

25wt% Al이 첨가된 구상흑연주철의 용손 거동

권기현*·이종훈**·유위도***

Melt-out Behaviour of 25wt% Al-Alloyed Ductile Iron

Gi-Hyoun Kwon* · Jong-Hoon Lee** · Wee-Do Yoo***

ABSTRACT

In this study, effect of temperature and time on melt-out of 25wt% Al-alloyed ductile iron has been investigated. The oxidation tests were carried out in a tube furnace at 800°C, 930°C, and 1000°C for 1h, 5h, 10h, 50h. The microstructure, microhardness, and Al₂O₃ layer of oxidation-treated 25wt% Al-alloyed ductile iron samples (10 x 10 x 10 mm) were investigated. Phase identification was performed by X-ray diffraction(XRD) and EDS. The oxidation-treated 25wt% Al-alloyed ductile iron samples at 930°C for 1h, 5h, 10h and KS GCD 500 were used for melt-out test in an Al alloy melt. The melt-out test results showed that oxidation tested sample at 930°C for 5h which on the whole forms 2~3 μ m Al₂O₃ layer showed lowest melt-out depth. It was observed showed that appropriate Al₂O₃ layer can affect melt-out behaviors.

* 표면연구부 위촉연구생

** 표면연구부 책임연구원

*** 표면연구부 주임기술기원

1. 서론

내열 합금회주철 및 내열 합금 구상흑연주철은 고온성질을 향상시키기 위해서 Si, Cr, Ni, Mo 또는 Al을 첨가한 Fe-C-Si합금을 말한다. 일반적으로 주철은 고온에서 사용하면, 조직 속에 있는 탄화물의 분해로 인한 흑연의 생성과 가스의 침입으로 인한 내부 산화에 의해서 주철 제품의 치수가 늘어난다. 따라서 주철을 고온에서 사용할 경우 Si, Cr, Al이 함유된 내열주철을 사용한다. 알루미늄 내열주철은 알루미늄 함유량에 따라 세그룹으로 나뉘어지는데 저합금(0.6~1.5%), 중합금(5.0~9.0%), 고합금(19.0~30.0%)으로 나뉜다. 저합금 알루미늄은 650℃, 중합금 알루미늄은 800℃, 고합금 알루미늄은 1000℃까지의 내열성을 가진다. 이와 같이 고온에서 사용되는 내열주철은 단가가 낮다는 이점이 있는데 이는 단가가 높은 내열재료들을 대체하여 고온에서 사용되는 장비나 부품등에 사용되어질 수 있으므로 이로 인해 비용을 크게 절감할 수 있을 것으로 여겨진다. 특히 고 알루미늄 주철의 경우 알루미늄 주조시 도가니, 다이캐스팅 압출부 부위제품에 사용되는데 용손의 메카니즘이 절실한 상태이다.

본 연구에서는 2.5wt%Al의 구상흑연주철을 산화시험한 후 적당한 Al₂O₃ 산화층을 형성 시킨 후 Al₂O₃ 산화층이 고온 내침식성평가(Al용손시험)를 통한 용손거동에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2-1 주조 및 화학조성분석

2.5wt%Al 구상흑연주철은 대기중에서 용해하여 주조하였으며, 화학조성은 표 1에서 보는 바와 같다.

표 1. 화학조성 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Al
2.5wt%Al의 구상흑연주철	2.12	0.74	0.69	0.022	0.006	25.2

2-2 시효처리

25wt.% Al함유된 구상흑연주철이 어떠한 조건에서 표면에 알루미늄 피막층을 가장 적절하게 형성시키는지 알아보기 위해서 시효시험을 실시하였다. 시효시험은 튜브로를 사용해서 실시하였으며 시효시험편은 그림 1에서와 같이 제작하여 시효시험온도 800℃, 930℃, 1000℃에서 유지시간 1시간, 3시간, 5시간, 10시간, 50시간, 100시간, 250시간, 500시간, 1000시간동안 유지한 후 공냉 시켰다.

