

## 논문

## 금형주조 구상흑연주철의 칠 형성 경향에 미치는 화학조성 및 열처리의 영향

김석원\*† · 박진성 · 김기곤

전북대학교 신소재 공학부, 공업기술연구센터

### Effects of Alloying Elements and Heat-Treatment on the Tendency of Chill Formation of Ductile Cast Iron Produced by Metal Mold Cast

Sug-Won Kim\*†, Jin-Sung Park, and Ki-Kon Kim

Division of New Material Engineering, RCIT, Chonbuk National Universt

#### Abstract

The effects of C, Si and RE additions on the tendency of chill formation of ductile cast iron obtained from metal mold casting were investigated. In case of metal mold cast, the ductile cast iron with 2.5%Si had pearlitic matrix, and specimens with 2.9%Si had bull's eye type regardless of C contents. As-cast specimen with a large amount of fine graphites could be obtained by adding 0.2% RE. Normalizing process was necessary to remove carbide and form a large amount of spheroidal graphites for the as-cast specimens. Good mechanical properties could be obtained by heat-treatment of as-cast specimens with pearlitic matrix. Normalizing the specimens with RE caused the reduction in mechanical properties.

**Key words** : DCI (ductile cast iron), Nodule, Wear test, Tensile test, Rare Earth, Metal Mold, Normalizing.

(Received April 3, 2006 ; Accepted January 15, 2007)

#### 1. 서 론

현재 고 효율성 및 고 기능성재료의 주조산업은 친환경형의 청정산업화의 변화를 꾸준히 요구 받고있다. 그러나 기존의 주조산업의 제조환경은 고온의 용탕을 다루고 주물사를 사용하여 작업 환경이 열악하였다[1]. 그러나 금형주조는 이러한 사형주조 방식과는 다르게 주물사를 사용하지 않고 금형으로 주조하므로써 작업 환경이 우수하고 산업 폐기물이 적으며 초기 투자 설비비가 적게 든다는 강점을 가지고 있다. 또한 정밀하여 절삭 가공시 가공성이 좋고, 조직이 균일하고 작은 결정립으로 사형주조 보다 치밀하며, 미세한 결정립으로 되어 있어 가공후 표면 조도 및 치수 정밀도가 좋고, 기계적 성질이 사형주조에 비하여 우수한 제조 방법이다[2]. 그러나 금형에 고온의 용탕이 직접 주입되므로 급속한 응고로 제품의 미세 조직에 탄화물이 형성하기 때문에 기계적인 성질이 나쁘므로 반드시 흑연화 열처리가 요구되었다. 따라서 제조 원가의 상승하고 품질의 신뢰성이 저하되어 따라서 재료의 사용 범위가 제한되었다.

따라서 본 연구에서는 금형으로 주조한 구상흑연주철의 칠형성 경향을 방지할 수 있는 제조법을 개발하기 위하여 합금원소인 탄소(Carbon), 규소(Silicon), 희토류원소(Rare Earth Element)가 칠 형성 경향에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 주

조 후의 열처리(Post heat-treatment)의 칠형성 경향에 미치는 영향을 체계적으로 연구하여 서로의 관계를 규명하고 그 결과를 자료화하여 이론적 및 현장적으로 응용할 수 있게 하기 위한 연구를 하였다.

#### 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 시편을 알루미늄이나 도가니를 장착한 고주파 유도로를 이용하여 용해하여 제조하였다. 선철, 고철, 가탄제(99%), Fe-Si(75%), Fe-Mn(60%)을 이용하여 C, Si 및 RE의 화학 조성을 조절하였으며 그 결과 얻은 화학조성은 Table 1에서 보는 바와 같다. 레이드에서 Mg를 사용하여 구상화 처리하였으며 1350°C 온도에서 Fig. 1과 같은 10, 30와 50 mm 직경을 가지는 금형에 주입하였다. 이때 시편의 응고 속도는 K 형태의 열전대를 이용하여 측정하였다. 금형의 온도는 로에서 80~100°C로 가열한 후에 사용하였다. 제조된 시편을 920°C의 온도에서 1 hr/in의 냉각속도를 유지하여 노말라이징하였다. 시편은 각각 0.3 μm 알루미늄으로 정면마 하였으며 이 미지 분석기를 통하여 흑연립의 수, 크기 및 구상화율을 측정하였다. 자동변위 측정 장치가 부착된 25 ton 만능재료시험기를 이용하여 KS B 0802 규격의 금속재료 시험 방법에 따라 상

\*E-mail : ksw@chonbuk.ac.kr

Table 1. Chemical analyses of ductile cast iron specimen obtained from metal mould.

