

論 文

球狀黑鉛鑄鐵의 3相混合組織의 變態舉動에 關한 研究

金 錫 元\*, 金 東 健\*, 柳 善 景\*

A Study on the Transformation Behaviors of a Multi-phase (Ferrite - Bainite - Martensite) in Ductile Cast Iron.

Sug-Won Kim\*, Dong-Keun Kim\*, Seon-Kyung yo\*

Abstract

Ductile cast iron(DCI) with a multi-phase(ferrite-bainite-martensite) structures was produced by various special heat treatment. Intercritical heat treatment(I. C.), intermediate heat treatment(I. M.) and step quenching(S. Q.) were used to strengthen and toughen the fracture initiation sites such as graphite-marix interfaces and eutectic cell boundaries in DCI.

The purpose of this study was to investigate of DCI by the special heat treatment. (I. C., I. M., and S. Q.)

At a result, bainite nucleation rate at higher temperature was higher than that of at lower temperature, and shapes of bainite and martensite became bar /spheroidal type with increase of isothermal transformation time.

1. 서 론

열처리에 의한 구상흑연주철의 강인화 방법중 하나는 페라이트 기지에 베이나이트 또는 마르텐사이트를 분산시켜 강인화 하는 방법을 고려할 수 있으며 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.(1~4) 구상흑연주철에서 파괴가 발생하는 부위는 흑연과 기지간의 계면뿐만 아니라 공정계면도 파괴의 기점으로 작용함을 알 수 있다.(5,6) 그러므로 구상흑연주철의 강인화방법으로 이들 계면 부위를 강화하는 것으로 예를 들면 페라이트 기지를 바탕으로 구상흑연 주위에는 강한 마르텐사이트 또는 베이나이트 조직을 갖는 이른바 'hard eye' 조직과 마르텐사이트 또는 베이나이트 기지에 흑연 주위에는 페라이트가 존재하는 'soft eye' 조직의 구상흑연주철의 연구가 많이 진행되고 있다.(2,7) 이들의 DMS(Duplex Matrix Structure)에서 강도와 인성, 내마모성등의 향상이 보고된 바 있

다.(1,2,3,4)

본 연구에서는 페라이트 기지에 베이나이트와 마르텐사이트가 혼재하는 3상의 구상 흑연주철을 열처리로서 제조하여 3상혼합조직(ferrite-bainite-martensite)의 변태거동(transformation behaviours)에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제작 및 공석변태온도측정

본 실험에 사용한 구상흑연주철의 용해는 고주파 유도로(1000Hz)를 이용하여 대기중에서 선철, 고철 가탄재 및 Fe-75% Si를 첨가하여 용해하였다. 용탕은 1520℃까지 승온시켜 레들에서 샌드위치법으로 구상화(Fe-Si-5%Mg)처리와 후접종 처리후 CO<sub>2</sub> 주형에 1420℃로 주입하여 시료를 제작하였다. 제작된 Y-block형 시료는 압탕부를 절단

\* 전북대학교 공과대학 (College of Engineering, Chonbuk National University)

Table. 1 Chemical composition of specimen(wt. %).

Element	C	Si	Mn	P	S	Mg
Com- position	3.9	2.7	0.2	0.06	0.01	0.04

제거 후 시편을 제작하였다. 시편의 화학성분은 Table. 1과 같다.

주철상태도의 특징중 하나로는 Si로 인하여 ( $\alpha + \gamma$ )구역 즉 공석변태구역이 형성된다. 본 연구에 사용된 시료의 공석 변태온도 구역은 가공된 시편의 일부를 채취하여 DTA(Differential Thermal Analysis)로 측정하였다.

오스테나이트 변태 개시점은 760°C 였으며 오스테나이트 변태 완료점은 875°C로 나타났다. 이때 DTA의 chart speed는 1.25mm/min로 하였으며 가열속도는 5°C/min로 하였다.

2.2 열처리

시편은 편석의 영향을 줄이고 초기조직을 균일

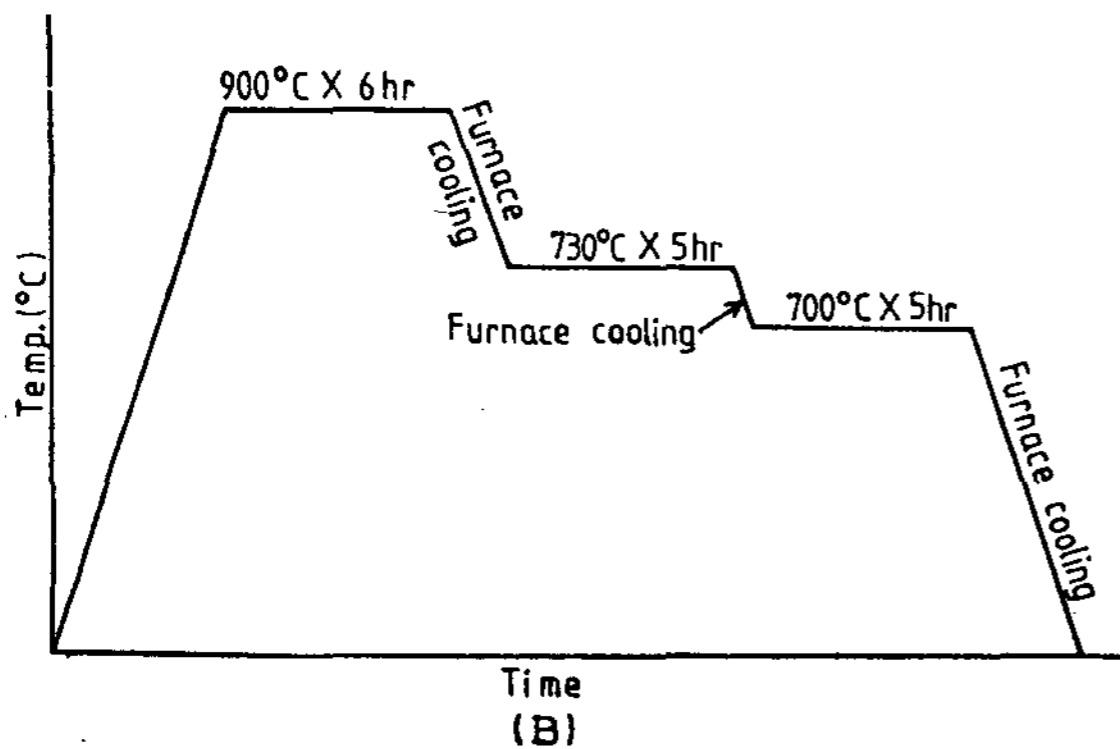
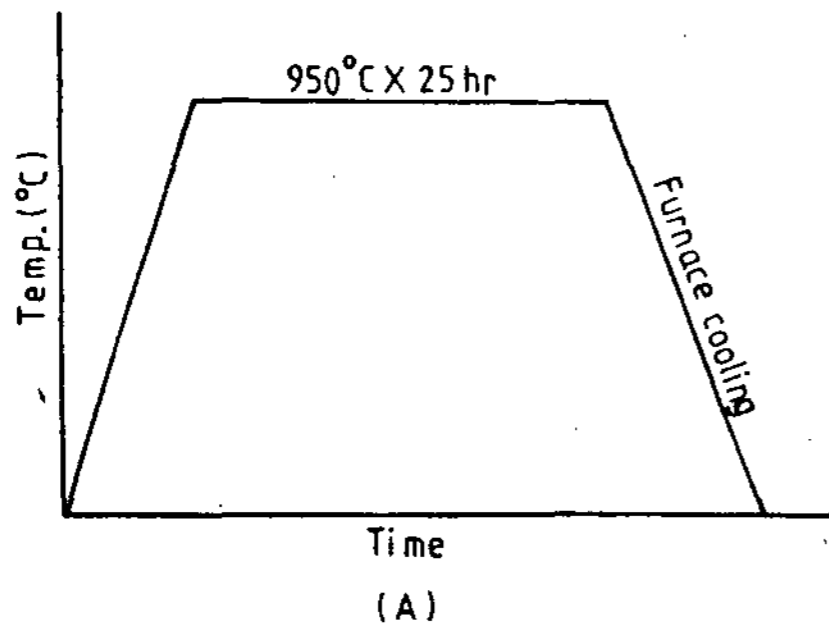


Fig. 1. Heat treatment cycles for graphitizing (A) and ferritizing(B).

