

논문

주강의 유화물 형태와 편석에 대한 연구 (I)
(Fe-FeS 합금의 제조와 유화물 형태 관찰)

박홍일[†] · 김지태* · 김성규

부경대학교 대학원 소재프로세스공학과, * 삼영엠텍(주)

Morphology and Segregation of Sulfide Inclusions in Cast Steels (I)
(A Fabrication of Fe-FeS Alloys and the Observation
of Their Sulfide Morphology)

Heung-Il Park[†], Ji-Tae Kim*, and Sung-Gyoo Kim

Department of materials processing engineering, Graduate school, Pukyong National University, Busan, 608-739, Korea

*Samyoung M-Tek Co., Ltd., Kyungnam, 637-941, Korea

Abstract

In order to investigate the microstructural morphology of the sulfide expected from the Fe-FeS phase diagram, a vacuum-sealed quartz tube where pure iron (99.9%) and sulfur (99.99%) powders were charged was heated upto 1000°C in the electric resistance furnace, held for 96 hours and quenched in cold water and then, rod specimen was produced. Compositional difference of the sulfur between upper and lower parts of the rod was 7.5wt.% and segregation of the sulfur was gradually increased from the lower part to the upper one of the rod. The rod specimen was divided into three parts by the microstructural morphology of the sulfide. The upper part of the rod specimen revealed single phase FeS intermetallic. In the middle part of the specimen, hyper-eutectic microstructure where primary FeS was precipitated first and then, eutectic of α-Fe and FeS was formed in the inter-dendritic region of the FeS. Especially, hypo-eutectic microstructure was appeared in the lower part of the specimen. After primary dendrite of α-Fe solidified, FeS dendrite which included small amount of α-Fe and FeS eutectic in the inter-dendritic region was formed.

Key words : Sulfide inclusions, Cast steel, Fe-FeS alloys

(Received September 9, 2009 ; Accepted October 13, 2009)

1. 서 론

강에서 관찰되는 비금속 개재물은 이들 개재물의 발생 원에 따라 외생적 개재물과 내생적 개재물로 분류된다. 슬래그, 내화물 또는 주형의 파편 등과 같은 외생적 개재물은 주형 속으로 용탕을 주입하기 전에 포집 제거하거나 탕구계에서 걸러낼 수 있다. 한편 강의 응고 및 냉각과정에서 생성되는 유화물이나 산화물 등의 내생적 개재물은 후속 열처리 등으로 제거할 수 없으므로 원재료 및 합금의 화학성분 관리와 응고거동을 제어하는 것이 매우 중요하다[1-3].

강에는 항상 소량의 유황(S)이 불순물로 함유되어 있다. 강에 대한 S의 용해도는 매우 낮기 때문에 강에 존재하는 대부분의 S는 내생적 유화물로 존재한다[3,4]. 저자들은 저탄소 주강의 응고거동과 결합에 대한 사례연구[5]에서 유화물의 거시적 편석과 미시적 편석을 확인하였다. 유화물의 편석은 주강의 실제 주조공정에서 피할 수 없는 고질적인 결함이며, 이들 결함은 때때로 압탕절단, 용접보수 또는 열처리 공정에서 고온파단을 일으켜 주강품을 폐가해야 하는 심각한 원인이 되기도 한다[6-

10]. 그러나 단조 또는 열간압연과 같은 후속 열가공을 거치지 않고 최종제품 형상으로 사용되는 대형 주강품에서 생성되는 유화물의 형태와 편석거동에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이며, 이에 대한 체계적인 연구는 매우 중요하다 하겠다.

저자들은 이를 위한 연구로 Fe-FeS, Fe-Mn-S 및 Fe-C-Mn-S 합금계의 유화물 형태를 관찰하고, 상용되고 있는 대형 주강품의 유화물 편석과 고온성질에 대한 일련의 연구를 수행하고 있다. 본 논문은 Fe-FeS 합금 상태에서 예측되는 유화물의 조직특성을 손쉽게 비교할 수 있는 실험실적 시편 제조법과 관찰된 유화물의 미세조직 형태에 대하여 기술하였다.

