

論 文

용해조건 및 합금원소 첨가에 따른 고규소 내산주철의 기계적 성질 및 부식속도의 변화

김정철[†] · 한동운 * · 백진현 * · 백승한 * · 문병문 ** · 신제식 ** · 이영국

Variations of Mechanical Properties and Corrosion Rate with Melting Conditions and Alloying Elements in High Silicon Cast Irons

Jung-Chul Kim[†], Dong-Woon Han*, Jin-Hyun Baik*, Seung-Han Baik*, Byung-Moon Moon**, Je-Sik Shin** and Young-Kuk Lee

Abstract

High silicon cast irons(HSCI) with the high acid resistance have been used for the prevention of acid corrosion occurring in various structures under acid conditions. However, the HSCI is only known as one of materials which have high acid resistance, but few work has dealt with this material in domestic. Therefore, in this study, the acid resistance of various cast irons with alloying elements and melting conditions have been examined, and studied the influences of the matrix structures, mechanical properties and morphologies of graphite. The results obtained in this study are as follows : In case of melting temperature, the mechanical properties of specimen manufactured with high temperature of 1650°C showed higher value because the inclusion and impurity were removed. In case of pouring temperature, the mechanical properties of specimen fabricated below 1350°C of pouring temperature showed higher value because the amount of gas absorption from atmosphere decreased during the solidification time. The corrosion rate decreased with increase in Si content. On the other hand, Mn addition appeared an opposite trend with Si.

Keywords : High silicon cast iron(HSCI), Acid resistance, Corrosion rate, Mechanical property, Hydrogen gas

(Received March 9, 2004 ; Accepted July 19, 2004)

1. 서 론

선진 외국에서는 부식에 의한 경제적 손실액이 무려 GNP의 5%라는 통계자료가 1930년대 후반에 공식화되면서부터 방식기술을 개발하여 왔고 이에 필요한 소재 산업도 상당히 발달되어 있다. 특히, 전기방식의 양극 소재로 가장 많이 사용되고 있는 고규소 내산주철은 규소를 다량(14~15wt.%) 함유하므로 기계적 츠성과 가스흡수 경향이 매우 크다[1-4].

따라서, 제조시 재재물과 가스결합을 제거하기 위하여 1차 용해를 통해 모합금을 제조한 후, 2차 용해에

서 제조된 모합금을 신속하게 용해하는 방법[5]과 용탕 중에 교반장치를 삽입하거나 불활성가스를 취입시켜 탈수소 처리하는 방법[6] 등을 사용하여 왔으나, 제조공정이 매우 복잡한 문제점이 있다. 미국, 카나다, 일본 등의 소수의 회사에서만 내산주철의 합금설계 및 재료 양산기술을 확보하여 내산부품을 독점적으로 공급하고 있는 실정이며, 국내에서는 현재까지 전량 수입에 의존하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 내산주철의 제조공정을 보다 단순화하여, 생산원가를 절감함과 동시에 안정적인 고규소 내산주철의 생산 및 제조기술을 확보하기 위한

연세대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-140, Korea)

*(주)우진 계측기술연구소(Research Institute of Measuring Technology, Woojin Inc., Kyonggido 445-813, Korea)

**한국생산기술연구원(Korea Institute of Industrial Technology, Inchon 406-130, Korea)

[†]E-mail : jckim@woojininc.com

기초적 자료를 마련하고자 하였다. 이를 위하여 용해 및 주입온도, 미쉬메탈 첨가 등 용해조건과 합금성분 변화에 따른 기계적 성질 및 부식특성의 변화에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 용해조건 및 시편제조

본 연구에서는 1차 용해만으로도 기존의 내산주철과 동등 이상의 특성을 갖기 위해 용해온도는 1,350~1,650°C, 주입온도 1,300~1,400°C로 변화를 주었으며 mischmetal을 첨가하여 용해하였다. 각 조건에서의 수소가스량, 인장강도, 충격치를 측정하여 최적의 용해조건을 선정하였다. 또한 제조된 시험편의 성분을 확인하고자 XRF, C분석기를 사용하였다.

2.2. 수소가스량 측정

내산주철은 Si량이 14wt.% 정도로 매우 높기 때문에 수소가스의 함유량 및 흡수량이 대단히 커서, 응고 시에 가스방출로 인한 blow hole, pin hole 등 주조 결함이 발생하기 쉽다. 따라서 수소가스량 제어는 내산주철 특성에 영향을 미치는 매우 중요한 인자이다. 수소가스량 측정은 quartz tube를 사용하여 용해온도와 주입온도 변화에 따른 시료를 채취한 후 LECO社의 Hydrogen Determinator(RH-404)를 사용하여 분석하였다.

2.3. 인장강도 측정 및 충격시험

내산주철은 취성이 매우 커서 기계가공이 불가능하기 때문에 JIS 8호 C형 봉상시험편을 직접 주조하여 인장시험편으로 사용한다. 시험편은 주물결함이 존재할 수 있으므로 각 조건당 10개 이상의 시험편을 주조하여, Instron사의 만능시험기를 사용하여 평균인장 강도를 구하였다.

충격시험은 내산주철이 매우 취약하므로 노치가 없는 55×10×10(mm)의 시험편을 방전가공을 통하여 정밀하게 제작한 후, Charpy 충격시험기를 사용하여 상온에서 충격시험을 행하였다.

2.4. 조직관찰

내산주철의 현미경 조직을 보면, 흑연이 편상흑연 형태로 정출되어 있다. 이러한 편상흑연은 의편상 또는

공정상흑연 보다 인장강도가 낮다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 mischmetal과 같은 접종체를 첨가하여 흑연형상의 변화를 관찰하고자 하였다. 흑연 형상 변화를 관찰하기 위해서는 주조 후 파단면을 기계 연마한 후 광학현미경을 사용하여 저배율(300배 이하)로 관찰하였고, SEM을 사용하여 기지조직의 변화도 관찰하였다.

2.5. 내산성시험

1) 침지시험

내산주철의 각종 산에 대한 부식특성을 평가하기 위하여 36% 염산과 65% 질산 용액 중에서 침지실험을 실시하였다. 침지실험은 시험편을 10×10×50(mm)로 연마가공하여 일정시간 침지시킨 후 침지 전후의 시편 무게의 감소량을 측정하여 부식특성을 조사하였다.

2) 양극감량시험[7]

내산주철이 스테인레스 압연공장의 산세라인용 전극판으로 사용되기 위해서는 산세액 중에서 시편의 소모되는 양이 적어야 한다. 본 연구에서는 실제 산세라인에서 내산주철이 전극판으로 사용될 때 특성을 유추해 보고자 실험실 규모에서 모의실험을 하였다. 시험편은 10×10×50(mm)로 연마가공한 후 같은 표면적이 되도록 시험편을 산용액 중에 담근 후, 직류전원공급기를 이용하여 양극에 설치된 시험편에 일정량의 전류를 통해 주고 일정시간 경과후에 시편무게의 감소량을 측정하였다. 양극감량은 절대값이 없으므로 동일조건에서의 수입품의 무게감량을 비교하여 본 연구 성과를 검증하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용해조건에 따른 기계적 성질의 변화

1) 용해온도의 영향

기존의 내산주철 용해시에는 1400°C 이하의 저온에서 용해를 실시하는데, 이러한 경우 10 kgf/mm² 이상의 인장강도를 얻을 수 없었다. 이는 Si 원재료에 포함된 불순물이 완전히 제거되지 못하여 주조 후 개재물이 형성되기 때문이다.

따라서, 본 연구에서는 용해온도를 기존의 1350°C 저온용해와 개재물을 제거하기 위하여 1650°C의 고온 용해를 하여, Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 수소함유량은 고온용해시 다소 높았으나, 저온용해에서는 Fig.

