논 문

후육 페라이트 구상흑연주철의 주방상태 흑연형상 및 기계적 성질에 미치는 Sb/RE의 영향

신호철† · 윤호성 · 신제식 · 이상목 · 문병문

한국생산기술연구원 신소재개발본부 신소재 공정팀

The Effect of Sb/RE on the As-Cast Morphology of Graphite and Mechanical Properties of Heavy Section Ferritic Ductile Cast Iron

Hochul Shin†, Hosung Yun, Jesik Shin, Sangmok Lee, and Byungmoon Moon

New Materials Processing Team, Advanced Materials R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology

Abstract

In this study, we investigated the effect of Sb/RE on the microstructure and mechanical properties of as-cast heavy sectioned, over 250mm thickness, ferritic ductile cast iron. Exothermic and thermal insulation material were equipped on the wall of sand cast mold having the dimensions of 250×250×250 mm. The nominal composition of the molten metal was controlled to be on the eutectic composition and Sb was added about 0, 0.005 and 0.02% respectively. In the center of as-cast ingot without Sb addition, the solidification of chunky graphite was induced by the eutectic reaction that took long time, which caused the decrease of elongation and impact energy. In case that the value of Sb/RE is 0.8, the solidification of chunky graphite could be suppressed and the improvement of nodularity was observed. On the other hand, the excessive addition of Sb suppressed the solidification of chunky graphite but gave rise to the solidification of flake graphite and the increase of pearlite contents. This results in poor elongation and impact energy which is lower than those in the case of no Sb addition.

Key words : Sb/RE, Mechanical properties, Eutectic composition, Chunky graphite, Nodularity, Flake graphite, Pearlite.

(Received June 24, 2005; Accepted September 12, 2005)

1. 서 론

구상흑연주철은 뛰어난 주조성, 충분한 연성과 인성을 가지고 있고 특히 제조원가가 저렴하다는 이유로 자동차 부품, 박육·경량의 산업기계 부품 재료로 널리 사용되고 있다. 그러나 구상흑연주철의 주조품은 산업의 발전에 따라 대형, 후육화됨에도 불구하고 박육·경량의 산업기계 분야에 비해 대형산업 기계분야에서 주조품의 품질 및 재료성능의 보증이 곤란하여 비약적으로 적용되지는 않았다. 그 큰 원인 중의 하나는 구상흑연주철의 후육화·대형화에 있어서 제조상 문제점으로 주형 내에서 용탕이 응고할 때 표면부에서 중심부로 갈수록 냉각속도가 느려짐에 따라 결과적으로 공정응고의 시간이 길어짐으로서 페이딩 현상이 발생하여 접종효과의 감소로 흑연구상화율의 저하, 흑연입수의 감소, 구상흑연의 조대화와 흑연입자의 부유현상[1] 등으로 구상흑연주철의 제 성질을 저하 또는 상실하게 되는 등의 많은 문제를 내포하고 있기 때문이다. 그리고 또 다른 이유는 대형의 후육 구상흑연주철 주물을 제조할 때 냉각이 늦은 압탕 바로 밑부분 혹은 후육부의 중심부 부근에 chunky graphite (이하 청크흑연으로 표시)이 생성되는 것이다[2,3]. 이러한 청크흑연의 생성은 주조제품의 기계적 성질을 크게 떨어뜨리며, 주조재의 구상흑연부와 청크흑연부의 기계적 값을 비교해 볼 때 특히 연신율과 충격값이 크게 감소한다[4.5]. 결국 이와 같은 청크흑연의 생성이 대형의 주강 부품을 구상흑연주철 주물로 전환 할 경우 큰 장애가 되고 있어 현재 현장에서는 실용화를 이루는데 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다.

앞의 실험 결과에서 한 변의 길이가 250 mm인 정육면체 괴상의 후육 구상흑연주철을 제조 하는데 있어 칠(chill)을 사용하여 수축공 결함과 청크흑연의 발생을 억제할 수 있었다[6]. 그리고 적정 탄소당량에서 Si의 함량이 적을수록 청크흑연은 효과적으로 억제되나, 기지조직의 페라이트 분율이 떨어져 충분한 인성을 확보하지 못하였다. 반면에 Si 함량을 증가시키면 기지조직은 주방상태에서 페라이트화는 되지만, 청크흑연이 정출하여 연신율과 충격치가 크게 감소하였으며 대책으로 소량의 Sb(이하 안티몬으로 표시) 원소를 용탕에 첨가하여 청크흑연 억제를 할 수 있었다. 칠(chill) 설치를 통한 공정응고 시간의 단축, Si 첨가량 적정화, 안티몬 첨가 등의 공정변수 변화를 통하여 250 mm 후육 구상흑연주철을 제조할 수 있었고, 우수한 미세조직과 기계적 성질을 확보할 수 있었다.

†E-mail : hcshin @kitech.re.kr

따라서 본 연구에서는 앞의 연구 결과[6]에서 보고한 시험 결과를 토대로 하여 더 가혹한 응고 조건하에서 후육 250 mm 이상의 주방상태 후육 페라이트 구상흑연주철을 제조하여 흑연 정출의 거동과 기계적 성질과의 관계를 규명하고, 청크흑연의 정출을 저지하기 위한 안티몬의 임계 첨가량에 대해서 검토하여 향후 대형·후육 구상흑연주철 부품의 생산기술을 정립하기 위한 기초 자료로 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 용해주조