시편 종류	C	Si	Mn	Cu	RE
A00	3.80	1.85	0.21	0.012	0
A02	3.76	1.87	0.19	0.010	0.2
A04	3.86	1.92	0.20	0.007	0.4
B00	3.60	1.88	0.20	0.017	0
B02	3.64	1.87	0.19	0.015	0.2
B04	3.59	1.89	0.20	0.009	0.4
C00	3.80	2.59	0.21	0.008	0
C02	3.82	2.61	0.20	0.006	0.2
C04	3.73	2.63	0.19	0.004	0.4
D00	3.52	2.61	0.21	0.005	0
D02	3.47	2.64	0.20	0.004	0.2
D04	3.44	2.67	0.20	0.007	0.4

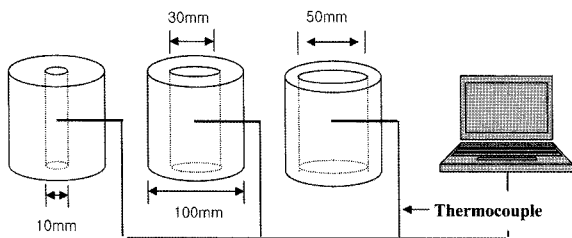


Fig. 1. The arrangement of permanent mold and thermal analysis apparatus.

온에서 1 mm/min의 크로스 헤드 속도로 인장시험을 하였다. 마모시험후 표면의 형상과 마모 손실량과 같은 마모 특성을 조사하기 위하여 동일한 마모조건(마모하중: 47.2 N, 마모 거리: 2000 m, 마모 속도: 0.4 m/s)으로 pin-on-disc 형태의 마모시험을 하였다. 상대 마모재는 HR<sub>c</sub> 60 의 경도를 가지도록 SKD 11 재료를 열처리하여 사용하였으며, 직경 및 높이가 각각 8,9 및 18 mm인 원주형의 시편을 가공하여 사용하였다. 상대 마모재와 마모시편의 접촉면은 Ra = 0.3 μm의 거칠기로 연마하고, 시험전에 아세톤으로 세척하였다. 시험 전,후 측정된 마모 시편의 무게 차이를 정밀 저울을 이용하여 0.01 g 까지 측정하여 그 결과를 이용하여 마모 특성을 고찰하였다.

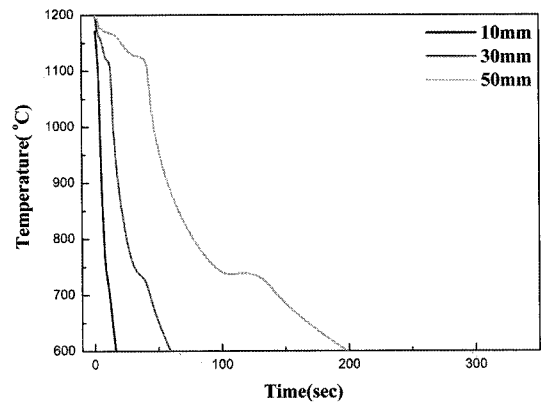


Fig. 3. Thermal analysis results of the specimens obtained at second heat.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 미세조직

##### 3.1.1 주방상태

Fig. 2는 시편의 두께에 따른 조직의 변화를 보여주고 있다. 응고속도가 빠르면 안정계에서의 흑연의 정출이 억제되고 준안정계 응고가 진행되어 탄화물(Fe<sub>3</sub>C)이 형성되며[4] Fig. 2의 (a)와 같은 탄화물의 입계 주위에 미량의 흑연립이 분포하게 된다. 반면에 응고 속도가 느린 시편에서는 조대한 흑연립과 탄화물이 관찰되지만 탄화물의 생성량은 적었다. Fig. 2에서 보이는 바와 같은 시편의 응고 현상을 분석하기 위하여 K 형태 열전대를 이용하여 측정된 결과 50 mm 시편에서 초정과 공정영역의 범위가 2 배정도 넓게 형성되었으며 공정범위까지 응고속도는 3 배정도 느려짐을 Fig. 3을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 흑연과 탄화물이 조대하게 성장되었다고 사료된다.

