

## 논문

## 바나듐과 몰리브덴이 첨가된 고규소 구상흑연주철의 고온특성

박홍일<sup>†</sup> · 정해용

부경대학교 공과대학 신소재공학부

## High Temperature Properties of Vanadium and Molybdenum Added High Silicon Ductile Iron

Heung-Il Park<sup>†</sup> and Hae-Yong Jeong

Pukyong National University, Div. of Advanced Materials Science and Engineering, Busan 608-739, Korea

## Abstract

The high temperature properties of vanadium and molybdenum added high silicon ductile iron, so called V-Mo-Si ductile iron, were investigated. The (V,Mo) complex carbides and Mo carbides precipitated at the cellular boundaries of the as-cast specimens. The microhardness of the (V,Mo) carbides were in the range of 553-619, while that of the Mo carbides in the range of 341-390. The thermo-mechanical tests were carried out with a Gleeble system at 700 and 800°C under vacuum condition. The tensile strengths of the specimen tested at 700°C with the dynamic deformation rate of 50 mm/sec and those with the static deformation rate of 0.15 mm/sec were 235.7 and 115.3 MPa, while the reduction in area were 23.7 and 22.4%, respectively. At the high dynamic deformation rates, the tensile strength was steeply increased due to promoting the brittle fracture of pearlite in the matrix of the specimens. But the changes of the reduction in area with the deformation rates on the same specimens were negligible. The weight gain of the V-Mo-Si specimens oxidized in the air atmosphere for 6 hours at 800 and 900°C were 1.1 and 4.1%, respectively. The cross-sectional microstructure of oxidized specimens consisted of the porous external scale layer grown outside from the original surface, the dense internal scale layer grown into the original surface, the decarburized ferrite layer between the internal scale and the matrix of base metal. The (V,Mo) carbides and Mo carbides formed in the matrix of as-cast specimen did not decompose during oxidation at 900 for 24 hours in air atmosphere.

**Key words :** V-Mo-Si ductile iron, Thermo-mechanical Gleeble test, Oxidation resistance.

(Received August 22 ; Accepted September 20)

## 1. 서 론

자동차 산업은 환경규제에 대응하는 친환경 설계요구를 만족시키기 위하여 자동차 엔진의 고효율화와 연비향상을 위한 부품의 경량화, 고강도화, 고품질화 기술개발에 많은 노력을 집중하고 있다[1]. 엔진의 출력이 높아지면 배기가스의 온도가 높아져 배기 매니폴드와 같은 배기계 부품은 가혹한 열부하를 받기 때문에 고온 내구성이 향상되어야 한다. 구상흑연주철에 Si 이 4-6% 첨가되면 페라이트 분율이 높아지며 오스테나이트 변태온도가 상승하여 고온 치수안정성이 향상되며, SiO<sub>2</sub> 함량이 높은 산화피막 형성으로 내고온 산화성이 개선된다[2-5]. 그리고 고규소 구상흑연주철에 Mo이 0.4-2.0% 첨가되면 고온강도, 내열피로성과 내크립성이 향상된다[4,5]. 한편 V을 0.2-0.3% 첨가하면 열처리된 페라이트계 구상흑연주철의 연신율과 충격강도는 크게 낮아지지 않으면서 인장강도와 항복강도가 증가된다는 보고도 있다[2-6]. 따라서 고온에서 장시간 사용되는 구상흑연주철은 퍼얼라이트 조직의 분해에 기인하는 강도저하, 성장

또는 치수변형을 억제하는 합금설계가 중요하기 때문에 Mo 함유 페라이트계 고규소 구상흑연주철(일명 Si-Mo ductile iron) [6,7]과 함께 V와 Mo을 첨가한 고규소 구상흑연주철(일명 V-Mo-Si ductile iron)에 대한 연구[8]가 주목받고 있다. 그러나 V-Mo-Si 구상흑연주철의 동적고온성질에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 Gleeble 고온인장시험과 고온산화시험으로 V-Mo-Si 구상흑연주철의 고온특성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

Table 1은 본 연구에 사용된 V-Mo-Si 구상흑연주철의 화학 조성을 나타낸다. Table 1의 목표 조성이 되도록 소렐 메탈 선철(QIT, 3.87C-0.018Si-0.037Mn-0.03P-0.008S, wt%), 강고철(steel scrap), 회수반재 및 가탄체를 장입하여 유도 용해하였다. Si, V 및 Mo의 함량조정을 위한 합금철로는 각각 Fe-75%Si, Fe-60%V 및 Fe-60%Mo를 사용하였다. 이 때 원재료의 총장입량은 350 kg이었으며, 출탕직전에 분광분석으로 목표성분을

<sup>†</sup>E-mail : castpark@pknu.ac.kr

Table 1. Chemical compositions of V-Mo-Si ductile iron castings.