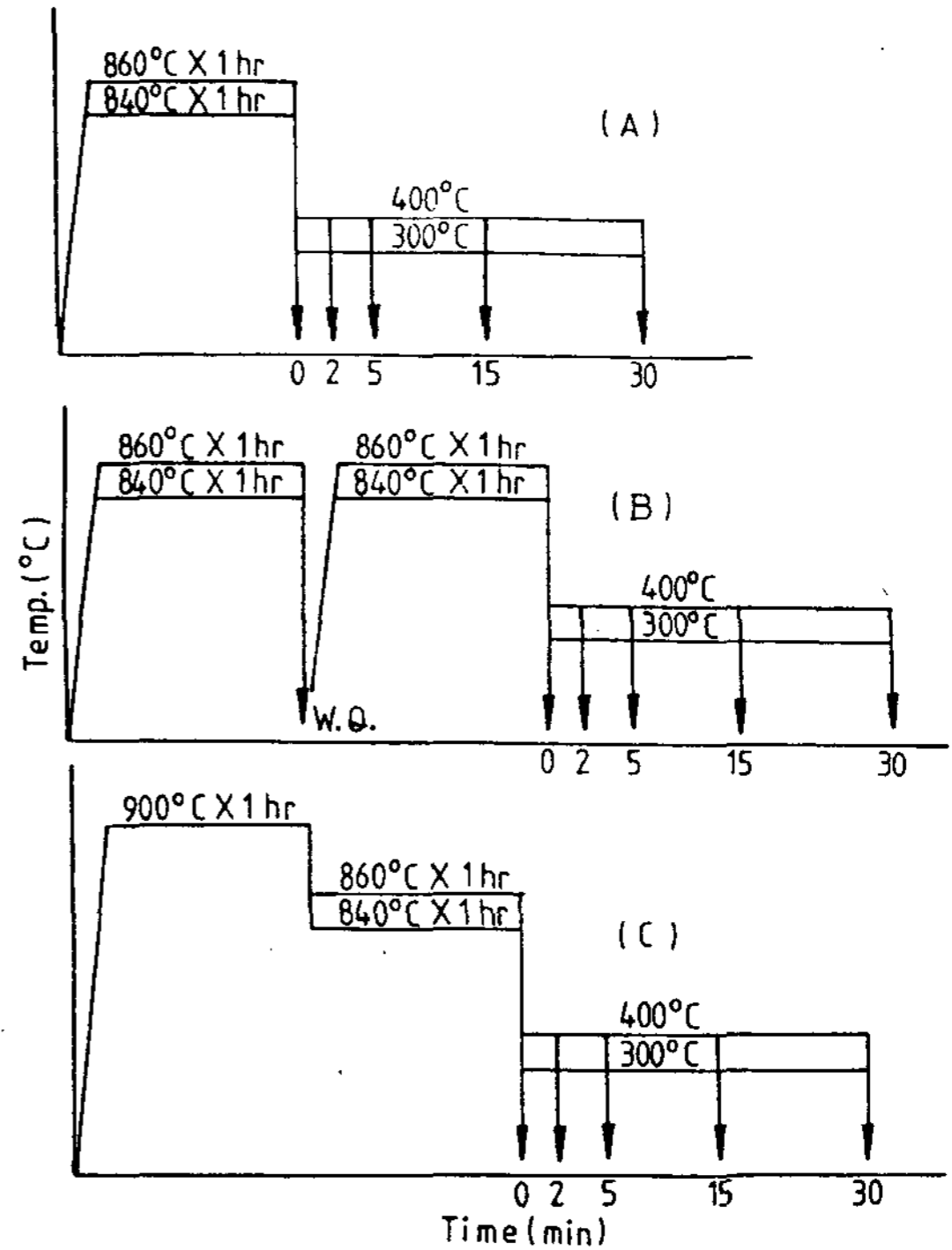


Fig. 2. Schematic diagrams of heat treatment cycle for multi-phase (ferrite-bainite-martensite) matrix structure, (A)Intercritical heat treatment (I. C.), (B)Intermediate heat treatment(I. M.)and step genching (S. Q.).

한 페라이트 기지조직으로 하기 위하여 아르곤 가스 분위기의 머플노에 장입한 후 Fig.1과 같은 흑연화 열처리 및 페라이트화 처리를 실시하였다.

Fig.2(A)에 표시된 것은 Intercritical heat treatment(I.C)로 공석변태 구역인 840°C와 860°C에 1시간 유지한 후 300°C또는 400°C의 저온염욕에 오스텀퍼링 처리를 하였으며 항온 유지시간은 2-30min 이었고 항온 유지후 얼음물에 급냉하였다.

Fig.2(B)에 표시된 것은 Intermediate heat treatment(I.M.)로 공석변태 구역인 840°C와 860°C에 1시간 유지한 후 얼음물에 급냉하여 이를 다시 I.C.와 같은 열처리를 하였다.

Fig.2(C)는 Step quenching(S.Q)으로 시편을 오스테나이트 구역인 900°C에 1시간 유지한 후 공석변태 구역인 840°C와 860°C에 급냉하여 1시간 유지하여 저온염욕에 항온 변태 처리를 하였

다.

본 실험에 사용한 오스테나이트화 고온욕은 Pb를 사용하였고 Pb의 신화와 증발을 방지하기 위한 피복제로 NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 혼합 사용하였으며 저온염은 KNO<sub>3</sub>와 NaNO<sub>3</sub>를 혼합 사용하였다.

### 2.3 조직관찰 및 상분율측정

SEM 및 광학현미경 조직관찰을 위하여 충격 시편의 일부를 절단하여 #200-#1200 로 연마한 후에 1.0, 0.3, 0.05µm의 알루미나분말로 연마한 다음 에틸알콜로 세척하여 건조한다음 관찰하였다.

각 시편의 페라이트, 베이나이트 및 마르텐사이트의 부피분율을 측정하기 위하여 2% nital과 LePera (1% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:4% piral=1:1) 부식액을 이용하였고 부식된 시편으로 부터 얻은 조직사진을 이용하여 2500점을 기준으로 한 점집계 방법으로 10회 반복하여 그 평균값을 취하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 전조직에 미치는 특수 열처리의 영향

본 실험에 이용된 시편의 주조조직을 photo.1 (A)에 나타냈으며 photo.1(B)에는 photo.1(A)의 시편을 흑연화 열처리 후 페라이트화 처리한 조직을 나타내었다.

Photo 1(A)에는 흑연과 흑연사이 즉 응고가 제일 느린 공정 계면에 약 5.7%의 퍼얼라이트가 존재하는데 냉각속도가 빠르면 기지조직에 존재하는 탄소가 잔류하여 퍼얼라이트로 변태되지만 본 시료에는 흑연화를 촉진하는 Si가 다량 함유되어 있기 때문에 기지층의 일부만이 퍼얼라이트로 존재하고 나머지는 페라이트화 하였다.

Photo 1(B)는 페라이트화를 실시한 시편의 조직으로 주조상태에 존재하는 Fe<sub>3</sub>C가 분해하여 분리된 탄소가 구상흑연쪽으로 이동하고 구상흑연과 거리가 먼 일부의 탄소들은 작은 흑연상으로 존재하는 페라이트 조직을 나타내었다. 이러한 조직을 특수 열처리를 실시하여 3상(페라이트-베이 나이트-마르텐사이트)의 구상흑연주철을 얻기 위하여 전조직을 얻었다.