2. 실험 방법 및 고찰

2.1 Fe-FeS 합금의 제조

Fig. 1(a)는 Fe-FeS 합금의 봉상 시편 제작에 사용된 용해 장치의 모식도를 나타낸다. Fe-S 2원합금의 상태도[11]에서 공정조성인 Fe-31.6wt.%S의 합금을 목표조성으로 하여 99.9%의 순철(Fe)과 99.9%의 시약용 유황(S) 분말을 각각 34.2 및

[†]E-mail : castpark@pknu.ac.kr

16.6 g을 석영관(외경 16 × 내경 14 × 길이 1000 mm)에 장입하였다. 이 때 S의 장입량은 예비 실험에서 얻어진 결과를 바탕으로 95%의 회수율로 계산하였다. 장입된 Fe 및 S의 산화손실과 오염을 최소화하기 위하여 석영관은 진공 봉입하였다. Fe와 S가 진공 봉입된 석영관은 박스형 전기 저항로의 중앙에 설치하고, 시간당 100°C의 가열속도로 1000°C까지 가열하고 96시간 동안 유지하였다. 이 때 석영관 속의 시료 용융부의 온도는 ±2°C로 일정하게 유지하였다. 여기서 석영관의 일부가 저항로 외부로 노출되도록 한 것은 전기로 내부의 합금화 온도(1000°C)가 S의 비등점(444.6°C)보다 훨씬 높기 때문에 석영관 속에서 기화되는 S가 저항로 외부에서 공냉 응축하여 재공급되도록 하여 S의 회수율을 높이고 합금화를 촉진할 목적이었다. Fig. 1(b)는 전기저항로의 외부로 노출된 석영관에서 응축된 S가 석영관의 내벽을 따라 흘러내리는 현상을 보여 준다. 장입된 재료가 용해된 석영관은 미리 준비한 냉수조에서 급냉하였으며, 이 때 석영관 속의 용융 합금이 흔들리지 않도록 조심하였다. Fig. 2는 직경 14 mm, 길이 40 mm로 제조된 Fe-FeS 합금 봉상 시편의 형상을 보여 준다. 봉상 시료는 수냉 과정에서 여러 조각으로 분리되었으며, 시료의 상부, 중부, 하부의 색상과 광택은 서로 뚜렷하게 구분되었다. 그리고 봉상 시편의 상부로 갈수록 기공이 증가하였다.

2.2 Fe-FeS 합금의 미세조직 관찰

봉상시편(Fig. 2)의 상부, 중부 및 하부에서 각각의 시료를 채취하여 파장 분산형 X선 형광분석(WD-XRF)으로 화학조성을 분석하였다. 이 때 각각의 시료는 불밀을 이용하여 미세분말로 분쇄하였으며, 4분법으로 1.5 g씩 분말시료를 분취하여 바인더를 혼합하고 펠릿(pellet) 형상으로 프레스 성형하였다. Fig. 3은 Fig. 2의 봉상 시편의 중방향 위치별 S 함량변화를 타낸다. WD-XRF 분석 결과 봉상시편의 하부, 중부 및 상부로 갈수록 Fe 함량은 각각 68.54, 65.75 및 61.07wt.%로 감

소하고, S의 함량은 각각 31.46, 34.25 및 38.93wt.%로 증가하였다. 봉상 시료의 상부와 하부의 S의 함량차이는 7.47wt.%이었다. 봉상시편 하부의 S 함량을 기준하여 S의 편석지수를 계산하면 중부는 약 1.09배, 상부는 약 1.24배 정도 높았다. 봉상 시편에서 상부로 갈수록 S의 편석이 급증한 이유는 비등점(444.6°C)이 낮은 S가 석영관 위쪽으로 기화상승하고, 비중이 높은 Fe가 석영관 하부로 가라앉는 중력편석에 기인한 것

