

다합금계 백주철에 있어서 Cr, V, Mo 및 W가 응고조직에 미치는 영향

류성곤

계명대학교 공과대학 재료공학과

Effects of Cr, V, Mo and W on Solidification Structure of Multi-Component White Cast Iron

Sung-Kon Yu

Dept. of Materials Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701

(1998년 4월 8일 받음, 1998년 5월 8일 최종수정본 받음)

초 록 다합금계백주철의 성분원소인 Cr, V, Mo 및 W의 첨가량을 변화시켜 응고조직을 관찰하였다. MC탄화물은 초정 austenite dendrite내에 괴상 및 구상으로, M_7C_3 탄화물은 intercellular boundary에 꽃형태 또는 bar형태로, 그리고 M_2C 탄화물은 M_7C_3 탄화물과 마찬가지로 intercellular boundary에 침상으로 정출하였다. 기지조직은 주방상태에서 pearlite 또는 (pearlite + austenite)의 혼합조직으로 구성되어 있었으며, 또한 EPMA 분석결과 MC탄화물은 V, M_7C_3 탄화물은 Cr 그리고 M_2C 탄화물은 Mo 및 W가 주성분으로 되어 있음을 알 수 있었다. 냉각곡선을 측정된 결과 액상에서 MC, M_7C_3 , M_2C 의 순으로 공정반응이 일어나고 있었으며 또한 X-선 회절시험을 통해 각 탄화물의 회절 peak를 관찰하였는 바 응고조직의 사진과 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

Abstract Multi-component white cast irons with different levels of alloying elements such as Cr, V, Mo and W were prepared to examine their solidification microstructure. It was observed that chunky or nodular MC carbide was precipitated in the region of primary austenite dendrite. In the intercellular boundary, M_7C_3 carbide was precipitated as flower or bar shape and M_2C carbide as needle shape.

In as-cast condition, the matrix was found to be composed of pearlite or (pearlite + austenite) composite structure. It was also known by EPMA that MC carbide was mainly composed of V, M_7C_3 carbide by Cr and M_2C carbide by Mo and W. With the help of cooling curves, it was known that the eutectic reactions occurred in the following order: (γ + MC), (γ + M_7C_3) and (γ + M_2C). The identification of each carbide was also confirmed by X-ray diffraction pattern.

1. 서 론

고Cr백주철은 기지조직내에 고경도의 M_7C_3 탄화물을 다량으로 함유하고 있어 내마모성, 내식성, 및 내산화성이 우수하기 때문에 열간압연롤 또는 광물분쇄기의 재료로서 다년간 각광을 받아왔다.^{1,2)} 그러나, 최근 열간압연롤의 사용조건이 저온, 고압 등 보다 가혹한 조건하에서 행하여 지기 때문에 보다 강인한 재료의 출현이 요구되고 있는 실정이다. 따라서 종래의 고Cr백주철 대신에 Cr, V, Mo 및 W 등의 합금원소를 첨가시킨 다합금계백주철이 사용되기 시작하고 있다.^{3,4)} 그러나, 다합금계백주철을 실용화하기 위해서는 응고과정, 응고조직, 기지조직의 열처리특성 및 내마모성 등에 관해 충분한 연구가 이루어지지 않으면 안된다.

따라서 본 연구는 그 첫번째 단계로 Cr, V, Mo 및 W의 첨가에 따른 응고조직의 변화를 Villela 및 Murakami 부식용액을 사용하여 관찰하였으며 응고과정에 따른 탄화물의 정출은 냉각곡선을 통해 그 정출온도를 파악하였다. 또한 정출탄화물의 종류는 시편을 deep etching시킨 후 X-선 회절실험을 통하여 얻은 peak를 이용하여 구별하였다.

2. 실험 방법

2.1 주조모형의 제작

모형은 aluminum을 사용하였으며 match plate형태로 만들어 시편의 상, 하 형상을 분리면의 양쪽에 붙였다. 수직탕구는 상형에, 탕구저는 하형에 그리고 탕도 및 탕구는 분할면에 각각 설치하였다.