Fig. 4는 탄소량과 규소량에 따른 주방 상태의 조직의 변화를 보여주는 사진이다. A와 B 시편에서는 펄라이트형을 이루며 기지에 많은 양의 탄화물이 관찰된다. 그러나 C와 D 시편에서는 탄화물의 생성량이 현저히 감소되었다. 이는 규소의 증가로 인한 것으로 일반적으로 구상흑연 주철의 흑연핵은 규산화물이나 다른 미량의 흑연화제에 의한 생성물상에 형성된다 [5]. 규소 첨가량이 증가할 때 공정 셀 수가 많아지며 따라서 응고 온도의 과냉을 지연시켜 안정계의 흑연이 생성하여 성장한다. 그러나 탄소량에 따른 조직상의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 펄라이트 기지의 구상흑연주철 제조에 있어서 탄소

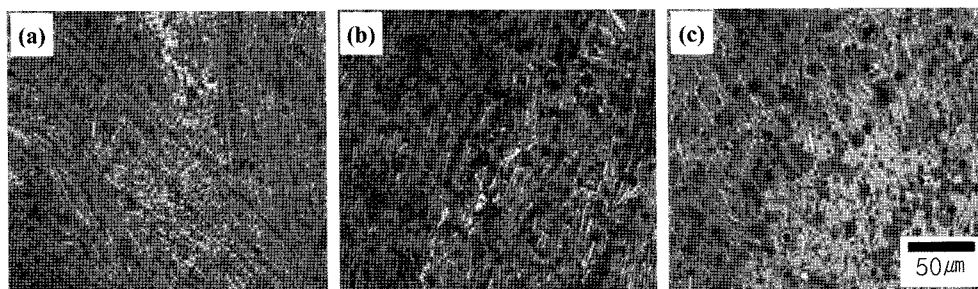


Fig. 2. Variation of microstructure of the specimen of second heat with no rare earth element (a) 10 mm, (b) 30 mm and (c) 50 mm.

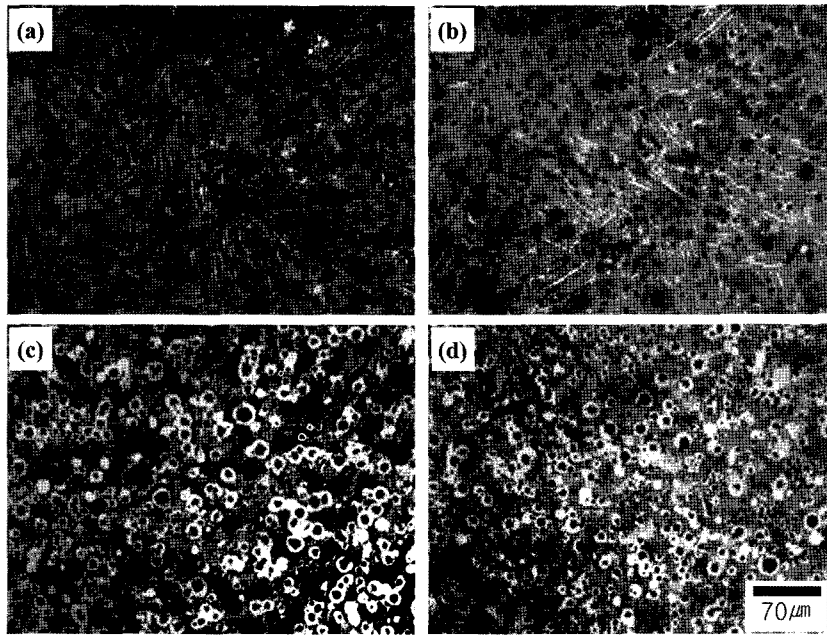


Fig. 4. Microstructures of as-cast specimens (a) A00 (b) B00 (c) C00 (d) D00.

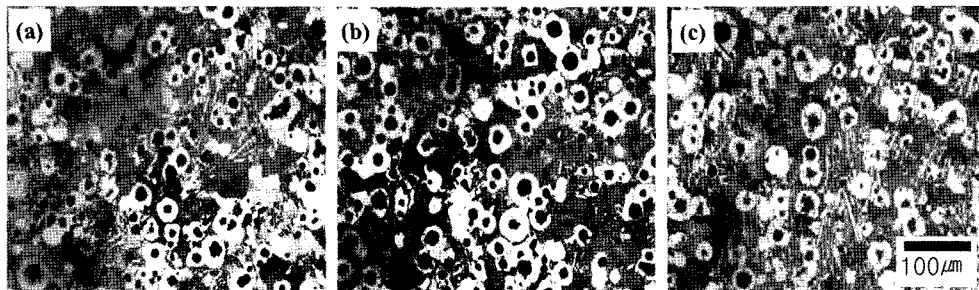


Fig. 5. Microstructures of as-cast specimens according to the RE contents (a) No addition (b) 0.2% RE (c) 0.4% RE.

