

|||||||
 論 文
 |||||

주강계 저열팽창 주조합금의 열팽창 계수와 경도에 미치는 Mo, V 첨가의 영향

김영한 · 윤의박 · 문병문* · 홍영명*

Effects of Mo, V addition on Linear Thermal Expansion Coefficient and Hardness of Low Thermal Expansion Cast Steel

Young-Han Kim, Eui-Park Yoon, Byoung-Moon Moon* and Young-Myung Hong*

Abstract

For enhancing the mechanical properties of LTE (low thermal expansion) cast steel, systematic researches have been carried out. The effects of alloying elements such as vanadium, molybdenum and carbon on the hardness and linear thermal expansion coefficient were investigated. In the range of 0.5~2.3 wt% carbon, addition of 1.73 wt% carbon caused hardness increase due to the formation of eutectic carbide having high hardness but over the range of 1.73 wt% carbon, hardness was decreased. Thermal expansion coefficient increases with carbon contents. In the LTE cast steel containing 0.6 wt% carbon, hardness increased up to 1.96 wt% vanadium addition. But over the range of 1.96 wt% vanadium hardness was decreased by coarse eutectic carbide. Thermal expansion coefficient of LTE cast steel containing 0.6 wt% carbon moderately increased with increasing vanadium contents. There was no significant variation of hardness and thermal expansion coefficient according to molybdenum content in LTE cast steel. (Received June 29, 1998)

1. 서 론

최근 공업 기술의 발전에 따라 기계 부품의 최종 가공 정밀도에 대한 요구가 점차 엄격해 지고 다양해지고 있다. 특히 전자, 전기, 반도체 등 초정밀 가공이 필요한 제조 분야에서 이러한 가공 정밀도에 대한 요구가 절실한 실정이며 이외에도 기술 발전에 따른 각종 기계 제조 산업 여러 분야에서 이러한 가공 정밀도에 대한 필요성이 요구되고 있는 실정이다. 이러한 가공 정밀도의 확립 및 유지를 위해서는 가공 기계의 고속 작동에 의한 열팽창의 최소화와 우수한 기계적 성질 등이 요구된다.

이에 따라 선진 각국에서 각종 재료가 개발되어 사용되어 오고 있으며 이중 대표적 합금이 인바(Invar)형 합금이다[1]. Fe-Ni계 인바(Invar)합금은 상온에서 온도에 따른 열팽창계수가 매우 낮는데 이 원인에 대해서는 인바효과(Invar effects)라 하여 많은 이론적, 실험

적 결과들이 제안되어 왔다[2]. 대부분의 강자성 합금은 단일의 강자성상으로 이루어져 있으나 인바합금은 자기스핀이 반대방향으로 배열된 반강자성상을 동시에 포함하고 있어서[3] 온도에 따른 체적 자기 변형(Magnetostriction) 효과가 격자 팽창에 의한 체적의 팽창을 상쇄시키기 때문이다. 따라서 강자성의 성질이 소멸되는 큐리 온도(Curie Temperature)이상의 온도에서는 이러한 강자성의 성질의 소멸에 의한 체적 자기 변형효과가 상실되어 열팽창 계수가 다시 증가하리라는 것을 추측할 수 있다[4]. 실제로 Fe-36%Ni 인바합금의 큐리온도는 약 280°C로 200°C이상에서는 열팽창 계수가 급격히 증가되는 것을 알 수 있다.

이러한 인바 합금은 종래 압연이나 단조공정에 의하여 제조되어 왔으나 최근 기계 구조재료의 적용에 대한 수요가 발생하여 복잡한 형상의 기계 부품에로의 적용이 요구되어 저열팽창 주조 합금에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 저 열팽창 합금의 최근

한양대학교(Dept. of metallurgical Eng., Hanyang Univ.)
 *한국생산기술연구원(KITECH)

개발 경향을 보면 탄소함량에 따라 주강계와 주철계로 나누어지는데 주강계 인바합금은 주조성은 주철계보다 떨어지지만 주철계 인바합금에 비해 경도, 인장강도 등의 기계적 성질이 우수하며 열팽창 특성도 우수하다. 그러나 주철계 인바합금은 주강계 인바합금에 비해 조직중 다량의 흑연으로 인한 절삭성, 흡진성, 주조성 등이 우수하다[5]. 지금까지 개발되어 온 주강계 저열팽창 합금은 다량의 니켈 첨가로 인해 기지조직이 오스테나이트 조직이므로 경도 값이 매우 낮아 기계 구조재료의 적용에 많은 문제점을 나타내고 있는 실정이다. 따라서 저열팽창 주조 합금의 이러한 기계 구조재료의 적용을 위해서는 경도상승의 과제가 해결되어야 한다.

본 연구에서는 주강계 인바합금의 기계 구조 재료의 적용에 있어서 문제점으로 야기되는 경도상승의 문제를 해결하기 위하여 강력한 탄화물 형성원소로서 경도상승에 효과적으로 추정되는 molybdenum, vanadium을 첨가하여 이들 원소 첨가에 따른 경도와 인바합금의 기본 특성인 열팽창계수의 변화를 관찰하였으며 이러한 탄화물 형성원소들의 함량 변화에 따른 탄화물의 분포와 형상 변화를 관찰하였다. 또한 탄소함량을 변화시켜 이에 따른 경도와 열팽창 특성의 변화, 탄화물들의 형상 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 각종 시험편 제작을 위해서 순철, 선철, 전해니켈, 합금철등을 알루미늄 도가니에 중량 1.2 kg으로 장입하여 고주파유도로(15 kw)로 용해하였다. 용해시간은 약 20분이고 Ca-Si(75%)로 탈산후 침적식 온도계로 용탕온도를 조정후 약 1550°C에서 용탕을 CO₂ Process 사형몰드에 주입하였다. 열팽창계수 측정 시험편과 경도시편 절취를 위한 공시재의 형상 및 치수는 Fig. 1과 같다. 경도측정은 브리넬경도계(1000 kg 하중, 10 mm 강구볼, 30초간 측정)를 사용하였으며, 열팽창계수측정을 위해서는 상온에서 1000°C까지 측정 가능한 TMA(Thermo Mechanical Analysis)를 이용하여 상온에서 200°C까지의 범위에서 3°C/min의 승온속도로 측정하였다. 이때 시험편의 형상은 직경 5 mm, 길이 20 mm의 원주형이다. 조직관찰을 위해서 광학현미경과 주사전자 현미경을 이용하였으며, 사용한 부식액은 3% Nital과 5% Picral+2%Nital을 사용하

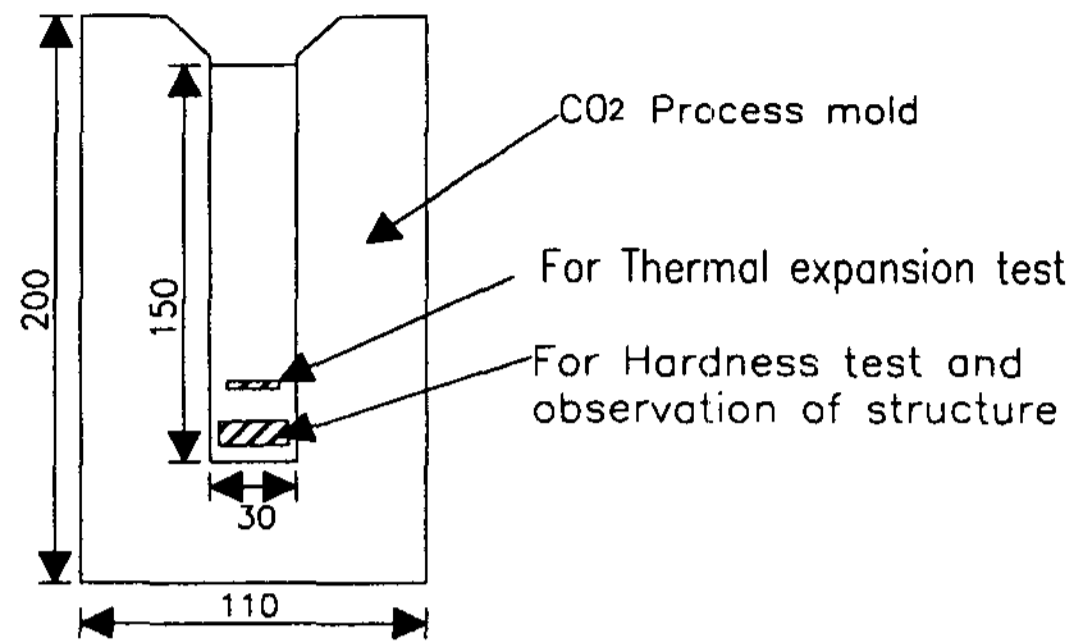


Fig. 1. Schematic sketch of specimen(unit: mm).