2.2 주형의 제작

주형은 pep-set을 이용하여 만들었으며 하나의 주형에서 10mm ϕ \times 155mmL 2개, 20mm ϕ \times 155mmL 2개의 원통형 시편을 얻었다.

2.3 용해작업

MgO로 lining된 15kg 용량의 고주파 유도용해로를 사용하여 용해작업을 행하였다. 계량된 장입재를 유도용해로에 장입하여 온도를 1650 $^{\circ}$ C까지 승온시켜 용해시킨 후 예열된 ladle에 용융금속을 부어 1550 $^{\circ}$ C에서 주형에 주입시키고 발열체를 뿌린후 상온까지 그대로 냉각시켰다. 냉각후 주형을 해체시켰으며 shot blaster를 사용하여 잔사를 제거시켰다. 사용된 장입재의 화학조성은 표 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of charge materials.

Charge Material	Chemical Composition(%)						
	C	Cr	Mo	V	Mn	Si	Fe
Sorel Metal	4.35				0.009	0.18	bal
Steel Scrap	0.20				0.40	0.10	bal
Ferro-Cr	0.032	61.9				0.68	bal
Ferro-Mo	0.029		62.0			0.72	bal
Fe-W				80.0			bal
Fe-V	0.54			80.0		0.86	bal

2.4 조직 관찰

10mmT로 절단된 시편을 plastic cold mount로 mounting 시킨 후 100, 320, 400, 600mesh의 순서로 연마시켰으며 다시 0.3 μ m alumina powder로 미세 연마 후 etching을 시켰다. 사용된 etching 용액은 다음의 2종류이다.

1) Villela's reagent

Hydrochloric acid: 5ml
Picric acid: 1mg
Methanol: 94cc

2) Murakami's reagent

Distilled water: 100ml
Potassium or sodium hydroxide: 10g
Potassium ferricyanide: 10g

2.5 냉각곡선의 측정

각 조성의 시편을 50g 취해 Al₂O₃도가니에 넣고 열전대를 꽂은 후 열처리로내에 장치하였다. 장치 후 rotary pump를 가동시켜 로내를 진공으로 한 후 다시 Ar 기체를 불어넣어 불활성 분위기로 전환시켰다. 8°C/min의 가열속도로 1400°C까지 승온시킨후 10°C/min의 속도로 냉각시켜 냉각곡선을 측정하였으며 아울러 정출되는 각 탄화물의 공정반응의 개시온도를 관찰하였다.

2.6 정출탄화물의 X-선 측정

응고중 정출된 탄화물의 종류를 판별하기 위하여 X-선 회절장치를 이용하였다. 조직관찰에서 연마된 시편을 (HF + H₂SO₄) 용액에 30분간 deep etching 시켜 기지조직은 부식시키고 탄화물만 존재하도록 한 후 회전 및 진동을 행하면서 X-선 회절을 하였다. 사용조건은 표 2와 같다.

Table 2. X-ray diffraction condition in the measurement of carbides.

Parameter	Value	Parameter	Value
Acc Voltage(kv)	50	Divergence Slit(°)	1
Prove Current(mA)	30	Goniometer Receiving Slit(mm)	1.5
Characteristic X-ray	Mo-K α	Scattering Slit(°)	1
Filter	Zr	Monochromator Receiving Slit(mm)	-
Gonio Speed(°/min)	0.5	Chard Speed(mm/min)	20
Time Constant(sec)	1	2 θ range(°)	15~40

2.7 합금원소의 첨가

Cr, V, Mo 및 W가 응고조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 아래와 같이 합금원소를 첨가하였다.

(1) 3%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W (Heat No. 1)

Cr, V, Mo 및 W가 각각 5wt%이며 합금원소의 총 첨가량은 20wt%이다.

(2) 3%C-10%Cr-0%V-5%Mo-5%W (Heat No. 2)

MC탄화물이 정출되지 않도록 V 함량을 0으로 하였으며 합금원소의 총 첨가량은 Heat No. 1과 마찬가지로 20wt%이다.

(3) 3%C-10%Cr-10%V-0%Mo-0%W (Heat No. 3)

M₂C탄화물이 정출되지 않도록 Mo 및 W를 첨가하지 않았으며 Cr 및 V의 총 첨가량은 20wt%이다.