Photo 2에는 각각의 특수 열처리를 실시한 다

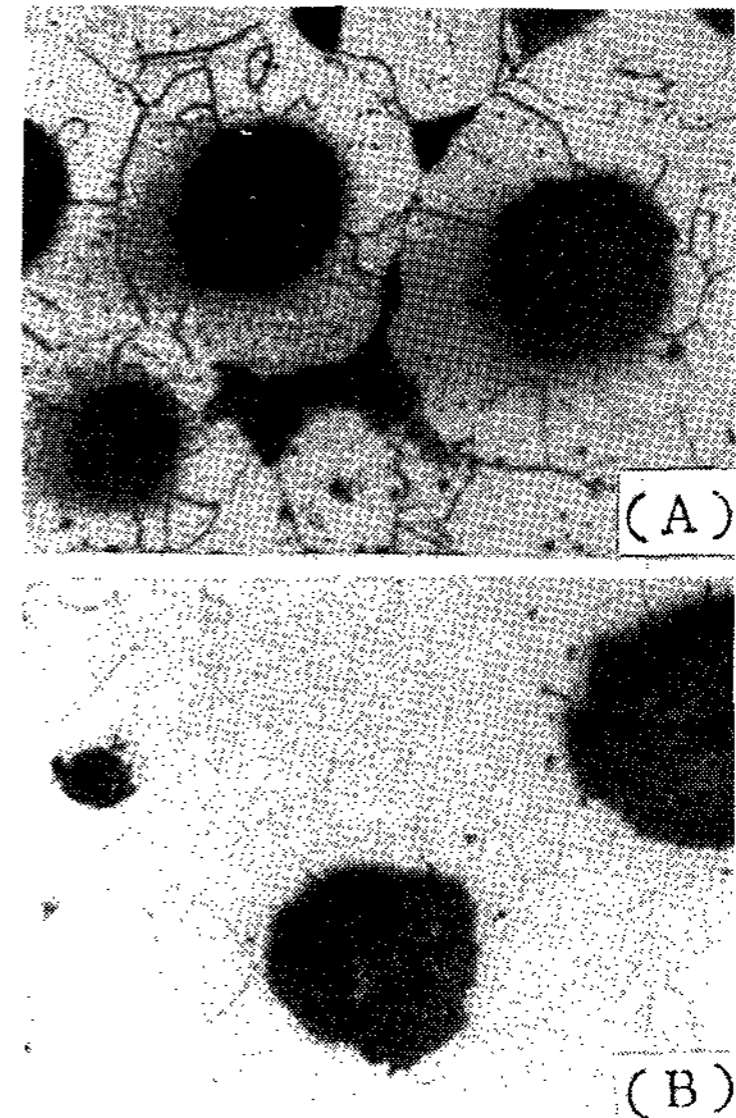


Photo 1. Microstructure of specimens  
(A) as-cast structure  
(B) ferritic matrix

음 항온유지하지 않고 수냉한 조직으로 페라이트 분율(약60%)에 비하여 적은 양의 마르텐사이트(약40%)가 탄소의 이동이 용이한 결정입계를 따라 생성되었으며 Mn등의 편석<sup>(5)</sup>에 의한 공정계면에서의 마르텐사이트 생성이 많아졌음을 알 수 있었다.

860℃에서 I.C. 열처리한 경우가 photo.2(D)이며 840℃의 열처리보다 오스테나이트(photo.에서 는 마르텐사이트로 나타나있음)화율이 높아진 것을 알 수 있었다. 이는 오스테나이트와 온도가 높을때 오스테나이트화 속도가 빠르기 때문이다. Fig. 3에 I.C., I.M., S.Q. 각각의 열처리에 대한 페라이트분율을 나타내었다.

photo.2(B), (E)는 I.M. 열처리 후 항온유지 하지 않고 수냉한 조직으로 열처리 I.C. 보다 마르텐사이트 조직을 많이 나타내었다. 이는 (α+γ)구역에서의 오스테나이트화 시간이 I.C.는 1시간인데 비하여 I.M.은 2시간으로 시간적 차이 때문이다. 또한 공석변태구역에서 1시간 유지한 후 수냉하여 다시 공석변태구역으로 가열하였기 때문에 탄소의 이동이 더욱 용이하여 오스테나이트화율이 높아졌으며, 오스테나이트화는 탄소의 확산이 지배를 받기 때문이다.<sup>(8,9)</sup>

Photo2.(C),(F)는 S.Q. 열처리 후 항온유지하

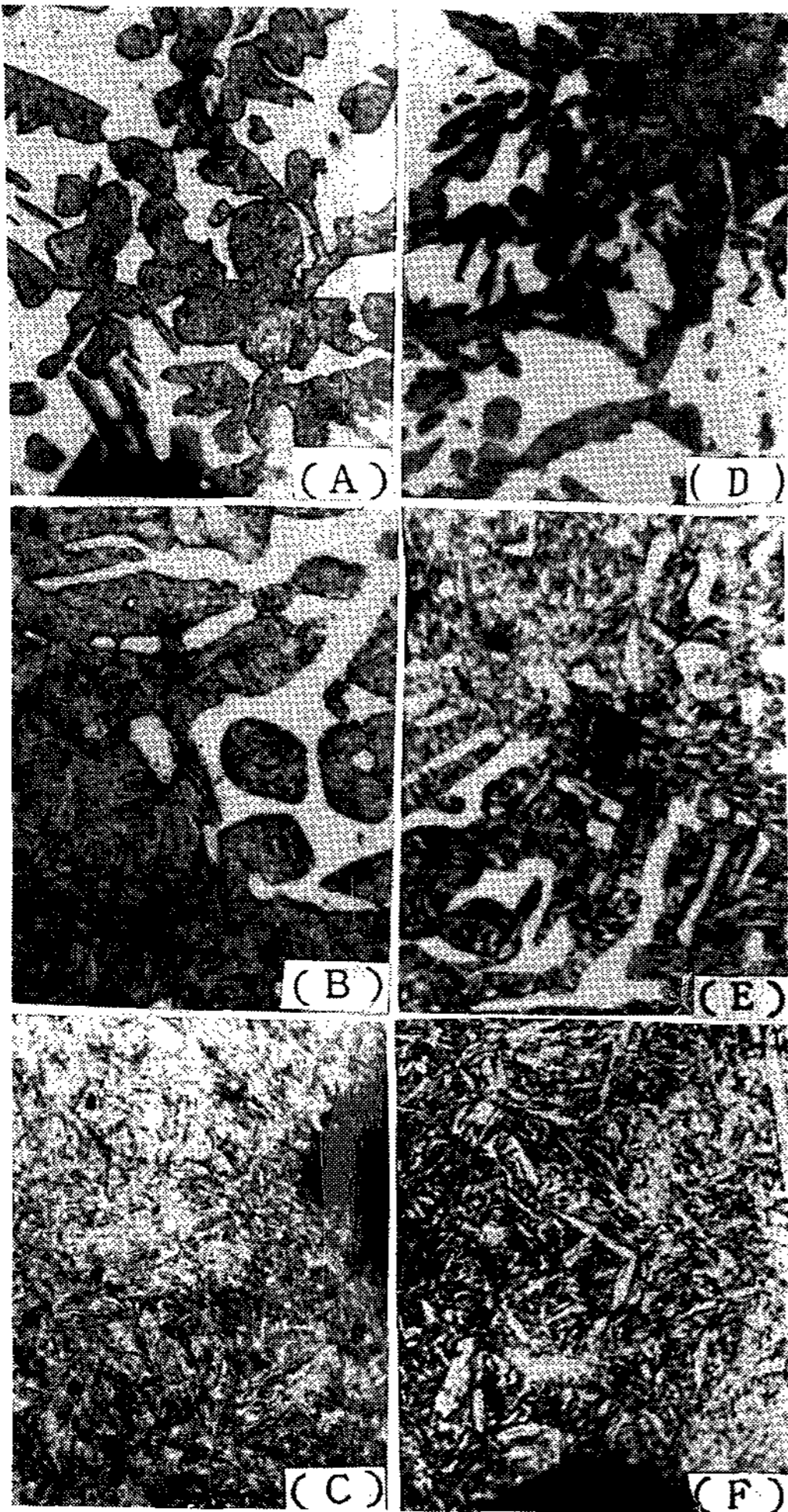


Photo 2. Optical micrographs showing the morphology at transformed austenite in the specimens quenched in ice water (A) I. C., (B) I. M. and (C)S. Q. after 840°C heat treatments and (D) I. C., (E) I. M. and (F)S. Q. after 860°C heat treatments.

지 않고 수냉한 시편의 전조직으로  $\gamma$ 구역인 900°C에서 1시간의 오스테나이트화 처리를 한 후 ( $\alpha+\gamma$ )구역으로 급냉하여 1시간 유지하여 수냉한 것으로 페라이트로는 거의 변태되지 않았다.