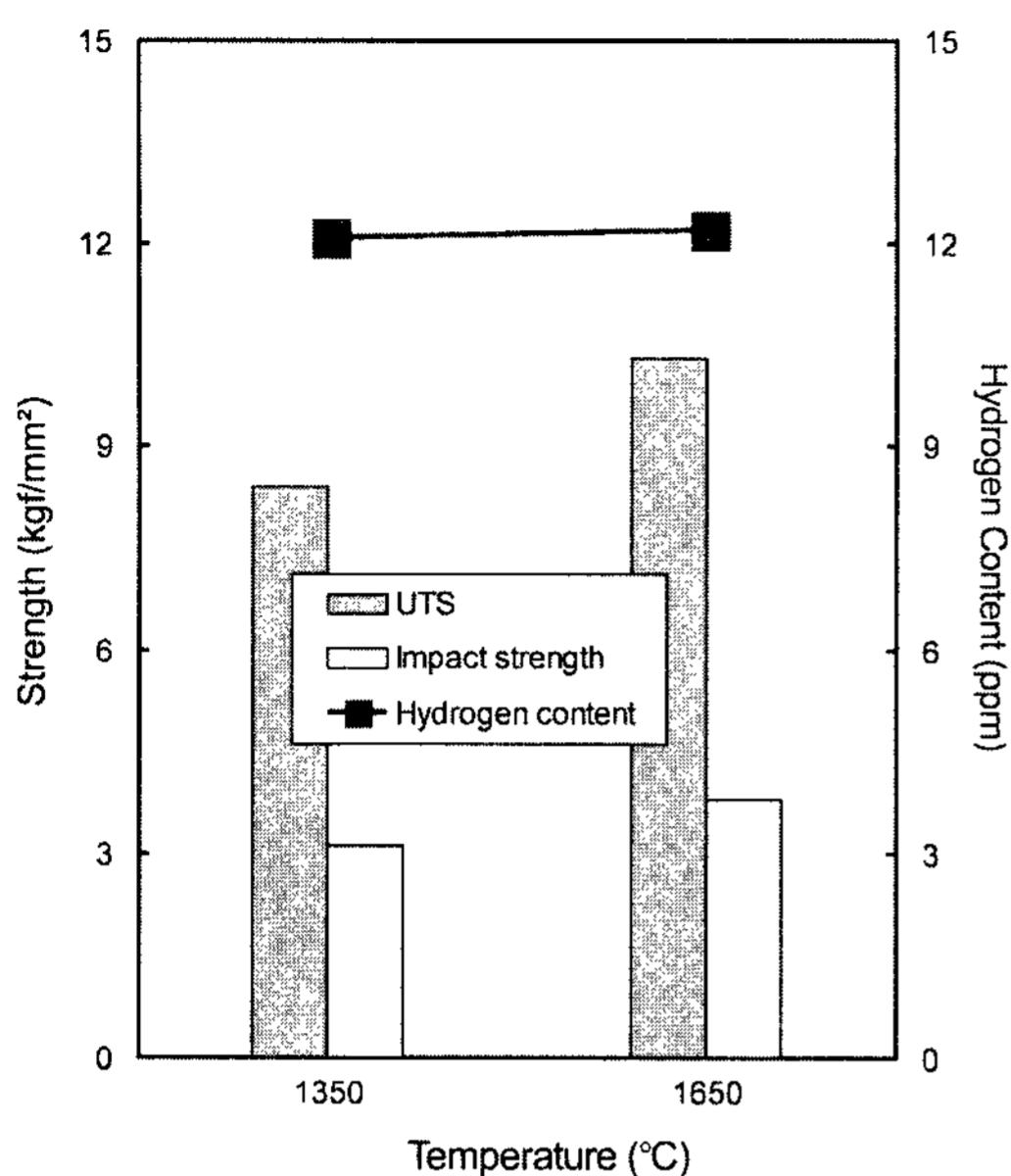


Fig. 1. Variation of mechanical properties and hydrogen content with melting temperature in non-inoculated cast iron.

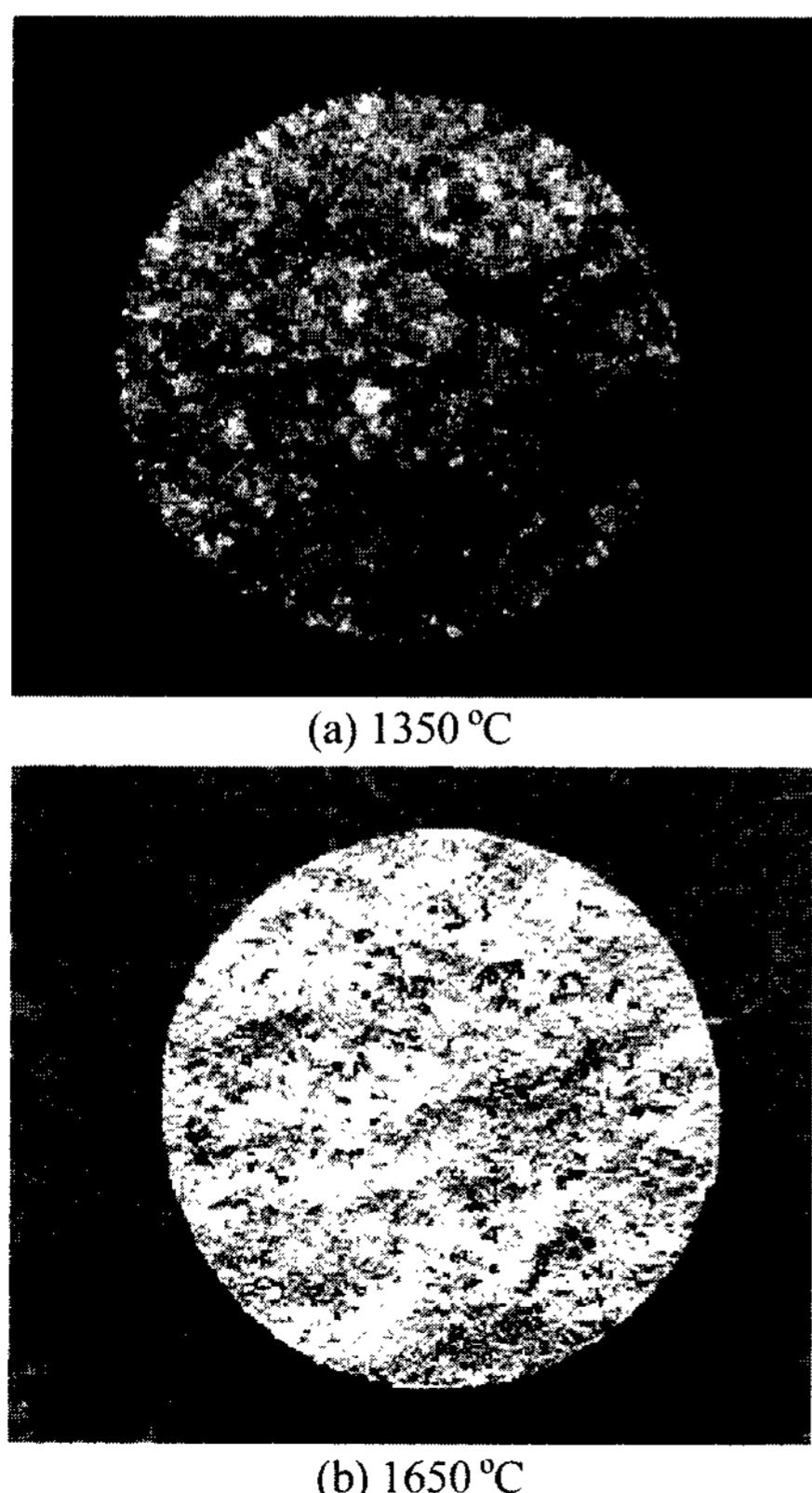


Fig. 2. Comparison of fracture with melting temperature.

2에 나타난 것과 같이 다량의 개재물이 잔존하여, 가스 결함이 다소 높은 고온용해의 경우보다 인장강도가 낮았다. 개재물의 성분을 조사하기 위하여 EDS로 분석한 결과, 위에서 예측했듯이 Si외에 탄화물등 불순물들로 판명되었다(Fig. 3). 이는 내충격성을 평가하는 충격시험을 한 결과인 Fig. 1에서도 같은 양상을 보였다. 즉 가스결함보다는 개재물에 의한 결함이 재료를 더욱 취약하게 만드는 것으로 생각된다.

2) 미쉬메탈 접종의 영향

고온용해에 의한 가스결함을 제거하기 위하여 미쉬메탈을 0.2% 접종하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이, 인장강도와 충격치가 크게 개선되었다. 이는 미쉬메탈을 접종함으로써 수소함유량이 감소하여 Fig. 5와 같이 가스결함이 크게 줄었으며, 흑연형상이 일반적인 미세편상에서 공정편상으로 바뀌었기 때문이다.

