

論 文

亞共晶Cr 鑄鐵의 基地組織에 미치는 Si의 影響

金 錫元*, 李 五演*, 金 東健*

Study on the effect of silicon content on matrix of hypo-eutectic Cr alloyed cast iron

Sug-Won KIM, Oh-Yeon LEE, Dong-Keon KIM

ABSTRACT

The morphologies of eutectic cell formed during solidification affect on the mechanical properties in high Cr cast iron.

In order to investigate the influence of Si on the structure, five kinds of specimen containing 16.42% Cr with varying amount of Si (0.51%, 1.17%, 2.22%, 2.71%, 3.56%) were poured into shell mould preheated 330°C at 1510°C.

The effect of Si on matrix in hypo-eutctic Cr cast iron (2.48% C, 16.42%) were studied through its mechanical tests and observation of microstructure using of metallurgical microscope, EPMA, SEM and Image analyzer systematically.

The results obtained from the above studies are as follows:

- 1. Because of ΔT decreasing with increasing Si content, the morphologies of colony change into uniform bar-type carbide from plate-type ones, moreover eutectic colony size (Ew) becomes narrow and spacing of carbide wider.
2. As Si content increases, the amount of carbides also increases and most of Cr were dissolved in carbides while Si in matrix.
3. The hardness, tensile strength and wear resistance were increasing while impact value decreased with increasing Si content.
4. In fracture section, small amount of dimple pattern was observed in less than 1.17% Si but more than 2.22% Si river pattern was presented.

1. 序 論

高Cr鑄鐵은 耐磨耗性이 優秀하여 鑛石, 石炭 等の 破碎用 材料로 널리 使用되고 있다.

一般的으로 高Cr鑄鐵의 機械的 性質 特히 耐磨耗性은 炭化物의 種類, 부피분율, 形態 및 基地組織 等 組織學的 因子에 依하여 현저하게 影響을 받는다.

炭化物은 주로 M7C3 [K2]와 M3C [Kc]가 存在 하며 前者는 불연속적으로 成長되어 있는 共晶 炭化物이고 後者는 연속적으로 微細하게 存在하는 2次

炭化物로서 이들이 基地組織에 析出되어 우수한 耐磨耗性을 나타낸다.

크롬주철의 共晶組織은 化學組成이나 凝固條件에 따라 크게 변화되며 特히 主要元素인 Cr量 뿐만 아니라 Mo, V, Si 等の 添加量에 따라 炭化物의 形態, 크기, 分布狀態가 달라지므로 耐磨耗성과 충격인성은 현저하게 달라진다.(1)(2)(3)

高Cr鑄鐵의 基地組織을 改善하기 위한 熱處理 特性에 관한 연구는 많이 보고(4) 되었으나 共晶組織 即 炭化物 組織의 制御를 주로 研究한 報告는 많지 않다.

* 全北大工大金屬工學科

亞共晶 Cr 鑄鐵에서 Si는 針狀 炭化物을 棒狀 炭化物로 微細化시키며 Si量이 增加됨에 따라 $r - \alpha$ 의 變態點을 上昇시키기 때문에 澆入 均열의 敏感性을 감소 시킨다.⁽⁵⁾ 또한 소둔 상태에서도 硬度를 增加시킨다고 알려져 있다.

그러나 亞共晶 鑄鐵의 共晶組織과 機械的 性質에 미치는 Si의 影響에 關해서는 거의 發表되지 않았다.

따라서 本 研究에서는 Si量이 亞共晶 Cr 鑄鐵의 基地組織에 미치는 影響과 이에 따른 機械的 性質에 關하여 檢討하였다.

2. 實驗 方法

2.1 試片 製作

試料은 100 kg의 鹽基性 高周波 誘導爐에서 Fe-Cr과 P가 적은 銑鐵 및 軟鋼을 配合하여 熔解하였다.

出湯時 ladle에서 Fe-Si으로 最終 脫酸한 後 300 ℃로 豫熱된 4角 shell 鑄型에 鑄込하여 試驗片을 製造하였다. 試驗片의 化學成分은 表1과 같다.

Table 1 Chemical composition of specimen (Wt %)

SN	C	Si	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
S-1(A)	0.51								
S-2(B)	1.17								
S-3(C)	2.22	2.48	0.32	0.027	0.025	16.42	0.11	0.02	
S-4(D)	2.71								
S-5(E)	3.56								

충격시편은 10 × 10 × 50 mm의 No - Notch이며, 引張試片은 JIS 8 B로 加工하였다.

完全 加工된 試片은 Ar 가스 분위기에서 完全燒鈍하여 均質化 處理를 실시하였다.

2.2 實驗 方法

衝擊試驗은 Charpy impact tester로 引張試驗은 Universal testing machine으로, 硬度試驗은 Rockwell hardness tester로 測定하였다. 衝擊試驗과 引張試驗은 各各 3회 실시하였고, 硬度試驗은 6 회를 測定하여 그 範圍로 比較 檢討하였다.

顯微鏡 組織檢査는 5% Nital로 부식하여 炭化物 形態 및 基地組織을 比較 檢討하였다.

耐磨耗 試驗은 Sliding wear tester를 使用하였고 試驗條件은 磨耗速度 6.75 m/min, 磨擦荷重 4kg, 磨耗試驗 時間은 20分 동안 實施하였다. 磨耗比는

SS41 軟鋼의 基準 試驗片 (10 × 10 × 50 mm)을 製作하여 基準 磨耗量을 定하고 다음 式(1)을 利用하여 計算하였다.

$$\text{磨耗比} = \frac{\text{試片의 磨耗量}}{\text{SS 41 基準試片의 磨耗量}} \dots\dots (1)$$

炭化物과 基地組織에 固溶되어 있는 Cr, Si의 分配狀態를 調查하기 위하여 EPMA 分析, 破斷面은 SEM, 그리고 炭化物量은 Image analyzer로 分析하였다. EPMA의 사용조건은 加速電壓 24 KV, Target Au, Full scale은 Si의 경우 0.5Kcps, Cr의 경우는 5Kcps로 하였다.

3. 實驗 結果 및 考察

3.1 顯微鏡 組織

亞共晶 Cr 鑄鐵의 Si 함량에 따른 基地組織의 變化를 photo 1에 나타내었다.

Cr 鑄鐵의 狀態圖⁽⁷⁾에서 알 수 있는 바와 같이 共晶 炭化物은 徐冷하면 三元 共晶反應에 의하여 L → L + γ + K₂로 되고 三元 共析反應에 의하여 γ + K₂ → α + K₂ + Kc로 變態된다. 그러나 Si이 添加되면 A₄點을 降下시키나 A₃點을 上昇시켜 γ 영역이 loop 모양의 폐쇄형으로⁽⁸⁾ 된다.