용해주조에 사용한 주요 장입재는 순철, 포항선철 및 강고철을 4:3:3의 비율로 배합한 지금, 금속 Si과 전극 흑연이며, 최대 용해량 500 kg 고주파 유도용해로를 사용하였고, 용해온도는 1500°C로 고정하였다. 용해 도중 금속 Si과 전극 흑연으로 목표성분의 탄소당량(Carbon Equivalent)을 4.30~4.35에 맞춘 후 레이들에 출탕하면서 Fe-Si-Mg-RE 합금을 사용하여 샌드위치법으로 구상화처리를 하였다. 그리고 주형에 주입 전 Fe-Si-Ca 합금철을 사용하여 접종처리를 하였다. 주입온도는 1300~1330°C에서 주형에 주입하였다. 미량원소로서 안티몬의 조성은 0, 0.005 및 0.02% 3가지로 레이들에 첨가하였다. 각 주조재 시험편의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에 주형의 하형의 형태를 나타내었는데, 주형은 앞의 연구결과[6]에 나타내 것과 동일 한 치수 (250×250×250 mm)의 무압탕 방식 주형이지만, 주형 내 용탕과 접촉하는 4 개의 주형 벽에 발열 슬리브(두께 30 mm)를 설치하고, 3 cm 후방에는 단열재(ceramic board 두께 25 mm)를 설치하였다. 발열 슬리브와 단열재의 공간은 주물사로 채웠다. 이와 같이 발열 슬리브와 단열재를 설치한 목적은 500×500×500 mm의 인고트를 제작하는데 로의 용해 용량의 허용치를 넘었기 때문이다. 본 실험에서 발열 슬리브와 단열재의 설치로 후육 250 mm 이상의 후육주물에서의 흑연형상과 기계적 성질을 평가하는데 전혀 문제가 없을 것이라고 사료된다. 그리고 용탕이 주형에서 응고 할 때의 공정응고 구역에서의 정체부분의 냉각곡선을 측정하기 위해 주형에 12개의 R형(13%Rh-Pt, Pt) 열전대를 주형에 삽입하여 주조재 부위별 냉각곡선을 확보하였다. 열전대는 Fig. 2에 보이는바와 같이 A/D 컨버터를 통해서 컴퓨터에 연결한 후 응고 중의 온도 변화를 기록하였다. Sb/RE의 측정은 구상화제 중에 포함된 RE양과 Sb의 첨가양으로 구하였다.

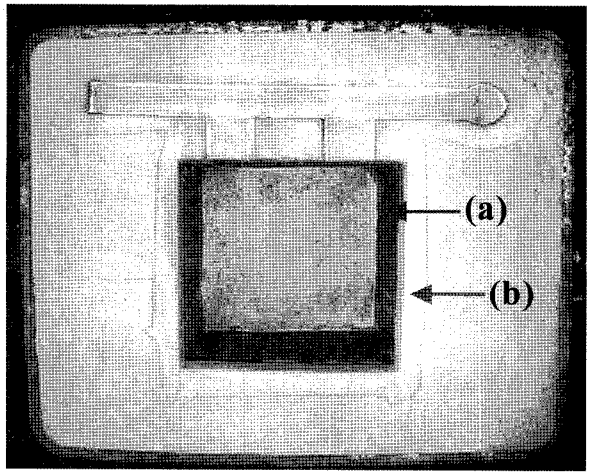


Fig. 1. Pattern rammed with molding sand showing exothermic (a) and insulation materials (b).

2.2. 기계적 성질 평가

주방 상태의 인고트에서 인장시편과 충격시편의 채취 위치는 250 mm 잉고트 표면에서부터 중심부로 두께의 1/6(42 mm), 2/6(84 mm) 및 3/6(125 mm) T의 위치에서 얻었고 앞의 연구[6]시와 같다. 그리고 인장시험편은 KS B 0801 4호 규격을 사용하였고, 10 mm/min의 cross head 속도 조건으로 시험하였다. 충격시험편은 KS B 0809 4호 노치 규격을 사용하였고 상온에서 샤르피 충격시험을 행하였다. 경도시험은 브리넬 경도계 (3000 kg 하중, 10 mm 강구볼, 30초간 측정)를 사용하였다.

2.3. 미세조직 관찰

인장시험 후 인장시편의 파단면 부분을 절단, 연마 및 부식시킨 후 광학현미경으로 흑연조직과 기지조직을 관찰하였고, 상분석 장치를 이용하여 흑연 구상화율, 페라이트 면적율을 현미경 배율 50배로 무작위로 30 위치 이상 측정하여 정량적인

Fig. 2. Cooling curve data acquisition system.

Table 1. Chemical composition of the specimen.

(wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Fe	C.E.
Sb0 %	3.50	2.49	0.17	0.03	<0.01	0.05	<0.01	bal.	4.33
Sb0.005 %addition	3.48	2.45	0.17	0.03	<0.01	0.05	<0.01	bal.	4.30
Sb0.02 % addition	3.48	2.41	0.17	0.03	<0.01	0.05	<0.01	bal.	4.28

값을 구했다. 직경 5 μm 이하의 흑연입자는 분석에서 제외하였고, 페라이트 면적율도 흑연구상화 측정부위에서 함께 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 안티몬의 첨가량에 따른 흑연 및 기지조직