3) 주입온도의 영향

고온용해 및 미쉬메탈 접종을 한 후, 1300°C에서 1450°C까지 주입온도를 변화시켜 주조하여, Fig. 6의 결과를 얻었다. 1350°C 이하의 저온주입을 할 경우, 주입온도까지의 냉각과정에서 가스 배출량이 많아 가스결함이 거의 없는 양호한 조직을 얻을 수 있어서 인

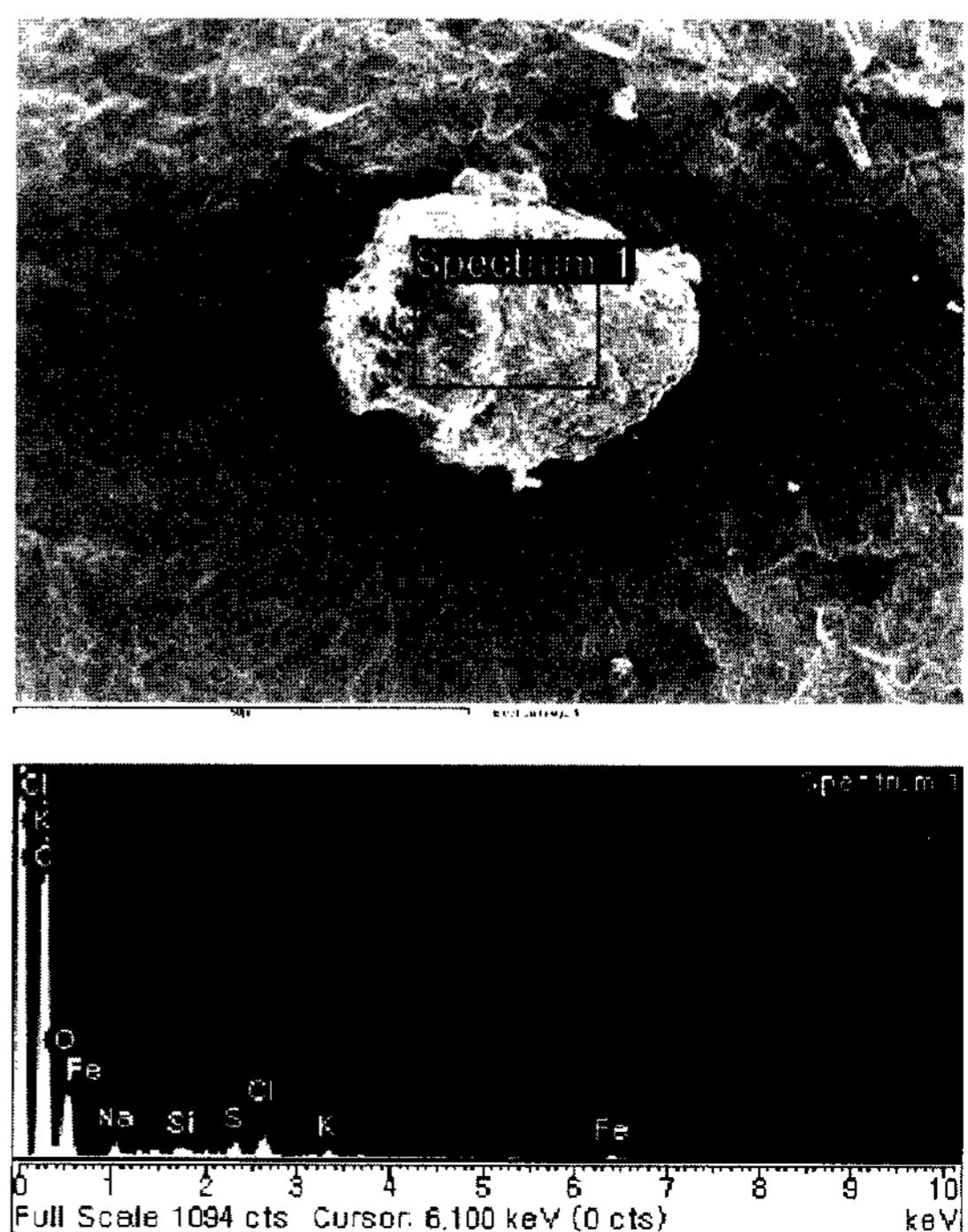


Fig. 3. Analysis of inclusion making use of EDS.

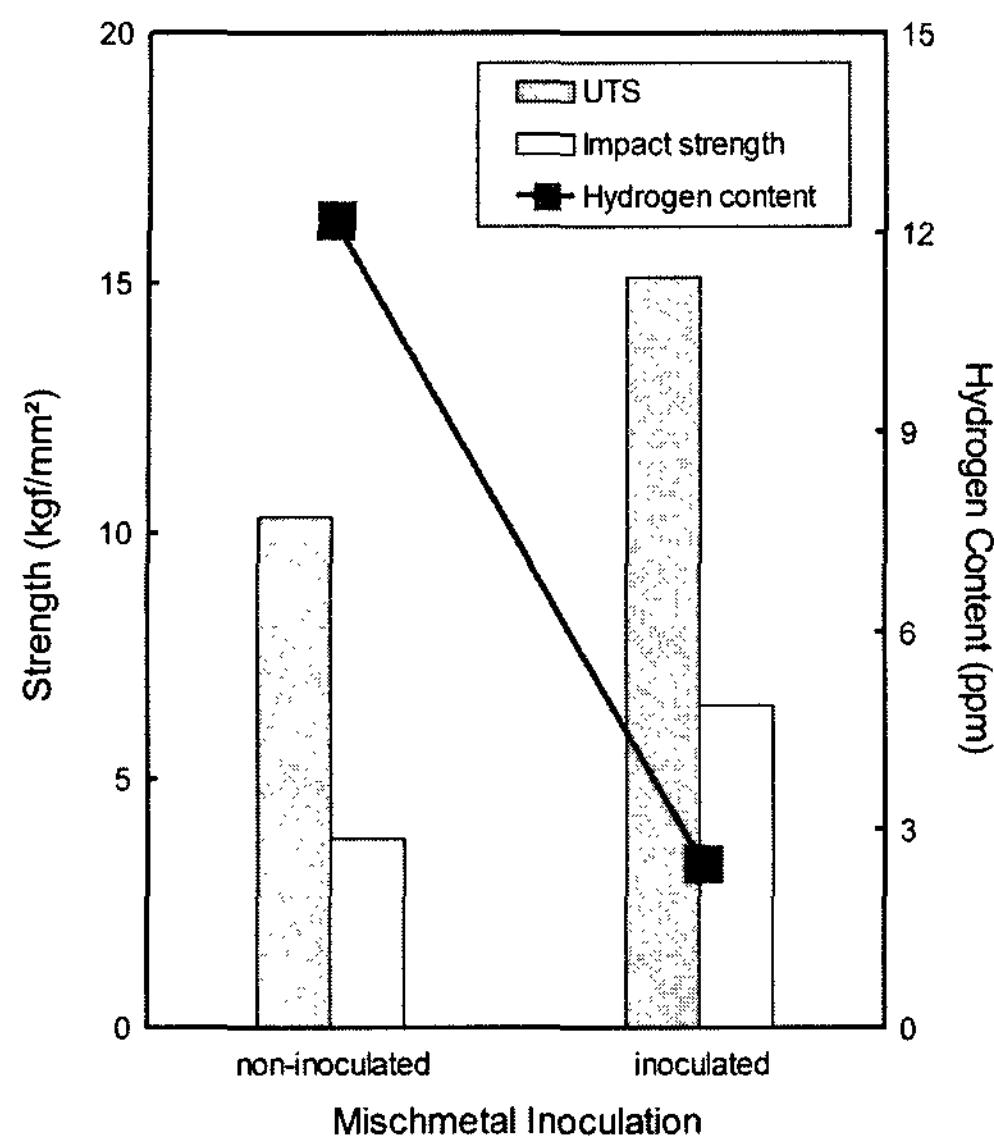


Fig. 4. Variation of mechanical properties and hydrogen content with inoculation of mischmetal.