亞共晶 鑄鐵의 熱分析에 의하면 Si 량이 增加함에 따라 共晶反應 開始溫度 (T_{ES})와 共晶反應 終了溫度 (T_{EE})는 降下하나 T_{ES}가 T_{EE}에 비해 큰 폭으로 降下되므로 共晶凝固 溫度範圍 ΔT ($\Delta T = T_{ES} - T_{EE}$)가 적어진다. 이것은 共晶凝固 速度 (R_E)를 增加시키는 結果가 되므로 共晶 炭化物의 形態가 方向性을 갖지 못하고 colony를 中心으로 무질서하게 成長하게 된다.

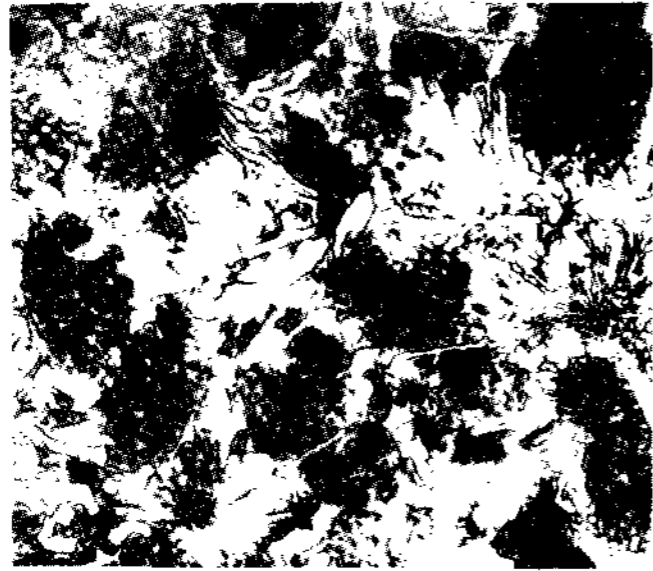
X-Ray 回折分析에 의하면 燒鈍狀態의 組織은 ferrite와 carbide로 되어 있었다.

Photo 1 (a)는 0.51% Si을 첨가한 시편의 燒鈍組織이다 사진의 하얀 부분은 共晶 炭化物으로써 장미상의 colony 形態이고 colony의 中心에서 境界部까지는 3가지 形態의 carbide가 存在하였다. 即 中心部에는 微細한 炭化物, 中心부와 境界 사이에는 棒狀 炭化物 (rod-like carbide), 境界部에는 板狀 炭化物 (plate-like carbide)로 되어 있고 탄화물의 間격은 아주 近접해 있다. carbide는 colony의 中心에서 境界部 쪽으로 方向性있게 成長되었다.

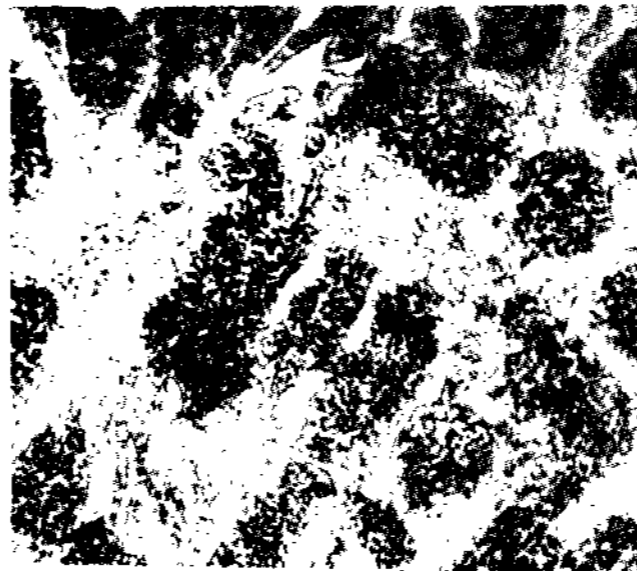
Photo 1 (b), (c), (d)는 各各 Si量이 1.17%, 2.22%, 2.71% 含有된 Cr 鑄鐵의 組織이다. Si

량이 增加함에 따라 共晶 炭化物의 形態는 colony 中心部の 微細한 粒子가 점차 둥글게 커지며 板狀 炭化物은 竪다란 棒狀으로 均一하게 成長하였다. 또한 colony 들의 간격은 좁아지고 炭化物들의 간격은 넓어졌다.

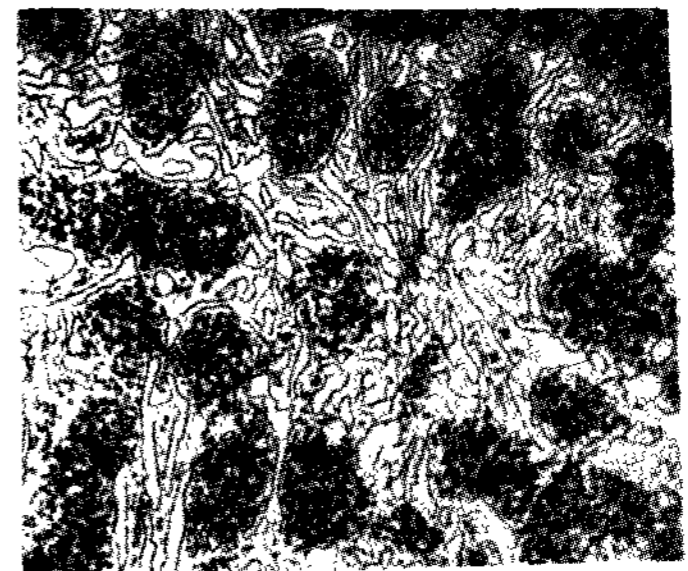
Photo 1 (E) 는 3.65% Si 이 함유된 시편의 組織이다. 이 사진에서는 炭화물이 무질서하게 成長하고 있으며 colony 中心部の 微細한 粒子, 竪다란 棒상 조직 및 境界部의 판상 炭화물들이 거의 均一하게 棒狀組織으로 變化되어 있고 2次 炭化物量은 현저하게