안티몬의 첨가량에 따른 주조재 시험편의 위치별 흑연조직 및 기지조직 변화는 Fig. 3에서 보이는 바와 같다. 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 경우 1/6 T위치에서 관찰 한 흑연조직을 보면 양호한 구상흑연의 형태를 보이고 있고 청크흑연의 정출은 확인되지 않았다. 그러나 2/6 T위치에서 관찰한 조직을 보면 많은 양의 청크흑연이 정출 되어 있음을 확인할 수 있었고 3/6 T위치에서 관찰 한 조직은 구상흑연의 크기 뿐만 아니라 청크흑연의 크기도 조대화되는 것을 알 수 있다. 안티몬을 0.005% 첨가 한 주조재의 경우 1/6 T에서 중심부 3/6 T에 걸쳐서 매우 양호한 구상흑연의 형태를 보이고 있고 어느 부위에서도 청크흑연의 정출은 없었다. 안티몬을 0.02% 첨가한 주조재의 경우에는 1/6 및 2/6 T까지는 매우 양호한 구상흑연의 형태를 보이고 있지만, 중심부 3/6 T에서 구상흑연 주위에 스파이크 모양의 편상흑연이 정출 된 것이 확인되었으며, 청크흑연의 정출은 없었다. 이상의 조직 사진에서 안티몬은 청크흑연 정출의 효과적으로 억제하는 원소인 것을 알 수 있다. 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 경우 1/6 T에서는 청크 흑연이 정출되지 않았는데, 그 이유는 Fig. 4의 냉각곡선에서 알 수 있듯이 1/6 T에서의 공정응고 정체구간이 1시간 이내로 짧았기 때문이고 그 이상인 2/6 및 3/6 T에서는 청크흑연이 정출되어 본 실험 결과에서 청크흑연은 공정응고 정체시간과 매우 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 사용하고 있는 구상흑연주철 주조제품의 두께에서는 청크흑연이 정출하지 않는 것과 일치한다. 다시 말해 대형 후육주물의 경우 실체 주조품의 조직을 확인하지 않고 Y-블록(현재 규격상 두께 최대치 75 mm)에서 따로 주조한 시험재의 조직 관찰로 실체 주조품의 중심부 조직을 판단한다는 것은 대단히 위험하다는 것을 알 수 있다.

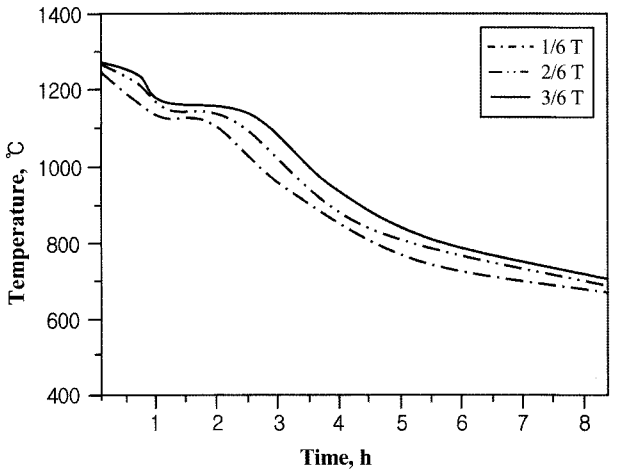


Fig. 4. Plot of cooling curves of distance from the outside surface of ingot.

기지조직의 경우, 안티몬을 첨가하지 않는 주조재는 1/6에서 3/6 T까지 높은 페라이트 조직을 보이고 있고, 0.005% 첨가한 주조재에서도 역시 높은 페라이트 조직을 보이고 있지만 중심부로 갈수록 약간의 퍼얼라이트 조직이 확인되었다. 안티몬을 0.02% 첨가한 주조재의 경우에는 1/6에서 3/6 T까지 높은 퍼얼라이트 조직을 보이는 경향을 나타내어 앞에서 설명한 주조재와는 대조적인 경향을 나타내었다.

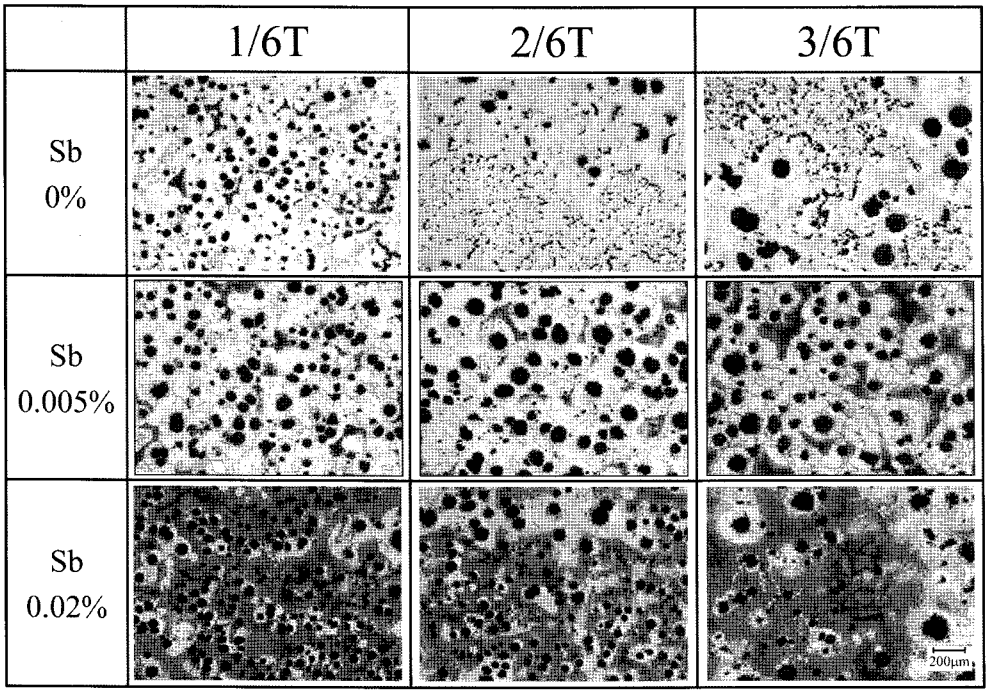
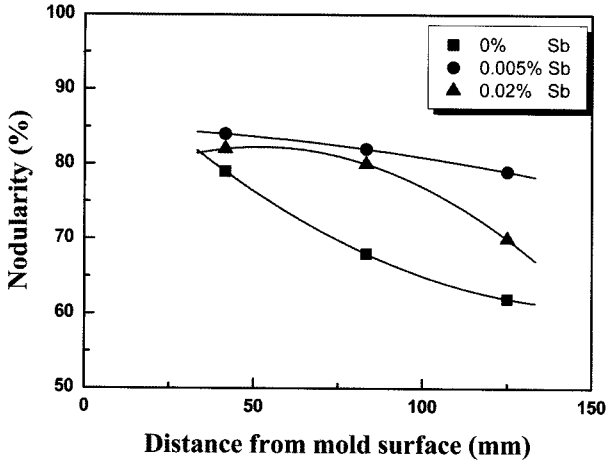
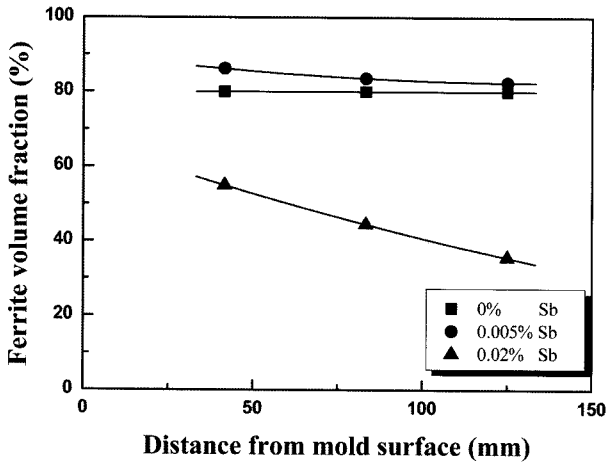