Fig.4에는 상기의 전조직에 대한 연신율, 경도 및 인장강도를 나타내었다. 각각의 열처리에 있어 인장강도는 840°C보다 860°C의 열처리에서 더 작은 값을 나타내고 있었다. 이는 취성을 나타내는

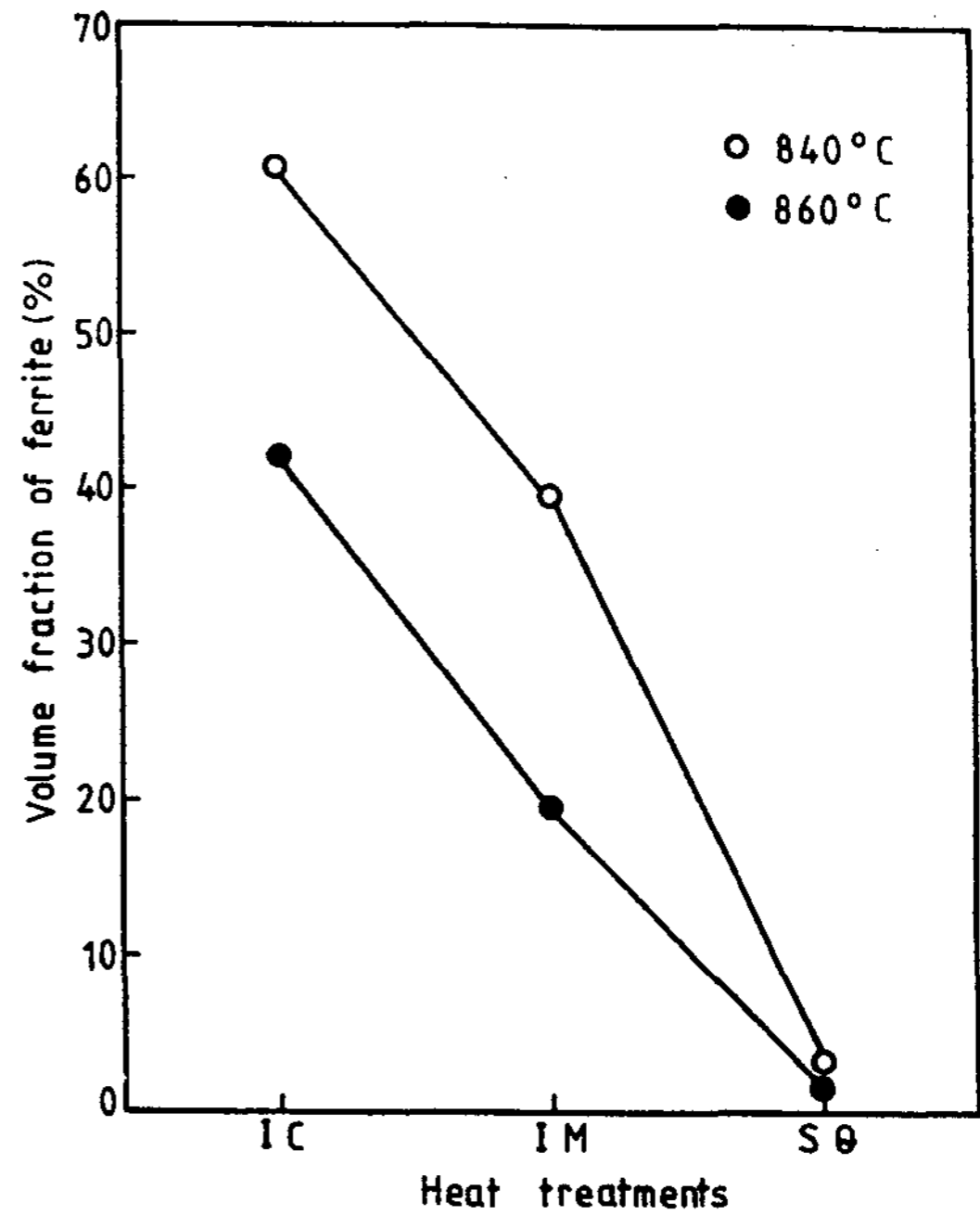


Fig. 3. Volume fraction of ferrite for various special heat treatment.

마르텐사이트가 860°C에서 열처리 시편에 더 많이 존재하기 때문이며, 열처리 I.C.와 I.M.에 비하여 마르텐사이트가 많이 존재하는 S.Q. 열처리 시편의 인장강도가 현저하게 낮은 것을 알 수 있으나, 오스테나이트화율이 열처리 I.C. 보다 높은 I.M. 열처리 시편의 인장강도가 크게 나타나는 것은 1차 수냉한 시편을 다시 오스테나이트화 처리를 하였기 때문에 기조직이 미세화되었고 또한 2시간의 오스테나이트화에 의한 페라이트의 인성이 증가된 것으로 사료되었다.

이러한 경향은 Fig.5의 충격에너지에서도 나타나며, 마모량은 기지에 존재하는 페라이트의 양이 적을 수록 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것으로부터 마르텐사이트의 내마모성이 아주 우수하며 페라이트는 내마모성에 크게 영향을 주지 못한다는 것을 알 수 있었다.

### 3.2 3상(ferrite-bainite-martensite)변태거동에 미치는 특수열처리의 영향

#### 3.2.1 Intercritical Heat Treatment의 영향

Photo.3은 840°C, I.C. 열처리에 대한 현미경

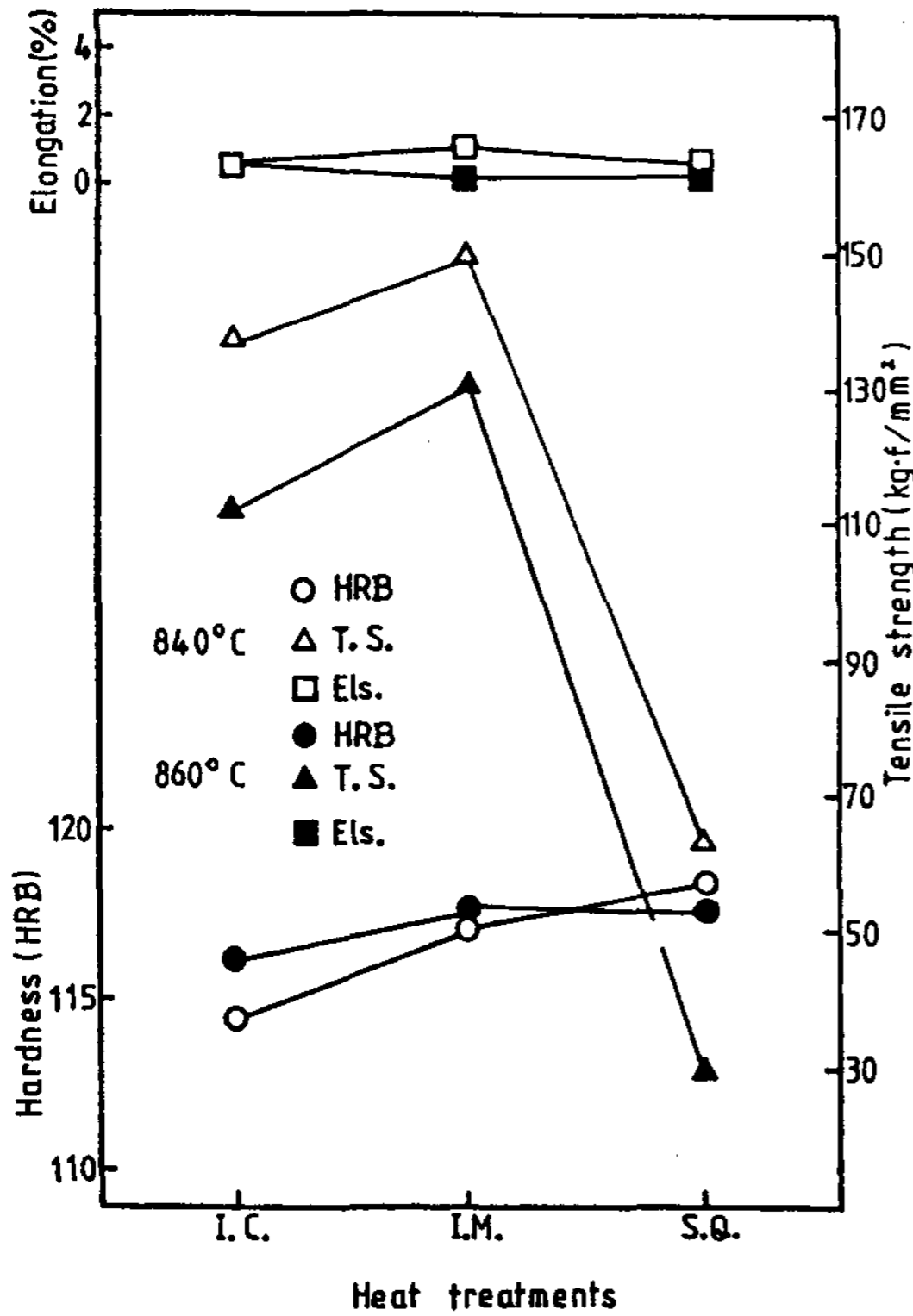


Fig. 4. Elongation, tensile strength and hardness of quenched structure with various special heat treatments.