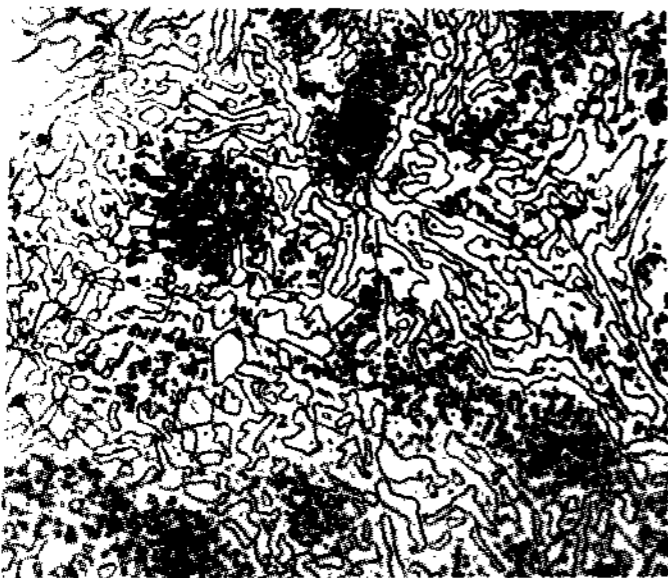
(A) 0.51 % Si



(B) 1.17 % Si



(C) 2.22 % Si



(D) 2.71 % Si



(E) 3.56 % Si

Photo 1 Microstructure of hypo-eutectic Cr cast iron X 200

감소하였다.

組織사진에 나타난 2차 炭화물들의 분포상태를 비교하여 보면 photo 1 (a)에서는 공정 炭화물의 주위에 近接해서 析出되어 있으나, Si 량이 증가함에 따라 (c), (d)에서는 공정 炭화물 주위에서 어느 程度 떨어져서 析出되었고, (E)에서는 이러한 경향이 더욱 현저하게 나타나고 있다. 이 原因은 Si 량의 증가로 ΔT가 감소되어 不均一 核生成의 driving force를 증가시키기 때문이다. 또한 Si 량이 증가됨에 따라 1次 炭化物이 많이 정출 되고 있으나 微細하게 析出되던 2次 炭化物(Kc)은 줄어들고 있음을 알 수 있다.

Fig. 1에 나타난 model을 사용하여 colony사이의 간격을 測定한 결과, Si 량의 증가 할 수록 colony 間격이 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이 이유는 ΔT의 감소로 因해서 colony가 充分히 成長하지 못하였기 때문이다.

Fleming은 ΔT와 공정 colony 사이의 間격을 式(2)⁽¹⁰⁾로 나타 내었는데 이 式에서 ΔT가 적어지

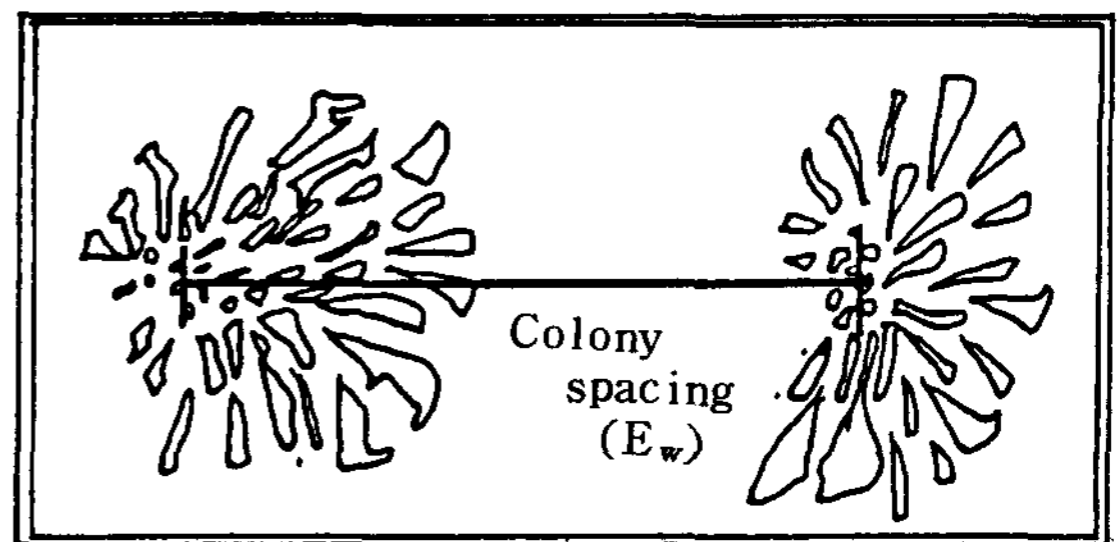


Fig. 1 Schematic illustration model for measurements of carbide and colony spacing (E_w)

면 colony 間격은 좁아지며 本 實驗과 잘 一致하고 있다.

$$E_w = \alpha \Delta T^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

단, E_w 는 colony 間격임.

低 Si %에서는 2次 炭화물들이 공정 炭화물의 境界부근에서 부터 析출하나 高 Si %로 될 수록 共晶 炭化物에서 멀리 떨어져 析出되어 있는 것을 알 수 있다. 理由는 低 Si %에서는 Cr이 炭化物의 境界에

서 급격히 저하되는 반면 Si 量이 增加함에 따라 2차 炭化物의 生成을 억제하고 ferrite를 安定化하므로 共晶 炭化物의 境界로 부터 멀리 析出된다고 생각된다.

3.2 基地強化와 炭化物에 미치는 Si의 영향

炭化物 量을 測定하기 위해서 Amonium Sulfate로 부식시켜 Image analyzer로 分析한 結果는 Fig 2와 같다.

Fig에서 보는 바와 같이 Si 量이 많아짐에 따라 炭화물도 21%에서 27%까지 점차 증가하고 있다. 그러나 photo 1에서 본 바와 같이 Si 量이 증가함에 따라 2차 炭화물이 감소하는 것을 감안하면 공정 炭화물의 量은 상대적으로 증가한다. 이 理由는 Si 量이 많아지면 공정 응고범위 ΔT가 감소되어 過冷度가 커지므로서 過冷效果에 의한 不均一 核生成을 促