Elements	(wt.%)								
	C	Si	Mo	V	Mn	P	S	Mg	
Aim	3.20	4.0	0.4	0.3	0.3	0.03	Max. 0.01	0.025	
	-3.35	-4.5	-0.6	-0.5	-0.4	-0.05		-0.05	
Result	3.32	4.32	0.49	0.40	0.40	0.046	0.010	0.042	

확인하였다.

유도용해로에서 용해된 용탕은 용량 300 kg의 개방형 레들을 사용하여 샌드 위치법으로 구상화처리를 하였다. 미리 예열한 구상화처리 레들 바닥의 포켓에 구상화제(Fe-45.4Si-6.0Mg-1.9Ca, wt.%)를 투입하고 구상화제의 출탕초기 조기반응을 억제하는 강고철 판재(steel scrap)로 덮었다. 구상화처리 용탕량의 0.25wt.%에 해당하는 접종제(Fe-62.8Si-1.91Ca-0.85Al-1.06Ba-0.83Bi)를 유도로에서 구상화처리 레들로 출탕하는 탕류에 첨가하였다. 이 때 용탕의 출탕온도는 1550-1600°C 범위로 관리하였다. 구상화 처리가 끝난 용탕에 처리 용탕량의 0.05wt.%의 접종제(Fe-71.8%Si-3.8%Al-0.82%Ca, wt.%)를 첨가하여 후접종처리하였으며, 분광분석을 위한 질 시험편과 미리 준비한 펌셋 주형에서 Y-블록 시험편을 주조하였다. 이 때 용탕의 주입온도는 1430-1440°C 범위로 관리하였다. Fig. 1은 Y-블록 시험편과 Y-블록에서 가공한 고온인장시험용 환봉시험편의 형상과 치수를 보여 준다. 본 연구에서는 V-Mo-Si 구상흑연주철의 미세조직 관찰과 함께 동적 고온인장시험(thermo-mechanical testing machine, Gleeble 3200 system)을 하였으며, TGA(thermal gravity analysis) 및 고온산화시험도 하였다.

동적 고온인장시험은 Gleeble 장치의 챔버를 진공상태( $7.5 \times 10^{-3}$  torr)로 하고, 입열량 21 kJ/cm의 저항열을 승온속도 100°C/sec로 급속가열하면서 목표 시험온도에 도달하면 1초 유지한 다음 인장하여 시험편을 파단시켰다. 고온인장시험은 700 및 800°C에서 하였고, 각각의 시험온도에서 변형속도는 0.075, 0.15 및 50 mm/sec로 변화시켰다.

TGA 시험편은 Y-블록 시험편에서 채취하였고, 직경과 높이가 각각 5 mm 이하가 되도록 가공하였다. TGA 시험은 800°C

대기분위기에서 7시간하였다. 그리고 TGA 시험조건보다 가혹한 열적상태에서 V-Mo-Si 구상흑연주철의 고온 내산화성을 평가하기 위하여 900°C 대기 분위기에서 고온산화시험을 하였다. Fig. 1의 인장시험편 채취부에서 직경 10 mm, 두께 1.0-2.0 mm 박막 원반상의 시험편을 절단하고, 시험편의 상단에 직경 0.5 mm의 구멍을 뚫고, #1000 사포를 사용하여 표면을 연마하고 아세톤으로 탈지하였다. 고온시험을 위하여 별도로 제작된 지그에 직경 0.2 mm의 백금선으로 원반상 시험편을 매달고 머플로에 넣고 900°C, 대기분위기에서 0, 6, 12 및 24 유지시켜 공랭하는 고온산화시험을 하였다. 이 때 상온에서 900°C까지의 승온 속도는 300°C/hr 이었다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 미세조직

Fig. 2는 Y-블록 시험편의 환봉시험편 가공부에서 관찰한 V-Mo-Si 구상흑연주철의 대표적인 미세조직을 나타낸다. 임의로 선택한 다섯 위치에서 100배 배율로 관찰한 평균 페라이트 및 흑연 면적율은 각각 68 및 9.5% 이었으며, 단위면적당 평균 흑연입수는 약  $64 \text{ ea/mm}^2$ , 그리고 흑연은 90% 이상의 구상화율을 보였다. 특히 공정세포의 경계(eutectic cell boundary)에 생성된 검은색의 퍼얼라이트 조직 속에는 흰색의 정출상이 관찰되었다.