였다. 또한 생성된 탄화물의 성분분석을 위하여 WDX를 활용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 C 함량 변화에 따른 경도 및 열팽창 계수의 변화

C는 인바합금의 주조성(Castability)[6]과 절삭성(Machinability)[7]의 향상원소로 알려져 있으나 인바 조성(Fe-Ni34~36wt%)에서 C 첨가시 식(1)의 Ni의 유효 분배 계수(Effective distribution coefficient) K_e 를 1보다 크게 하는 원소로 알려져 있다. 따라서 C는 Fe-Ni-C의 3원계 합금에서 Ni의 편석을 야기하여 인바합금의 열팽창특성을 악화시키는 원소이다[7].

$$K_e(Ni) = Cs(Ni)/Co(Ni) \tag{1}$$

$Cs(Ni)$: Ni concentration value of primary austenite phase

$Co(Ni)$: Ni concentration value of specimen

Fig. 2는 C의 함량 변화에 따른 열팽창계수와 경도의 변화를 측정한 결과이며 상온~100°C구간에서는 C의 함량이 증가함에 따라 열팽창 계수가 증가하였고 100~200°C구간에서는 열팽창 계수가 거의 증가하지 않았다. 또한 Fig. 2에서 보듯이 C함량이 0.61 wt%와 0.98 wt%에서는 경도 값이 거의 일정하나 1.73 wt%에서는 경도 값이 237HB로 0.98 wt%C에 비해 경도 값이 45%정도 증가하며 다시 2.3 wt%C에서는 경도 값이 감소한다. 이는 Photo. 1에서 보듯이 탄소함량 1.73 wt%에서는 탄소함량 0.61%와 0.98%의 시험편에서 관찰되는 수지상정 사이의 공정 탄화물(Eutectic Carbide) 이외에 정출된 탄화물(Photo. 1의 c의 B)이 균일하게 분포되어 있으며 이러한 고경도의 정출 탄

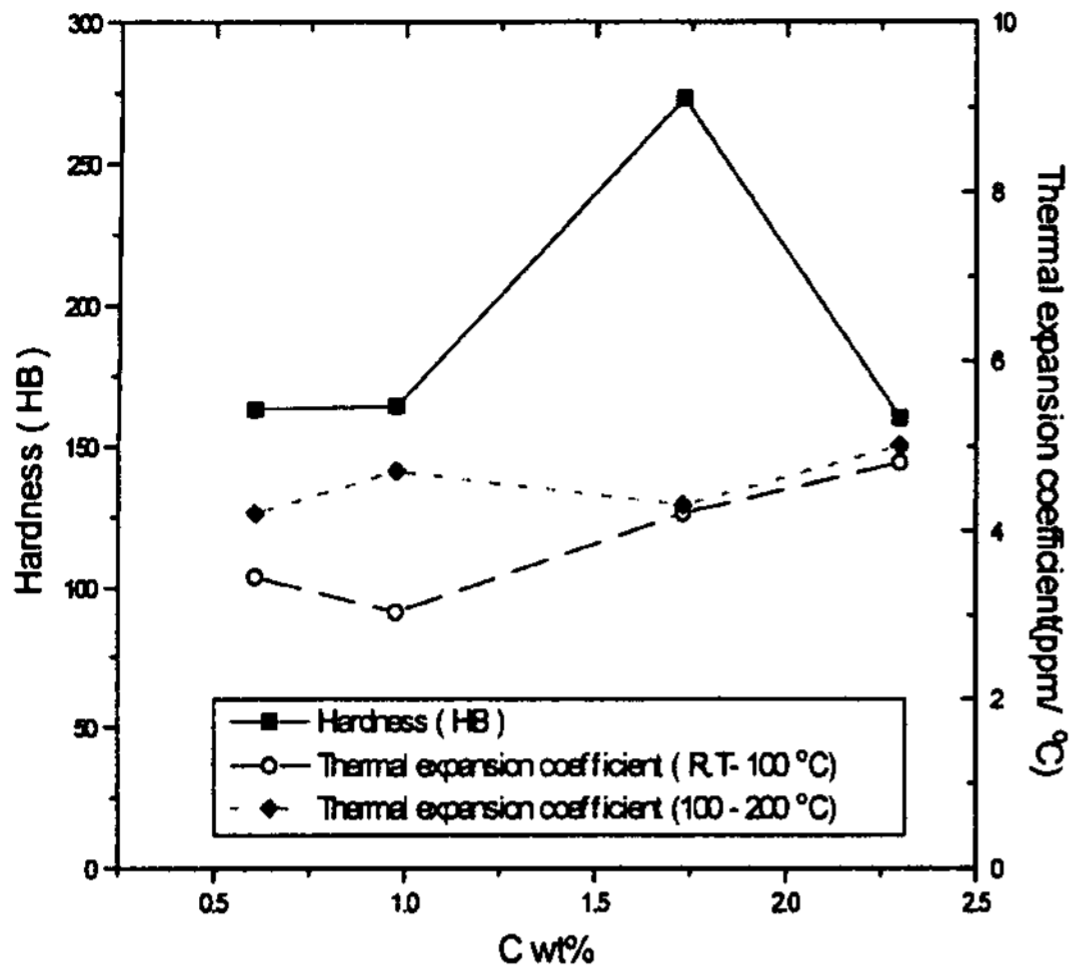
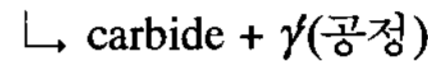
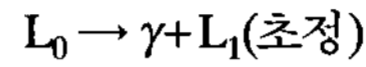


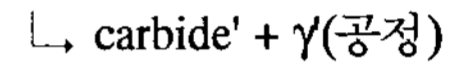
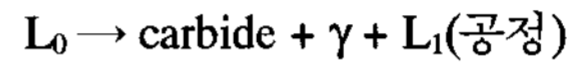
Fig. 2. Effects of C contents on Hardness and Thermal expansion coefficient. Composition : Fe-(34.17±0.9) wt%Ni-(0.44±0.06)wt%Si-(0.66±0.04)wt%Mn-(3.83±0.24)wt%V.

화물이 인바합금의 경도상승에 큰영향을 끼치기 때문이다. 탄소함량 2.3%인 시편에서는 정출된 탄화물 (Photo. 1의 B) 이외에도 과 포화된 탄소가 공정흑연 (Eutectic graphite. Photo. 1d의 C)으로 존재함으로써 경도가 급격히 감소하였다.

Fe-34Ni-0.4Si-0.6Mn-3.8V합금에서 C함량 0.61wt%와 0.98wt%에서의 응고과정은 다음과 같다.



그러나 Fe-34Ni-0.4Si-0.6Mn-3.8V합금에서 1.73 wtC% 첨가시에는 다음과 같이 응고가 진행된다



따라서 Fe-34Ni-0.4Si-0.6Mn-3.8V계 LTE cast steel에서 양호한 경도값을 얻기 위해서는 적절한 함량의 C가 첨가되어야 할 것이다.