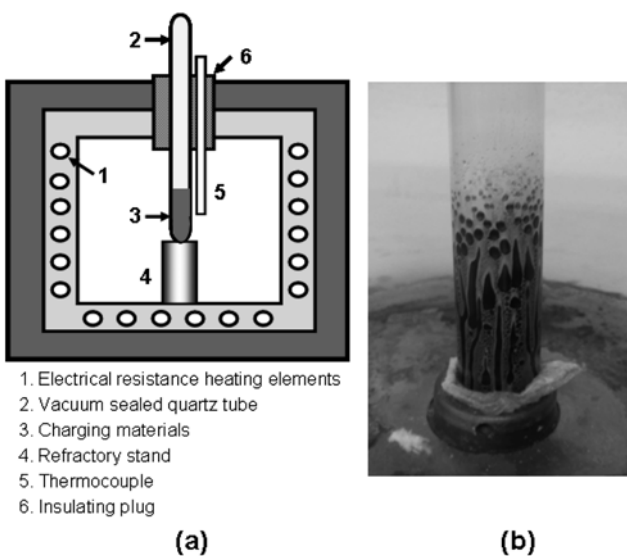


Fig. 1. (a) Schematic drawing of a vacuum sealed quartz tube melting system and (b) condensation phenomenon of sulfur vapor in the part of quartz tube outside of furnace.

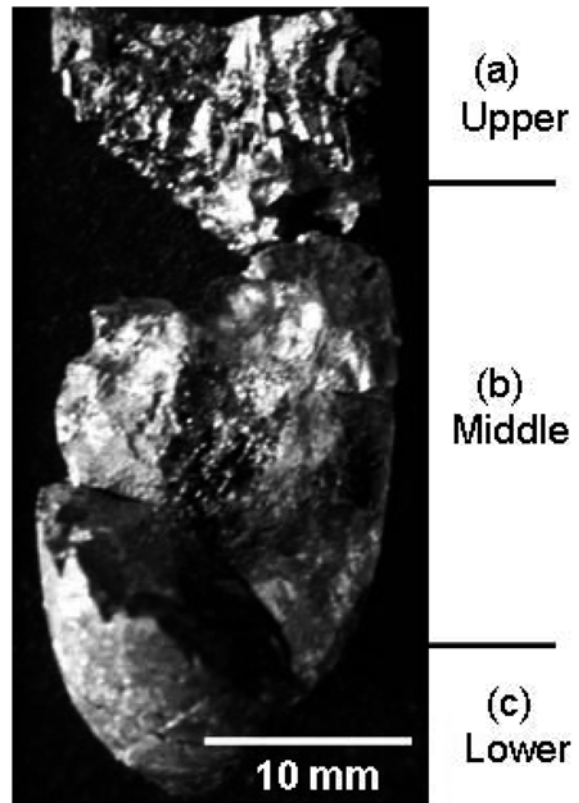


Fig. 2. As-cast appearance of water quenched Fe-FeS alloy rod specimen produced by holding a vacuum sealed quartz tube with pure iron and sulfur powder at 1000°C for 96 hours in an electric resistance furnace.

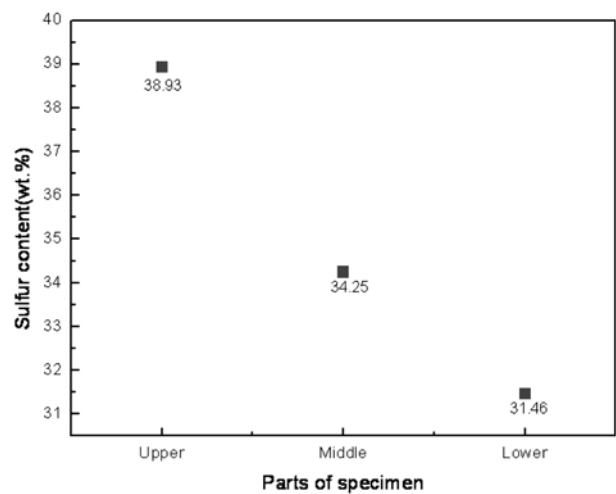


Fig. 3. Longitudinal sulfur segregation of the rod specimen in Fig. 2.