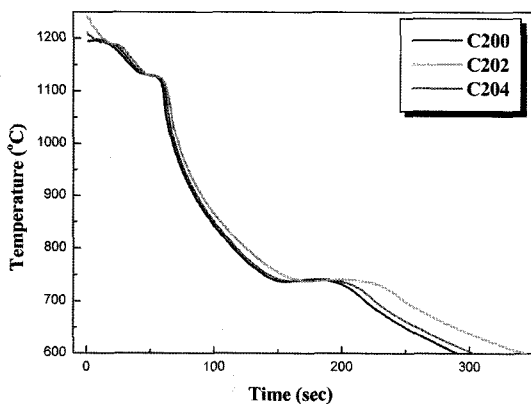


Fig. 6. Cooling curve according to the amount of RE addition.

의 영향이 그리 크지 않은 것은 탄소가 조직변화에 민감하지 않기 때문이다.

Fig. 5는 D시편(3.5 wt% C-2.6 wt% Si)에서 희토류원소의 첨가량에 따른 조직을 보여준다. 0.2% RE를 첨가했을 때 첨가하지 않은 시편보다 탄화물이 감소된 것을 관찰할 수 있었고,

0.4% RE를 첨가 시에는 탄화물이 증가하였다. 희토류원소는 강력한 탄화물 조장제로 알려져 있다. 하지만 희토류원소가 S와 반응하여 황화물을 형성하게 되며 이 황화물(RES)은 구상흑연이 생성되는 불균일 핵 생성 사이트로 작용하여[6] 흑연 핵수가 증가하며 응고 속도가 지연된다. 희토류원소첨가에 따른 시편의 응고 속도는 Fig. 6에 에서 보이는 바와 같으며 희토류를 0.2%첨가시 응고 속도가 지연되었다. 그러나 적정량 이상의 희토류원소 즉 S와 반응하고 남은 잔여 희토류원소는 탄화물 조장원소로 작용하여 흑연의 형성을 방해한다.

Fig. 7은 주방 상태에서 흑연립의 수와 크기를 화상분석장치로 측정하여 나타내었다. Fig. 7(a)에서 응고 속도를 지연하는 원소인 규소의 증가로 흑연립 수가 크게 증가함을 알 수 있지만 탄소량의 증가는 흑연립수의 증가에 영향을 크게 미치지 못하는 것을 알 수 있다. 희토류첨가에 따른 흑연립수를 보면 희토류원소를 0.2%첨가하였을 때 가장 많은 흑연립이 관찰되었고, 0.4%를 첨가했을 때 오히려 흑연립이 감소하거나 첨가하지 않은 경우와 유사한 값을 가졌다. 또한 0.2% RE원소의 효과는 Si 량의 증가에 따라서 Si 효과에 의해 많이 상쇄됨을 D 시편에서 관찰할 수 있었다. 희토류원소가 0.2%첨가된 시편

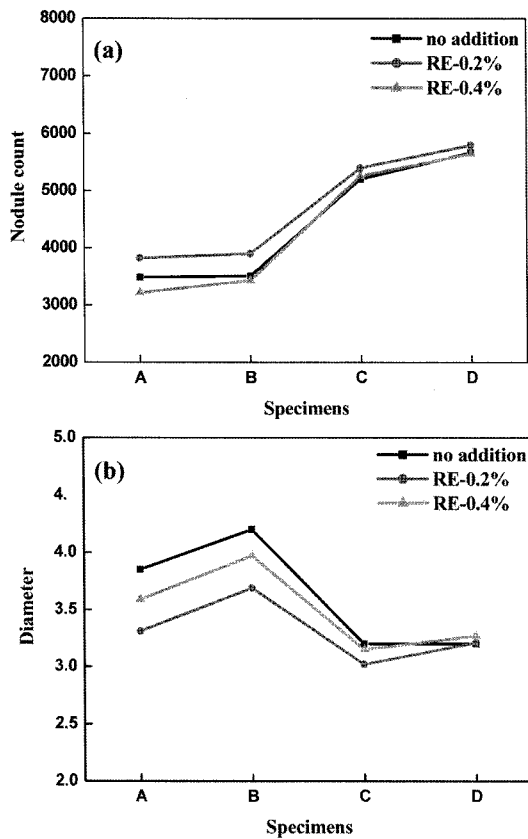


Fig. 7. Variations of the nodule count and size of as-cast specimens with various conditions.

이 미세한 흑연립이 많이 형성되었으며 Si가 많이 첨가된 경우 흑연립이 조대해진 것을 확인할 수 있었다. 특히 희토류원소를 0.4%첨가시 첨가하지 않은 경우보다 흑연립수와 크기가 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 C가 탄화물 생성, 성장 하는데 하였기 때문이다.