(4) 3%C-0%Cr-10%V-5%Mo-5%W (Heat No. 4)

M₇C₃탄화물이 정출되지 않도록 Cr 함량을 0으로 하였으며 V, Mo 및 W의 총 첨가량은 20wt%이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 응고조직

4합금조성의 응고조직이 사진 1 및 2에 나타나 있다.

3.1.1 3%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W의 응고조직

(1) 기지조직 :

사진 1에서 보듯이 흑색으로 착색되어 pearlite로 구성되어 있음을 알 수 있으며 사진 2의 경우 착색되지 않은 흰 부분이 기지조직에 해당된다.

(2) MC탄화물 :

사진 1에 흰색의 구상으로 정출되고 있으며 사진 2에서는 기지조직내에서 그 외곽부분만이 약간 부식된 채 관찰되고 있다.

(3) M₇C₃탄화물 :

사진 1에서 보듯이 기지조직의 intercellular boundary

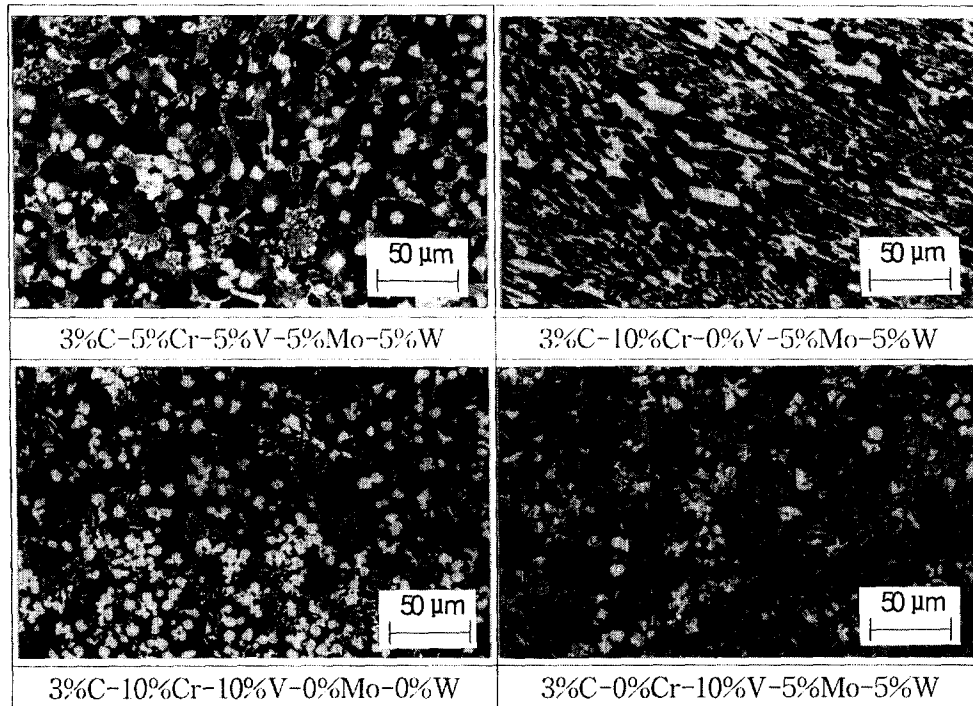


Photo. 1. Solidification structures of four different compositions of multi-component white cast irons(Etched by Vilella's reagent)