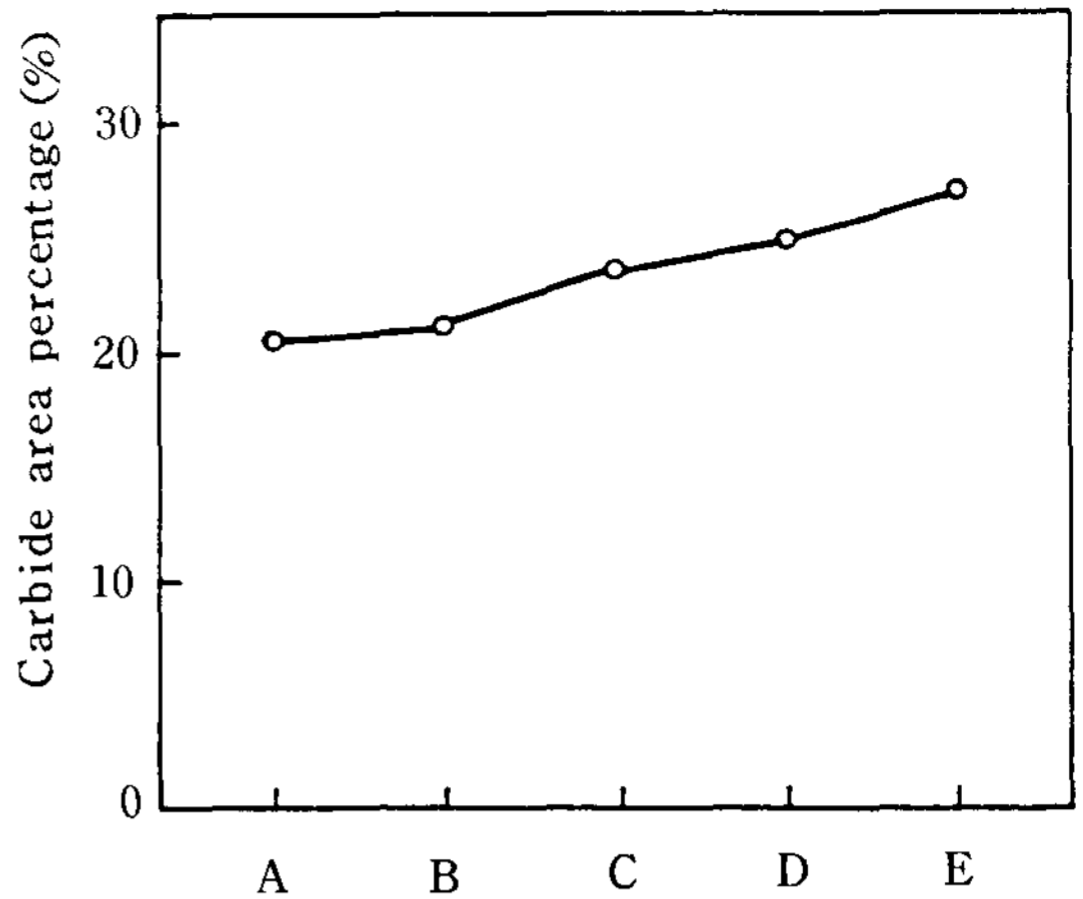


Fig. 2 Relationship between carbide and Si content.

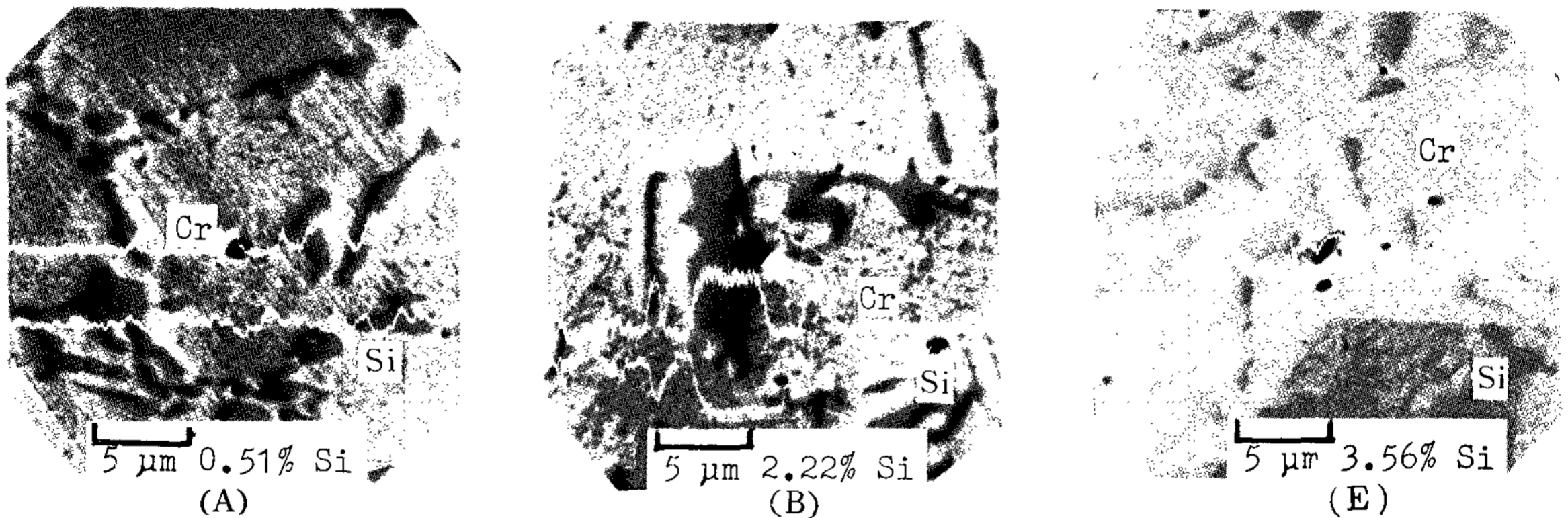


Photo 2 Concentration distribution tendency of Cr and Si in carbide and matrix by EPMA, X2000.

進하므로 많은 量의 共晶 炭化物이 析出된다고 생각된다.

Cr과 Si이 基地組織에 分配 固溶되는 狀態는 EPMA 分析에 依하면 photo 2와 같다.

photo 2에서 불룩하게 양각으로 나타난 相은 炭化物이다. Cr은 炭化物에 많이 固溶되어 있으며 凝固方向으로 갈수록 Cr의 濃度는 떨어지는 반면 Si은 炭化物 쪽에는 거의 固溶되어 있지 않고⁽¹¹⁾ matrix인 ferrite에 均一하게 分配 固溶되었다. 그러나 Si 量이 증가함에 따라 炭化物中の Cr의 濃도가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 사진에서 검게 나타난 hole은 熔解時 未熔解된 Cr 炭化物이다.