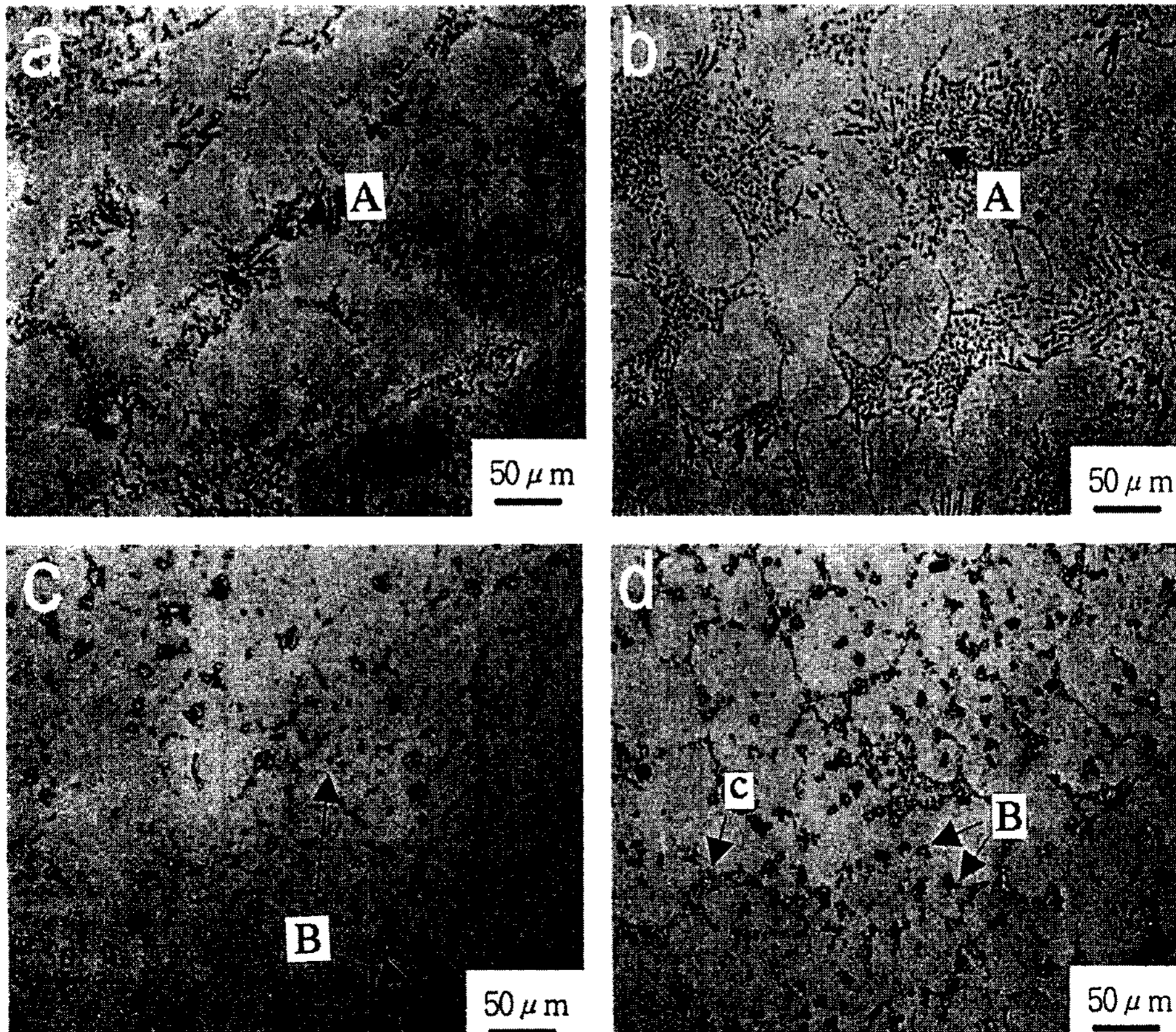


Photo. 1. Optical microstructures with varying Carbon contents A: Eutectic carbide', B: Eutectic carbide, C: Eutectic graphite, a) 0.61 wt% C, b) 0.98 wt% C, c) 1.73 wt% C, d) 2.3 wt% C.

3.2 V 첨가에 따른 경도 및 열팽창 계수의 변화

Fig. 3은 Fe-34Ni-0.6C-0.5Si-0.6Mn합금에서 vanadium첨가에 따른 경도와 열팽창계수의 변화를 나타내고 있다. 상온에서 100°C까지의 온도 범위에서 열팽창 계수는 vanadium함량에 관계없이 거의 일정한 값을 보이며 100~200°C구간에서는 3 wt%V까지는 열팽창 계수가 완만히 증가하다가 그 이상에서는 급격히 증가하였다. vanadium은 응고중 액상으로 편석되는 원소로써 공정상에 비해 기지 조직을 이루는 정출 수지상정에는 vanadium 함량이 적으므로 열팽창 특성에 큰 영향을 끼치지 않는 원소이다. 그러나 3 wt%이상의 vanadium첨가시 100~200°C구간에서 열팽창 계수가 급격히 증가하므로 3 wt%이상의 vanadium 첨가는 인바합금의 열팽창 특성에 악영향을 끼친다고 하겠다.

Photo. 2에서 보듯이 첨가된 vanadium은 수지상정 내부에 석출된 탄화물(Photo. 2의 A)과 공정 탄화물(Photo. 2의 B)을 형성시켜 경도상승에는 매우 효과적인 것으로 나타났다. 경도값은 1.96wt%V까지 증가하다가 그 이상의 함량에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 1.96wt%V에서는 비교적 미세한 공정 탄화물(Photo. 3의 A)이 수지상정사이에 균일하게 분포되나 그 이상의 vanadium함량에서는 탄화물이 균일하게 분포되어 형성되지 못하고 조대한 공정 탄화물(Photo. 3의 B)로 형성되기 때문이다.