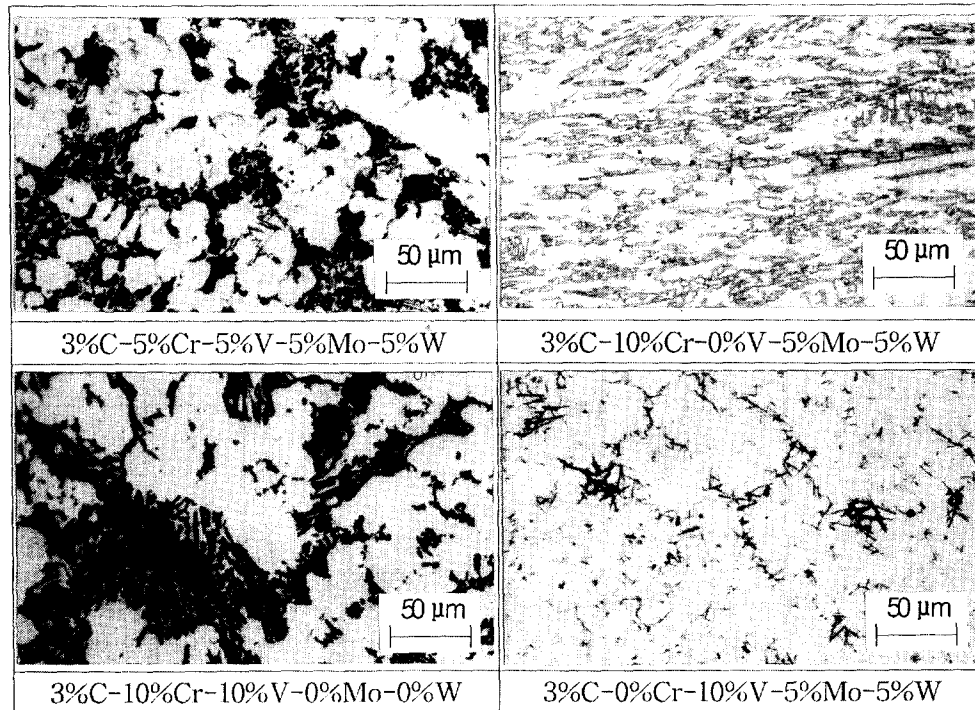


Photo. 2. Solidification structures of four different compositions of multi-component white cast irons(Etched by Murakami's reagent)

에 흰색의 꽃형태로 정출되고 있으며 사진 2에서는 짙은 회색으로 착색되어 있다.

(4) M_2C 탄화물 :

사진 1에서 보듯이 M_2C_3 탄화물과 마찬가지로 기지조직의 intercellular boundary에 흰색의 침상으로 정출되고 있음을 알 수 있으며 사진 2에서는 침상이 검게 착색되어 있으나 꽃형태의 M_2C_3 탄화물과는 구별되고 있다.

3.1.2 3%C-10%Cr-0%V-5%Mo-5%W의 응고조직

(1) 기지조직 :

사진 1에서 보듯이 기지조직은 회색 및 흑색으로 착색되어 있는바 회색은 austenite, 흑색은 pearlite를 나타내고 있다. 반면 Murakami 용액의 부식을 통해서서는 양자 모두 착색되지 않고 있다(사진 2).

(2) MC탄화물 : V가 첨가되지 않았기 때문에 관찰되지 않고 있다.

(3) M_7C_3 탄화물 :

사진 1에 나타난 바와 같이 흰 bar 형태로 열류방향을 따라 정출되고 있으며 사진 2에서는 짙은 회색을 띠고 있다. 3%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W 조성에서 정출된 M_7C_3 탄화물과는 morphology가 다를 수 있는데 이는 Cr/C의 비율이 10/3에 달하기 때문에 전형적인 고Cr 백주철의 M_7C_3 탄화물과 비슷한 morphology를 보여주고 있다.

(4) M_2C 탄화물 :

사진 1에서 보듯이 기지조직의 intercellular boundary에 흰색의 침상으로 정출되고 있으며 사진 2에서는 회색으로 착색되어 있음을 알 수 있다.

3.1.3 3%C-10%Cr-10%V-0%Mo-0%W의 응고조직

(1) 기지조직 :

회색으로 착색되어 pearlite로 되어 있음을 알 수 있으며 (사진 1), 사진 2에서는 착색되어 있지 않다. 사진 2에서 흰 부분은 초정 austenite dendrite가 정출된 부분이고 회색조직(M_7C_3 탄화물) 내에 산재해 있는 흰 부분은 공정 austenite로 정출된 부분을 나타내고 있다.

(2) MC탄화물 :

기지조직내에 흰색의 구상으로 정출되고 있으며 (사진 1), 사진 2의 경우 초정 austenite dendrite가 생성된 기지조직내에 구상의 외곽만 부식된 채 관찰되고 있다.