Fig. 3은 Fig. 2의 퍼얼라이트 기지부에 대한 SEM-EPMA 분석결과를 보여 준다. 광학현미경 미세조직에서 흰색으로 관찰된 정출상은 다각형 또는 필름형상으로 혼재하였다. 공정세포 경계부의 SEM 조직요소의 V, Mo 및 C 성분에 대한 EPMA 면분석 결과(Shimazu-1600)를 보면, 퍼얼라이트 기지 속에 흰

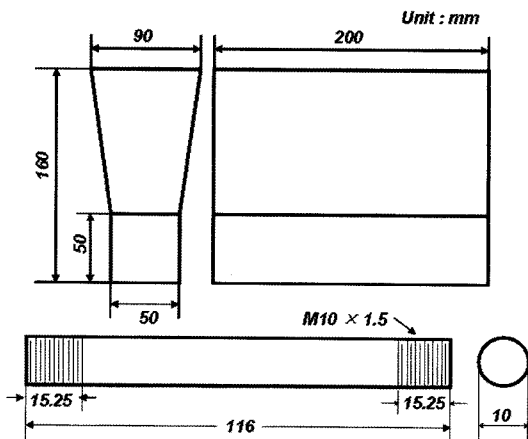


Fig. 1. Schematic drawing of a wedge type Y-block casting and a tensile test specimen for thermo-mechanical Gleeble testing.

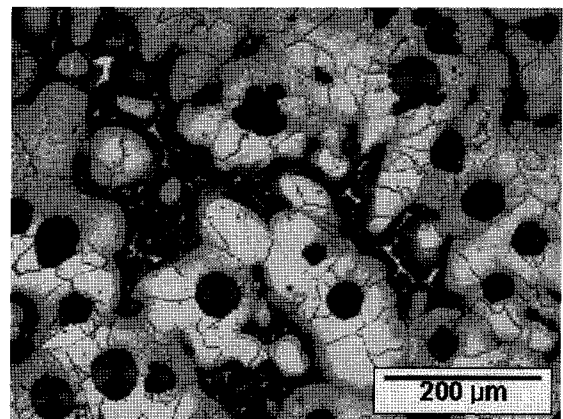


Fig. 2. Microstructure of a as-cast V-Mo-Si ductile iron, nital etched.

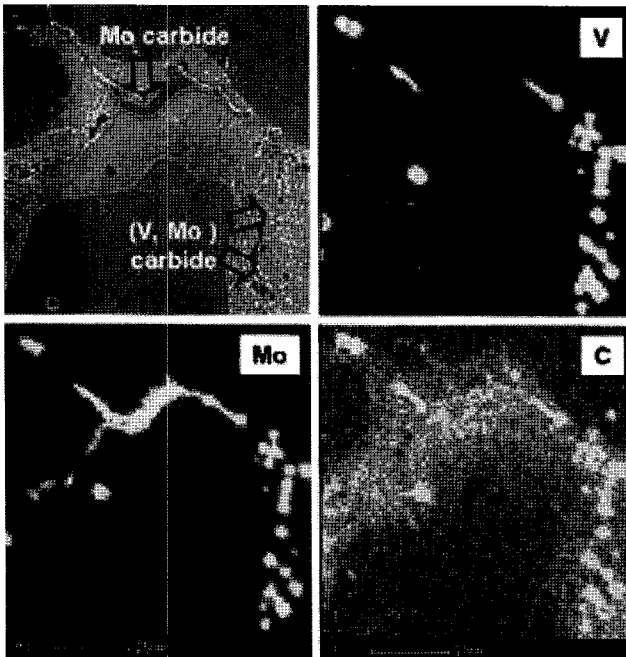


Fig. 3. SEM-EPMA mapping analyses on the carbides at the eutectic cell boundaries in Fig. 2.