Fig. 3. Microstructures of graphite and matrix morphology of specimens.

Fig. 5는 이들 주조재의 위치 및 안티몬 함량에 따른 흑연 구상화율과 페라이트 분율을 정량적으로 나타낸 것으로 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 경우 1/6 T에서만 80%에 가까운 구상화율을 보였지만 중심부로 향할수록 청크흑연의 정출로 흑연 구상화율은 현저히 감소하는 경향을 나타내고 중심부에서는 62%의 낮은 구상화율 보였다. 안티몬을 0.005% 첨가한 주조재의 경우에는 1/6에서 3/6 T까지 80% 이상의 구상화율을 나타내었다. 안티몬을 0.02% 첨가한 주조재의 경우에는 1/6에서 2/6 T로 갈수록 구상화율이 떨어지는 경향을 나타내지만 80%의 구상화율을 보이고 있다. 그러나 중심부 3/6 T에서는 스파이크 모양의 편상흑연의 정출로 인하여 구상화율은 70%로 떨어지는 경향을 나타내었다. 이들의 결과에서 Sb을 0.005% 첨가한 주조재가 구상화율이 가장 우수 하였다. 페라이트 분율은 안티몬을 첨가하지 않은 주조재 및 0.005% 첨가한 주조재의 경우 1/6에서 3/6 T에 걸쳐 80% 이상의 페라이트 분율을 나타내어 안티몬의 첨가 범위가 0~0.005%인 주조재의 경우는 주방 상태의 기지조직 페라이트화에는 나쁜 영향을 미치지



(a) Nodulality



(b) Ferrite volume fraction

Fig. 5. Various microstructural features of specimens as a function of distance from the outside surface of ingot: a) Nodulality and b) Ferrite volume fraction.

않았다. 반면에 안티몬을 0.02% 첨가한 주조재의 경우에는 1/6 T에서도 페라이트 분율이 55%의 값을 보이고 중심부로 갈수록 페라이트 분율은 감소하고 있고 중심부 3/6 T에서는 페라이트 분율은 35%를 보이고 있어 안티몬은 일정 임계치를 초과하면 강한 퍼얼이트 안정화원소[7]인 것을 알 수 있었다. 이상의 결과를 종합해 보면 고 Si 함량의 경우, Si의 흑연화 작용으로 페라이트 기지를 얻을 수 있지만 공정정체 응고 시간이 1 h 이상인 경우에는 청크흑연의 정출이 일어난다. 그러나 안티몬을 일정량 첨가하면 청크흑연의 정출을 방지 할 수가 있지만, 일정량이 초과하면 안티몬의 단독효과가 나타나 기지의 퍼얼라이트화와 편상흑연이 정출하는 것을 실험의 결과를 통해 알 수 있었다.

3.2. 안티몬의 첨가량에 따른 기계적 성질 평가

Fig. 6에 각 주조재의 부위별 인장강도, 항복강도, 연신율, 경도 및 충격치를 나타내었다. 안티몬을 0.005~0.02% 첨가한 주조재의 경우 1/6 에서 3/6 T에 걸쳐 우수한 인장강도를 나타내고 있고 부위별 인장강도의 저하는 발견되지 않아 후육에 따른 인장강도의 감수성은 예민하지 않다는 것을 알 수 있었다. 그러나 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 경우 후육에 따른 인장강도의 감수성이 안티몬을 0.005~0.02% 첨가한 주조재보다 큰 것을 알 수 있었다. 이와 같이 표면부에서 중심부로 갈수록 인장강도 값이 직선적으로 떨어지는 경향을 보인 큰 이유는 Fig. 3의 조직사진에서 알 수 있듯이 2/6 및 3/6 T에서 청크흑연의 정출로 인한 것으로 사료된다. 그러나 이들 부위의 인장강도 값은 401 및 369 N/mm^{2}로 높은값을 보이고 있어 청크흑연의 존재는 인장강도에는 크게 문제를 일으키지 않는 것을 알 수 있다.