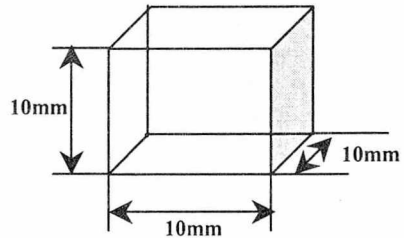


그림 1. 산화 시험편

2-3 용손시험

25wt.% Al함유된 구상흑연주철의 표면에 형성된 알루미늄 산화피막이 용손거동에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 시효시험을 통해 적절한 알루미늄 산화피막을 형성시킨 시편과 다른 조건의 시편들을 비교하고, 25wt.% Al이 함유되지 않은 구상흑연주철과의 용손거동을 비교하였다. 그림 2에서와 같이 700℃로 유지된 박스로에서 도가니 안에 알루미늄(JIS ADC 12)을 넣고 액상으로 만든 후 각 시편을 넣고 1

시간, 2시간, 3시간동안 유지 시킨 후 공냉 시켰다.

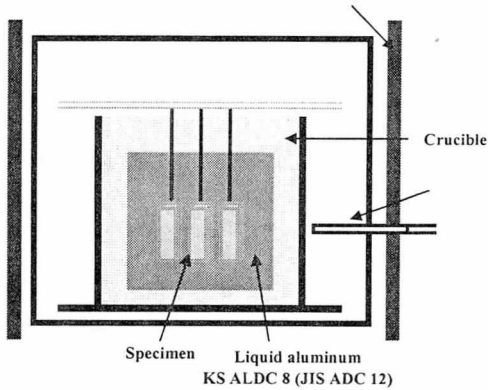


그림 2. 용손시험기와 시편의 개략도

2-4 X-선회절 분석

주조한 25wt.% Al함유된 구상흑연주철의 내부조직 및 표면층에 형성되어진 산화층의 상분석은 XRD (RIGAKU사의 D/Max 2200)를 이용하였으며 분석 조건은 전압 36KV, 전류 26mA에서 수행하였다.

2-5 경도시험

주조한 시험편과 산화 시험한 시험편의 경도를 측정하기 위해서 마이크로 비커스경도기 (Matsuzawa사의 MXT 70)를 이용하여 시험하중 10g, 1kg에서 시험을 실시하였다.

2-6 광학현미경관찰

25wt.% Al함유된 구상흑연주철의 미세조직을 관찰하기 위하여 금속광학현미경(독일의 Leitz, 최대배율 25배-500배)을 이용하였고, 시편 준비는 재료를 Polishing 하여, 부식액(HNO₃ 3ml + 알콜100ml)을 이용하여 부식시킨 후 미세조직을 관찰하였다.

2-7 주사전자현미경 관찰

산화시험, 용손시험 한 시편의 단면은 sand paper #220, #600, #1200, 3 μ m, 1 μ m로 연마한 후 Nital 3%용액으로 5초간 부식 후 SEM (JEOL사의JSM-5800)을 사용하여 미세조직을 관찰하였고, 주조된 시편과 산화시험편의 내부 조직을 EDS로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 미세조직

그림 3은 주조상태의 25wt%Al 구상흑연주철의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 내부 기지 조직은 FeAl이고, 구상흑연들이 전체적으로 퍼져 있는 양상을 보이고 있고, 전체적으로 길게 형성된 Al₄C 카바이드가 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있다.



그림 3. 25wt%Al 구상흑연주철의 미세조직

표 2은 Fe-Al의 X-선 회절패턴으로서 그림 4의 25wt% Al이 함유된 구상흑연주철의 X-선 회절패턴과 일치함을 확인 할 수 있다. 그러나 FeAl

과 Fe₃Al의 X-선 회절패턴이 거의 비슷하게 나타나고 있으므로 확실한 상을 확인하기 위해서 이 시편을 EDS분석을 실시하였다. 그림 5는 25wt% Al이 함유된 구상흑연 주철의 내부 기지의 EDS분석 결과로서 기지의 Fe와 Al의 at%가 거의 같게 나타나고 있는 것을 확인 할 수 있다. 이것으로 25wt% Al이 함유된 구상흑연주철의 기지조직은 FeAl인 것임을 확인 할 수 있다.