Si은 炭化物에 거의 固溶되지 않고 matrix에 固溶된다고 가정할 때 photo 1의 (A)와 (E) 試片에서 炭化物의 量은 각각 21%와 27%이고 matrix

는 79%와 73%이므로 matrix 中에 固溶되어 있는 Si 量은 다음과 같이 計算할 수 있다.

$$[Si\%] \text{ (A 시편에 고용된)} = 0.51\% \times \frac{100}{79} = 0.65\%$$

$$[Si\%] \text{ (E 시편에 고용된)} = 3.56\% \times \frac{100}{73} = 4.88\%$$

Si 量은 ferrite에 濃化되어 있다.

3.3 機械的 性質

硬度, 引張強度 및 衝擊値에 미치는 Si 量의 영향을 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5에 各各 나타내었다.

0.51% Si 경우 硬度는 HRC 31 程度이나 2.22% Si 以上에서는 硬度가 급격히 增加하여 3.56% Si에서 HRC 42를 나타내었다. 이러한 현상은 Si 量이

많아짐에 따라 炭化物量이 증가하고 또한 Si이 Fe와 치환되어 格子間에 彈性 變形場을 주므로 固溶強化되기 때문이다.

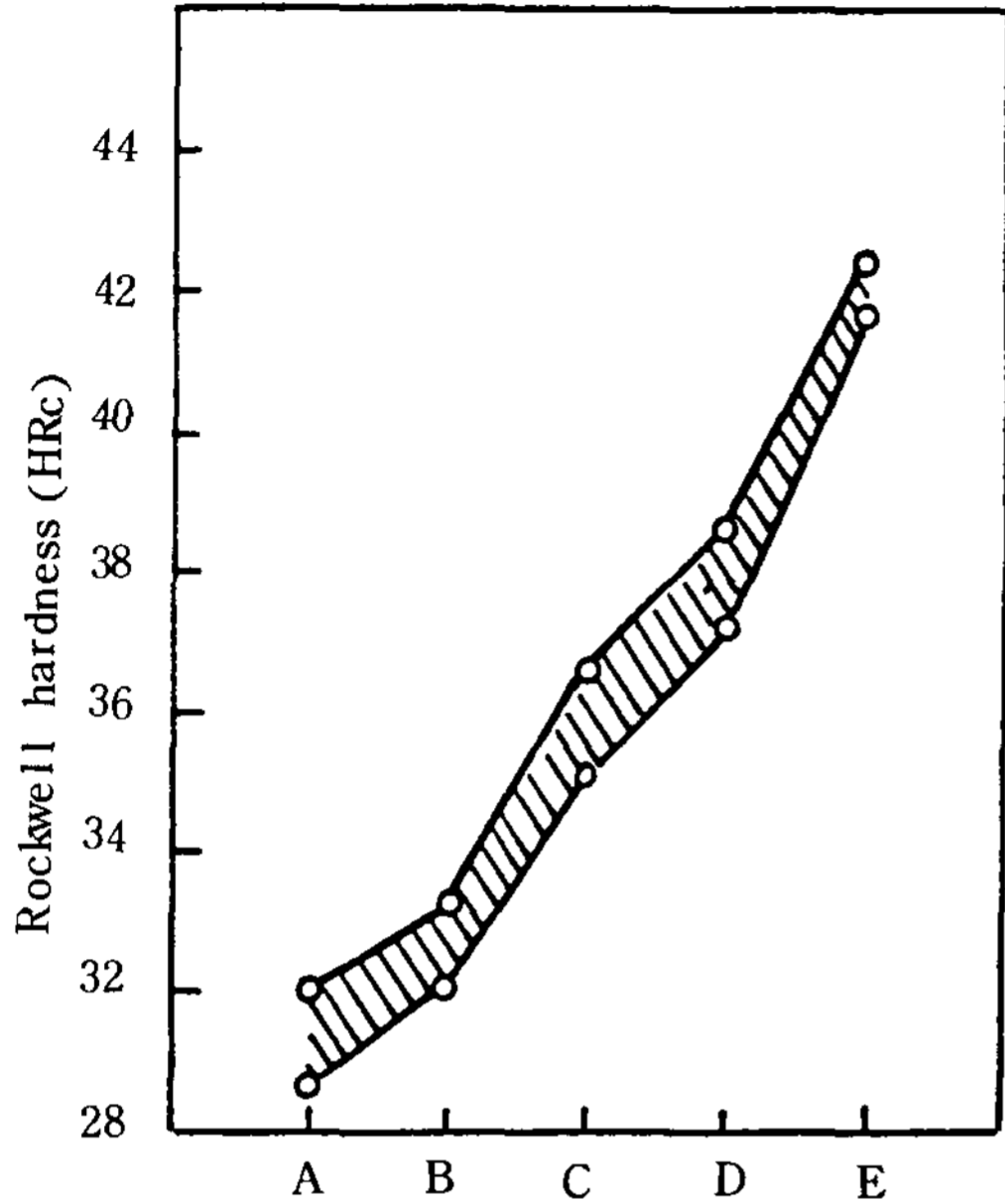


Fig. 3 Effect of Si content on hardness (HRc)