### 3.1.2 주방상태 와 열처리(normalizing)시편 비교

Fig. 8은 C00시편의 주방상태와 열처리된 상태(Normalizing)의 광학현미경 조직을 보여주고있다. 열처리는 920°C에서 25 mm당 1 시간의 냉각속도로 유지한 후 강제 공냉 처리하였다. 주방상태 시편을 보면 가장자리 부분에는 많은 양의 탄화물이 존재하고, 시편의 중심부와 중간부에서도 탄화물이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 금형으로 인하여 냉각속도가 증가된 시편 가장자리 부분에서 많은 양의 탄화물이 생성되었다. 본 연구에서 제조된 시편 중 특히 규소 첨가량과 희토류원소가 적정량 이상으로 첨가된 시편에서 탄화물량이 많이 관찰되었으며 기지 조직에 형성된 탄화물을 제거하기 위하여 열처리를 실시하였다. Fig. 8의 아래 그림은 C00시편을 노말라이징 처리한 조직을 보여 주고있다. 노말라이징 처리로 인하여 탄화물이 분해되어 흑연이 형성되며[7] 기지의 펄라이트 중의 탄소 또한 흑연 쪽으로 확산되어 흑연이 성장하였고 흑연 주위는 탄소가 고갈된 페라이트가 존재하였다. 열처리한 시편의 페라이트의 양을 살펴보면 중심부가 61.2 중간부가 72.4, 가장자리부가 60.5%를 각각 가진다. 중심부보다 중간부에서 페라이트 량이 증가함을 알 수 있다. 이는 열처리시 중간부에 많이 존재하는 흑연립으로 탄소의 확산이 더욱 활발이 일어났기 때문이다. 하지만 가장 자리부에서는 강제 공냉의 영향을 받아서 응고 속도가 빨라 흑연립이 많음에도 불구하고 페라이트량이 적었다.

Fig. 9는 주방상태 시편 과 노말라이징 처리한 시편의 흑연립의 수와 크기를 비교한 그래프이다. 구상흑연립 수와 크기 모두 열처리를 통하여 증가하였다. 이는 고온으로 가열하고 유지하는 동안 탄화물이 분해되어 냉각되면서 흑연화에 영향을 끼쳤기 때문이다. 특히 가장 자리부에서 크게 증가한 이유는 가장자리부에 많이 형성된 탄화물이 분해되어 흑연화 하였기 때문이다.

### 3.1.3 열처리 시편

Fig. 10은 시편의 조성에 따른 주방상태의 시편을 노말라이

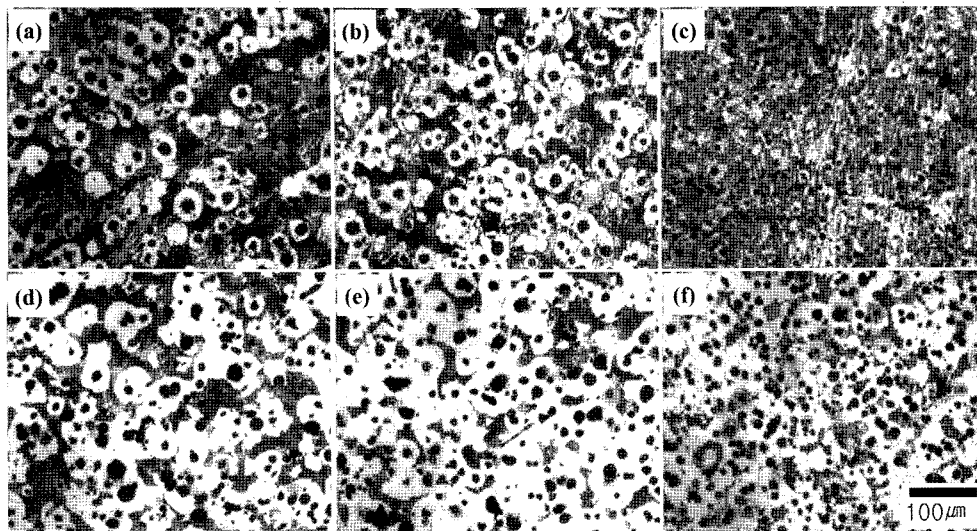


Fig. 8. Microstructures of as-cast and normalized specimens according to the position of specimens As-cast: (a)(b)(c) Normalized specimen: (d) (e) (f) Center: (a), (d) Middle: (b), (e) Edge: (c), (f).