(3) M_7C_3 탄화물 :

기지조직의 intercellular boundary에 흰색의 꽃형태로

관찰되고 있으며 (사진 1) 사진 2에서는 회색으로 부식되어 나타나고 있다. 3%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W에서 관찰된 M_7C_3 탄화물과 비슷한 morphology를 하고 있음을 알 수 있다.

(4) M_2C 탄화물 : Mo 및 W가 첨가되지 않았기 때문에 관찰되고 있지 않다.

3.1.4 3%C-0%Cr-10%V-5%Mo-5%W의 응고조직

(1) 기지조직 :

사진 1에서 보듯이 흑색 및 회색으로 착색되어 pearlite 및 austenite의 혼합조직으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

(2) MC탄화물 :

사진 1에서 보듯이 기지조직내에 흰색의 구상 및 피상으로 정출되고 있으며 사진 2의 Murakami용액에서는 흔적만 보이고 있다.

(3) M_7C_3 탄화물 : Cr이 첨가되지 않아 관찰되고 있지 않다.

(4) M_2C 탄화물 :

흰색 (사진 1) 및 회색 (사진 2)의 침상으로 각각 관찰되고 있으며 앞서 관찰된 M_2C 탄화물과 비슷한 morphology를 보여주고 있다.

3.2 EPMA에 의한 탄화물 및 기지조직의 성분분석

사진 1 및 2에서 관찰된 MC, M_7C_3 , M_2C 및 기지조직의 화학성분을 알기 위해 EPMA 분석을 행하였는 바 표 3에 나타나 있다. MC 탄화물은 V, M_7C_3 탄화물은 Cr, M_2C 탄화물은 Mo 및 W가 주종을, 그리고 기지조직은 Fe의 고용체로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Table 3. EPMA of each carbide and matrix structure in four different compositions of multi-component white cast iron.

Heat No.	Phase	Element(wt %)				
		Cr	V	Mo	W	Fe
1	MC	5	56	13	22	4
	M_2C	12	10	30	18	30
	M_7C_3	13	3	3	1	80
	Matrix	5	1	1	1	92
2	M_2C	3	0	31	36	30
	M_7C_3	11	0	7	4	78
	Matrix	2	0	2	3	93
3	MC	8	89	0	0	3
	M_7C_3	33	15	0	0	52
	Matrix	11	4	0	0	85
4	MC	0	44	24	28	4
	M_2C	0	22	27	24	47
	Matrix	0	6	9	7	78

3.3 냉각곡선의 측정

4합금조성의 냉각곡선이 그림 1에 나타나 있다.

3.3.1 3%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W의 냉각곡선

1210°C에서 (γ + MC)의 공정, 1140°C에서 (γ + M_7C_3)의 공정, 1110°C에서 (γ + M_2C)의 공정이 관찰되고 있

다.

3.3.2 3%C-10%Cr-0%V-5%Mo-5%W의 냉각곡선

1130°C에서 (γ + M_7C_3)의 공정, 1070°C에서 (γ + M_2C)의 공정이 관찰되고 있으며, V가 첨가되지 않았기 때문에 (γ + MC)의 공정은 관찰되고 있지 않다.