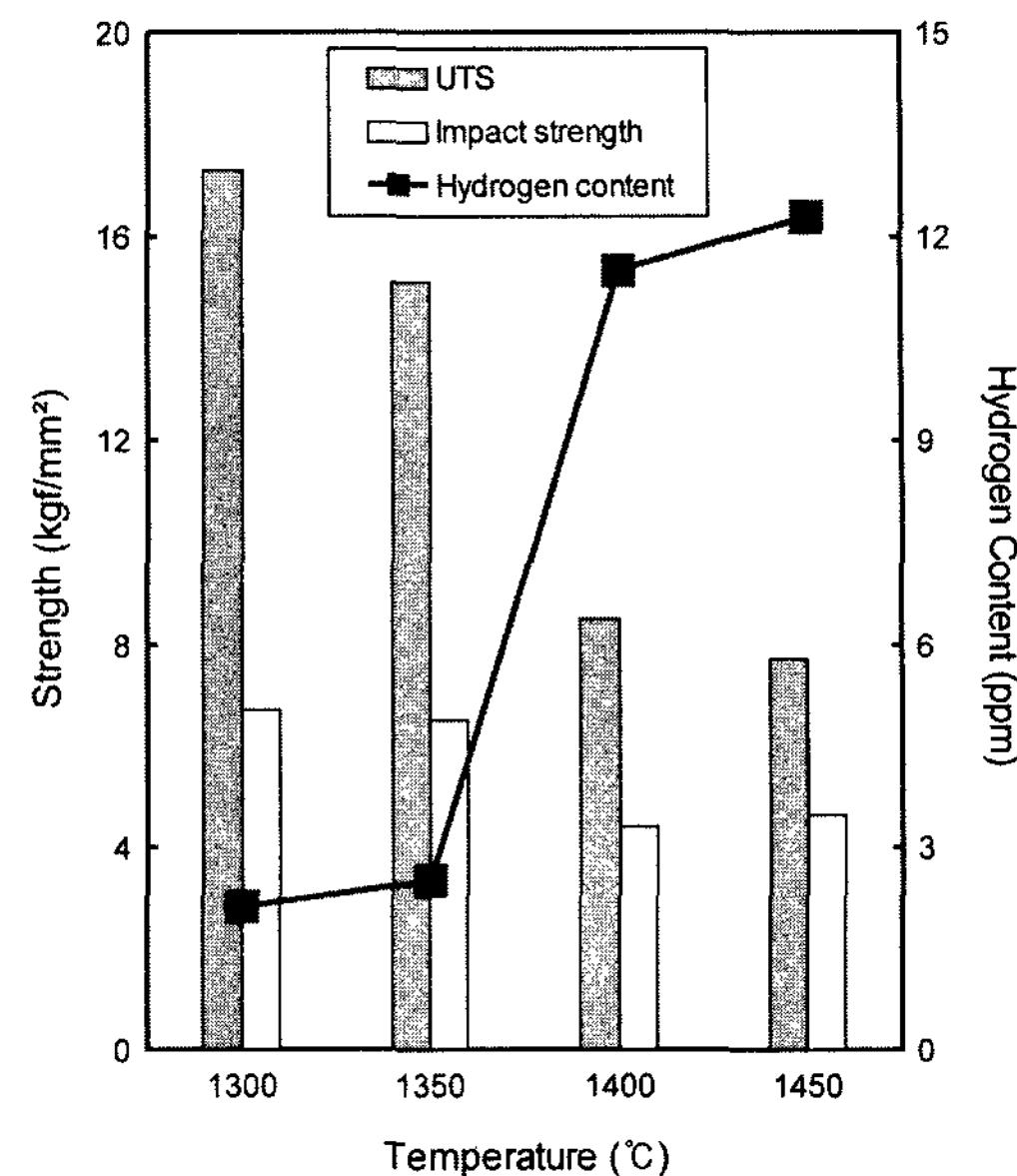


Fig. 6. Variation of mechanical properties and hydrogen content with pouring temperature.

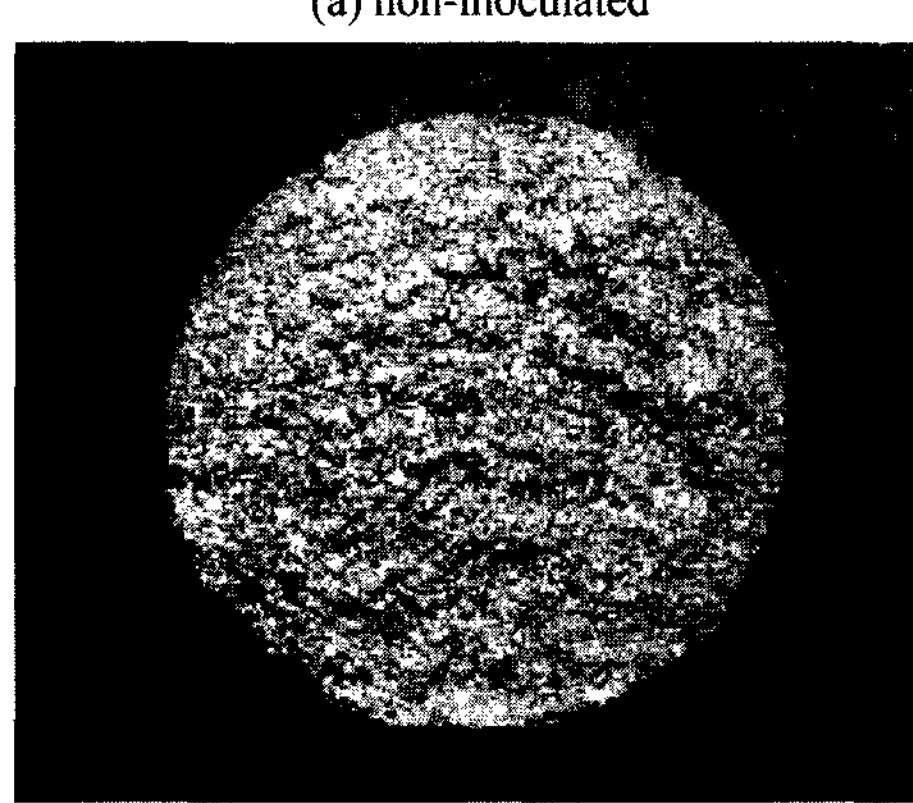
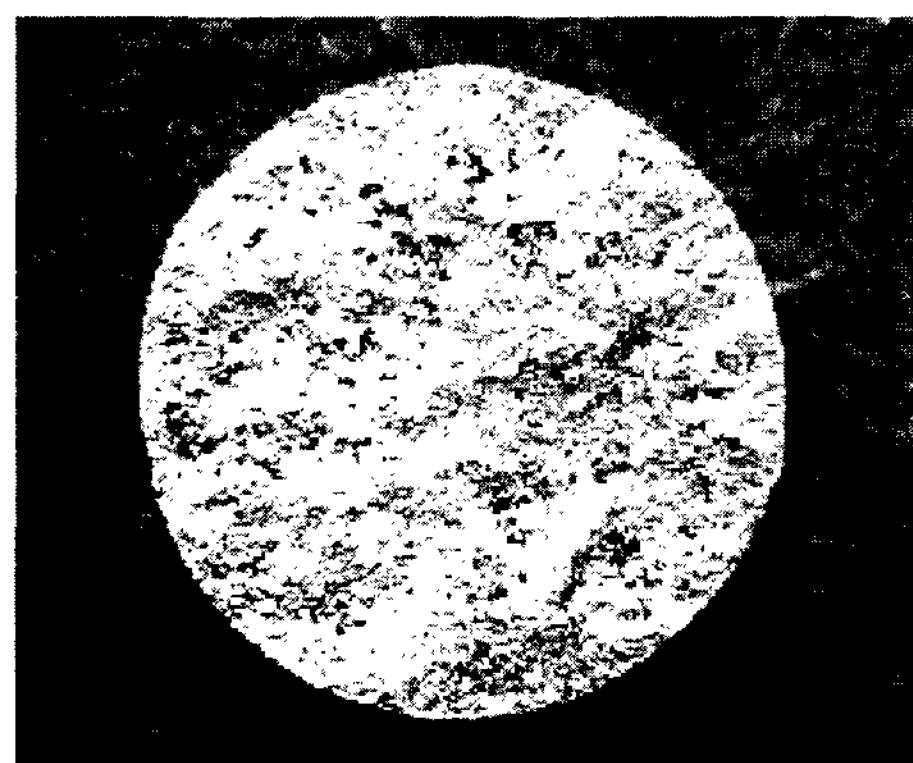


Fig. 5. Comparison of fracture with inoculation of mischmetal.

장강도 및 충격강도가 크게 개선된 것으로 생각된다. 또한, Fig. 7에서 보이는 바와 같이 1350°C의 저온주입시에는 결정립 성장시간이 짧아 결정립이 미세하게 된 것도 인장강도를 향상시키는 원인이 되었다.

4) 미쉬메탈 첨가량의 영향

미쉬메탈 첨가량에 따른 인장강도 및 내식성의 변화를 조사하고자, 미쉬메탈을 0~1.0wt%로 변화시켜 접종하였다. Fig. 8에 인장강도 및 내식성의 변화를 나타내었는데, 0.2% 이상을 첨가하였을 경우에는 강도의 변화는 거의 없었다. 즉, 미쉬메탈은 결정립을 미세화하고 동시에 흑연형상을 공정상으로 하여 인장강도를 향상시키나, 0.2%정도면 충분하고 그 이상이 되면 산화물을 형성시켜 더 이상의 강도개선효과는 없는 것으로 생각된다. 따라서, 경제성을 고려하여 미쉬메탈은 0.2~0.4%로 고정하고자 한다.

한편, 36% 염산용액에서 침지시험시 내식성은 0.2% 정도면 만족할 만한 수준으로 판단되었다.