항복강도의 경우 안티몬을 첨가하지 않는 주조재보다도 안티몬을 0.005~0.02% 첨가 한 주조재의 경우가 높았다. 항복강도는 모든 주조재에서 후육에 따른 항복강도 감수성은 예민하지 않았고 청크흑연의 존재는 인장강도와 마찬가지로 항복강도에도 크게 문제를 일으키지 않는 것을 알 수 있다. 이들의 인장강도 및 항복 강도의 결과는 앞의 연구결과[6]와 같은 경향을 나타내었다.

각각의 주조재에 대한 부위별 연신율은 안티몬을 0.005% 첨가 한 주조재의 경우 1/6, 2/6 및 3/6 T 표면부에서 중심부로 갈수록 연신율이 떨어지는 경향을 나타내고 있지만 17, 15 및 14%로 가장 높은 값을 보였다. 한편 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 경우에는 3/6 T에서 연신율이 4%로 크게 떨어지는 경향을 보여 건전부(1/6 T)에 비해 2배 정도의 차이를 나타내어 청크흑연의 정출은 연신율 저하에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 안티몬을 0.02%첨가한 주조재의 경우는 기지조직에서의 퍼얼라이트 양의 증가와 스파이크 모양의 편상흑연의 정출로 인하여 1/6 및 2/6 T에서는 4%, 3/6 T에서는 연신율은 3%정도의 낮은값을 보이고 있다.

각각의 주조재의 경도값은 안티몬을 0~0.005% 첨가한 주조재의 경우는 높은 페라이트 분율로 인해 안티몬을 0.02% 첨가한 주조재보다 낮은 경도값을 나타내고 있다. 반면 Sb을 0.02% 첨가한 주조재의 경우에는 기지의 퍼얼라이트 양의 증

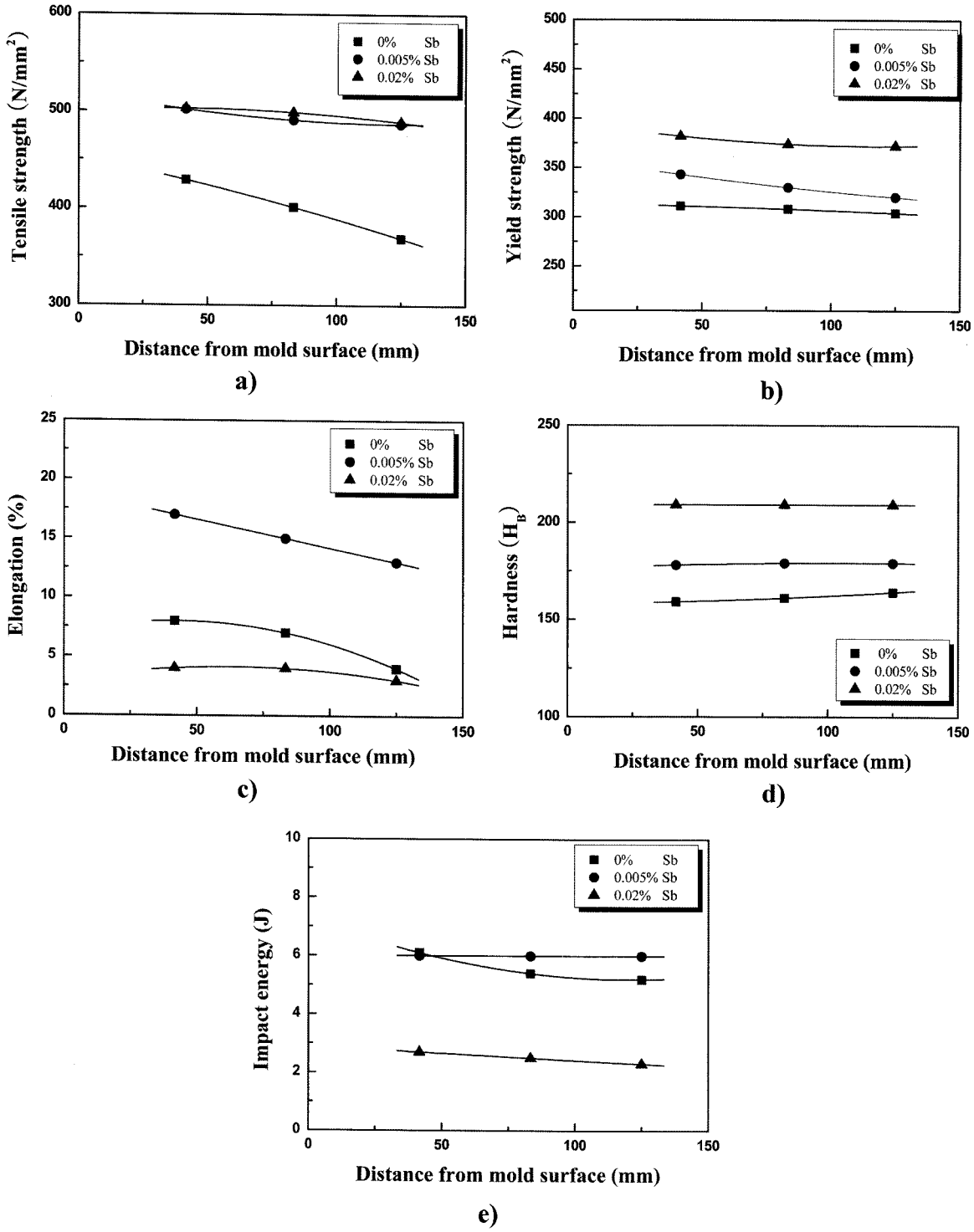


Fig. 6. Various mechanical properties of speimens as a function of distance from the outside surface of ingot: a) Tensile strength, b) Yield strength, c) Elongation, d) Hardness and e) Impact energy.

가로 브리넬 경도값이 209로 제일 높은 것을 알 수 있고 각각의 주조재는 위치에 따른 경도값의 차이는 나타나지 않았다.