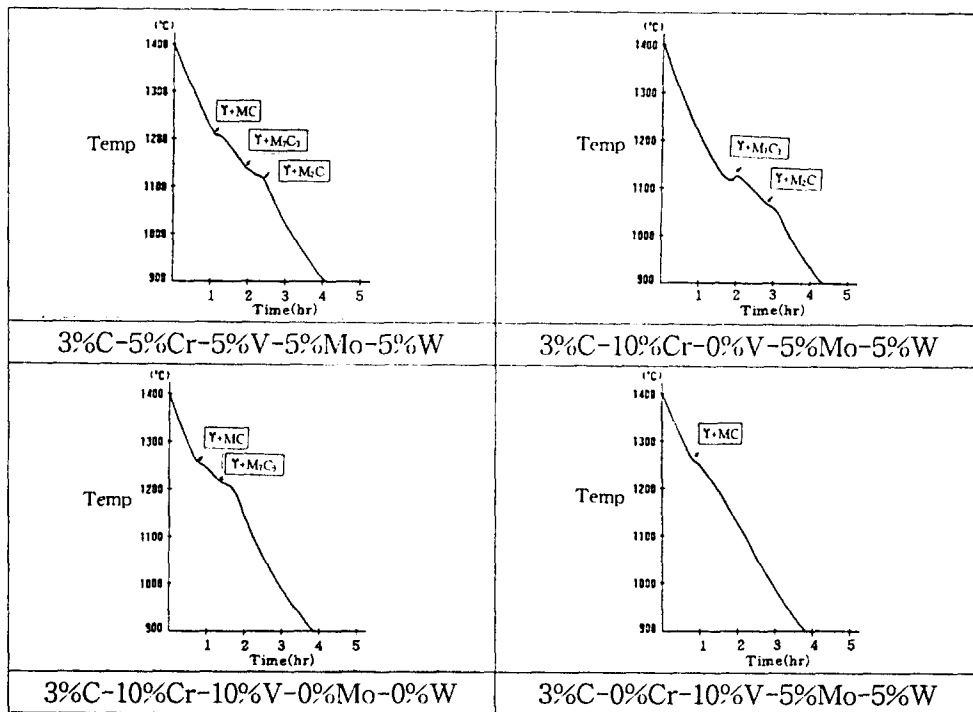


Fig. 1. Cooling curves of four different compositions of multi-component white cast irons.

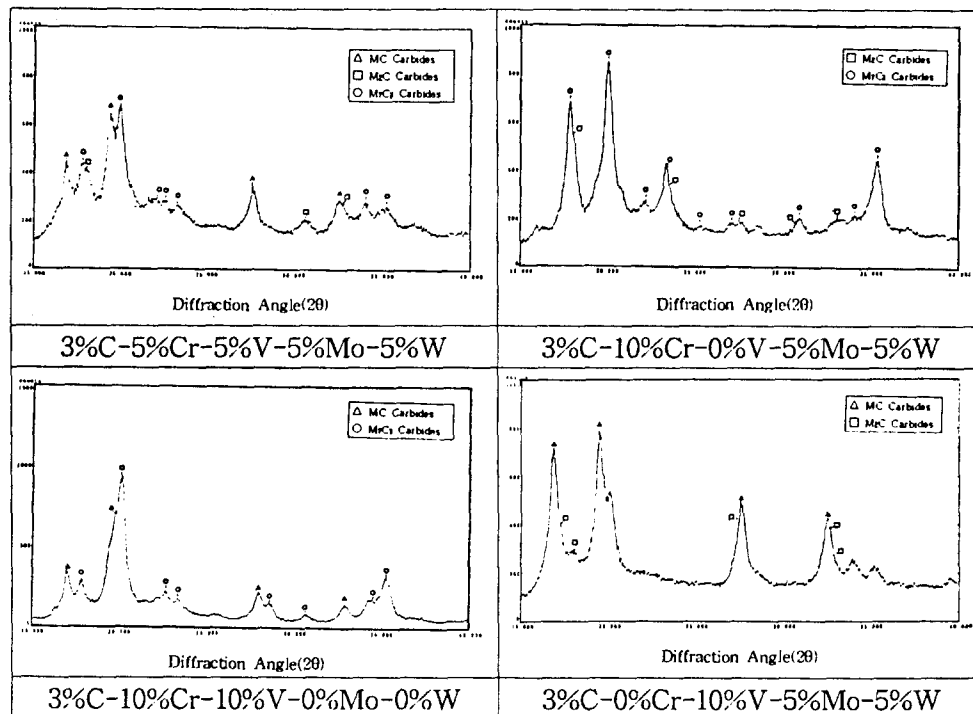


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of four different compositions of multi-component white cast irons.

3.3.3 3%C-10%Cr-10%V-0%Mo-0%W의 냉각곡선

1260°C에서 (γ+MC)의 공정, 1200°C에서 (γ+M₇C₃)의 공정이 관찰되고 있다.