색으로 길게 늘어난 필름형상의 정출물은 Mo 탄화물로 확인되었고, 사각형 또는 다각형으로 관찰되는 크기 10 μm 이하의 미세한 정출물은 (V,Mo)의 복합탄화물로 분석되었다. 그리고 이들 Mo 탄화물과 (V,Mo)의 복합탄화물이 각각 독립적으로 분리되거나 또는 혼재하는 형태로 정출됨이 확인되었다. 한편 Fig. 2의 미세조직 구성요소에 대한 미소경도를 측정 한 결과 (Matuzawa MXT-30, 25 gf, 10sec), 페라이트는 200-222, 퍼얼라이트는 256-296, Mo 탄화물은 341-390이었으며, (V,Mo) 탄화물의 미소경도값은 553-619으로 가장 높은 경도값을 나타내었다.

### 3.2 동적 고온인장시험

Fig. 4 및 Fig. 5는 시험온도에 따른 가열과정 동적고온 최대인장강도와 단면 수축율의 변화를 나타낸다. 시험온도가 700°C 일 때, 변형속도가 0.075, 0.15 및 50 mm/sec로 증가하면, 최대인장강도는 각각 112.9, 115.3 및 235.7 MPa이었으며, 단면 수축율은 각각 25.5, 22.4 및 23.7%이었다. 한편, 시험온도가 800°C로 높아지면, 변형속도가 각각 0.075, 0.15 및 50 mm/sec일 때, 최대인장강도는 각각 69.3, 71.7 및 158.4 MPa으로 700°C의 경우와 비교하여 매우 낮게 나타났다. 그리고 단면 수축율은 각각 29.9, 32.3 및 34.9% 수준으로 700°C의 경우보다 높았다.

이상의 V-Mo-Si 구상흑연주철에 대한 고온인장시험의 특성을 요약하면 변형속도가 0.075에서 50 mm/sec로 증가하면, 시험온도 700°C 또는 800°C의 경우 모두 최대인장강도의 증가율은 2배 이상으로 급증하였으며, 이와같은 변형속도의 영향은 다양한 합금들의 연구에서도 확인되고 있다[9,10]. 한편 단면 수축율은 700°C일 때 보다 800°C의 경우가 5-10% 수준으로

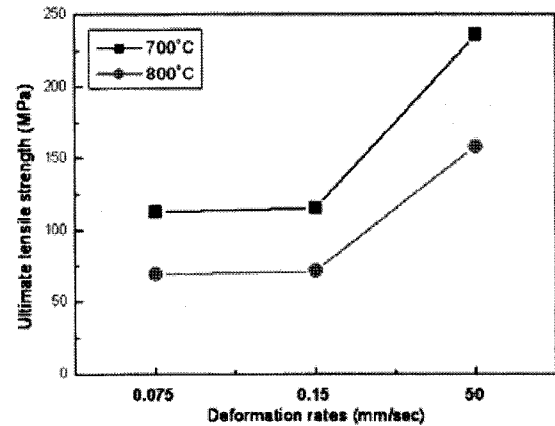


Fig. 4. Variation of ultimate tensile strength with the deformation rates at 700 and 800°C.

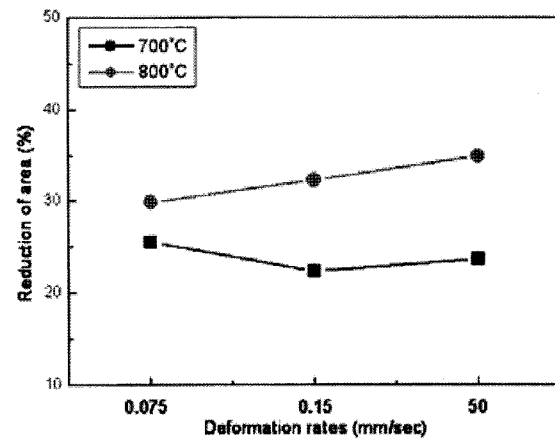
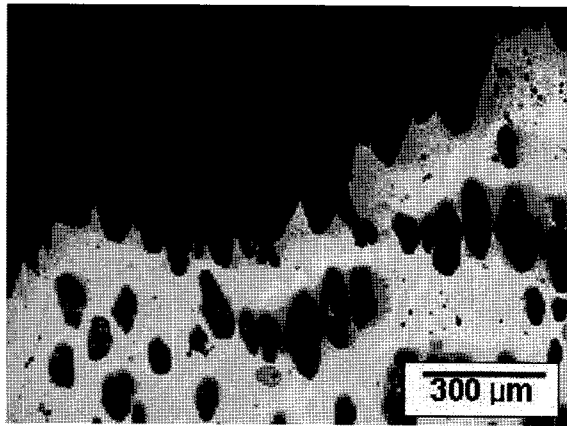


Fig. 5. Variation of reduction of area with the deformation rates at 700 and 800°C.