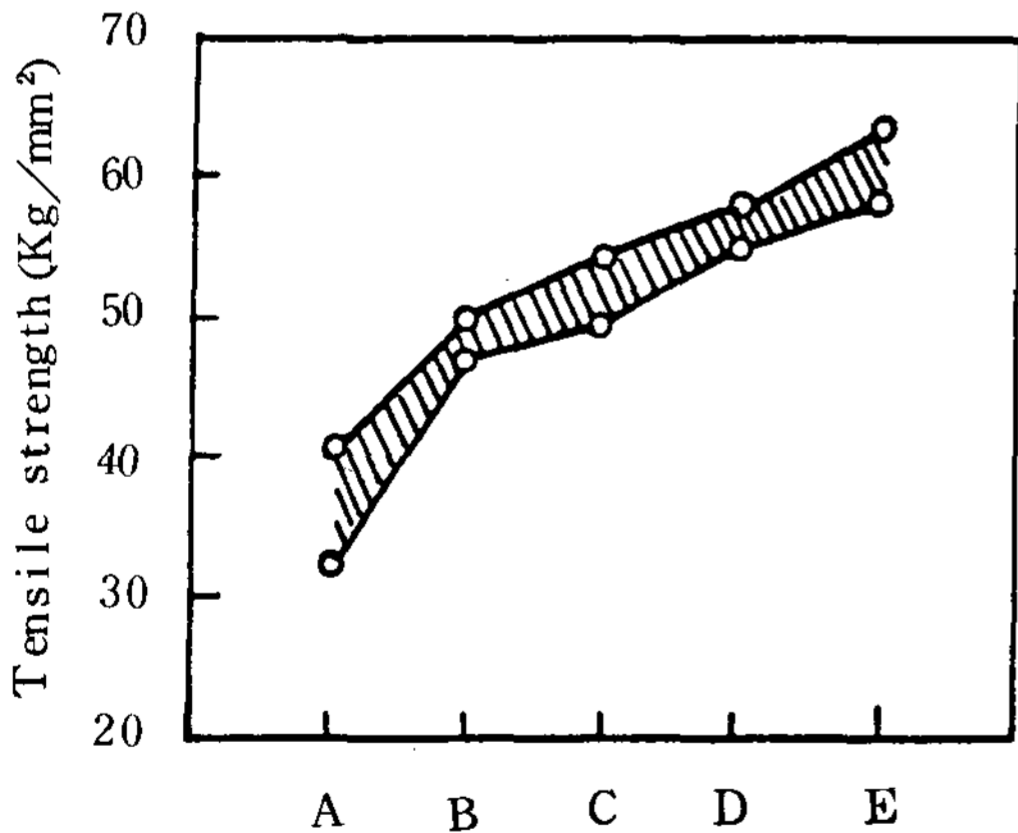


Fig. 4 Effect of Si content on tensile strength.

引張強度도 硬度和 비슷한 양상으로 증가하였다. 衝擊試驗 後 破斷面을 超音波 세척기로 세척하여 走射電子 顯微鏡으로 촬영한 結果는 photo 3과 같다.

衝擊試驗 溫度는 10°C이며 Si量이 적은 (A) 시편에서는 약간의 dimple이 군데 군데 산재해 있는軟

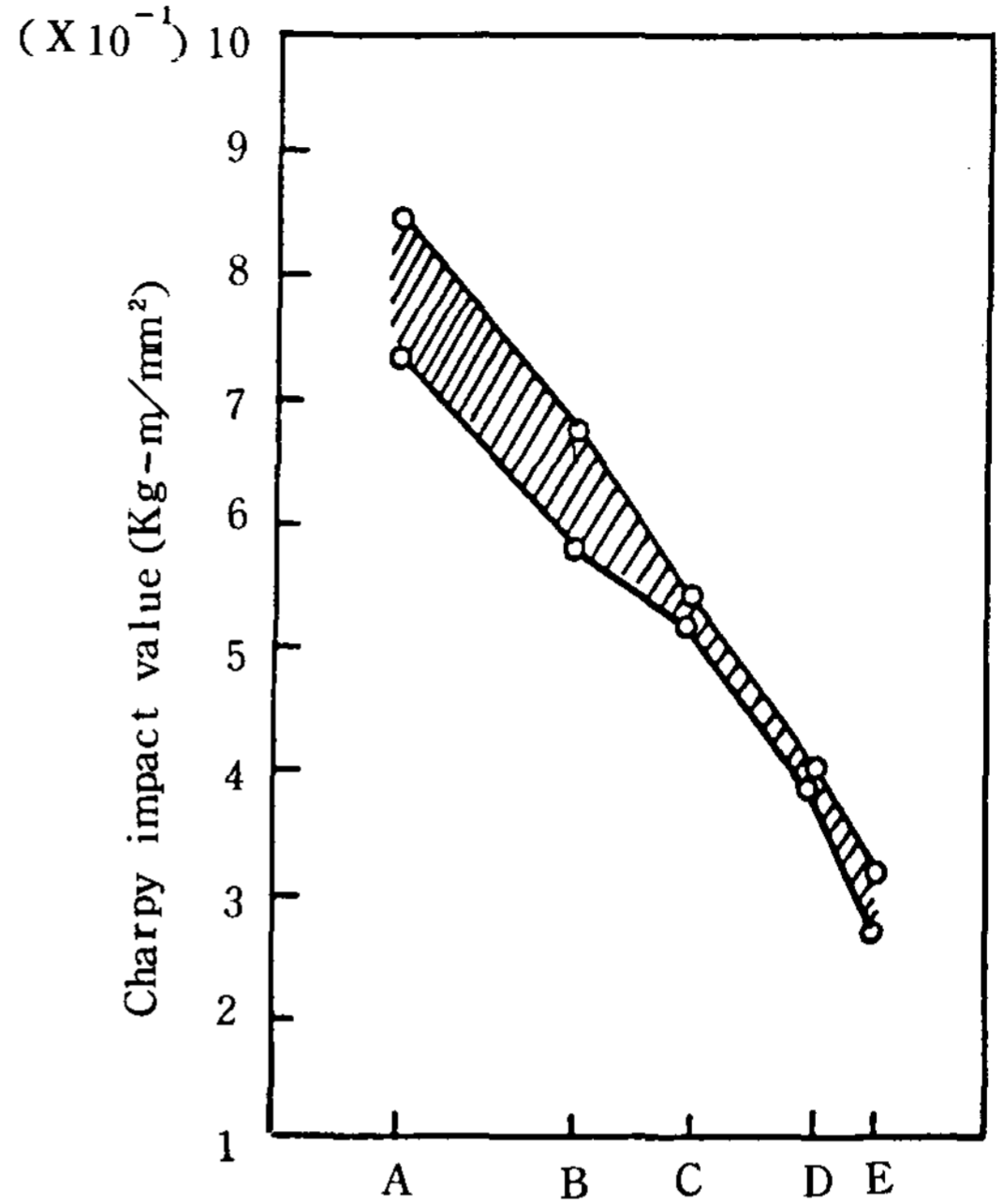
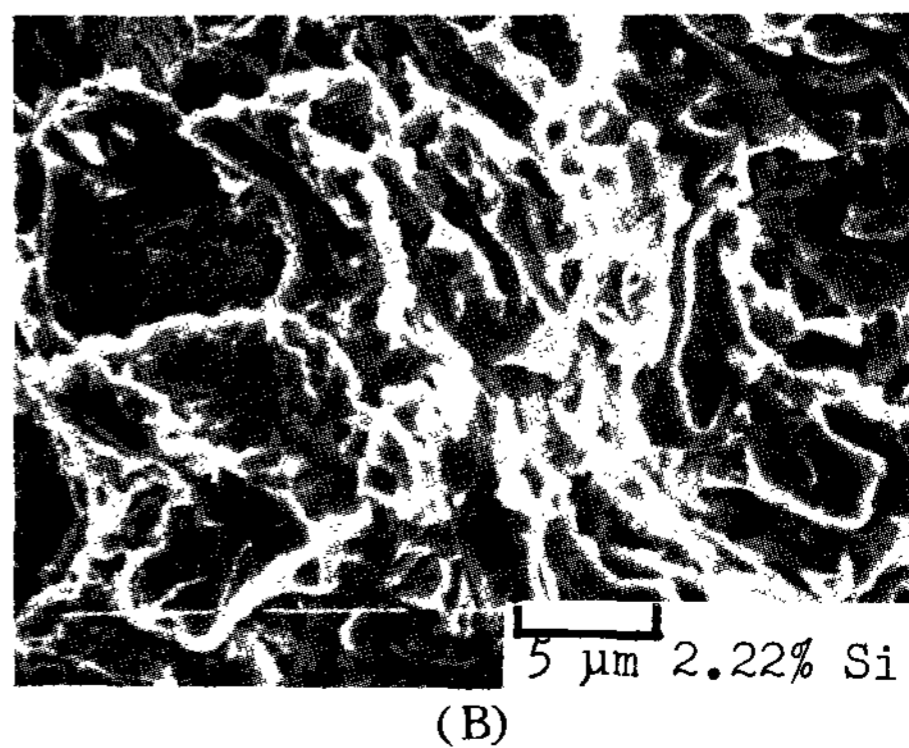
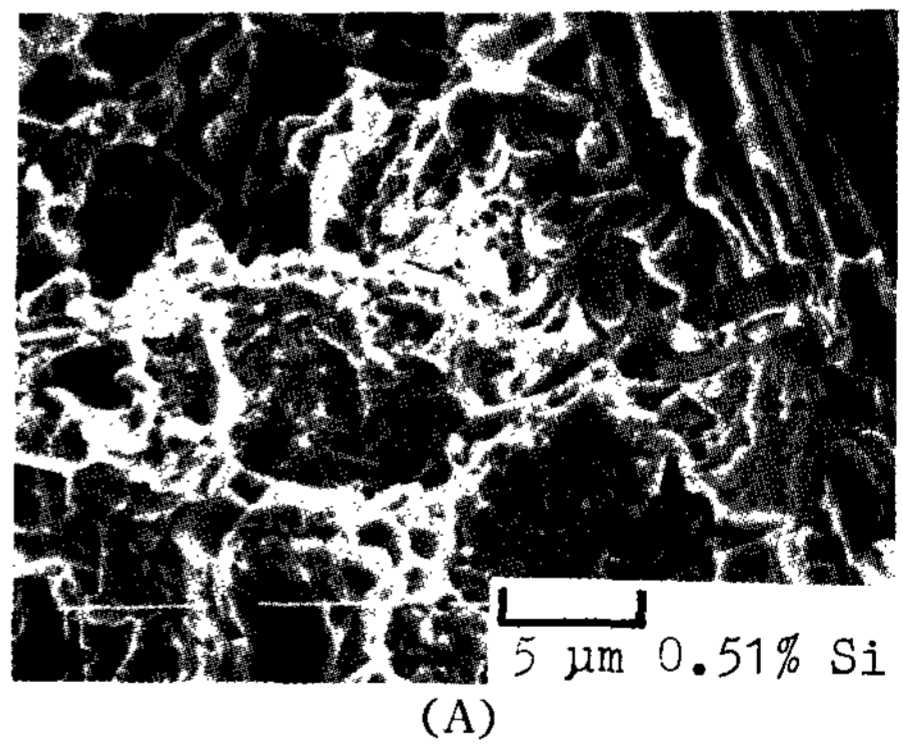