각각의 주조재의 샤르피 충격 에너지값은 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 경우는 1/6 T에서 제일 높은 값을 보이고 있고 2/6 및 3/6 T로 갈수록 충격치는 저하하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 중심부 쪽으로 갈수록 충격치가 떨어지는 이유는 청크흑연의 정출로 인한 결과로 사료된다. 안티몬을 0.005% 첨가한 주조재의 경우 1/6, 2/6 및 3/6 T에서 6J이라는 높은 충격치를 보이고 있고 충격치의 감수성은 예민하지 않았다. 반면에 안티몬을 0.02% 첨가한 주조재의 경우 1/6 T에서도 2.7 J의 값을 보이고 2/6 및 3/6 T로 갈수록 충격치는 저하하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 원인은 기지조직의 퍼얼라이트

화와 스파이크모양의 편상흑연의 정출이 그 원인으로 사료된다.

Fig. 7 각각의 주조재에 대한 3/6 T 지점의 인장시험 후의 파단면을 SEM으로 관찰 한 결과를 나내었다. 안티몬을 첨가하지 않은 주조재 파면의 경우 일부 구상흑연주위에는 연성파괴가 관찰되고 있으나, 청크흑연의 경우 대부분 흑연입자는 서로 연결되어 있으며 거의 모든 흑연입자가 기지조직과 함께 파단 되는 형상을 나타내고 있고 취성파면인 river pattern 보이는 것이 관찰되었다. 안티몬을 0.005% 첨가한 주조재 파면의 경우 흑연주위가 늘어나있고 凹凸이 뚜렷하게 나타나 있어 흑연입자를 핵으로 하는 구형의 dimple을 주체로 연성파괴가 주로 관찰되었다. 안티몬 0.02% 첨가한 주조재 파면의 경우에는 전형적인 벽개파괴의 증거인 river pattern을 보이고 있으며 편상흑연의 취성파면도 보이고 있다.

지금까지의 안티몬의 첨가량과 기계적 성질을 정리해 보면

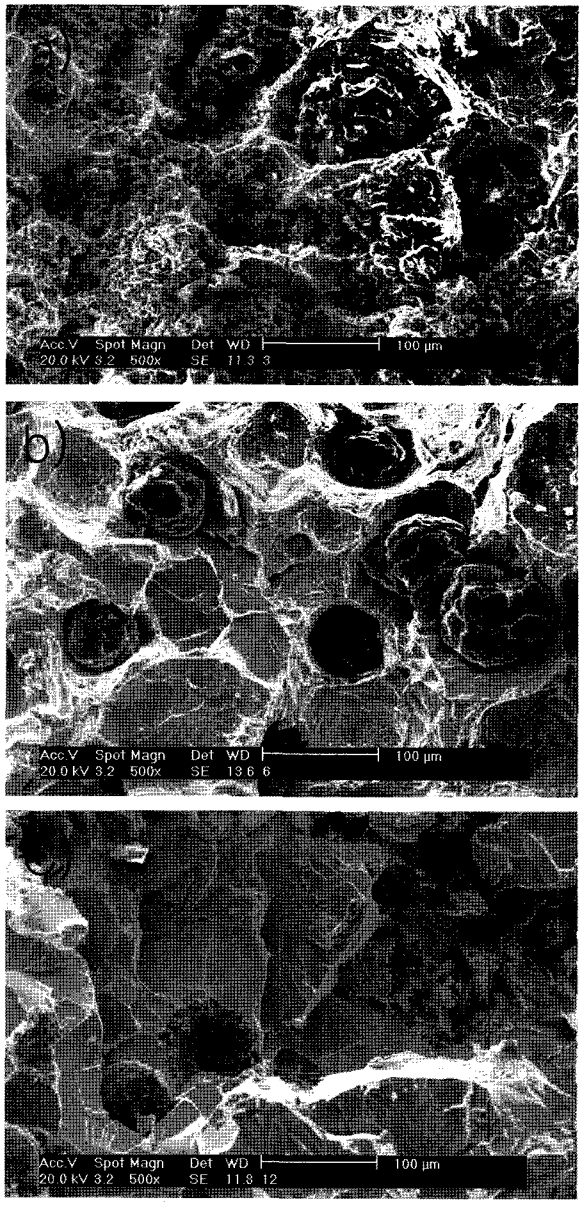


Fig. 7. Fractography of tensile test specimens of ingot at 3/6T position: a) Sb, 0% b) Sb 0.005% and c) Sb 0.02%

안티몬이 청크흑연의 정출을 억제하는 원소이지만, 그 임계값이 있고 그 값을 초과하였을 때는 기지의 퍼얼라이트화가 두드러지고 또한 스파이크 모양의 편상흑연의 정출되고 이들의 복합적인 원인으로 인하여 안티몬을 첨가하지 않을 때 보다 연신율과 충격치의 저하가 두드러짐으로 재료의 설계에 있어서 특히 주의를 요하는 부분이라고 사료 된다. 그리고 후육 주조재의 경우 인장강도 및 항복강도는 청크흑연이 정출하여도 크게 떨어지지 않아 이 값을 토대로 재료의 연신율 및 충격치를 판단하는 것도 후육 구상흑연주철 부품소재의 신뢰성을 떨어뜨리고 동작특성 및 피로수명을 단축시키므로 특히 주의를 요하는 부분이다.