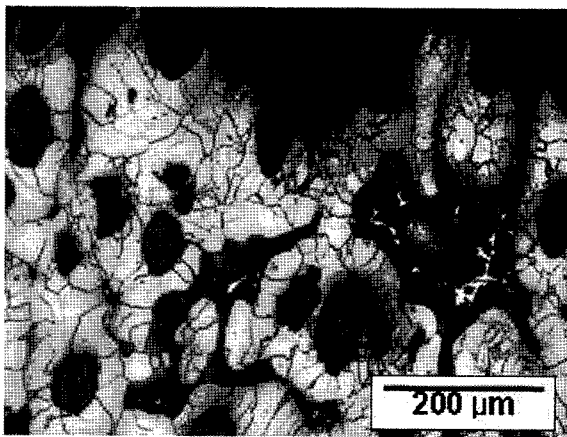
높게 나타났으며, 주어진 각각의 시험온도에서 단면 수축율에 미치는 변형속도의 영향은 5% 수준으로 그 영향은 미약하였다.

Fig. 6은 시험온도 700°C에서 변형속도 0.15 mm/sec 조건으로 고온인장시험한 파단면의 대표적인 미세조직을 나타낸다. Fig. 6(a)는 연마상태의 단면미세조직이며, Fig. 6(b)는 나이탈 용액으로 부식한 단면미세조직이다. Fig. 6(a)를 보면 구상흑연 주위에서 인장방향으로 흑연과 페라이트기지가 우선적으로 분리되는 미세균열(void)이 발생하고, 이들 미세균열이 합체 성장하여 파단되고 있음을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 6(b)를 보면 기지의 페라이트 조직이 인장방향으로 길게 늘어나는 전형적인 연성파단형태(ductile fracture mode)를 보였다.

Fig. 7은 고온인장파단면의 형태에 미치는 시험온도 및 인장 변형속도의 영향을 정리한 파단면 SEM이다. Fig. 7(a) 및 Fig. 7(b)는 각각 시험온도가 700°C로 일정할 때 변형속도를 0.15 및 50 mm/sec로 변화시킨 인장파단면을 나타내며, Fig. 7(c) 및 Fig. 7(d)는 각각 시험온도가 800°C로 일정할 때 변형속도를 0.15 및 50 mm/sec로 변화시킨 인장파단면을 나타낸다. 변형속도가 0.15 mm/sec로 일정할 때 700 및 800°C에서의 인장파단형태는 연성파단을 보였으나 변형속도가 50 mm/



(a) Unetched



(b) Nital etched

Fig. 6. Microstructures of tensile fractured test specimen with the deformation rate 0.15 mm/sec at 700°C.

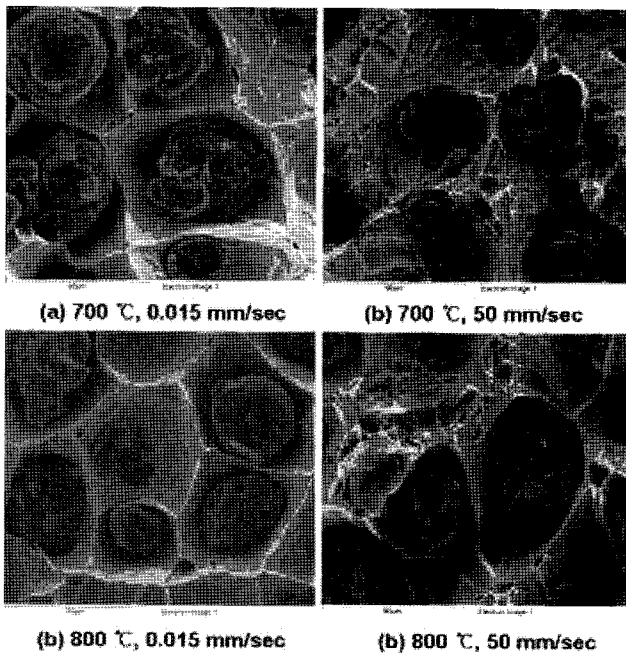


Fig. 7. Effects of the deformation rates and temperature on the tensile fractographs of the V-Mo-Si ductile iron specimens.

sec으로 급증하면 연성파단에서 취성파단으로 파단형태가 변하였으며, 변형속도가 높을수록 기지조직을 구성하는 퍼얼라이트의 취성파단을 급증하였다. 이상의 결과에서 V-Mo-Si 구상흑연주철의 동적 고온인장강도 및 파단형태는 변형속도와 기지를 구성하는 퍼얼라이트 분율에 매우 민감한 것으로 관찰되었다.