표 2. FeAl과 Fe₃Al의 XRD회절 패턴
1. Fe-Al

2θ	d	hki
30.8	2.90	(100)
44.13	2.05	(110)
53.1	1.722	(111)
64.13	1.45	(200)
73.18	1.29	(210)
81.2	1.18	(211)
97.45	1.03	(220)
114.4	0.92	(310)

2. Fe₃Al

2θ	d	hki
36.68	3.337	(111)
30.04	2.97	(200)
44.13	2.05	(220)
50.08	1.79	(311)
55.25	1.66	(222)
64.2	1.45	(400)
72	1.31	(331)
74.7	1.27	(420)
81.2	1.18	(422)
87.8	1.11	(511)(333)
97.7	1.022	(440)

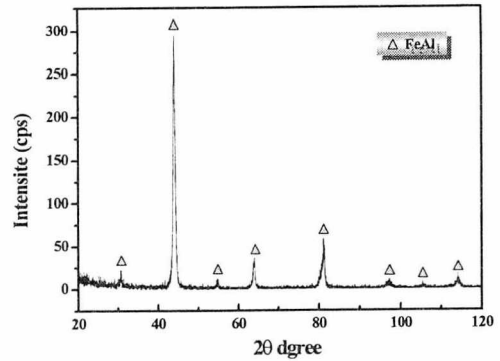
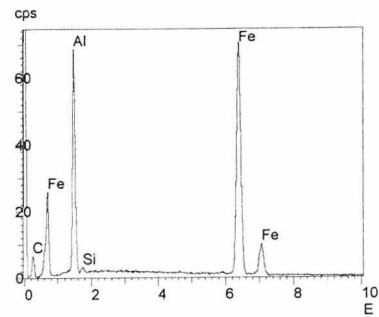


그림 4. 25wt%Al 구상흑연주철의 XRD회절 패턴

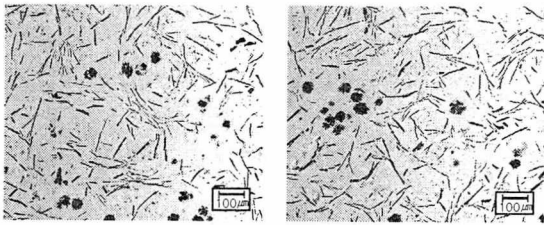


Elmt	Spect.Type	Atomic%
Al K	ED	51
Fe K	ED	49
Total		100.00

그림 5. 25wt%Al 구상흑연주철의 EDS분석 결과

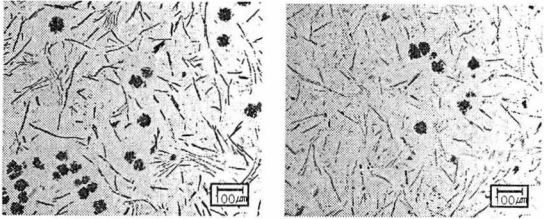
3-2 시효시험

그림 6, 7, 8는 주조된 25wt% Al이 함유된 구상흑연주철을 시효시험한 후 시험편 단면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 내부기지 조직 안에 분포되어 있는 Al₄C는 시효시험온도가 80 0°C에서 930°C, 1000°C로 높아질수록 분해되어 내부기지에 고용되어지면서 긴 침상의 형태에서 짧은 구상의 형태로 변해가는 것을 확인 할 수 있다.