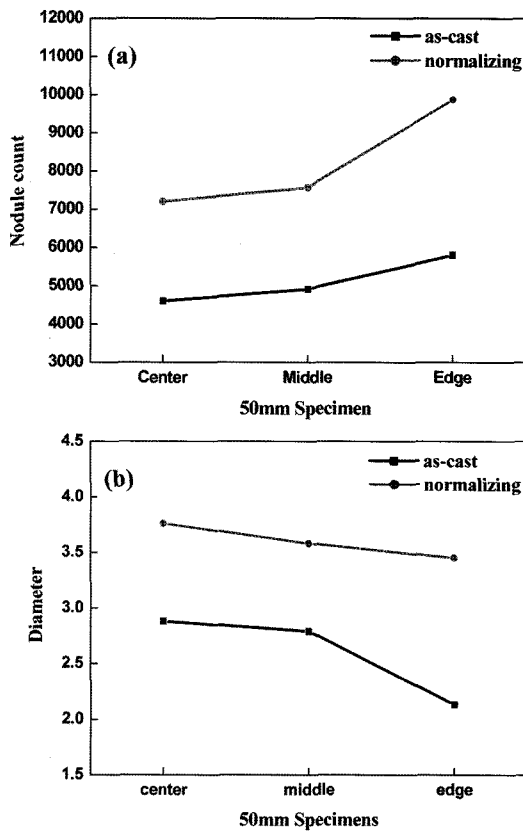


Fig. 9. Difference of spheroidal graphite counts between as-cast and normalized specimens (a) Nodule count (b) Graphite diameter.

정 처리한 시편의 조직을 보여주고 있다. 열처리하는 동안 펄라이트 중의 탄소는 3상흑연으로 확산하여 탄소가 고갈된 페라이트 영역이 증가되었으며 이러한 현상은 3상흑연수가 많았던 C와 D 시편에서 상대적으로 더 뚜렷한 현상이 나타났다. 또한

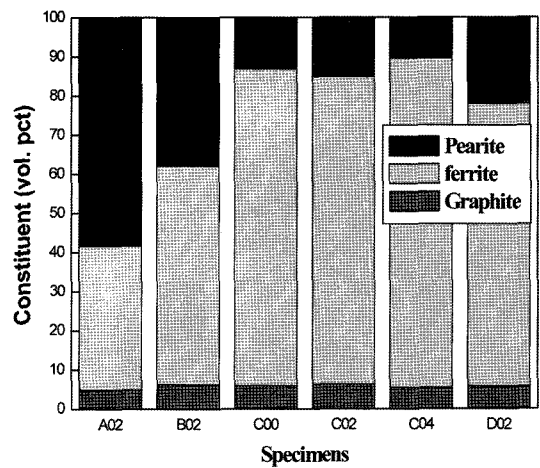


Fig. 11. The results of image analysis for normalized specimens.

탄화물량이 가장 많았던 시편에서도 페라이트량이 증가하였다. 이 시편조직의 백분율을 Fig. 11에서 보이는 바와 같다.

Fig. 12는 노멀라이징 처리한 시편의 구상 흑연립 수와 크기를 나타낸 그래프이다. 열처리된 시편에서도 역시 규소 첨가량이 증가함에 따라 많은 3상흑연수를 갖는다.

여기에서 주위 깊게 관찰할 것은 흑연립수의 변화 정도이다. 0.2% RE를 첨가한 시편에서는 변화량이 그리 많지가 않다. 하지만 0.4% RE를 첨가한 시편은 많은 량의 변화가 이루어졌다. 또한 Fig. 38와 비교해 볼 때 A와 B시편에서는 많은 량이 증가하였지만 D시편의 증가량은 매우 적었다. 이는 A와 B시편에서는 as-cast 시편에서 탄화물이 많이 생성되어 이것이 분해되면서 흑연립을 석출시켰지만, C와 D시편에서는 탄화물이 많지 않아 흑연립 석출이 적은 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 0.4% RE를 첨가한 시편에서 변화량이 큰 것도 0.4% RE를 첨가한 시편에서 탄화물의 량이 많아 열처리 후 흑연 생성이 많