### 3.3 고온산화시험

Fig. 8의 TGA 시험결과를 보면, 800°C 대기분위기에서 20분간 경과할 때 까지 고온산화는 거의 진행되지 않았다. 그러나 20분 이후부터 고온산화가 진행되어 40분이 경과하면 TGA 시험편의 무게증가율은 0.5% 이었다. 이 후 TGA 시험시간 1시간이 증가할 때 마다 무게증가율은 약 0.1%씩 증가하여 시험시간이 6시간 경과할 때, 산화 무게증가율은 1.1%였다.

Fig. 9는 대기분위의 900°C에서 유지시간 변화에 따른 고온산화 무게 증가율을 나타낸다. 상온에서 시간당 300°C로 승온하여 900°C에 도달하는 즉시 공랭한 시험편, 즉 900°C의 유지시간이 0, 6, 12 및 24 시간으로 증가함에 따라 산화에 의한 무게 증가율은 각각 0.06, 4.1, 4.6 및 4.7%로 증가하였다. 고온 산화시험 결과를 보면 시험온도 900°C까지 도달하는

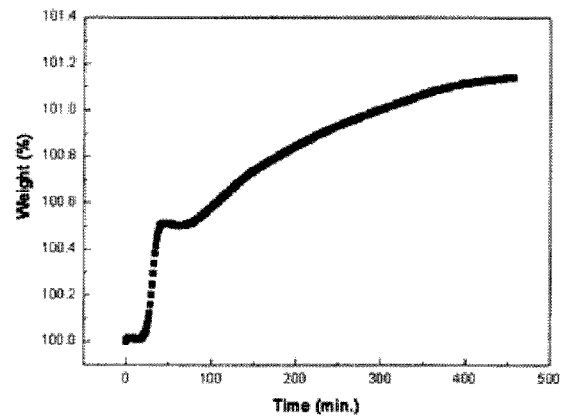


Fig. 8. TGA results of the V-Mo-Si ductile iron specimen at 800°C for 7 hours in air atmosphere.

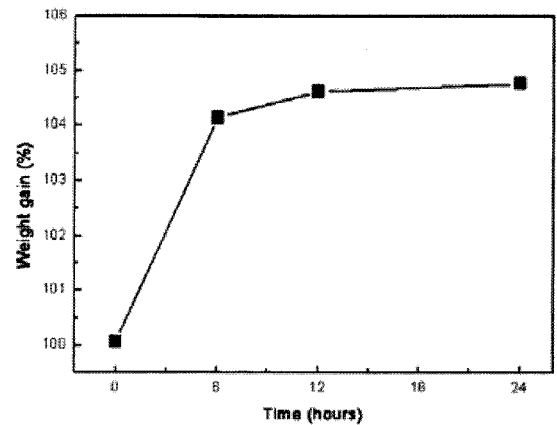
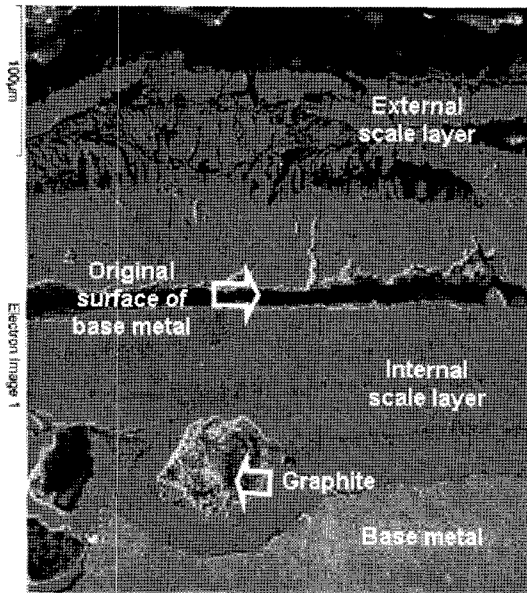
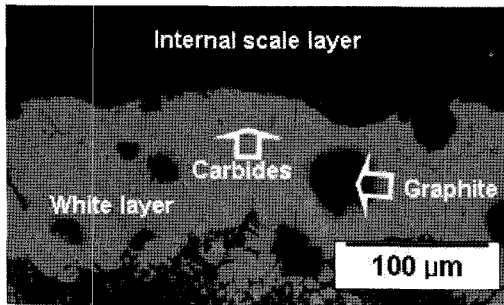


Fig. 9. Variation of weight gain of the V-Mo-Si ductile iron specimen at 900°C in air atmosphere.