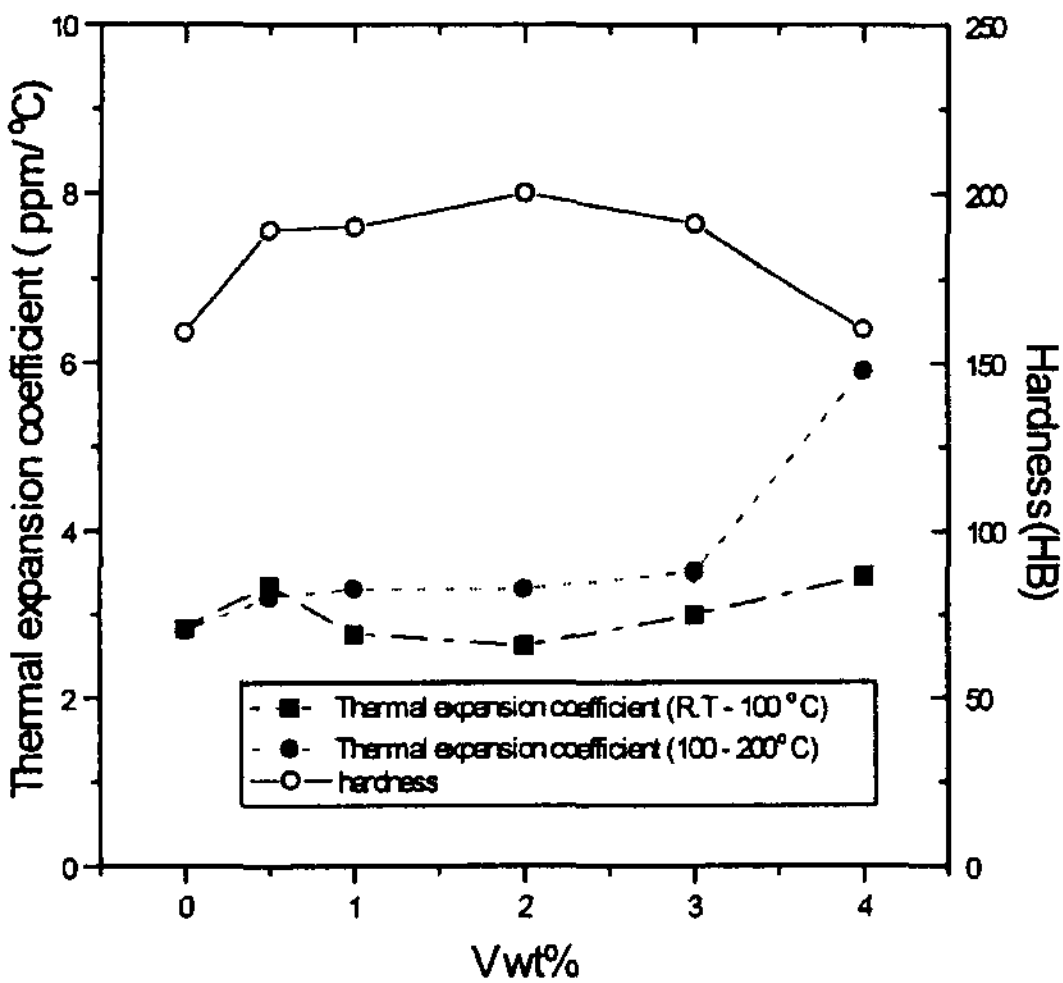


Fig. 3. Effects of V contents on Thermal expansion coefficient and Hardness. Composition : Fe-(34.7±0.39) wt%Ni-(0.62±0.16)wt%C-(0.57±0.1)wt%Si-(0.61±0.07)wt%Mn.

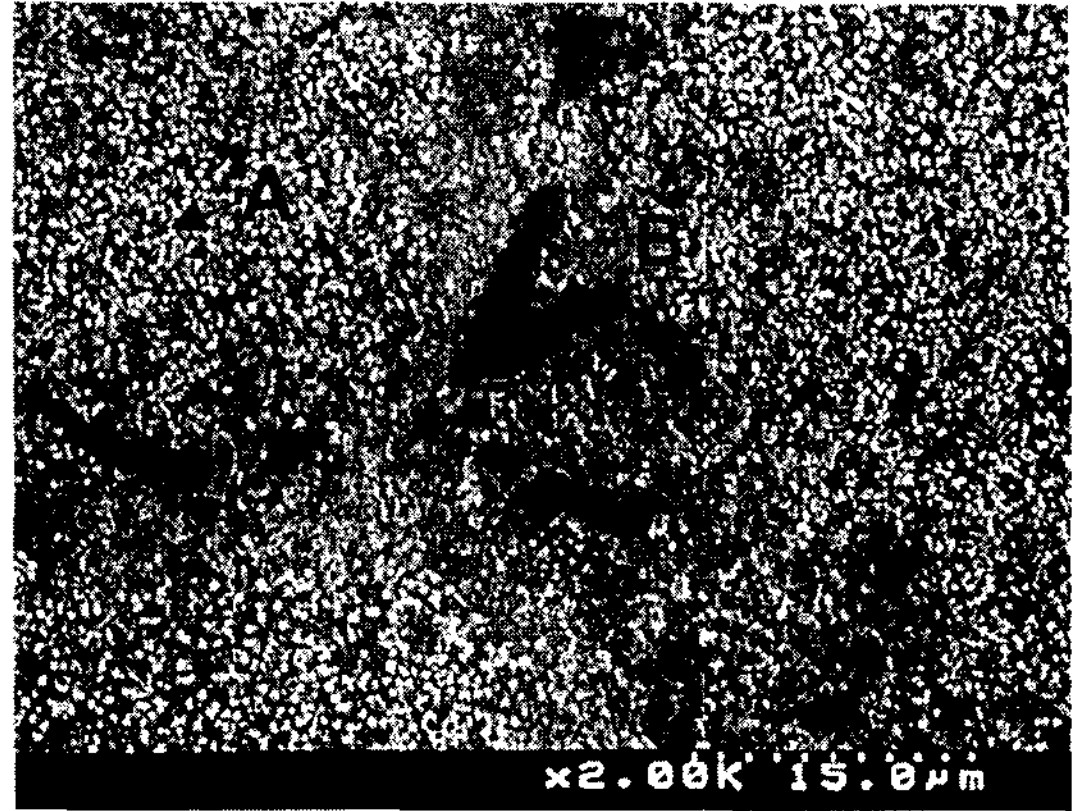


Photo. 2. Scanning electron micrographs showing distribution of precipitated carbide and eutectic carbide. A : Precipitated carbide B : Eutectic carbide Composition : Fe-35.5 wt%Ni-0.5 wt% C-0.54 wt%Si-0.62 wt%Mn-4.1 wt%V.

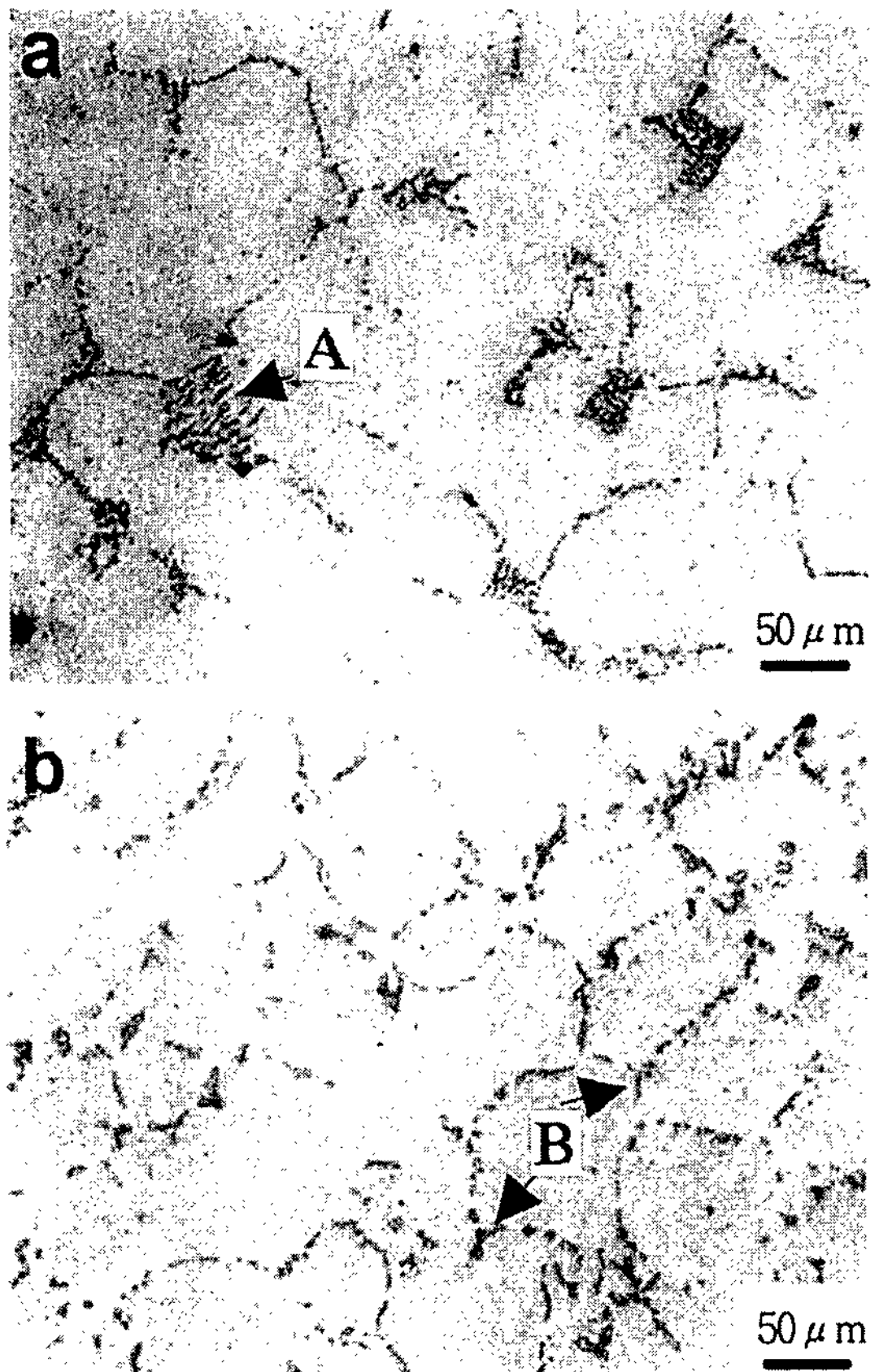


Photo. 3. Optical microstructure showing change of shape and distribution of carbide with varying Vanadium contents. a) Composition : Fe-34.68wt%Ni-0.67wt% C-0.6wt%Si-0.56wt%Mn-1.96%V b) Composition : Fe-34.33wt%Ni-0.62wt%C-0.67wt%Si-0.67wt% Mn-3%V