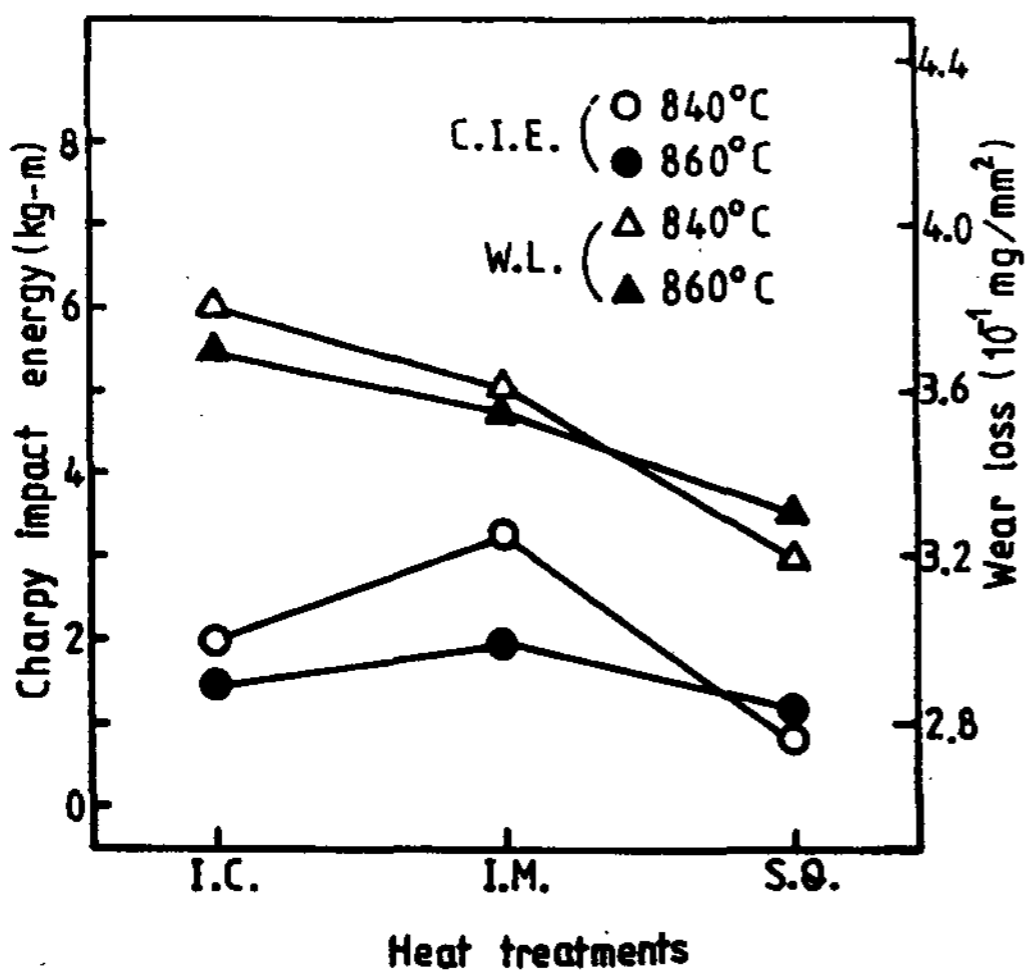


Fig. 5. Charpy impact energy and wear loss of quenched structure with various special heat treatment.

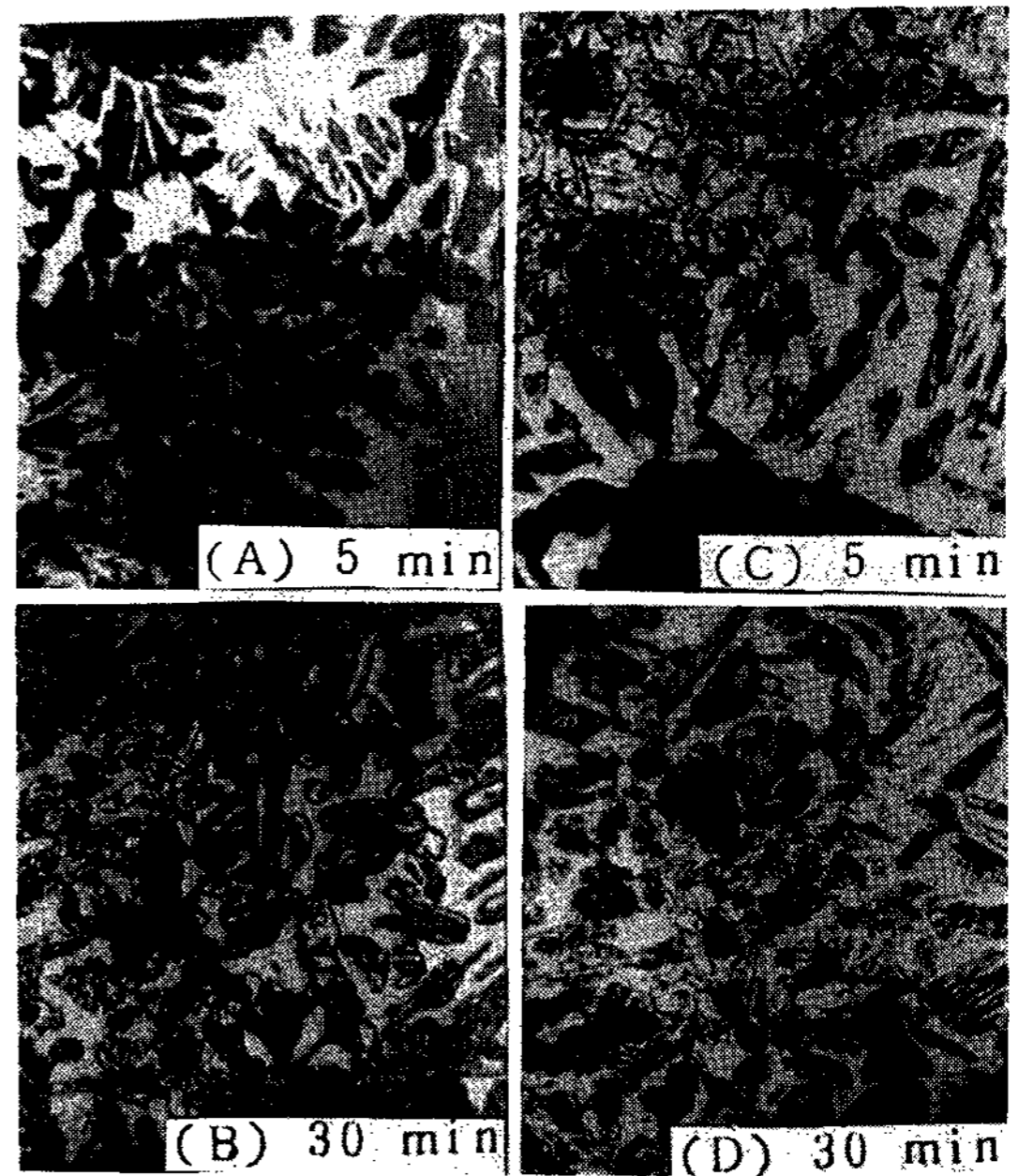


Photo 3 Optical microstructures of specimens austempered at 400°C (A, B) and 300°C (C, D) after 840°C, I. C. treatment.

조직으로 항온유지시간이 5분일때 약간의 베이나이트가 생성하여 30분에 이르면 베이나이트 반응의 제 1단계 반응이 거의 완료함을 관찰할 수 있었다. 사진 3에서 알 수 있듯이, 같은 조건에서는 300°C의 하부베이트 변태구역에서는 침상의 베이나이트가 좀더 무딘 침상 또는 봉상으로 변화되어 있는 것을 알 수 있었다.