(a) 1시간

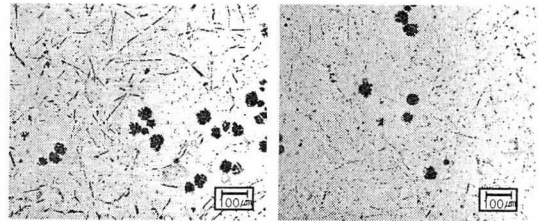
(b) 5시간



(c) 10시간

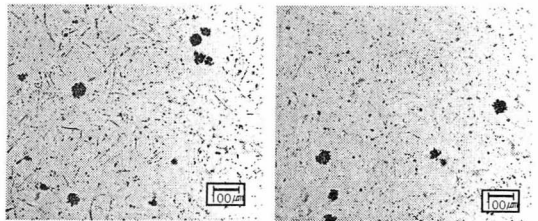
(d) 50시간

그림 6. 25wt%Al 구상흑연주철의 산화시험온도 800°C에서의 미세조직



(a) 1시간

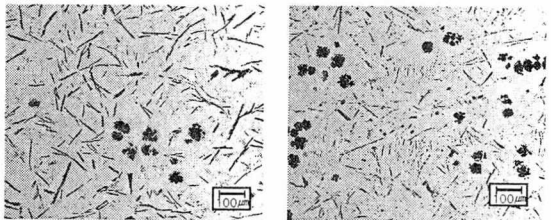
(b) 5시간



(c) 10시간

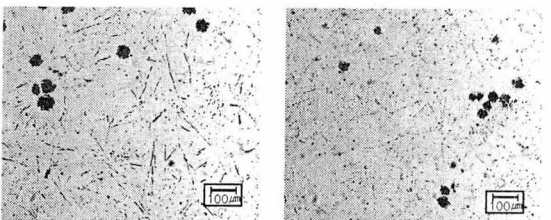
(d) 50시간

그림 8. 25wt%Al 구상흑연주철의 시효시험온도 1000°C에서의 미세조직



(a) 1시간

(b) 5시간



(c) 10시간

(d) 50시간

그림 7. 25wt%Al 구상흑연주철의 산화시험온도 930°C에서의 미세조직

그림 9, 10, 11은 각 시효조건에서 시효시험 후 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 시효시험 온도 800°C에서 유지시간이 1시간인 경우는 Al_2O_3 산화층이 거의 관찰되지 않고 있으나 유지시간 3시간, 5시간, 10시간에서는 약간의 Al_2O_3 가 관찰된다. 930°C의 경우 유지시간 1시간인 경우는 800°C와 마찬가지로 Al_2O_3 산화층이 거의 관찰되지 않고 있으며, 유지시간이 3시간 일때 시편표면에 전체적으로 $1\sim 2\mu m$ 의 Al_2O_3 산화층이 관찰되고 있다. 그리고 유지시간이 5시간일때 $2\sim 3\mu m$ 의 Al_2O_3 산화층이 시편에 전체적으로 잘 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 그러나 유지시간이 10시간으로 길어질수록 형성되어지는 Al_2O_3 산화층은 $3\sim 4\mu m$ 로 두꺼워나 표면에서 부분적으로 탈락되어지는 곳이 발견되고 있다. 시효 시험온도 1000°C의 경우는 유지시간 1시간부터 두께는 작지만 Al_2O_3 산화층 보여 지기 시작한다. 그리고 유지시간이 3시간, 5시간일 때는 시편 전체에 Al_2O_3 산화층이 형성되긴 하나 930°C, 5시간보다 작은 Al_2O_3 산화층이 형성된다. 그리고 유지시간이 더 길어질수록 Al_2O_3 산화층이 탈락된 부

위도 관찰되어지고 있다. 지금까지의 시효시험의 결과로 25wt%Al이 함유된 구상흑연 주철의 적절한 산화층을 형성하기 위한 조건은 930℃에서 5시간 유지하는 조건임을 알 수 있다.