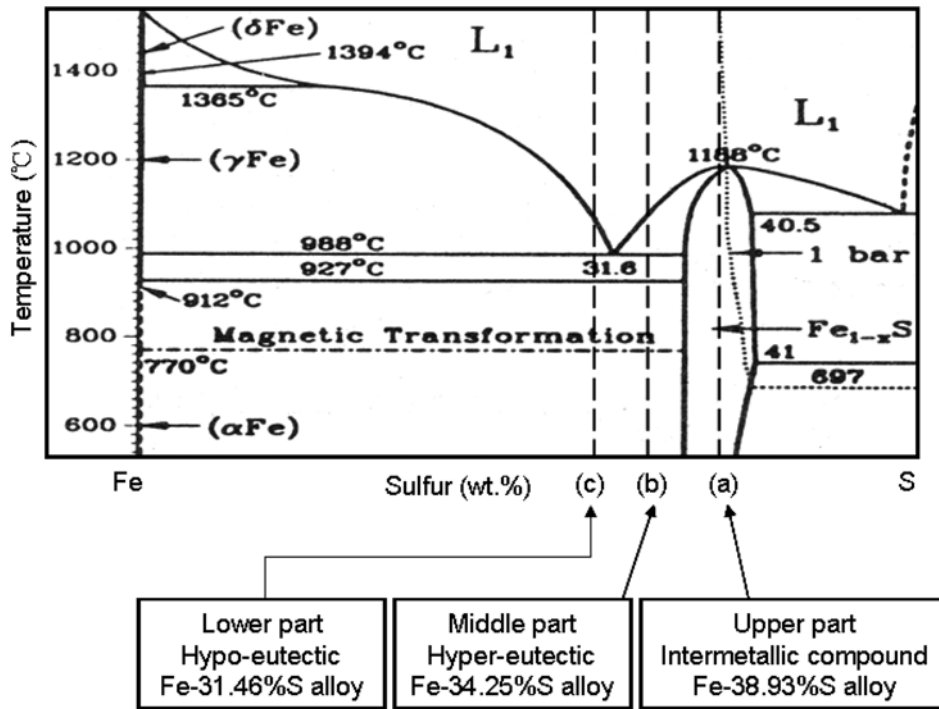


Fig. 4. Phase prediction of Fe-Xwt.%(X = 31.46, 34.25 and 38.93) alloys used for this study on the Fe-S binary alloy diagram[11].