3.2. C, Si 및 Mn 첨가량이 기계적 성질 및 내산성에 미치는 영향

실제 내산주철이 적용되는 영역은 무궁무진하고 개개의 영역마다 산 종류등 환경조건이 다르기 때문에 성분변화에 따른 특성을 파악하여 적용조건에 맞는 재

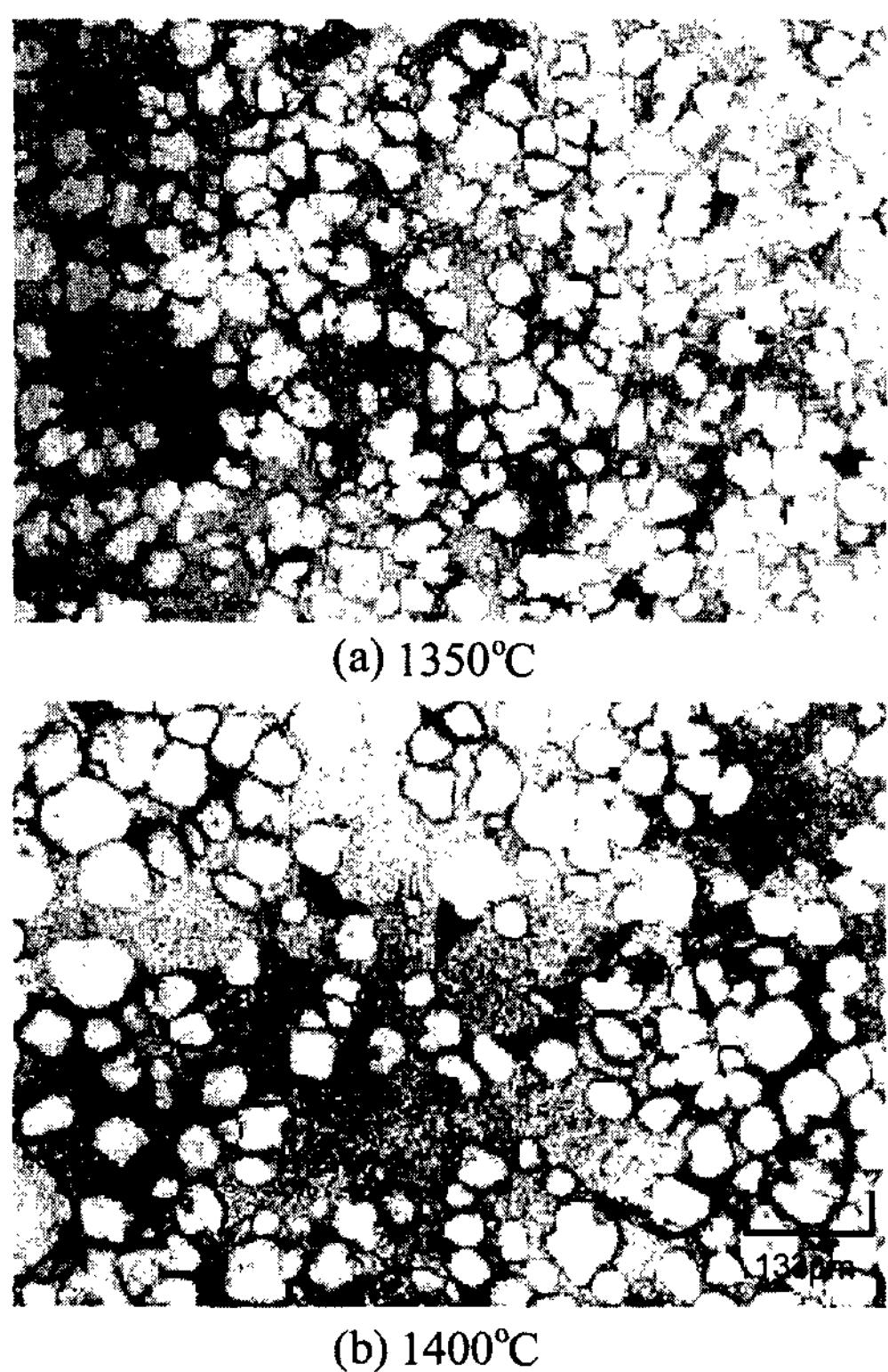


Fig. 7. Optical microstructures according to pouring temperature.

료를 적절하게 적용시키는 작업이 필요하다. 또한, 내 산주철의 주요 성분인 C, Si의 함유량에 따라 응고온도가 크게 변화하기 때문에, 이에 따른 응고온도를 측정하여 주입온도를 결정하는 것도 매우 중요한 일이다. 따라서 본 연구에서는 C, Si 및 Mn 첨가량을 변화시킴으로써 각각의 특성을 조사하고자 하였다.

1) C 및 Si 첨가량에 따른 응고온도의 변화

Fig. 9에는 C 및 Si 함량에 따른 액상선 온도의 변화를 나타내었다. 0.9%C에서는 평균 1%Si당 약 23.6°C가 낮아졌고, 1.2%C에서 1%Si당 약 23.1°C가 낮아지는 결과를 얻었다. 즉, C 함량에 관계없이 Si 첨가에 의한 응고온도의 저하량은 비슷한 것으로 나타났다. 이러한 결과를 기준으로 주입온도를 액상선 온도+(100~150°C)으로 결정하였다.

2) C 및 Si 변화에 따른 특성변화

Fig. 10에서는 C 및 Si 함량에 따른 인장강도의 변화를 나타내었는데, 7.5%Si의 경우를 제외하고는 C 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 10%Si 이상에서는 C이 공정상 흑연으로 존재하여 강도향상에 기여한 것으로 생각된다. 또한, 10%Si가 가장 인장강도가 낮은 것으로 나타났는데, 이는 다시 말하면 가장 취약한 조성 대역으로 생각할

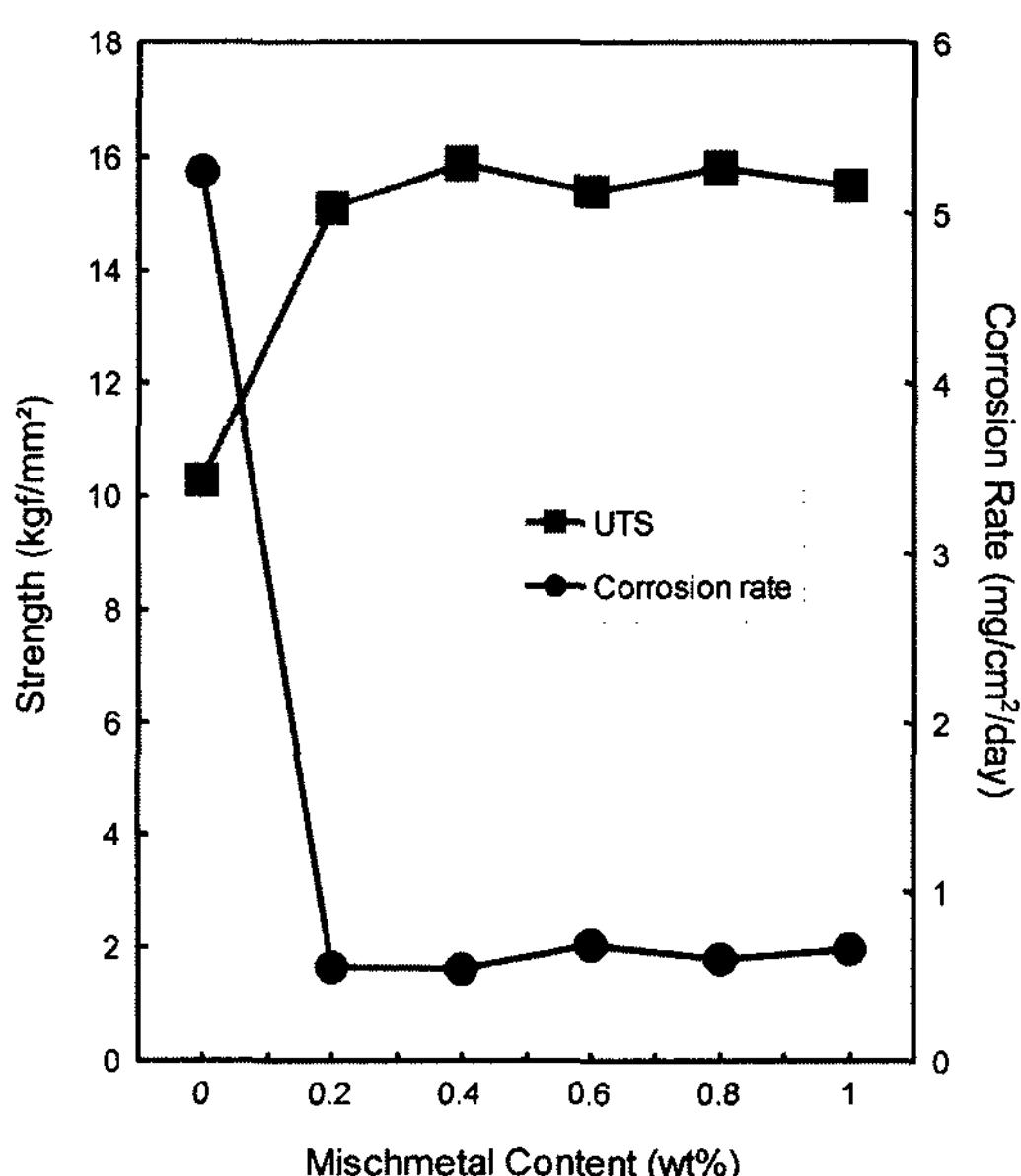


Fig. 8. Variation of tensile strength and corrosion rate with inoculation content of mischmetal.