Photo.4는 840-400°C, I.C. 열처리 시편에 대한 SEM 사진이다. 먼저 항온변태 시간이 2분인 경우에는 약간의 베이나이트가 생성되었으며 대부분이 마르텐사이트이다. 즉 photo.4(A)의 약간 회색으로 보이는 부위는 페라이트이며 보다 밝게 보이는 부위가 마르텐사이트이고 약간의 베이나이트가 혼재하였다.

항온 변태시간이 증감함에 따라 베이나이트가 증가하며 항온변태시간이 30분에 이르면 페라이트 부위를 제외하고는 거의 전부가 미세한 상부 베이나이트로 변태 되었음을 알 수 있었다. 항온 변태시간의 경과에 따라 조직의 특성이 다르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 항온 변태시간의 경과에 따라 조직의 특성이 다르게 나타나는 것을 관찰할 수 있는데 초기에 생성된 마르텐사이트는 가

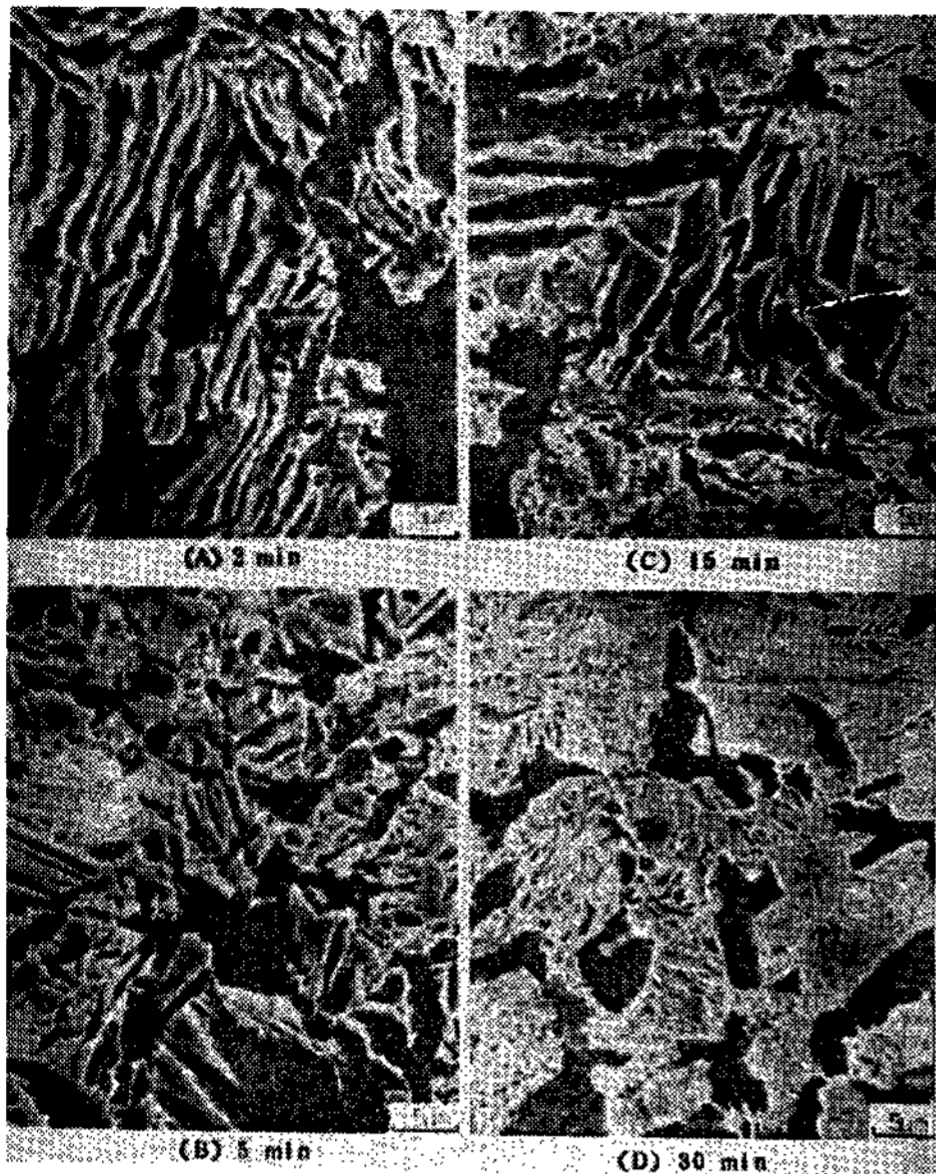


Photo 4 Microstructures of specimens austempered at 400°C for various times after 840°C, I. C. treatment :revealed by the SEM.

늘고 끝이 날카로운 형태인데 항온유지 시간이 경과하여 베이나이트 변태가 진행된 부위는 둥글고 넓어지는 것을 알 수 있었다.

또한 840°C-400°C에서 처음에는 베이나이트의 핵생성은 상당히 느리지만 베이나이트 변태가 일단 시작되면 아주 빠르게 진행 된 것을 알 수 있었다. 이것은 840°C의 오스테나이트화 온도가 낮기 때문에 오스테나이트에 고용된 탄소농도가 낮아서 베이나이트의 성장이 아주 빠르게 진행되는 것으로 생각되었다. 즉 고온( $\gamma$ 구역)에서 오스테나이트화 처리를 실시한 후 항온 변태 처리를 400°C에서 실시하였을 경우에는 탄소의 이동이 빠르기 때문에 성장하는 베이나이트로부터 탄소의 확산이 가능하여 미변태 오스테나이트의 탄소량이 점차로 높아지고 이러한 탄소농도가 높은 오스테나이트는 베이나이트의 성장을 억제하고 오스테나이트화 온도가 낮아 오스테나이트의 탄소함량이 낮을 때에는 오스테나이트가 베이나이트로 변태되어 성장이 빨라진다.

3.2.2 Intermediate Heat Treatment의 영향

공석 변태 구역에 한시간 유지하여 수냉하고 다시 공석 변태 구역인 ( $\alpha+\gamma$ )구역에 1시간 유지

후 항온 변태 처리를 한 I.M. 열처리 시편의 조직을 photo.5에 나타내었다. photo.5에서도 항온 변태 시간의 증가에 따른 베이나이트 및 마르텐사이트의 변화가 열처리 I.C.의 경우와 유사하게 나타났으나 변태량은 증가되었음을 알 수 있었다. 변태량이 I.C.에 비하여 증가된 것은 수냉에 의한 마르텐사이트 보다 오스테나이트화 속도가 빨라 지므로 동일한 오스테나이트화 조건에서 더 많은 양의 오스테나이트가 생성되며, 오스테나이트에 고용되어 있는 탄소량도 더욱 증가함으로 I.C.에 비하여 침상의 베이나이트가 증가한 것을 알 수 있었다.

또한 Photo 5에서 알 수 있듯이 항온변태시간의 증가에 의하여 베이나이트가 증가하지만, 30분의 항온 유지후에도 많은 양의 마르텐사이트가 존재하고 있었다. 또한 photo.5(B)(D)는 860°C-400°C I.M.열처리한 시편의 조직이며, 항온변태 시간이 2분인 베이나이트 변태가 상당히 진행되었음을 관찰 할 수 있었고, (D)의 30분에서는 전