(a) Unetched



(b) Nital etched

Fig. 10. SEM, (a) and optical microstructures, (b) on the oxidized specimens of the V-Mo-Si ductile iron at 900°C for 6 hours in air atmosphere.

과정에서 산화는 거의 일어나지 않았으며, 유지시간 6시간 이후부터 산화 무게 증가는 4% 수준으로 증가하였다. 그리고 24시간 까지 고온 산화 시간이 길어져도 그 산화 무게 증가는 5% 수준 이하로 매우 완만한 증가율을 보였다.

Fig. 10(a) 및 (b)는 각각 900°C 대기분위에서 6시간 유지한 시험편의 SEM 단면조직과 나이탈 부식한 광학현미경 미세조직 비교한 것이다. Fig. 10(a)의 산화층 단면조직은 시험편의 원래 표면을 기준으로 바깥으로 생성된 외부 산화층(external oxide layer)과 시험편의 표면직하 내부로 생성된 내부 산화층(internal oxide layer)으로 구성되었다. 내부 및 외부 산화층은 가로방향의 적층조직을 보였으며, 내부 산화 피막층이 외부 산화 피막층보다 치밀한 미세조직을 보였다. 한편 이들 산화층의 직하에는 백색층(white layer)이 관찰되었으며, 백색층의 결정입계에서 미세한 탄화물이 관찰되었다.

Fig. 11은 Fig. 10의 동일한 시험편의 산화층에 대한 V, Mo, O, Si 및 Fe 원소의 SEM-EDX 선분석 결과이다. 산화층에 대한 Fe의 농도기울기는 모재에서 내부 산화층을 거쳐 외부산화층에 이를 때까지 완만하게 증가하였으며, 이는 Fe가 모재로부터 연속적으로 확산 유출됨을 보여준다. 외부로부터 확

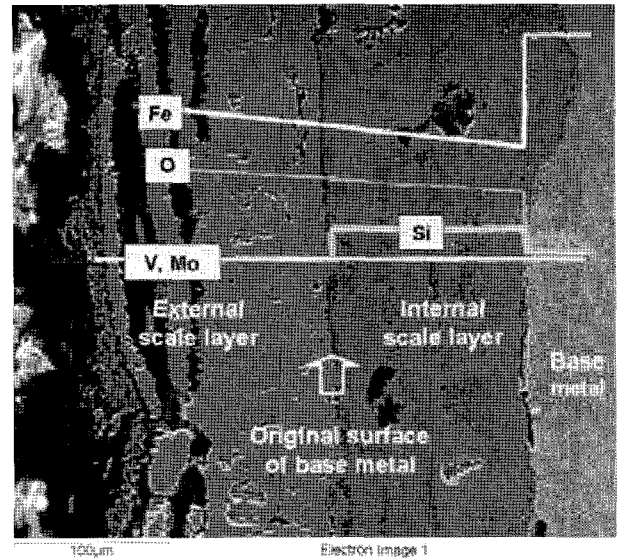


Fig. 11. SEM-EDX line analyses on the oxidized specimen of the V-Mo-Si ductile iron at 900°C for 6 hours in air atmosphere.