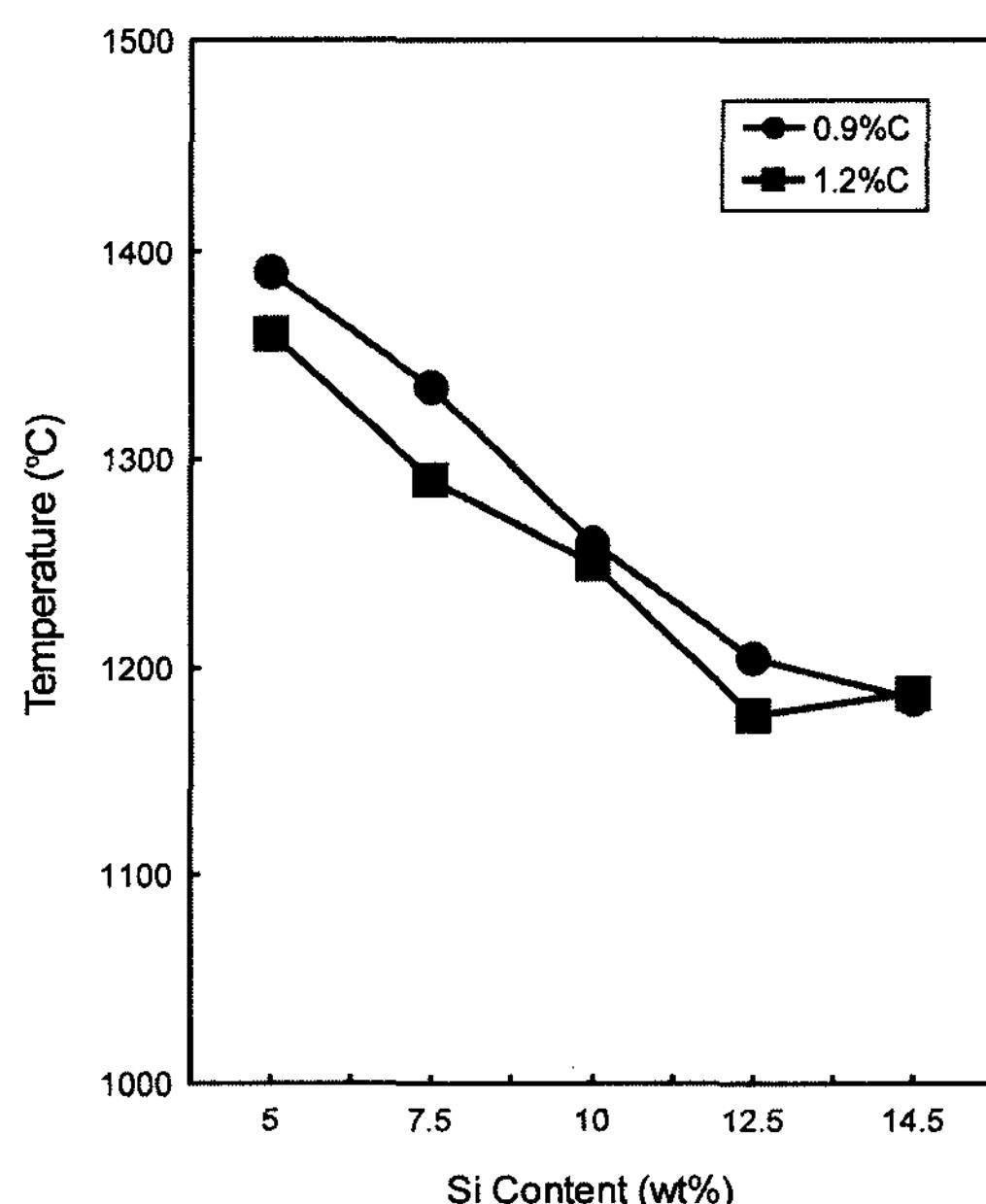


Fig. 9. Variation of solidification temperatures with C and Si content.

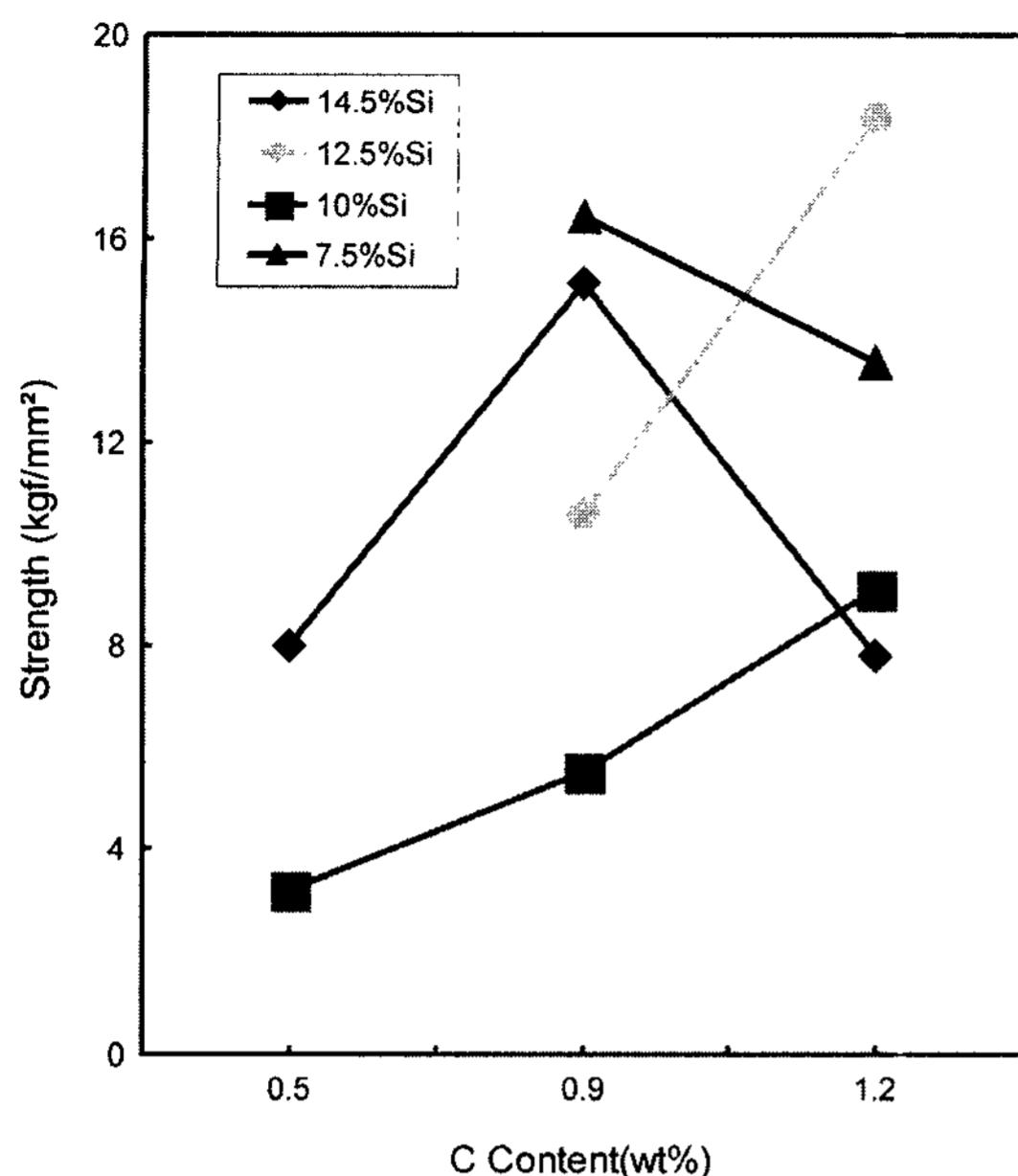


Fig. 10. Variation of tensile strength with C and Si content.

수 있다. 또한 그 이상의 Si 조성에서는 인장강도가 향상되는 경향을 보였는데, 이는 공정상 흑연이 보다 잘 생성되는 Si 조성으로 근접하기 때문인 것으로 생각된다.

한편, Fig. 11에 C 및 Si 함량에 따른 염산에서의 부식속도의 변화를 나타내었는데, C 함량에 관계없이 Si 함량이 증가할수록 내산성이 크게 향상되는 경향을 보였다. 이는 Fig. 12에 나타난 것과 같이 공정상 흑연이 염산에서의 내산성에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 Si 함량이 증가할수록 치밀한 SiO_2 산화막이 많이 생성되어 내산성이 향상된 것으로 생각된다.

Fig. 13에는 양극감량시험결과를 나타내었는데, 염산 침지시험결과 같은 경향을 나타내었다.