Fig. 5 Effect of Si content on Charpy impact value (Kg-m/mm²)

性破斷과 river-pattern의 quasi-cleavage 破斷이 混合되어 있어 衝擊 energy가 비교적 높게 나타난다. 그러나 (C) (E) 와 같이 Si量이 증가하면 충



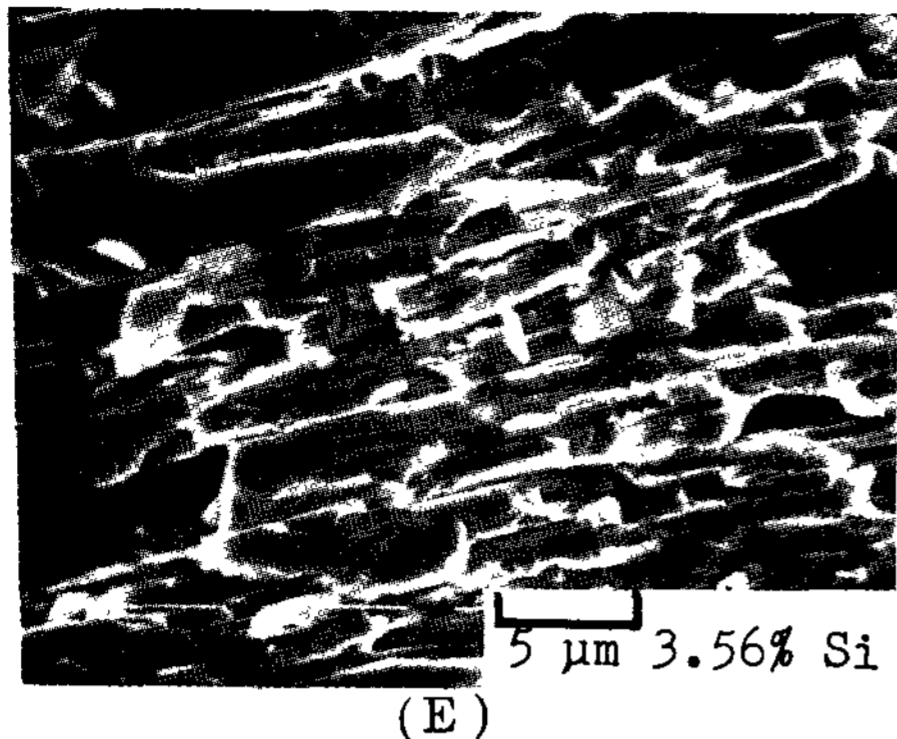


Photo 3 Fractograph (SEM) of No-notched impact specimen. (Mag ; X2000)

격인성이 낮은 취약한 재료의 전형적인 quasi-cleavage 破斷形態로 되어 충격 energy가 저하됨을 알 수 있다.

Si 量이 증가됨에 따라 Si에 의한 matrix의 고용효과로 인하여 충격인성이 증가되지만 상대적으로 크롬 탄화물의 量이 Si의 증가에 의해서 더 많이 석출되어 Si의 고용효과보다 탄화물의 증가량이 훨씬 支配的으로 作用하므로 취성과파괴를 일으킨다고 생각된다.