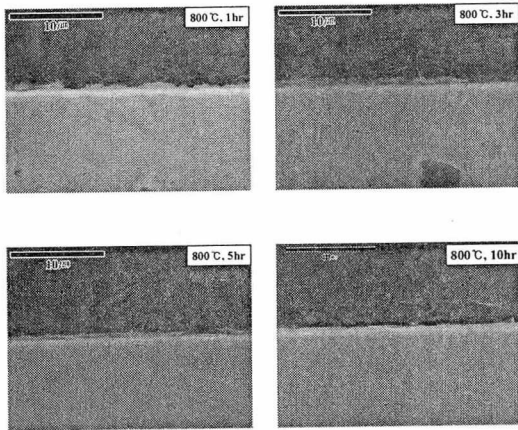


그림 9. 800℃에서 시효시험한 25wt%Al 구상흑연주철의 SEM사진

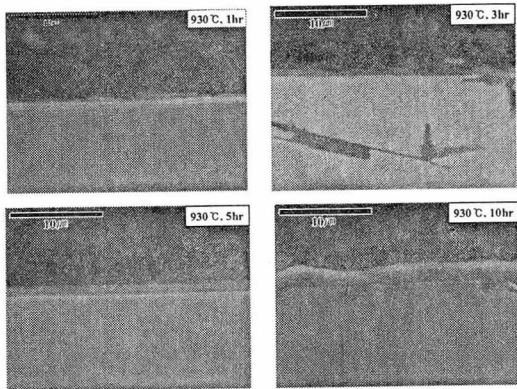


그림 10. 930℃에서 시효시험한 25wt%Al 구상흑연주철의 SEM사진

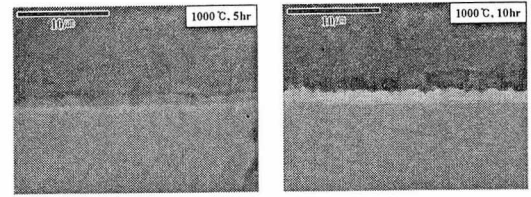
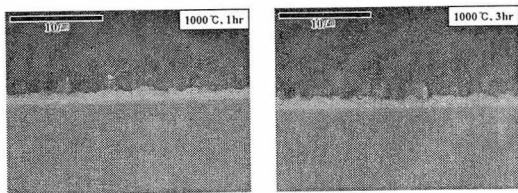


그림 11. 1000℃에서 시효시험한 25wt%Al 구상흑연주철의 SEM사진

3-3 경도시험

그림 12, 13는 25wt% Al이 함유된 구상흑연 주철을 시효시험한 후 각 시효온도에서 유지시간에 따른 내부기지와 Al₄C의 경도를 측정된 결과이다. 내부기지의 경우 초기 시효시간이 작은 경우에는 거의 기지의 경도변화가 크지 않으나 시효시간이 길어질수록 기지의 경도가 점차적으로 증가되는 양상을 보이고 있다. 이는 Al₄C가 시효온도가 높은 조건에서 그리고 시효시간이 길어질수록 더 많은 양이 분해가 되어서 기지에 고용되기 때문인 것으로 보여 진다. 내부기지경도와는 달리 카바이드의 경도는 시효온도와 시효시간에 따라 큰 변화를 보이고 있지 않다.

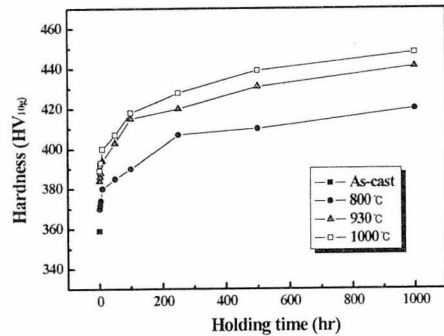


그림 12. 유지시간에 따른 기지조직의 경도변화

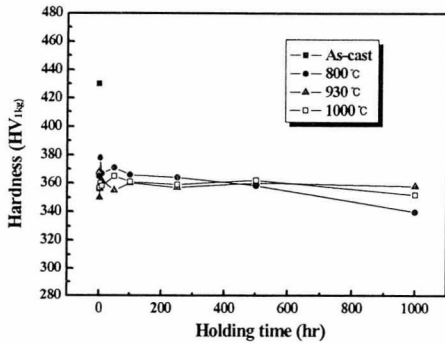


그림 13. 유지시간에 따른 Al₄C의 경도변화

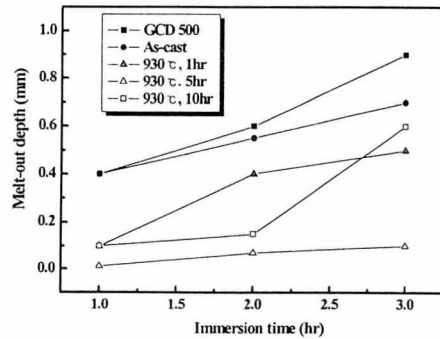


그림 14. 용손시간 변화에 따른 용손된 깊이

3-4 용손시험

그림 14는 용손시험후 용손된 깊이를 각 시험편 조건별로 나타낸 그래프로서 Al₂O₃산화층을 가장 적절하게 형성시킨 930 °C, 5시간이 용손된 깊이가 가장 작게 나타나고 있는것을 확인 할 수 있다. 그리고 상대적으로 Al₂O₃산화층이 작거나 탈락된 부위가 많은 930 °C, 1시간, 10시간 조건의 시험편은 용손된 깊이가 더 깊게 나타났다. 이들 시험편과 비교하기 위해 주조된 시험편과 KS GCD500을 함께 넣어 시험한 결과는 산화층이 형성된 시험편이 용손된 깊이가 더 작게 나타남을 확인 할 수 있다. 그림 15는 용손시험 후 930 °C, 5시간의 시험편의 단면 SEM사진으로써 표면부위에 Al₂O₃산화층 그대로 존재함을 알 수 있다. 이는 표면에 적절한 Al₂O₃산화층을 형성함으로써 더 좋은 용손 효과를 얻을 수 있음을 의미하는 것이다.