(3) Mn의 영향

주철의 5대 원소중의 하나인 Mn의 영향을 알아보기 위하여 2.7%까지 변화시켜 시험한 결과, Fig. 14의 결과를 얻었다. Mn 함량이 증가할수록 인장강도가 저하하였는데, 이는 과다한 Mn량으로 인한 MnS 석출에 따른 취성강화로 인한 것으로 생각된다. 내산성도 저하하였는데, 이는 Mn량 과다에 의한 부분 편석으로 국부부식이 되었기 때문으로 생각된다.

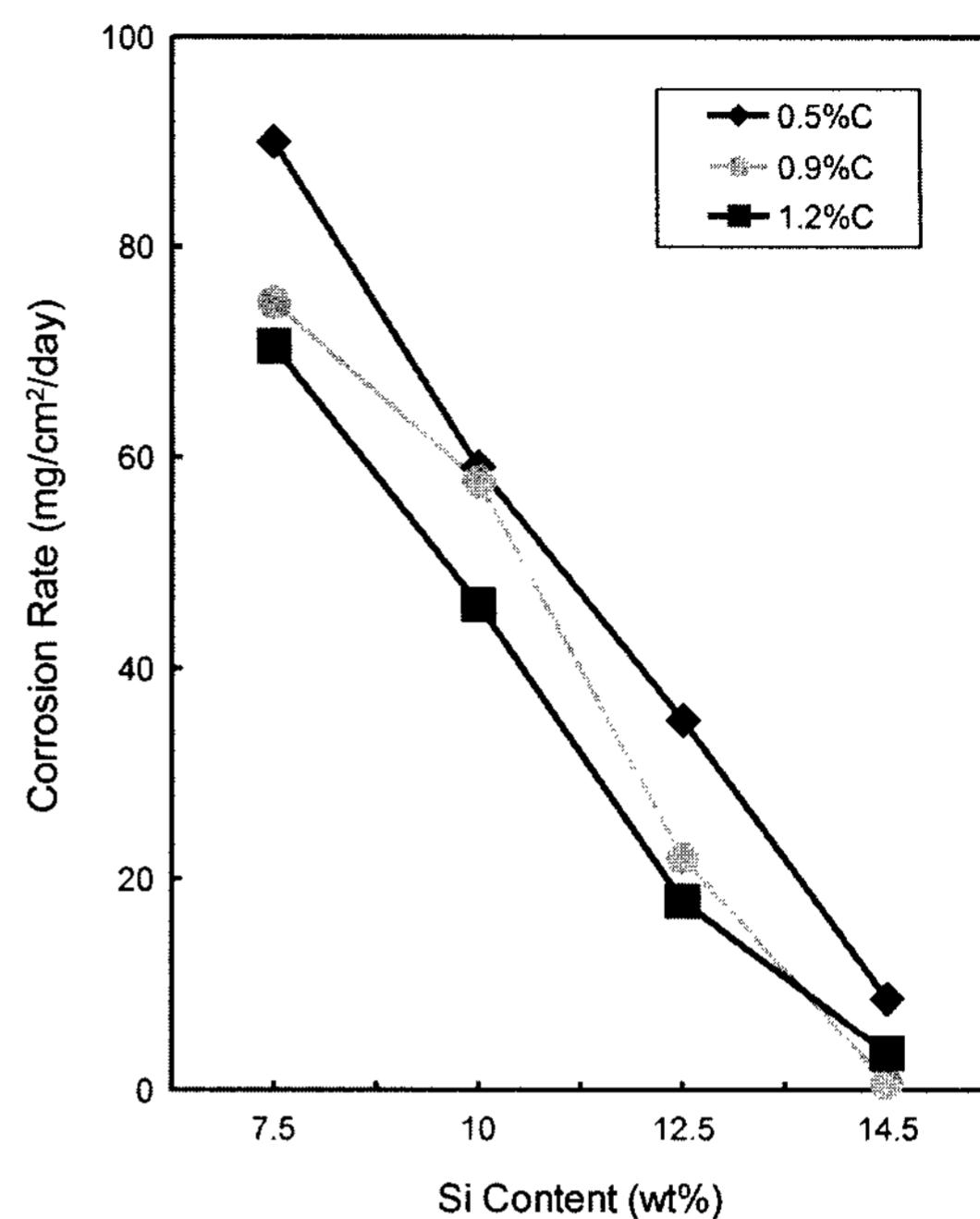


Fig. 11. Variation of corrosion rate with C and Si content subjected to immersion test in HCl solution.

4. 결 론

고규소 내산주철의 용해 및 주입온도, 미쉬메탈 첨가 등 최적의 용해조건 및 합금성분 변화에 따른 기계적 성질 및 내산성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용해온도를 변화시킨 경우, 1650°C 에서 개재물이 제거되었기 때문에 기계적 성질이 향상되었다.
2. 미쉬메탈을 접종하여 가스결함을 크게 줄이고 기계적 성질 향상시켰다.
3. 주입온도를 변화시킨 경우, 1350°C 이하에서 응고 시 주입온도까지의 냉각과정에서 가스 배출량이 많아 가스결함이 적어 기계적 성질이 향상되었다.
4. Si 함량이 증가함에 따라 액상선 온도는 1%Si당 약 23°C 저하되었다.
5. Si 함량이 증가함에 따라 내산성이 크게 향상되었다.
6. Mn 함량이 증가함에 따라 인장강도 및 내산성은 저하되었다.

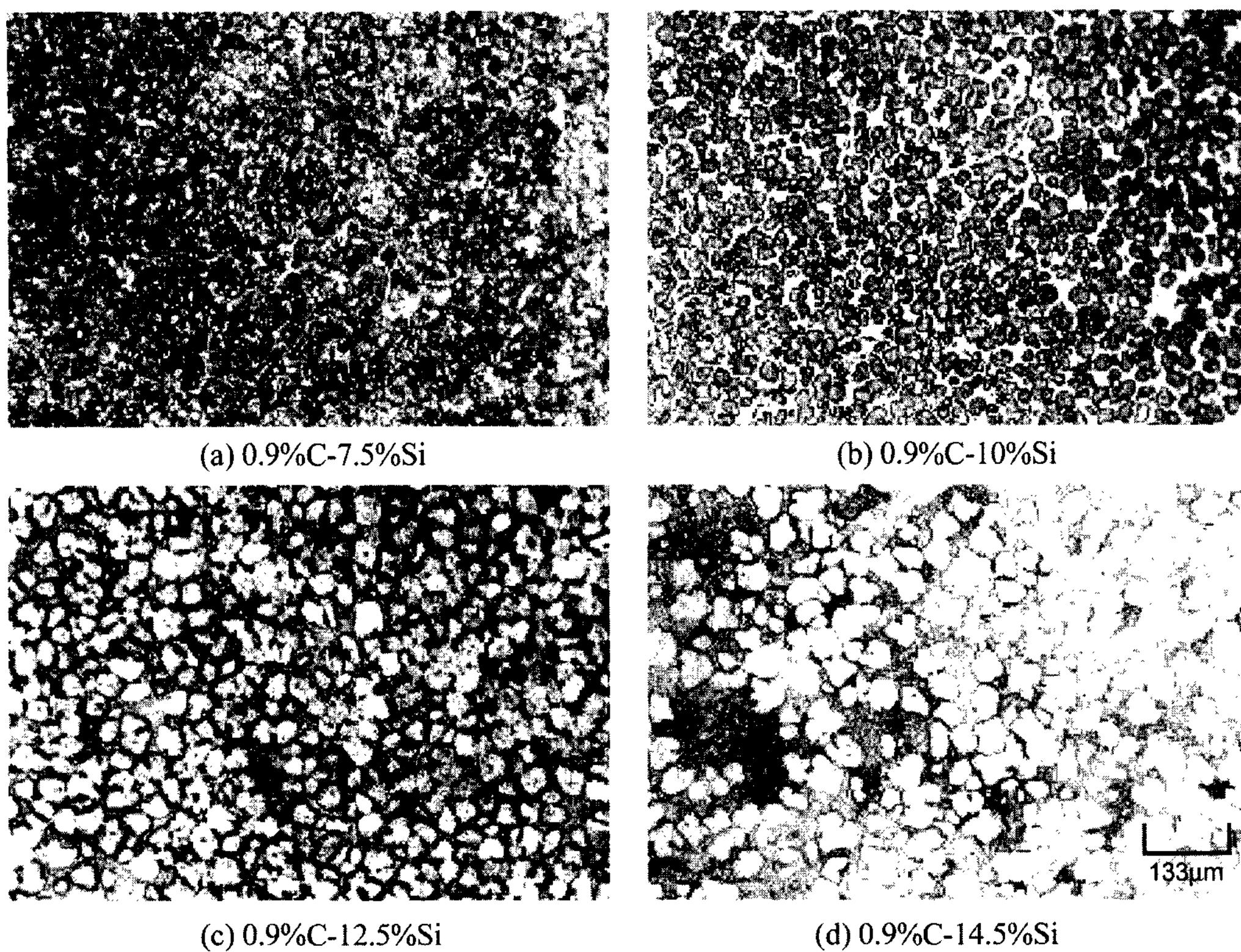


Fig. 12. Optical microstructures according to Si content in 0.9%C cast iron.