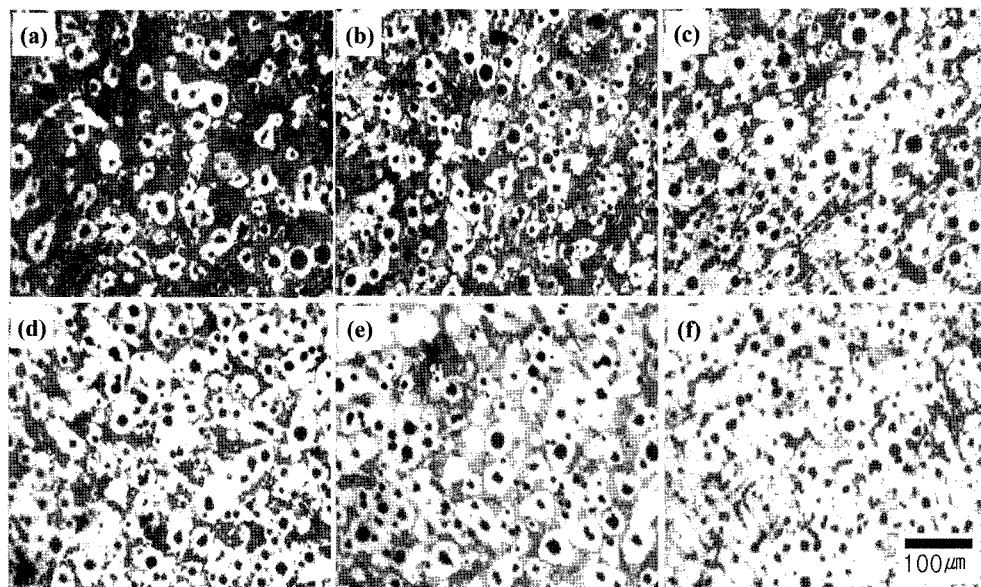


Fig. 10. Microstructures of normalized specimens (a) A02 (b) B02 (c) D02 (d) C00 (e) C02 (f) C04.

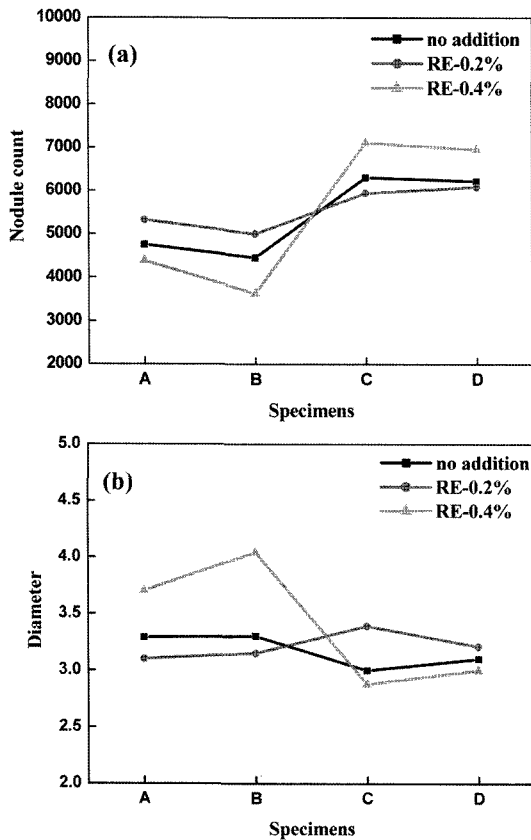


Fig. 12. Variation of nodule counts and size of normalized specimens with various conditions (a) Nodule count (b) Graphite diameter.

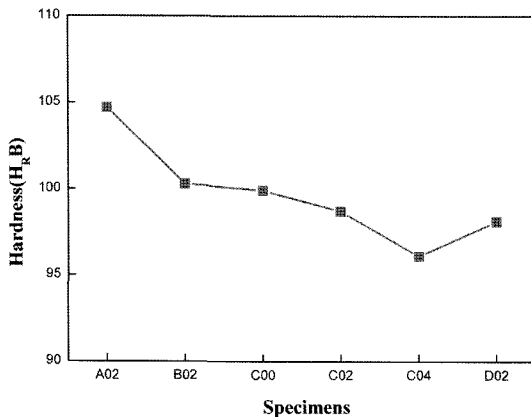


Fig. 13. The hardness of normalized specimens.

아 진 것으로 생각된다. 흑연립의 크기는 A와 B시편에서 0.4% RE를 첨가한 시편에서 가장 큰 값이 나타났다. 이것 역시 탄화물의 영향으로 사료된다.

### 3.2 경도

Fig. 13은 열처리 시편의 경도를 나타낸 것이다. 일반적으로 경도는 기지에 크게 영향을 받는다. 페라이트와 펄라이트의 비에 따라서 펄라이트가 많은 시편에서 높은 경도가 나타났고

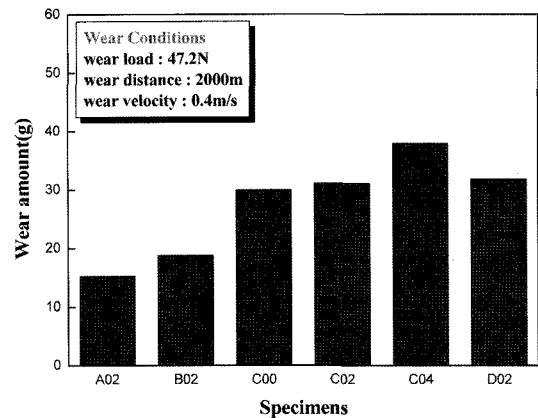


Fig. 14. The wear amount of normalized specimen.