3.4 耐磨耗性

Sliding wear tester를 使用하여 磨耗距離 135 m, 磨擦速度 6.75 m/min로 耐磨耗性 實驗結果를 Fig.6에 나타내었다.

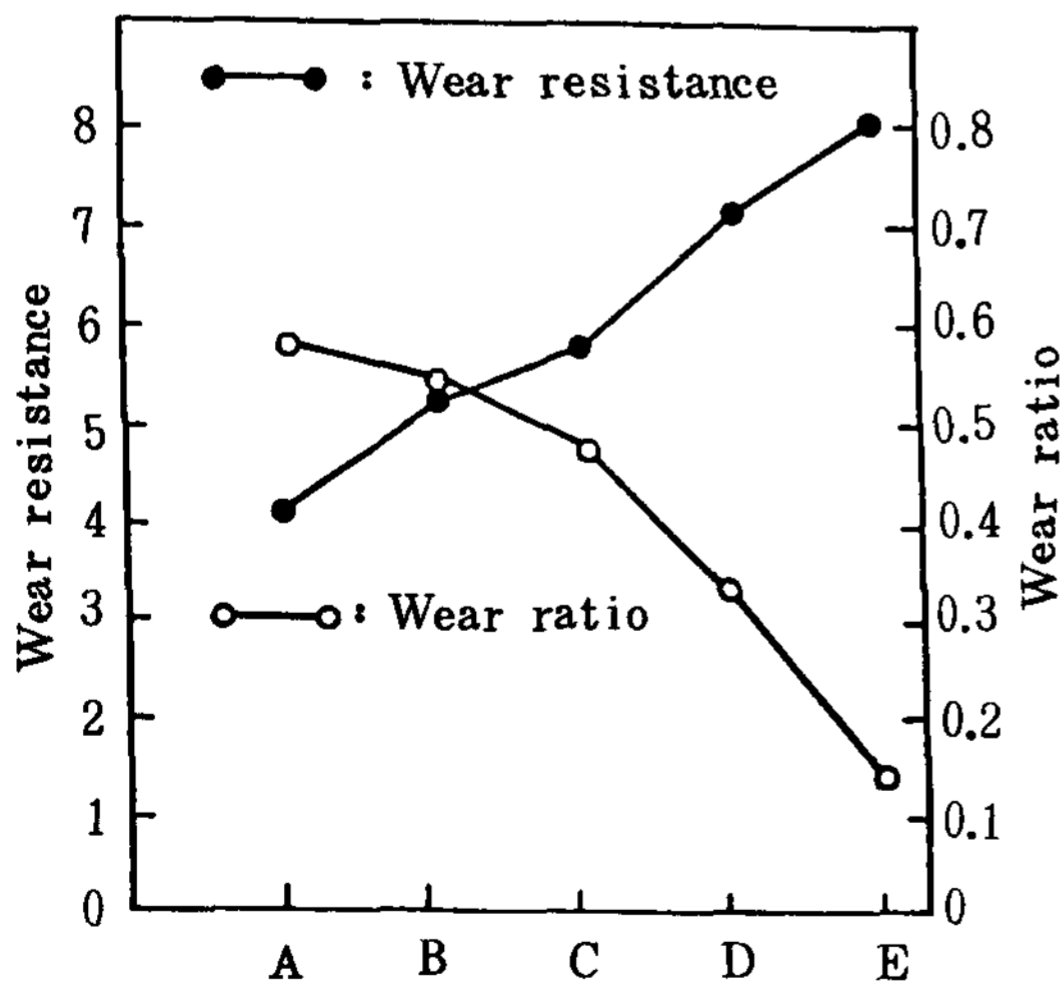


Fig.6 Effect of Si content on wear resistance and ratio

耐磨耗性は組織과 밀접한 관계를 나타내며 3.56% Si의 경우는 0.51% Si에 비하여 耐磨耗성이 2倍 程度 向上되고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Si 量이 증가됨에 따라 크롬 탄화물의 증가와

Si의 고용강화로 인한 결합력의 증가에 기인한다고 생각된다. 마모시험 전후의 경도를 비교한 결과 마모시험 후의 경도가 평균 HRC 2 정도 증가하였다. 이러한 경화현상은 마모시험시 발생한 마찰열로 인하여 열적 활성화에 의한 vacancy 농도의 증가에 기인한다고 생각된다.

4. 結 論

Si 量을 0.51%에서 3.56%까지 變化시켜 Fe-Cr-C-Si 組成의 亞共晶 Cr 鑄鐵에서 機械的性質 및 組織에 미치는 Si 量의 影響을 調査한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Si 量이 증가됨에 따라 ΔT가 감소하므로 침상의 colony는 균일한 봉상의 탄화물로 성장된다.
2. Si 量이 증가함에 따라 탄화물 量도 증가하며 Cr은 大部分 탄화물에 고용되고 Si는 matrix에 고용된다.
3. Si 量의 증가에 따라 경도, 인장강도 및 내마모성은 상당히 증가하나 충격치는 감소한다.
4. 破斷面은 0.51% Si~1.17% Si에서는 若干의 dimple pattern을 보이나 그 이상에서는 典型的인 quasi-cleavage 破斷形態로 river-pattern의 양상을 나타낸다.

REFERENCE

1. Y. Matsubara, K. Ogi, K. Matsuda: IMONO Vol. 48 No. 11 (1976) p. 706.
2. K. Ogi, K. Nagasawa, K. Matsuda: IMONO Vol. 51 No. 11 (1979) p. 650.
3. K. Ogi, Y. Matsubara, K. Matsuda: IMONO Vol. 51 No. 1 (1979) p. 39.
4. S.W. Kim, Y.C. Jin: Research of Engineering (JNU) Vol. 13 (1983) p. 49.
5. E. Valenta: JISI 19 (1930) p. 79-165.
6. A.B. Kinzel, R. Franke: The alloy of Iro and Chromium., Vol. 2 (1940) p. 241 (Mcglow Hill).
7. R.S. Jackson: J. Iron steel Int., Vol. 208 (1970) p. 163.
8. Japan compilation committee of casting technique lectureship: Special cast iron, Ilgan, Japan (1970) p. 163.
9. K. Matsubara, K. Ogi, Y. Matsubara: IMONO Vol. 51 No. 9 (1979) p. 547.
10. M.C. Flemings: Modern casting Vol. 46 (1964) p. 353.
11. K. Ogi, K. Nagasawa, K. matsuda: IMONO Vol. 51 No. 11 (1979) p. 650.