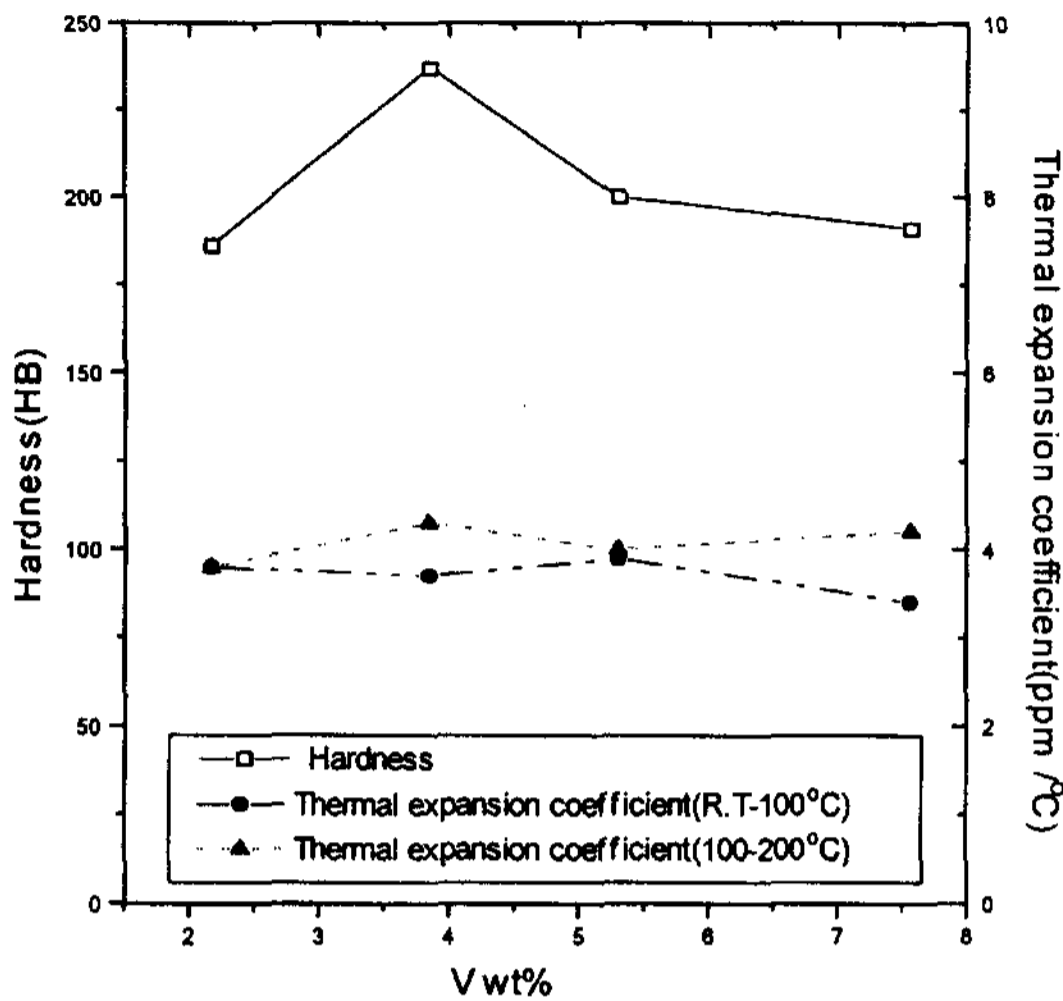


Fig. 4. Effects of V content on Thermal expansion coefficient and Hardness Composition : Fe-(34.2±0.9)wt% Ni-(1.6±0.11)wt%C-(0.45±0.05)wt%Si-(0.62±0.07)wt%Mn.

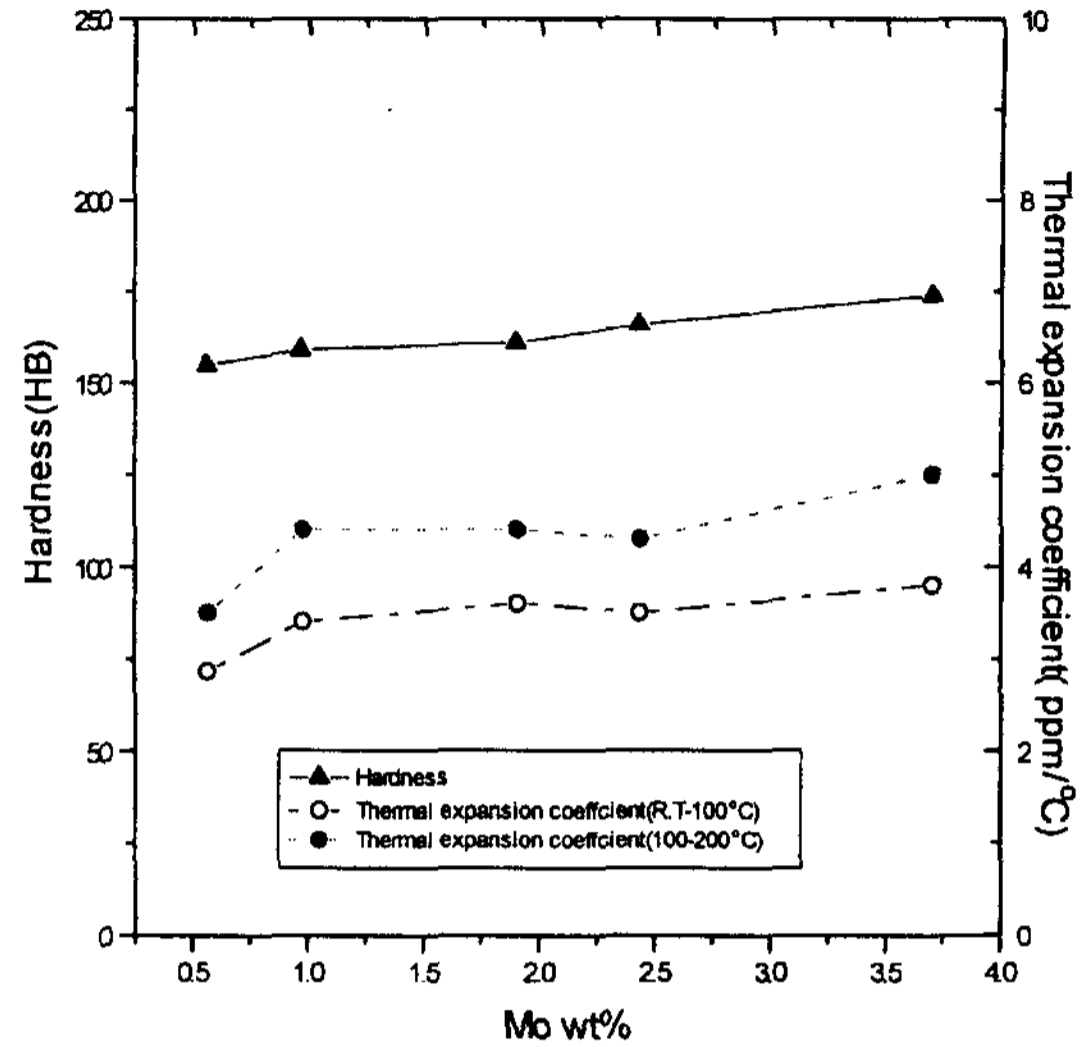


Fig. 5. Effects of Mo contents on Thermal expansion coefficient and Hardness Composition : Fe-(34.16±0.2)wt%Ni-(0.53±0.08)wt%C-(0.55±0.05)wt%Si-(0.6±0.07)wt%Mn.