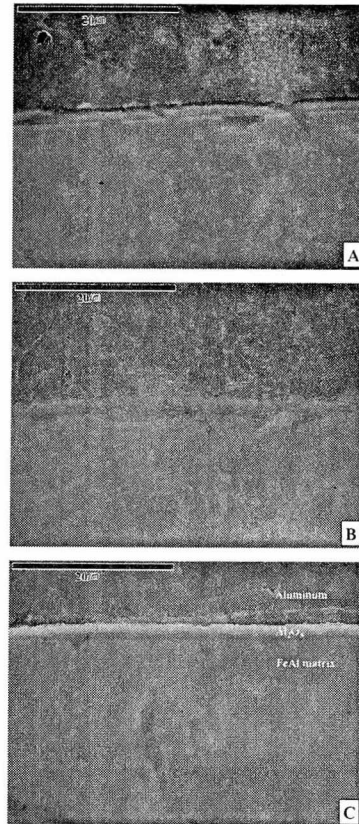


그림 15. 930 °C, 5시간 시험시험한 시험편의 용손시험후 단면 SEM사진 (노출시간 (A)1시간, (B)2시간, (C)3시간)

4. 결 론

1. 구상흑연주철에 25wt% Al을 첨가한 시편의 미세조직은 내부기지가 FeAl이고 주위에 구상흑연과 Al₄C탄화물이 분포되어있다.
2. 미세조직상에 존재하던 Al₄C탄화물은 시효온도가 높아질수록, 유지시간이 길어질수록 긴 침상의 형태에서 점차 분해되어서 구상의 형태로 변해 가고 있다.
3. 25wt% Al이 함유된 구상흑연주철 시편을 800°C, 930°C, 1000°C에서 1시간, 5시간, 10시간, 50시간 유지한 후 공냉시킨후 표면부위를 관찰한 결과 930°C에서 5시간동안 시효 시험한 시험편은 2~3 μ m의 Al₂O₃산화층이 시편에 전체적으로 잘 형성되어있었다.
4. 용손시험결과 930°C, 5시간 산화시험 한 시험편이 930°C, 1시간, 10시간동안 시효된 시험편과 구조상태, KS GCD500시험편 보다 용손된 깊이가 더 작게 나타났다. 이는 시편 표면에 생긴 적절한 산화층이 용손거동에 영향을 미침으로써 용손된 깊이를 감소시키는 것임을 확인 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. J.R.Davis. Heat-Resistant Materials. pp 179-199, 1997
2. 이도인. Fe-Al금속간 화합물의 미세조직과 기계적성질에 미치는 열간가공 및 합금원소첨가의 영향. 경상대학교 박사 학위논문. pp 10-16, 1994
3. K.B. Palmer, "Design with Cast Irons at High Temperatures, Part 2: Tensile, Creep and Rupture Properties," Report 1251, British Cast Iron Research Association
4. R. Shivpuri, Y.-L. Chu, K. Venkatesan, J.R. Conrad, K. Sridharan, M. Shamim, R.P. Fetherston An evaluation of metallic coatings for erosive wear resistance in die casting applications. Wear, Vol.192, pp.49-55, 1996
5. M. Pelizzari, A. Molinari, G. Straffelini Thermal fatigue resistance of plasma duplex-treated tool steel. Surface and coatings technology, Vol.142-144, pp.109-111, 2001
6. D. Heim, F. Holler, C. Mitterer Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting. Surface and coatings technology, Vol.116-119, pp.530-536, 1999
7. J. Walkowicz, J. Smolik, K. Miernik, J. Bujak Duplex surface treatment of moulds for pressure casting of aluminium. Surface and coatings technology, Vol.97, pp.453-464, 1997
8. Z.W. Chen, D.T. Fraser, M.Z. Jahedi Structures of intermetallic phases formed during immersion of H13 tool steel in an Al-11Si-3Cu die casting alloy melt. Materials Science and Engineering A, Vol.A260, pp.188-196, 1999
9. C.R. Barrett, W.D. William, A.S. Tetelman The principles of Engineering Materials, 1973, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA, pp.180-182