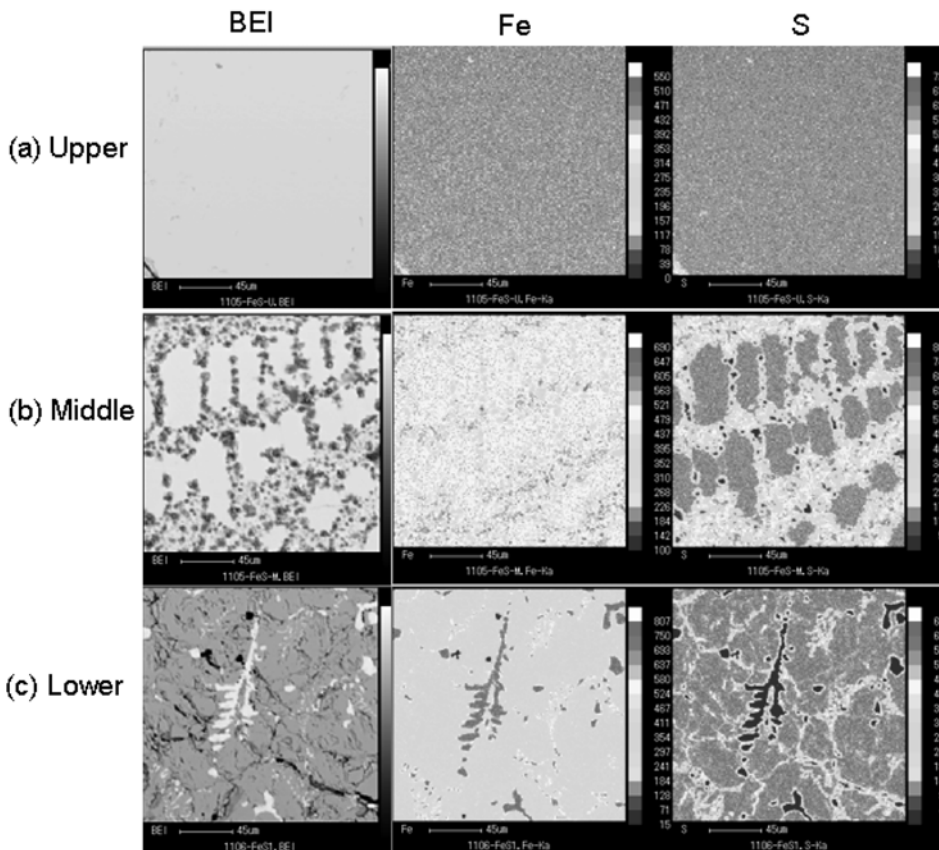


Fig. 5. SEM-EPMA mapping results on the elements of Fe and S in Fig. 2.

으로 여겨진다. 또한 봉상 시편의 상부에 생성된 기공은 S의 기화 상승에 기인한 것으로 여겨진다.

Fig. 4는 본 실험에서 제조된 봉상 시편의 위치별 성분분석 결과를 Fe-S 2원합금 평형상태도[11] 위에 겹쳐서 나타낸 것

이다. 봉상 시편의 상부에서 채취된 Fig. 2(a)의 Fe-38.95 wt.%S 합금은 FeS의 금속간 화합물 구역에 해당되며, 중부에서 채취된 Fig. 2(b)의 Fe-34.25wt.%S 합금은 과공정 합금 조성구역, 그리고 하부에서 채취된 Fig. 2(c)의 Fe-31.46wt.%S 합금은 아공정 합금조성 구역에 해당되었다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 Fig. 2의 봉상 시편의 상부, 중부 및 하부에서 채취한 각각의 시편에 대한 SEM-EPMA 면분석 및 XRD 분석 결과를 보여 준다. Fe 및 S 성분원소에 대한 면분석 결과와 XRD 분석결과를 종합하여 보면, 상부는 Fe와 S가 편석없이 균일하게 분포된 단상의 금속간 화합물인 FeS 유화물로 확인되었으며, 중부에서는 S의 농도가 매우 높은 초정 FeS 수지상 조직이 확인되었다. 그리고 하부시편에서 S가 거의 함유되지 않은 초정 α -Fe 수지상 조직이 확인되었다. 이상의 분석결과는 Fig. 4의 Fe-S 평형상태도로부터 예측된 각 합금의