Fig. 4는 탄소함량을 높인 고탄소 함량의 Fe-34Ni-1.6C-0.45Si-0.6Mn 합금에서 vanadium 함량에 따른 열팽창 계수와 경도값의 변화를 나타낸 것이다. 열팽창 계수는 vanadium의 함량 변화에 따라 거의 변화가 없이 일정한 값을 나타내고 있다. 경도는 3.85wt%V에서 237HB 였으나 vanadium 함량이 증가할수록 생성된 탄화물의 조대화로 인하여 경도값이 감소하였다.

vanadium의 첨가는 주강계 저열팽창 합금에서 기지 조직에 탄화물을 석출시키고 미세한 공정 탄화물과 탄소함량 약 1.6wt%에서 고경도의 정출탄화물을 형성 시키므로 경도향상에는 효과적이며 저열팽창 합금의 열팽창 특성을 악화시키지 않는다.

3.3 Mo첨가에 따른 경도 및 열팽창 계수의 변화

Fig. 5는 Fe-34Ni-0.5C-0.5Si-0.6Mn 합금에서 molybdenum 첨가에 따른 경도와 열팽창 계수의 변화를 나타내고 있다. 경도값은 molybdenum의 첨가량이 증가함에 따라 아주 완만히 증가하는 경향을 보이고 있으며 3.7wt%Mo의 시편은 0.97wt%Mo 시편에 비하여 경도값이 약 9% 정도 상승하였다. Photo. 4에서 보듯이 vanadium이 첨가된 시편에 비해 수지상정 내부에 석출된 탄화물들도 관찰되지 않았으며 molybdenum의 첨가량이 증가할수록 생성된 탄화물의 양은 증가하나 경도상승의 효과는 미미하여 생성된 공

정 탄화물들은 경도상승에 거의 영향을 끼치지 못하는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 5에서 보듯이 molybdenum의 첨가량 증가에 따라 열팽창 계수는 완만히 증가하는데 이는 vanadium과 마찬가지로 molybdenum은 응고중에 액상에 심하게 편석되는 원소로서 기지조직을 구성하는 수지상정 내부의 molybdenum 함유량은 매우 적어 열팽창 계수에는 적은 영향을 끼치기 때문이다.

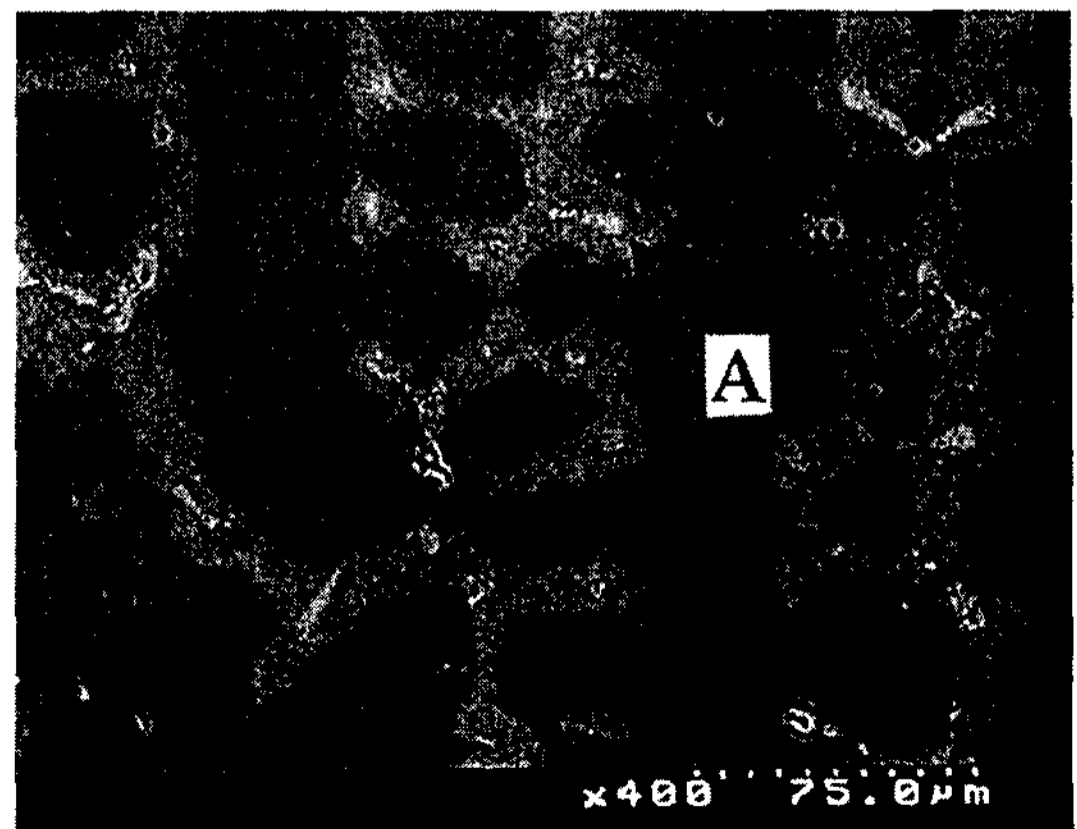


Photo. 4. Scanning electron micrographs showing distribution of carbide. Composition : Fe-34.1 wt%Ni-0.51wt%C-0.5wt%Si-0.57wt%Mn-3.7wt%Mo.

따라서 Mo은 Fe-34Ni-0.5C-0.5Si-0.6Mn계 인바합금의 열팽창 특성에는 나쁜 영향을 끼치지 아니하나 정도향상 원소로는 적합하지 않은 원소이다.

3.4 Mo, V 복합첨가에 따른 경도 및 열팽창계수의 변화

Fig. 6은 Fe-34Ni-1.6C-0.5Si-0.5Mn-3.8V 합금에서 molybdenum의 함량변화에 따른 경도값과 열팽창 계수의 변화를 나타낸 것이다. molybdenum의 첨가량이 증가하여도 경도값에는 거의 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있다.

Photo. 5에서 시편 a(Fe-33.8Ni-1.7C-0.4Si-0.6Mn-3.6V)는 vanadium이 단독으로 첨가된 시편으로 고경도의 공정 탄화물(A)과 Lamella 형태의 미세한 공정탄화물(B), 석출된 탄화물(C)들이 형성되어 있다.

시편 b(Fe-34Ni-1.7C-0.6Si-0.6Mn-3.7V-3.6Mo)는 vanadium과 molybdenum이 복합 첨가된 것으로서 고경도의 공정탄화물(A)은 초정 오스테나이트 내부에 균일하게 분포하지 못하고 입계에 편재하며 V단독첨가시 미세한 Lamella 형태이던 공정 탄화물이 molybdenum이 첨가됨에 따라 굵고 긴 조대한 형태의 공정 탄화물(Photo. 5의 사진 b의 B)의 형상이 되었다. Photo. 6의 사진 c,d는 시편 b(34Ni-1.73C-0.5Si-0.63Mn-3.7V-3.6Mo)에서 WDX를 활용하여 고경도의 탄화물(A)과 공정 탄화물(B)의 molybdenum과

vanadium의 함량을 선 분석한 것이다. 고경도의 탄화물(A)는 vanadium함량이 많았고 공정 탄화물은 molybdenum의 함량이 많았다. molybdenum의 첨가량이 많아질수록 탄화물의 량은 증가하나 공정탄화물은 조대화되고 고경도의 탄화물들은 입계에 편재하여 형성되었다. 또한 과량의 molybdenum첨가로 인하여 생성된 과량의 탄화물들은 재료의 가공시 탄화물들과 절삭공구와의 마찰을 유발시켜 재료의 피삭성에 심각한 영향을 끼치므로 과량의 molybdenum의 첨가는 피해야 할 것이다[8].