3.3. 공정응고 시간과 청크흑연 정출과의 관계

청크흑연은 후육 구상흑연주철 주조공정에서 사형주형 내에서 용탕이 응고할 때 주조재의 중심부로 갈수록 냉각속도가 느려져 결과적으로 공정응고 시간이 길어질 때 발생하고 최종 응고부의 압탕 밑 혹은 인고트의 후육부 중심부 부근에서 잘 발생된다[2,3]. 구상흑연주철의 공정응고 기구를 살펴보면 구상흑연은 용탕에서 직접 정출하고 공정응고의 시작(공정응고의 초기)과 동시에 구상흑연은 오스테나이트상에 둘러 싸인다(Halo Formation)[8]. 공정응고가 진행됨으로서 용탕은 공정 중기에 들어가면서 구상흑연과 구상흑연을 둘러싸고 있는 오스테나이트는 성장을 계속하는데 이때 오스테나이트의 성장속도가 흑연의 성장속도보다 훨씬 빠르다. 그 이유는 오스테나이트에 둘러싸인 흑연은 용탕에서 탄소 공급을 받아 성장하기 위해서는 오스테나이트 상을 반드시 통과해야하기 때문이다(고상확산). 공정응고 말기에 들어서면 더욱 더 오스테나이트 상은 두껍게 되어 탄소의 확산을 방해해서 결과적으로 오스테나이트에 둘러싸인 흑연은 흑연의 성장이 더욱 더 곤란하게 된다. 이 결과로 과냉이 증가하고 남은 액상은 최종적으로 응고를 하여 역칠을 만들지만, 본 실험에서의 후육 구상흑연주철 주조재의 경우, 냉각속도가 느리고 Si 함량이 높아 용탕의 흑연화 능력이 커져 흑연 응고를 하여 세멘타이트로는 되지 않고 흑연응고를 한다. 그러나 구상흑연으로서의 응고하기에는 흑연의 생성량이 부족해 과냉이 증대되고, 과냉도의 증대에 의해 잔류액상 중의 하나의 흑연핵 물질에서 연속 성장을 해서 많은 흑연의 분기를 가지는 흑연의 형태가 청크흑연이라고 사료된다[9]. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 1/6 T부위에서만 청크흑연이 정출하지 않은 이유는 Fig. 4의 냉각곡선에서 나타내었듯이 1/6 T에서의 공정응고 정체구간이 1시간 이내로 짧았기 때문이고 그 이상인 2/6 및 3/6 T에서는 청크흑연이 정출되어 본 실험 결과에서 청크흑연은 공정응고 정체시간과 매우 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

이와 같이 본 연구에서는 공정 정체 시간을 가능한 짧게 하기 위한 수단의 하나로 주입온도를 최대한 낮게 하여 주입 후 빠른 시간 내에 공정 반응이 일어나도록 용탕을 사형주형에 주입 전 용탕의 조건이 공정조성 상태인 것을 초정과 공정온도와의 차이를 탄소당량 측정기의 냉각곡선을 통해 확인하였다. 또한 응고시 수축량을 흑연정출에 의한 팽창으로 적절히 보상해주기 위해서도 공정조성에 맞추었다. 즉 아공정, 공정, 과공

정의 구상 흑연주철 용탕을 생각해 보자.

(1) 아공정 조성의 정출흑연 양은

정출흑연 양 =

공정에서 나오는 흑연량 × (1 - 초정오스테나이트 양)

(2) 공정 조성의 정출흑연 양은

정출흑연 양 = 공정에서 나오는 흑연량

(3) 과공정 조성의 정출흑연 양은

정출흑연 양 =

공정에서 나오는 흑연 양 × (1 - 초정흑연 양)

이 성립되고 체적변화량은 (1)<(3)<(2)의 순으로 공정성분(2)에서 나오는 흑연량이 최대가 되어 응고 수축양이 최소가 되기 때문이다.

3.4. Sb/RE와 청크흑연 및 기지조직의 관계

청크흑연의 발생효과가 큰 원소로 RE, Ca, Si 및 Ni [10] 등을 들 수 있다. 그 이들 원소 중 RE 및 Ca은 구상화 원소이고 Si, Ni은 흑연화 원소로 알려져 있다. 이들 구상화 원소는 주로 구상흑연주철 제조에 쓰이는 구상화제에 들어 있다. 그리고 청크흑연 방지원소로 Bi, Pb, Sb, As, Cd, Al, Sn 및 Cu 등을 들 수 있는데 이들 원소는 편상흑연 촉진 원소로 알려져 있고 구상화 저해원소와 일치 한다. 본 연구에서도 앞의 실험결과[6]를 토대로 청크흑연 방지 원소 중 안티몬을 사용하여 이들 첨가량에 따른 청크흑연의 정출 관계를 Tsumula[11]의 결과와 비교해서 Fig. 8에 나타내었다. Tsumula의 실험은 규사 물유리형 주형(150×150×150 mm)을 가열로 안에서 미리 공정온도 부근에서 가열해 두고 구상흑연주철 용탕을 주형에 주입 후 가열 유지(1130~1150°C에서 주입 한 후 7~10 hr 유지)하여 로냉 하여 실험을 하였는데 본 실험 방법과 차이는 있지만, 공정시간이 긴 것과 안티몬을 이용해 청크흑연 정출을 방지하지 하는 데는 일치한다. 그러나 기지조직에 대한 언급은 없다. 그림에서 나타낸 청크흑연의 비율은 주조재의 중심부에서 측정 한 것이고 Sb/RE의 값이 증가할수록 청크흑연의 정출량은 감소하는 경향을 보이고 있고 Sb/RE 값이 0.7을 기점으로 청크흑연의 정출은 나타나지 않아 Tsumula의 실험

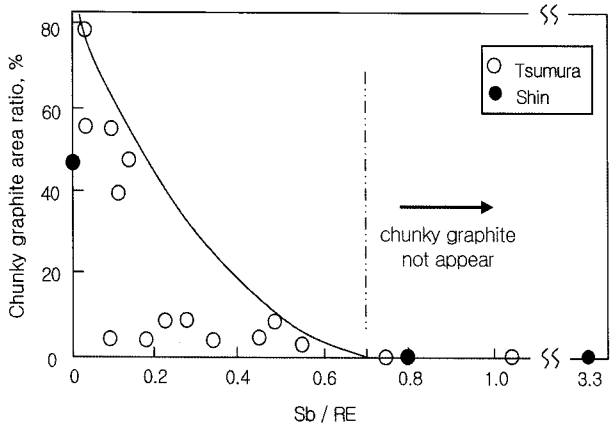


Fig. 8. Relation between chunky graphite area ratio and Sb/RE.