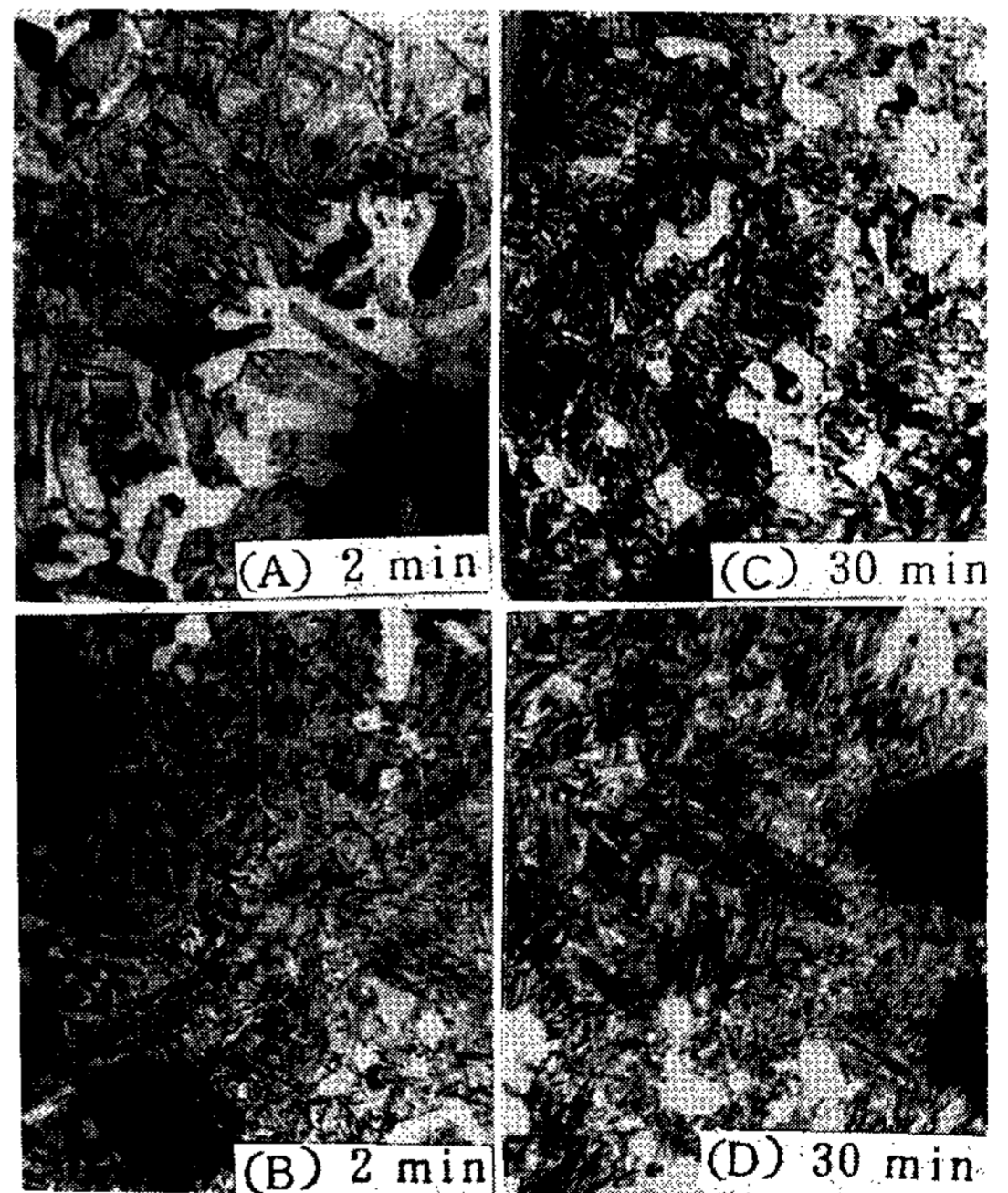


Photo 5. Microstructures of specimens austempered at 300°C and 400°C for various times after 860°C, I. M. treatment. (A), (C) : 860°C - 300°C (B), (D) : 860°C - 400°C

형적인 상부 베이나이트와 I.C. 열처리 시편에서 볼 수 없었던 미세한 베이나이트도 관찰되었으며, 이러한 미세 베이나이트는 아주 작은 부위에 국한되어 있었다. 이것은 반복된 열처리효과로 결정립이 미세화된 오스테나이트가 항온변태시간의 증가에 따라 미세한 베이나이트 변태하는 것으로, 열처리, I.C.에 비하여 오스테나이트화율이 높아진 결과이다.

또한 I.C. 열처리 시편의 조직에 비하여 미세화된 것은  $(\alpha+\gamma)$  구역에서 1시간 유지한 후 수냉하여 얻은 1차 마르텐사이트를 다시 동일 구역에서 오스테나이트화 처리를 한후 수냉하였기 때문에 기지조직이 더욱 미세화 되었다고 생각되었다.

### 3.2.3 Step Quenching의 영향

오스테나이트화 온도가 높을 때 강의 경우에는 결정립 조대화가 발생하지만 구상흑연주철에는 결정립 조대화가 발생하지 않기 때문에<sup>(8)</sup> 높은 오스테나이트화 온도에서 기지조직의 균일한 탄소 농도를 얻을 수 있었다. 그러나, 구상흑연주철의 오스테나이트화 온도가 증가할수록 오스텨퍼링 처리후의 연성과 충격인성은 저하하였다. 또한 오스테나이트화 온도가 높을 수록 기지의 탄소 농도가 증가하여 베이나이트의 성장을 억제하였다. 따라서 기계적 성질 및 베이나이트의 반응속도등을

고려 할때저온의 오스테나이트화 온도가 구상흑연주철의 오스텨퍼링 처리에 아주 유효하였다.

그러나 오스테나이트화 온도가 낮을 때는 성분편석등의 영향으로 균일한 오스텨퍼드조직을 얻기가 어렵기때문에 이러한 점들을 고려하여 고온인  $\gamma$  구역에서 오스테나이트화한 후에 이를 다시  $(\alpha+\gamma)$  구역인 저온의 오스테나이트화 구역에 유지한 후 오스텨퍼링처리를 하면 아주 좋은 성질의 재료를 얻을 수 있다고 생각되었다.

Photo 6에 이러한 과정으로 실시한 S.Q. 열처리 시편의 현미경 조직을 나타내었다. photo.6에 나타낸 조직으로 부터 베이나이트 반응초기의 생성량과 현상등을 쉽게 구분 할 수 있었으며, 900℃에서 1시간 유지하여 840℃로 급냉한 다음 1시간 유지한 후에 300℃에서 2분, 5분, 30분의 항온변태처리한 시편의 조직이 photo.6의(A), (B), (C)이다. 900℃의 오스테나이트화에 의하여 시편 전반이 오스테나이트화한 후에 840℃에 냉각되지 않은 미변태 오스테나이트가 페라이트로 변태되었고, 840℃에서 페라이트로 변태되지 않은 미변태 오스테나이트는 300℃에서 항온변태시간에 따라서 베이나이트로 변태하였다. Photo 7에서 알수있는것과 같이 역시 높은 가열온도 및 300℃의 항온변태 처리를 실시하였기 때문에 침상의 베이나이트와 마르텐사이트의 혼합조직이고, 일부