Molybdenum의 첨가에 따라 재료의 열팽창 계수는 아주 완만하게 증가하였으며 상온에서 100°C구간과 100°C~200°C구간에서의 열팽창 계수는 거의 차이가 나지 않았다.

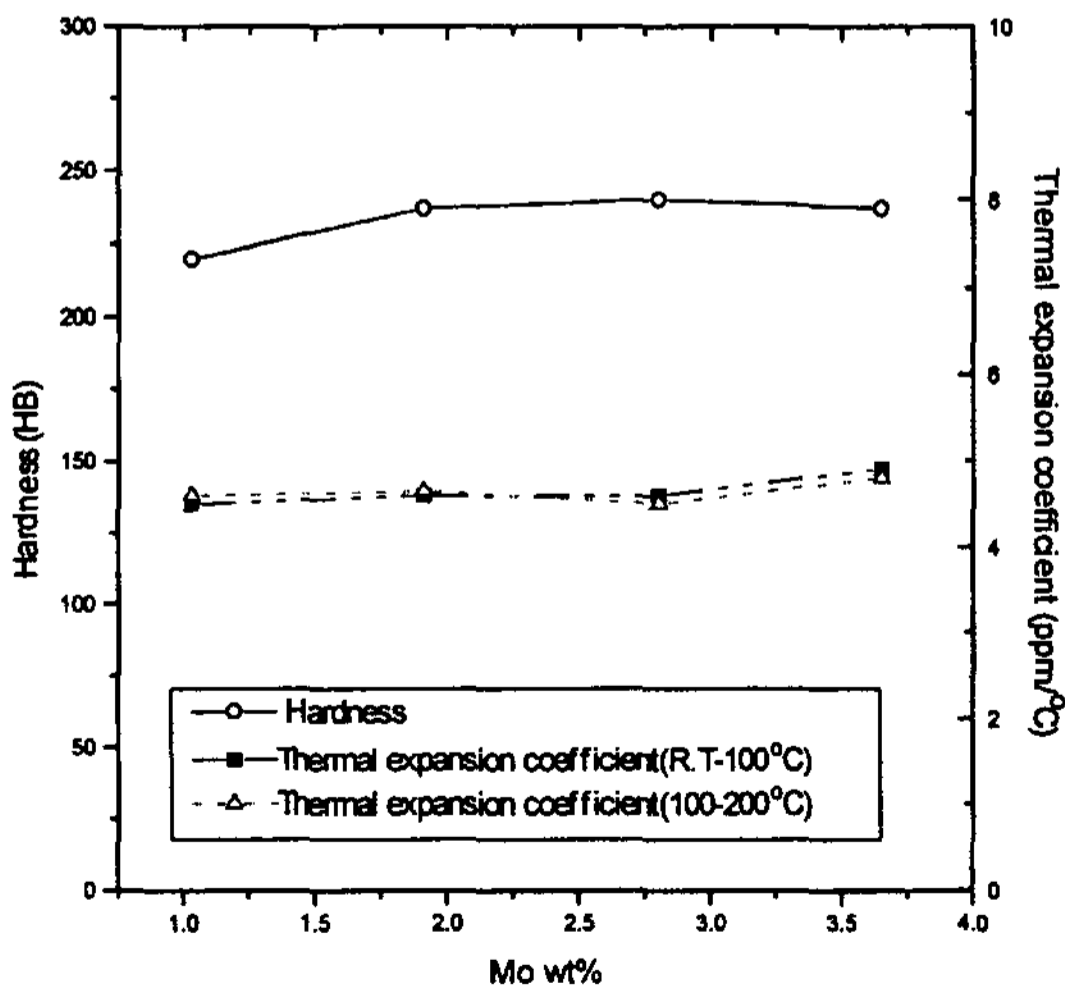


Fig. 6. Effects of Mo contents on Thermal expansion coefficient and Hardness Composition : Fe-(34.27±0.3) wt%Ni-(1.6±0.13)wt%C-(0.51±0.13)wt%Si-(0.59±0.04)wt%Mn-(3.83±0.24)wt%V.

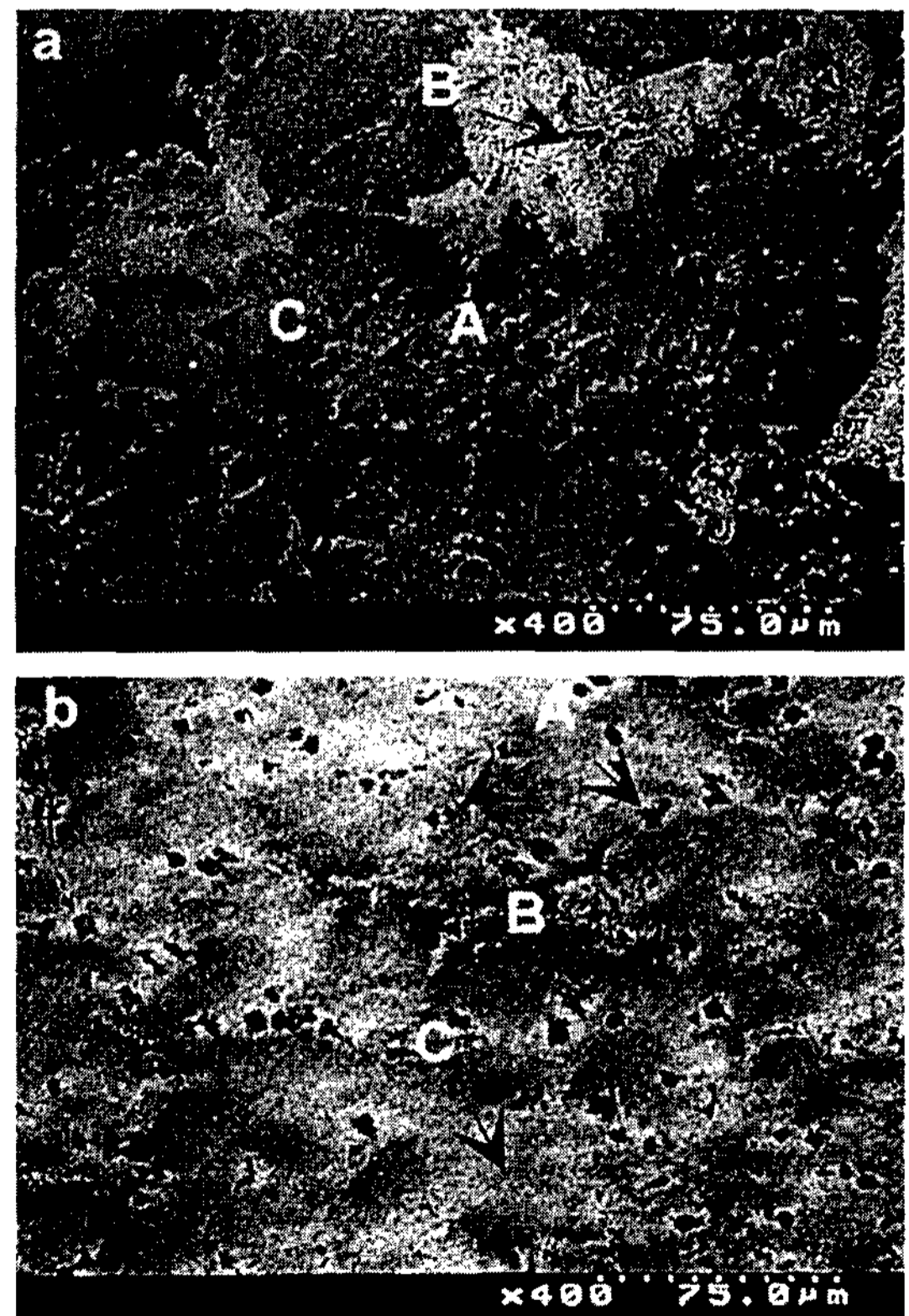


Photo. 5. Scanning electron micrographs showing shape and distribution of carbide a) Composition: Fe-33.8wt%Ni-1.73wt%C-0.39wt%Si-0.64wt%Mn-3.68wt%V A: Eutectic carbide, B: Eutectic carbide', C: Precipitated carbide, b) Composition : Fe-34.1wt%Ni-1.73wt%C-0.66wt%Si-0.63wt%Mn-3.7wt%V-3.65wt%Mo, A: V rich carbide, B: Mo rich carbide, C: Precipitated carbide.

