Ductile Cast Iron", 1994, 2-10.
- [6] T. Kimura et. al : AFS Transactions, "Rare earth silicide

- additions to cast iron", 88, 1980, 67-76.
- [7] M. J. Lalich : AFS Transaction, "Characterization of inclusions as nuclei for spheroidal graphite in ductile cast irons", 84, 1976, 653-664.
- [8] H. Horie et al : Imono, "Effect of rare earth elements on nodule count in spheroidal graphite cast Iron with thin section", 57(12), 1985, 778-783.
- [9] H. Horie et al : Imono, "Effect of sulfur content in base Iron cooling rate and rare earth element addition time on nodule count in spheroidal graphite cast Iron with light section", 58(1), 1986, 23 21-25.
- [10] H. Horie et al : Imono, "Effect of Bismuth on nodule Count in spheroidal graphite Iron castings with thin section", 60(3), 1988, 177 173-178
- [11] H. Horie et al : "Development of thin-wall ductile iron castings" casting, forging and heat-treatment (3), 1988, 1-10.