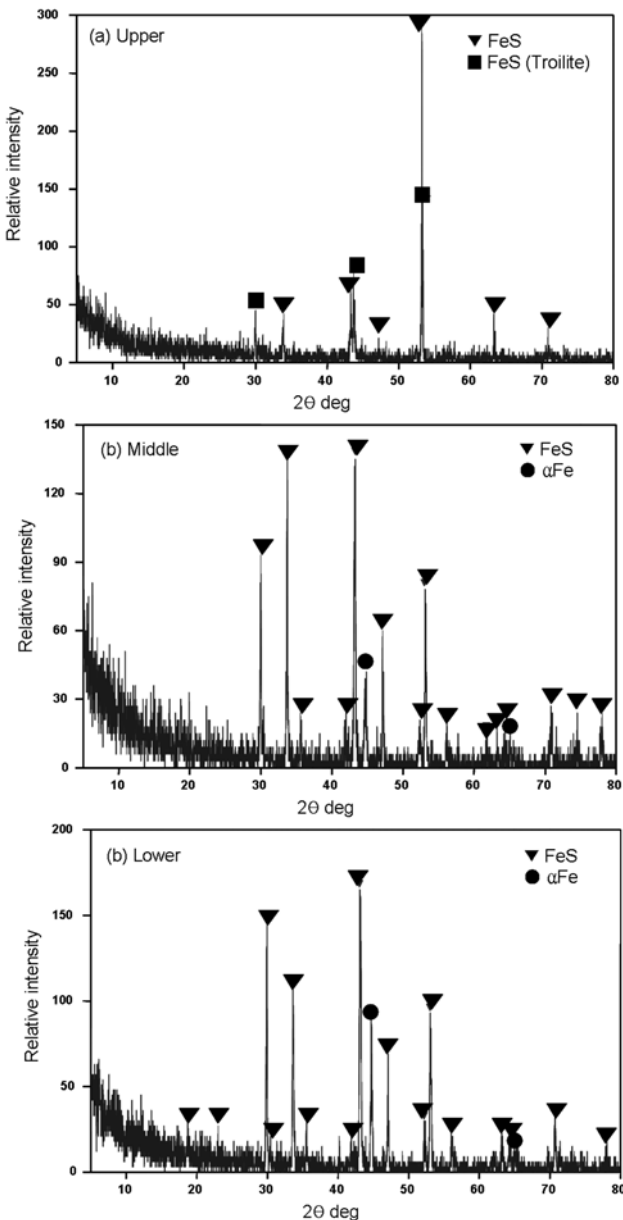


Fig. 6. XRD results for the same specimen in Fig. 2.

응고조직을 잘 뒷받침하였다.

Fig. 7은 봉상 시료의 상부, 중부 및 하부에서 관찰된 연마 상태의 대표적인 광학현미경 미세조직 특성을 비교한 것이다. Fig. 7(a)의 상부시편은 진한 회색의 금속간 화합물인 FeS 단상조직임을 알 수 있다. Fig. 7(b)의 중간시편은 진한 회색의 FeS 유화물이 초정 수지상으로 정출하고, 이들 수지상의 결정 입계에서 미세한 흰색의 입자가 군집되는 α -Fe와 FeS의 공정상이 관찰되었다. 한편 Fig. 7(c)의 하부시편은 백색의 α -Fe 수지상이 초정으로 우선 정출하고, 잔류액상에서 진한 회색의 FeS가 수지상으로 정출한 다음 최종 응고부인 FeS 결정입계에서 소량의 α -Fe와 FeS의 공정조직이 생성되었다. Fig. 7의 모든 미세조직에서 관찰되는 검은 색의 작은 반점 및 균열선은 시편의 수냉 과정에서 발생한 응고결함으로 판단된다.

3. 결 론

- 1) 전기 저항로에서 순철(99.9%Fe)과 유황 분말(99.99%S)을 진공 봉입한 석영관을 1000°C에서 96시간 동안 유지하고 수냉하여 Fe-FeS 합금 상태도에서 예측되는 유화물 형태를 손쉽게 비교 관찰할 수 있는 봉상시편을 제조할 수 있었다.
- 2) 봉상 시편의 상부로 갈수록 S의 함량이 급증하였으며, 상부와 하부의 S의 함량차이는 7.47wt.%이었다.
- 3) 봉상시편은 3가지의 유화물 조직 형태로 뚜렷하게 구분되었다. 봉상시편의 상부에서 Fe-38.93wt.%S 합금조성을 갖는 단상의 FeS의 금속간 화합물상이 관찰되었으며, Fe-34.25 wt.%S 합금조성의 중간부에서는 Fe가 초정으로 우선정출하고 FeS 수지상의 결정입계에 α -Fe와 FeS의 공정유화물이 생성된 전형적인 과공정 조직형태를 보였다. 특히 Fe-31.46wt.%S 합금조성의 하부에서는 α -Fe의 초정 수지상이 정출하고 이어서 FeS 수지상이 정출하며, FeS 수지상의 결정입계에서 소량의 α -Fe와 FeS의 공정 유화물이 생성되는 아공정 조직형태를 보였다.