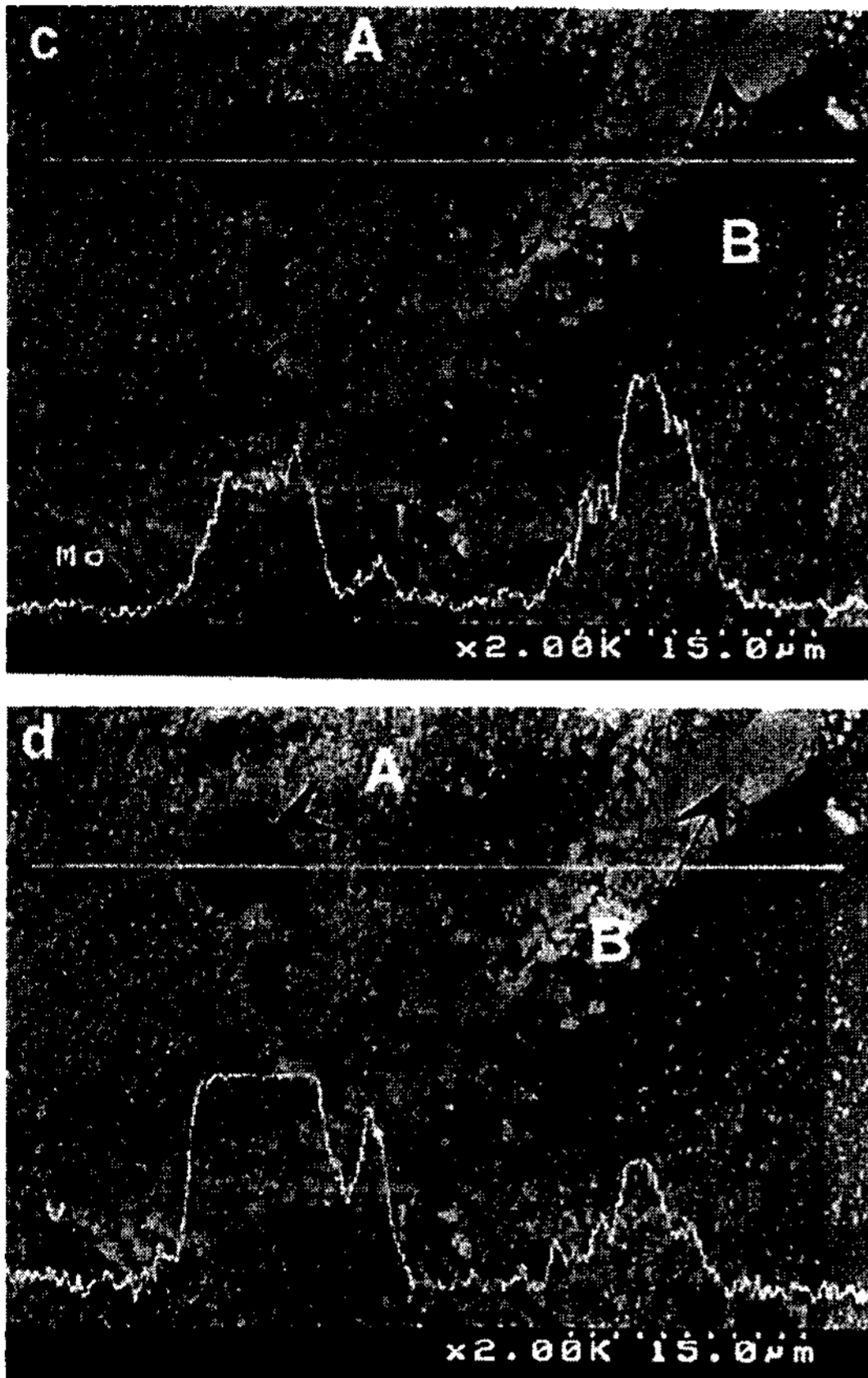


Photo. 6. Shape and distribution of carbide and WDX line analysis Composition : Fe-34.1wt%Ni-1.73wt%C-0.66wt%Si-0.63wt%Mn-3.7wt%V-3.65wt%Mo. A: V-rich carbide, B: Mo-rich carbide.

4. 결 론

탄소의 함량이 약 0.6~1.5%인 주강계 저열팽창 합금에서 효과적인 경도상승 원소로 추측되어지는 molybdenum, vanadium의 첨가에 따른 저열팽창 합금의 열팽창 특성과 경도의 변화를 관찰하였으며 결과는 다음과 같다.

1) Fe-34Ni-0.44Si-0.6Mn-3.8V합금에서 1.73wt%C 첨가시 생성된 고경도 탄화물에 의하여 1.0wt%C 첨

가에 비해 경도 값이 약 45%상승하였으며 그이상의 탄소함량에서는 정출된 공정흑연으로 인하여 경도값이 감소하였다. 또한 C의 함량이 증가할수록 열팽창계수는 증가하였다.

2) C의 함량이 약 0.6%인 저열팽창 합금에서 vanadium의 함량이 1.96%까지 첨가되었을 때 경도값이 증가하였으나 그 이상에서는 공정 탄화물이 조대화 되어 경도값이 감소하였다. C의 함량이 약 1.6%인 저열팽창 합금에서 vanadium 함량이 약 4%에서 경도값이 증가하였고 그이상의 vanadium첨가시 경도값은 다시 감소하였다. 열팽창 계수는 탄소함량 0.6%인 저열팽창 합금에서는 vanadium의 첨가량이 증가함에 따라 완만히 증가하였고 탄소함량 약 1.6wt%인 저열팽창 합금에서는 vanadium의 첨가량이 증가하여도 열팽창 계수의 변화는 거의 없었다.

3) Fe-34Ni-0.6C-0.5Si-0.6Mn합금에서 molybdenum의 첨가량이 증가함에 따라 경도값과 열팽창 계수는 아주 완만히 증가하였다.

4) Fe-34Ni-1.6C-0.5Si-0.59Mn-3.8V합금에서 molybdenum의 첨가량이 증가하여도 경도값은 거의 증가하지 않았으며 열팽창 계수도 거의 변하지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] D. D. Johnson, F. J. Pinski, J. B. Stauton, B. L. Gy rffy, G. M. Stocks : Physical Metallurgy of Controlled Expansion Invar-Type Alloys, Kenneth C.Russel, Darrell F.Smith, TMS(1989), p. 4.
- [2] H. Saito : Physics and Application of Invar Alloys, Maruzen Co., Tokyo (1978) 18.
- [3] H. Zahres, M. Acet, W. Stamm and E. f. Wassermann : J. Magn. Mater., 2 (1988) 80.
- [4]李宗炫, 金學信, 金喜中, 姜日求 : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. Vol. 29, No. 12 (1991)
- [5] 문병문 등 : 주조 제17권 제1호(1997. 2)
- [6] EUROPEAN PATENT APPLICATION : EP 0 343 292 A1.
- [7] 旗手稔 등 : 鑄物, 第66卷, 第11號, (1994), pp. 809~814.
- [8] 문병문 등 : 주조 제17권 제2호 (1997. 2).