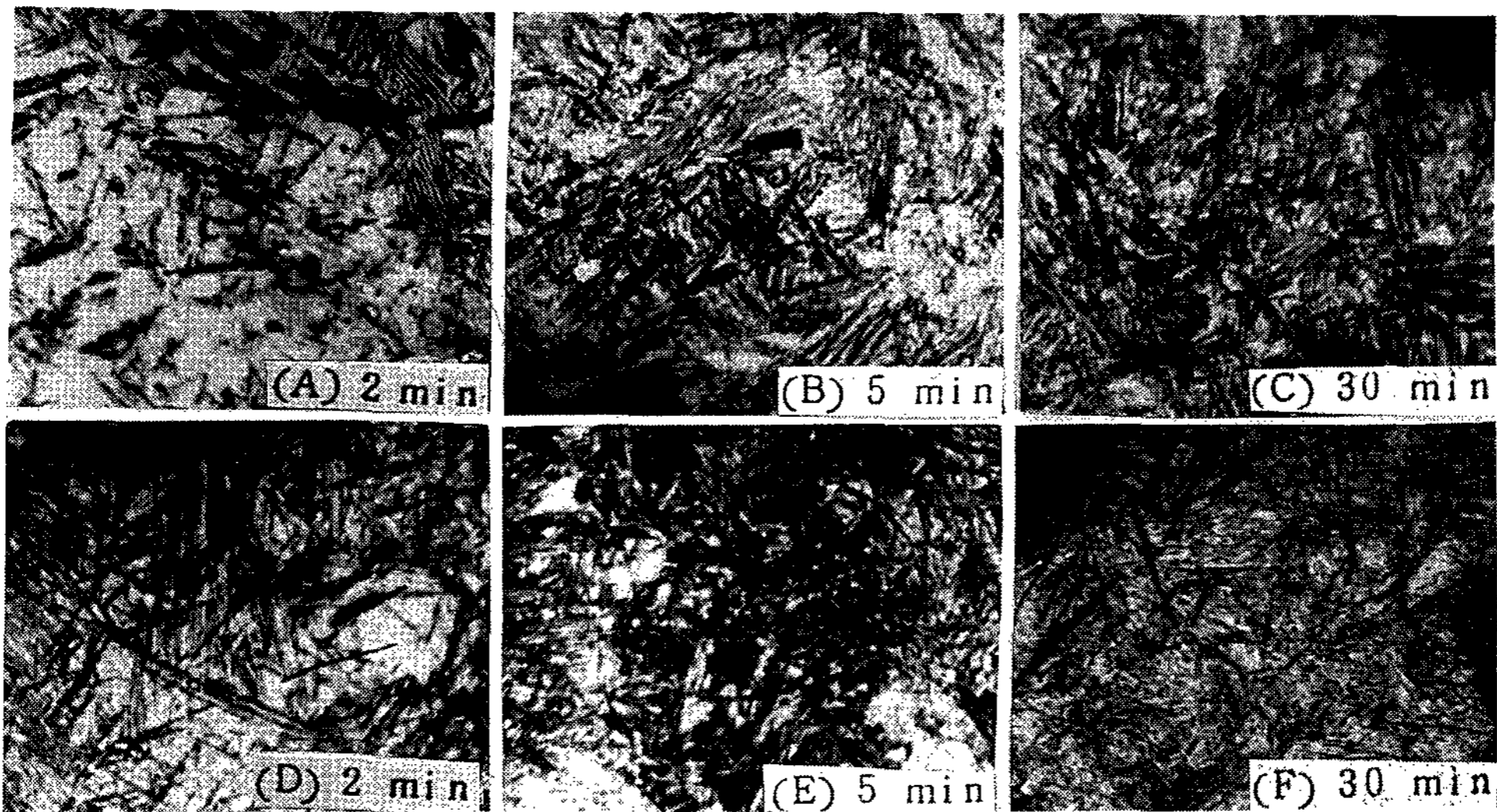


Photo 6 Optical microstructures of specimens austempered at 300 and 400°C for various times after 840 and 860°C, S. Q. treatments. (A), (B) and (C) ; 840-300°C (D), (E) and (F) ; 860-400°C ]

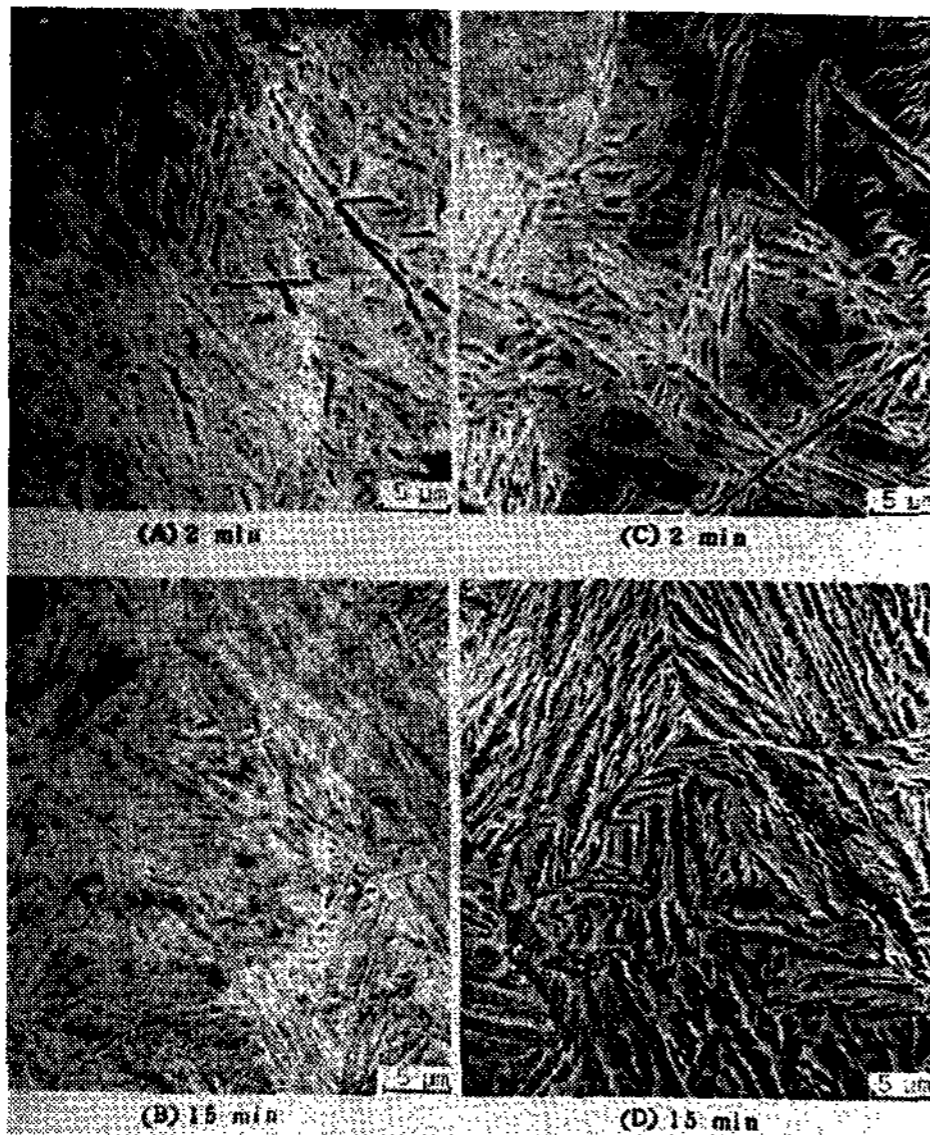


Photo 7. Microstructures of specimens austempered at 300°C (A,B) and 400°C (C,D) for various times after 860°C, S. Q. treatments.

잔류오스테나이트가 베이나이트와 베이나이트 사이에 필름상의 형태로 존재하였다. 이러한 하부 베이나이트의 생성거동은, 베이나이트의 성장속도에 비하여 탄소의 확산이 상대적으로 느리기 때문에 베이나이트내에 과포화된 탄소(또는  $Fe_{2.4}C$  형태)로 석출하게되며 성장된주변의 오스테나이트는 탄소농도가 그리 높지 않기 때문에 베이나이트의 성장은 계속되었다. 따라서, 하부 베이나이트의 반응이 완료되려면 상당히 긴시간이 필요하였다.

항온변태 온도가 400°C인 상부 베이나이트의 생성거동은 저탄소의 베이나이트가 입계에서 핵생성하여 탄소를 방출하며 성장하기 때문에 상당히 빠른시간내에 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

특수열처리에 의한 구상흑연주철의 3상혼합조직(ferrite-bainite-martensite)의 변태거동에 관하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 전조직(prior-structure)에서의 페라이트의 분율은 I.C.열처리에 제일 높았으며, 기계적 성질은 비교적 840°C I.M.열처리에서 보다 좋은 결과를 얻을 수 있었다.
- (2) 오스테나이트화 온도가 낮을때 베이나이트의 핵생성은 느리고 상대적으로 베이나이트의 성장속도는 증가되었다.
- (3) 항온 변태시간의 증가와 함께 베이나이트 및 마르텐사이트의 형상은 점차적으로 침상에서 봉상 또는 구상으로 변화하였다.
- (4) I.C. (Intercritical heat treatment)보다는 I.M. (Intermediate heat treatment)가 I. M. (Intermediate heat treatment) 보다는 S.Q. (Step quenching)시에 오스테나이트 변태량이 증가하였다.
- (5) 베이나이트의 기지조직은 I.C., S.Q.처리시 보다 I.M. 처리시에 결정립미세화 현상에 의해 더욱 미세화 되었다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Wade and Y. Ueda : Trans. of the Iron and Steel Inst. of Japan 21, Feb(1981), 117.
2. Sug-Won, Kim : JuJo, 5, 12(1982), 66.
3. T. Kobayashi and H. Tachibana : Journal of Japanese Inst. of Metals 45, Feb(1983), No. 2, 155.
4. N. Wade others : Imono55, Jan(1983), No. 1, 10.
5. P. J. Rickards : JISI, Mar(1971), 190.
6. R. C. Voigt and L. M. Eldky : AFS Transaction, (1986), 94.
7. K. Okabayashi and others : Imono 54, Apr (1982), No. 4. 19.
8. P. G. Shewmon : "Transformation in Metals", McGRAW-Hill Book Company (1969), 216.
9. Woo Chang Jeong and Chang Hee Kim : Journal of Materials science 20, (1985), 4392.