결과와 일치 했다. 그러나 Sb/RE의 값이 3.3일 때는 Fig. 3에서 나타낸 조직사진에서 나타내었듯이 기지조직과 흑연의 형상이 변화하게 된다.

이와 같이 안티몬이 청크흑연의 정출을 방지하지만 어느 임계치를 초과 할 때(본 실험의 경우 Sb/RE=3.3) 편상흑연의 정출과 기지조직이 퍼얼라이트화 하는 원인에 대해서는 구상화제 중에 포함되어 있는 RE가 주철 중에 포함되어 있는 미량의 흑연화 저해 원소를 금속간 화합물로 중화(예 Ce_3Sn 등)시켜 흑연·구상화를 촉진 시키지만, 후육주물과 같이 공정응고 시간에 긴 경우에는 공정응고 말기에 탄소와 저해원소들이 오스테나이트의 응고 계면전방의 융액 중으로 배출되어 농도가 높아지게 되어 청크흑연을 유발하고 공석변태시 기지의 펄라이트화를 촉진시킨다고 사료된다. 그러나 구상흑연 주철 용탕에 적정양의 안티몬을 첨가하면 RE를 CeSb 금속간 화합물을 만들어 RE의 청크 유발 작용을 억제하며, 반면에 안티몬이 과잉 첨가되면 Fig. 3에 나타낸 조직사진에서 알 수 있듯이 RE와 안티몬의 중화·억제 작용[12]이 없어지고 과잉의 안티몬 단독 영향이 나타나 흑연과 기지조직의 형태를 바꾸었다고 사료된다. 그리고 RE와 금속간 화합물에 대한 부분은 앞으로 더 연구할 필요가 있다.

4. 결 론

두께가 250 mm 이상으로 두꺼운 주방상태 페라이트 구상흑연주철을 제조하는데 있어서 흑연정출의 거동과 기계적 성질 및 청크흑연의 정출을 저지하기 위한 Sb/RE의 임계 첨가량에 대해 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용탕에 안티몬을 첨가하지 않은 주조재의 경우 1/6 T(후육 42 mm)까지는 청크 흑연이 정출되지 않으나 그 이상의 두께에서는 청크흑연이 정출되고 중심부로 갈수록 청크흑연의 입자는 조대화 되지만, 인장강도와 항복강도에는 크게 영향을 미치지 않는 반면 연신율과 충격치는 크게 저하된다.

2. 구상화제 중에 포함되어 있는 RE는 청크흑연을 유발시키지만 Sb/RE 의 값이 0.8인 경우에는 청크흑연의 정출을 억제할 수 있다.

3. 안티몬을 임계허용치 이상 첨가 하였을 경우에 청크흑연의 정출은 억제되지만 과잉의 안티몬 단독효과가 나타나 스파이크 모양의 편상흑연정출과 퍼얼라이트 양의 증가로 인하여 연신율과 충격치는 안티몬을 첨가하지 않은 주조재보다도 저하하는 경향을 나타내었다

4. 용탕에 안티몬을 적정량을 첨가하여 250 mm 이상 주방상태 후육 페라이트 구상흑연주철의 제조한 결과 중심부에서도 높은 구상화율 및 페라이트 분율을 얻었고 매우 우수한 기계적 성질을 확보할 수가 있었다.

참 고 문 헌

[1] T. Kanno : J. JFS, "Abnormal Graphite in Spheroidal Graphite Cast Iron", 76 (2004) 130-134.

[2] R. K. Buhr : AFS Transactions, "Vermiculite Graphite Formation in heavy Section Nodular Iron Castings", 76 (1968)

497-503.
[3] R. Barton : Foundry Trade Journal, "Nodular Iron Possible Structural Defects and Their Prevention", 155 (1983) 40-53.
[4] Y. Hidehira and T. Nishimura : IMONO "Abnormal Structure of the heavy Section Spheroidal Graphite Cast Iron", 57 (1985) 255-256.
[5] A.Taio and Y. Tetsuya : Reports of the 142th JFS Meeting (1989) 55-62.
[6] S. Lee, H. Shin, J. Shin and B. Moon : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Control of Abnormal graphite Structure in Heavy Section Ductile Cast Iron" 25 (2005) 40-50.
[7] R. K. Buhr : Trans. AFS, "The Effects of Pb, Sb, Bi, and Ce on Microstructure of Heavy Section Nodular Iron Castings", 79 (1971) 247-252.
[8] H. Nakae and T. Kanno : Proc. AFC-7 "Formation Mechanism of Shrinkage I Spheroidal Graphite Iron Castings", 2001, 109-117.
[9] H. Nakae and H. Shin : Proc., SCaS, "Formation Mechanism of Chunky Graphite", (2001) 336-343.
[10] S. I. Karsay : Ductile Iron, 1981, 73.
[11] O. Tsumura : J. JFS, "How to Prevent Formation of Chunky Graphite in Heavy Wall Ductile Cast Iron", 76 (2004) 125-129.
[12] H. Horie, T. Miyate and M. Saito : Imono "The Neutralization by Cerium of the Detrimental Effect of Antimony on Spheroidal Graphite Formation in Cast Iron", 54 (1982) 295-300.