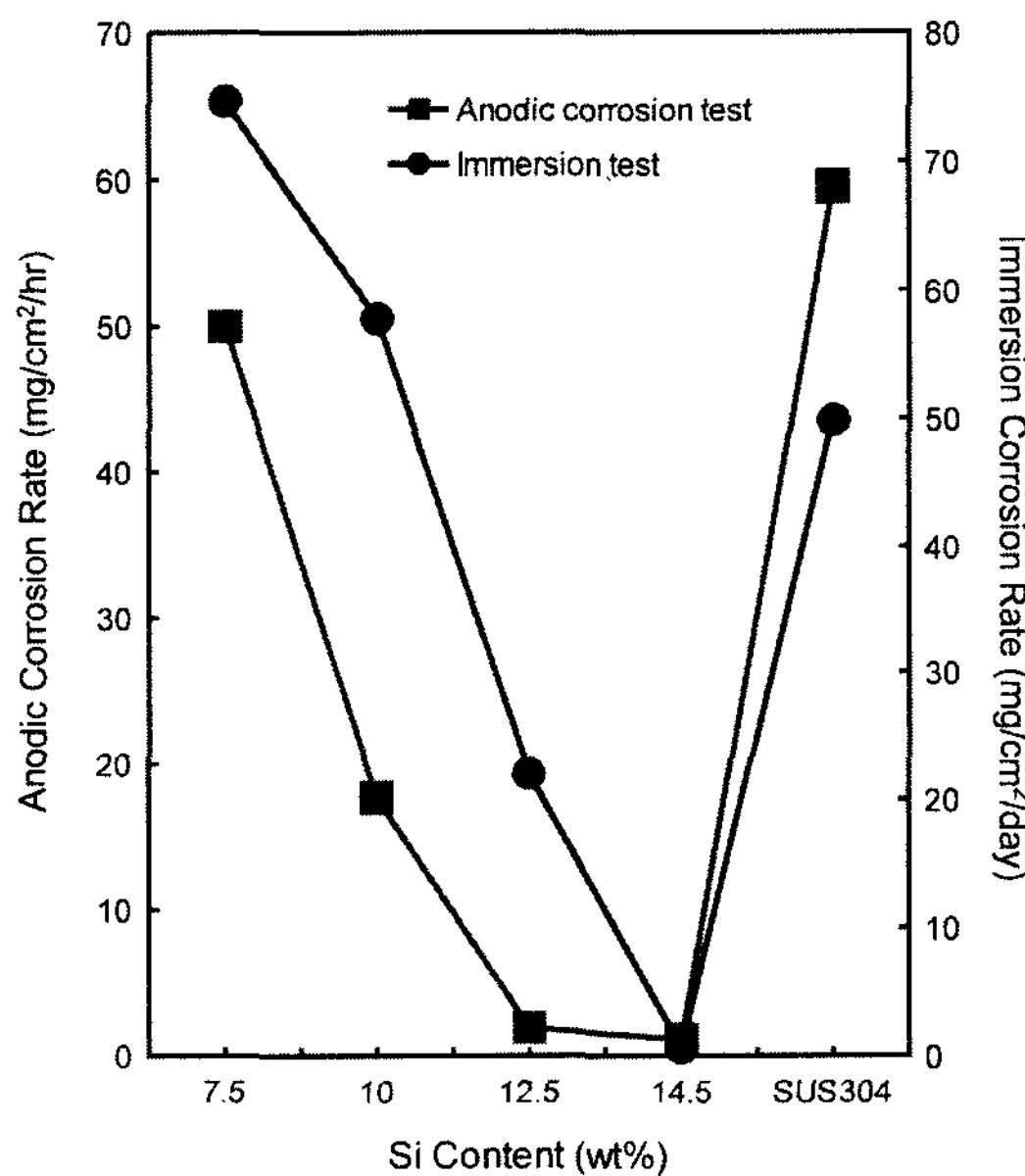


Fig. 13. Variation of corrosion rate with Si content in 0.9%C cast iron subjected to anodic corrosion test.

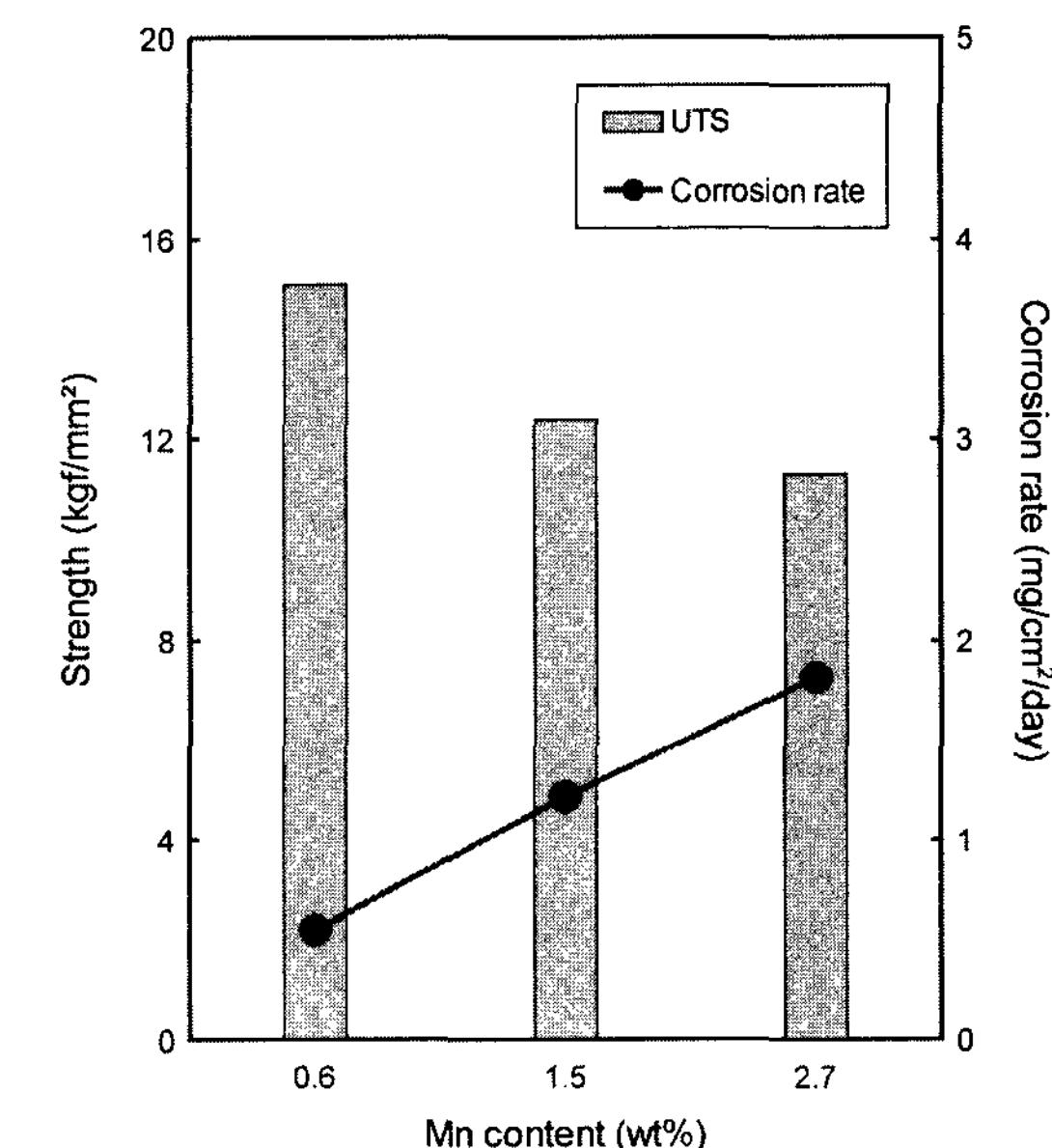


Fig. 14. Variation of tensile strength and corrosion rate with Mn content in 0.9%C-14.5%Si cast iron.

참 고 문 헌

- [1] Kutsunai : Japanese Patent 51-42047 (1976).
- [2] Ikige, Kitsuno : Japanese Patent 54-65114 (1979).
- [3] Isigawa, Hino : Japanese Patent 61-37906 (1986).

- [4] Ikiga, Kitsuno : Japanese Patent 54-65117 (1979).
- [5] Sakei : Japanese Patent 55-24498 (1980).
- [6] Nakamura : Japanese Patent 52-114516 (1977).
- [7] Y. T. Ko : Corrosion science and technology, 27 (1998), 563-567.