3.3.4 3%C-0%Cr-10%V-5%Mo-5%W의 냉각곡선

1260°C에서 (γ+MC)의 공정만 관찰될 뿐 (γ+M₂

C)의 공정은 관찰되고 있지 않다. 이는 사진 1 및 2에서 보듯이 C가 V와 결합하여 MC탄화물 생성에 거의 소모되었기 때문에 M₂C탄화물의 생성량은 아주 적으며 이로 인해 공정반응에 따른 잠열의 발생이 작기 때문에 공정 peak가 감지되지 않은 것으로 사려된다.

3.4 X선 회절에 의한 정출탄화물의 관찰

응고과정중 정출된 MC, M₇C₃, M₂C탄화물을 식별하기

위해 응고조직사진, EPMA 분석 및 냉각곡선측정과 병행하여 X-선 회절실험을 행하였는 바 그림 2에 그 결과가 나타나 있다.

3.4.1 3%C-5%Cr-5%V-5%Mo-5%W의 X선 회절

그림 2에서 보듯이 MC탄화물은 $2\theta = 16.99, 19.73, 27.92$ 및 32.96 에서, M_7C_3 탄화물은 $2\theta = 17.90, 20.02, 22.22, 23.38, 34.08$ 및 35.16 에서, M_2C 탄화물은 $2\theta = 17.98, 30.69$ 및 32.96 에서 peak가 나타나고 있다. 따라서 사진 1의 조직사진과 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.4.2 3%C-10%Cr-0%V-5%Mo-5%W의 X선 회절

사진 1에서 보듯이 이 조성은 V가 첨가되지 않았기 때문에 MC탄화물은 관찰되지 않고 M_7C_3 및 M_2C 탄화물만 정출되고 있는바 X선 회절을 통해서도 그 사실이 입증되고 있다. 그림 2에서 보듯이 M_7C_3 탄화물은 $2\theta = 17.90, 20.02, 22.02, 23.38, 25.29, 27.17, 30.93, 34.08$ 및 35.29 에서, M_2C 탄화물은 $2\theta = 17.98, 23.52, 27.54, 30.69$ 및 32.96 에서 peak를 나타내고 있다.

3.4.3 3%C-10%Cr-10%V-0%Mo-0%W의 X선 회절

MC탄화물은 $2\theta = 16.99, 19.73, 27.92$ 및 32.96 에서, M_7C_3 탄화물은 $2\theta = 17.90, 20.22, 22.60, 23.38, 28.51, 30.46, 34.56$ 및 35.27 에서 peak를 나타내고 있고 M_2C 탄화물의 peak는 나타나고 있지 않아 사진 1의 응고조직사진과 일치함을 알 수 있다.

3.4.4 3%C-0%Cr-10%V-5%Mo-5%W의 X선 회절

MC탄화물은 $2\theta = 16.99, 16.73, 27.92$ 및 32.96 에서, M_2C 탄화물은 $2\theta = 17.28, 17.98, 27.54, 32.69$, 및 32.96

에서 peak를 나타내고 있어 사진 1의 응고조직사진과 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

1) V는 MC탄화물, Cr은 M_7C_3 탄화물 그리고 Mo 및 W는 M_2C 탄화물의 형성에 기인하였다.

2) MC탄화물은 초정 austenite dendrite내에, 그리고 M_7C_3 및 M_2C 탄화물은 intercellular boundary에 정출하였다.

3) 주방상태에서 기조직은 pearlite 또는 (pearlite + austenite)의 혼합조직으로 구성되어 있었다.

4) 냉각과정 중 탄화물은 MC, M_7C_3 , M_2C 의 순으로 정출하였다.

5) 응고조직사진과 X-선 회절을 대조한 결과 각 탄화물의 형상이 잘 일치하고 있었다.

감사의 글

이 논문은 포항종합제철(주)의 공모과제 연구비(관리번호 94026)에 의해 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. C.P. Tong, T. Suzuki and T. Umeda, IMONO, **62** (2), 130, (1990)
2. M. Kuwano, K. Ogi and A. Sawamoto, IMONO, **63** (7), 613, (1991)
3. H. Q. Wu and Y. Matsubara, AFC-2 Proceedings, 109, (1994)
4. H. Q. Wu and Y. Matsubara, IMONO, **67**(1), 49, (1995)