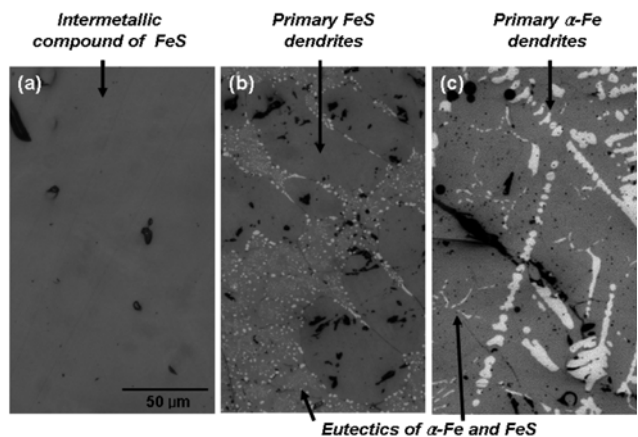


Fig. 7. As-polished microstructural morphologies of the rod specimen in Fig. 2; (a) intermetallic compound of FeS (dark gray) at the upper part, (b) primary FeS dendrites (dark gray) with eutectic of α -Fe and FeS at the middle part, and (c) primary α -Fe dendrites (white) with small amount of α -Fe and FeS eutectic at the lower part, respectively.

감사의 글

이 논문은 2007년도 부경대학교 연구년 교수 지원사업(PS-2007-0012000200702200)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

[1] C. E. Sims, F. B. Dahle, "Effect of Aluminum on the Properties of Medium Carbon Cast steel", Transactions of the American Foundrymen's Association, Vol.46 (1938) 65-132

[2] C. E. Sims, H. A. Saller and F. W. Boulger, "Effects of various deoxidizers on the structures of sulphide inclusions", Transactions, American Foundry Society, 57 (1949) 233-248

[3] C. E. Sims, "The nonmetallic constituents of steel", Transactions of the metallurgical society of AIME, Vol.215 (1959) 367-392

[4] E. T. Turkdogan, S. Lgnatowicz and J. pearson, "The solubility of sulphur in iron and iron manganese alloys", J. of iron and steel institute, (1955) 349-354

[5] H. I. Park et al, "A case study on the solidification behavior and defects of heavy steel castings", J. of the Korean Foundrymen's Society, Vol.26, No.2 (2006) 57-62

[6] J. K. Brimacombe and K. Sopimachi, "Crack formation in the continuous casting of steel", Metallurgical transactions B, Vol.8B (1977) 489-505

[7] C. L. Briant and S. K. Banerji, "Intergranular failure in steel: the role of grain-boundary composition", International metals reviews, No.4 (1978) 164-199

[8] A. Chojcecki, I. Telejko and T. Bogacz, "Influence of chemical composition on the hot tearing formation of cast steel", Theoretical and applied fracture mechanics, Vol.27 (1997) 99-105

[9] ASM Handbook, Vol. 6 (1997) 88-106 "Cracking phenomena associated with welding"

[10] A. Chojcecki, I. Telejko and P. Kozelsky, "Influence of calcium on cracking of steel during the welding or casting process", Theoretical and applied fracture mechanics, Vol.31 (1999) 41-46

[11] T. H. Massalski, ASM, Binary alloy phase diagram, Vol.2 (1986) 1103