페라이트가 가장 많은 C04시편이 가장 낮은 경도가 나타남을 알 수 있었다. 또한 미세한 흑연립이 많이 형성될수록 경도값이 증가하지만 C04시편에서는 기지 경도의 감소에 미세한 흑연립경도 증가가 상쇄되어 나타났다고 사료된다.

### 3.3 마모시험

Fig. 14는 열처리 시편의 마모량을 나타낸 그래프이다. 마모시험은 마모속도: 0.4 m/s, 마모거리: 2000 m, 마모하중: 47.2N의 마모조건에서 행하였다. 흑연립은 마모 시험에서 시편과 상대 마모재 사이에 윤활제 역할을 수행하여 흑연립이 존재하는 주철은 내마모재로 많이 사용되고 있다. 현재 연구에서의 마모결과는 경도가 높을수록 낮은 마모량이 나타났다. 즉, 펄라이트 기지가 많은 A02시편이 가장 우수한 내마모성을 나타내었고, 그와 반대로 페라이트 기지가 많은 C04 시편에서 많은 양의 마모량이 나타났다. 마모시험에서 내 마모성에 미치는 중요한 변수는 흑연립의 수나 크기보다는 기지경도에 의해 지배된다고 사료된다.

## 4. 결 론

금형 주조한 구상흑연주철의 질 형성 경향에 미치는 탄소, 규소 및 희토류 원소, 그리고 열처리의 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 구상흑연주철에서 금형 주조시 규소량에 따라 펄라이트형 주철과 불스아이형 구상흑연 주철을 얻을 수 있었다. 규소량을 2.9%이상 첨가시 불스아이형 기지 조직이 나타났다.
- 2) 구상흑연주철에서 금형주조시 주방 상태의 시편은 0.2% RE를 첨가할 때 많은 미세한 흑연립이 형성되었다.
- 3) 탄화물이 가장 많이 존재하던 A02 시편을 노말라이징 처리시 탄화물은 완전히 제거되었으며 펄라이트의 양은 전체 기지의 58%를 차지하여 경도값이 HRB105로 가장 높게 형성되었다.
- 4) 탄화물이 가장 적게 존재하던 C02 시편을 노말라이징 처리시 페라이트 분율은 전체 기지의 85%이상을 차지하며 경도값은 HRB97로 가장 낮게 형성되었다.
- 5) 일반적으로 흑연립수의 증가는 내마모성을 증가시키는 작

용을 한다고 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 흑연립수가 증가(1000 개/mm<sup>2</sup>) 했음에도 불구하고 내마모성이 감소하였는데 이것은 경도값이 감소(HRB 10)되었기 때문이며 내마모성은 흑연립 보다는 경도에 더 많이 좌우된다고 사료된다.

**감사의 글**

본 논문은 전북 지역 특화 기술 개발(2005년) 사업 위탁 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다. 또한 전북대학교 부설공학연구원 공업기술연구센터 지원에도 감사드립니다.

**참고문헌**

[1] S. W.Kim: The Journal of the Korean Foundrymen's Society, 10, "Manufacturing of Ferrite Type DCI in the As-Cast State" (1990) 215-218.

[2] Jong Nam Lee , "Metal Mold Casting (IV)" , Journal of Korean Institute of Metals and Materials, 16, (4), (1978) 320-329.

[3] Jong Nam Lee , "Metal Mold Casting (IV)" , Journal of Korean Institute of Metals and Materials, 16, (2), (1978) 113-124.

[4] Sang-Hak Lee, Sadato Hiratsuka, Hiroshi Horie, Toshinori Kowata and Chang Ock Choi , "Effect of Rare Earth/Sulfur Ratio on Graphite Morphology and Chill Depth in Flake Graphite Cast Iron", Journal of Japan Institute of Metals, 74, (5) (2002) 285-290.

[5] P.F.Weiser, C.E.Bates, and J.F.Wallace, "Mechanisms of Graphite Formation in Iron-Silicon-Carbon Alloys", Malleble Founders' Society , Cleveland (1967) 100.

[6] Hiroshi Horie, "Effects of Rare Earth Elements on Graphitization in Cast Iron", Journal of Japan Institute of Metals, 67, (2) (1995) 124-132.

[7] Metals Handbook, 8th ed., vol.7, American Society for Metals park, Ohio (1972) 95-97.

[1] S. W.Kim: The Journal of the Korean Foundrymen's Society, 10, "Manufacturing of Ferrite Type DCI in the As-Cast State"