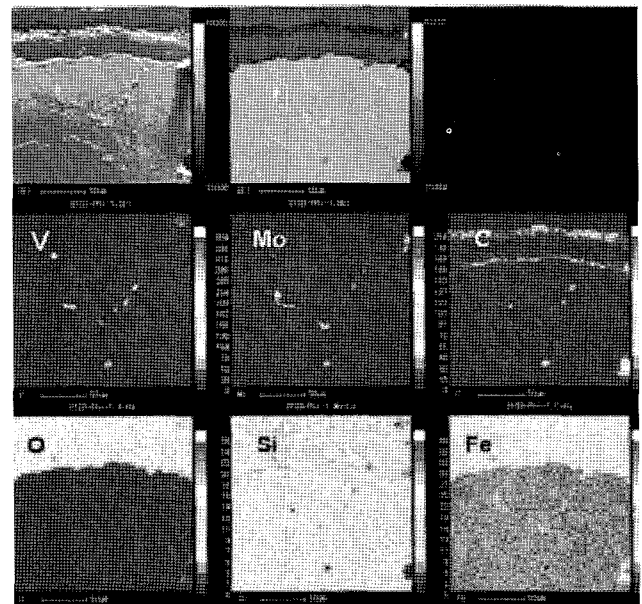


Fig. 12. EPMA mapping analyses on the oxidized specimen of the V-Mo-Si ductile iron at 900°C for 6 hours in air atmosphere.

산 유입되는 O는 산화물의 최외층에서 모재 경계부에 이를 때까지 완만하게 감소하는 농도 기울기를 보였다. 한편 Si은 내부 산화층에서만 존재하였으며, 외부 산화층에서는 거의 나타나지 않았다. 특히 내부 산화층에 대한 Si의 농도는 모재의 Si 농도보다 높게 나타났다. 그리고 V 및 Mo은 내부 및 외부 산화층에서 거의 분석되지 않았다.

Fig. 12는 Fig. 10의 동일한 시험편에 대한 V, Mo, C, O, Si 및 Fe 원소의 EPMA 면분석 결과를 나타낸다. V, Mo 및 C의 면분석 결과를 보면 내부 산화층 직하의 백색층(Fig. 10(b))의 결정입계에서 다각형의 Mo 탄화물 또는 (V, Mo) 복합탄

화물이 확인되었다(Fig. 3 참조). 이 탄화물들은 내부 산화층에서도 확인되었으며, 고온의 산화과정에서 분해되거나 소멸되지 않았다. 또한 내부 산화층의 직하에 생성된 백색층은 모재의 C가 내부 산화층으로 확산 유출되어 생성된 탈탄 페라이트층이며, 모재로부터 산화층으로 확산 유출된 C는 모재와 내부 산화층의 경계부와 외부 산화층과 내부 산화층의 경계부에 집적되는 특징을 보였다. 그리고 Si 역시 모재로부터 확산 유출되었으며, 탄소의 확산 거동과 같이 내부 산화층과 모재의 경계부, 외부 산화층과 내부 산화층의 경계부에 집적되었다.

#### 4. 결 론

바나듐과 몰리브덴이 첨가된 고규소 구상흑연주철에 대한 미세조직, 동적 고온인장성질 및 고온산화특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. V-Mo-Si 구상흑연주철의 공정세포 경계의 퍼얼라이트 기지 속에 필름상의 Mo 탄화물과 다각형의 미세한 (V,Mo)의 복합탄화물이 각각 독립적으로 분리되거나 또는 혼재하는 형태로 정출되었다. Mo의 탄화물의 미소경도값은 341-390이었고, (V, Mo) 복합탄화물의 미소경도값은 553-619이었다.
2. 특정의 시험온도에서 변형속도가 급증하면 기지를 구성하는 퍼얼라이트 조직의 취성과단축이 높아져 고온인장강도 역시 급상승하였다. 한편 동일한 시험온도에서 단면수축률 변화에 미치는 변형속도의 영향은 미약하였다.
3. 800 및 900°C의 대기분위기에서 6시간 동안 유지한 V-Mo-Si 구상흑연주철의 산화무게증가량은 각각 1 및 4.1%이었다.
4. V-Mo-Si 구상흑연주철의 고온산화층 단면조직은 모재로부터 탈탄 페라이트층, 내부산화층, 외부산화층으로 구성되었으며,

주조상태의 V-Mo-Si 구상흑연주철의 기지에 생성된 Mo 탄화물 또는 (V, Mo) 복합 탄화물은 900°C의 대기분위기에서 24시간 유지한 고온산화에 의하여 분해되지 않았다.

5. 모재로부터 산화층으로 확산 유출된 C 및 Si는 모재와 내부 산화층의 경계부, 내부 산화층과 외부 산화층의 경계부에 집적되었고, 특히 내부 산화층의 Si의 농도는 모재의 Si 농도보다 높게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. Kurikuma: "Latest Ferrous Castings Manufacturing Technologies in Automobile Industries", J. JFS, 76 (2004) 972-978
- [2] K.Roehrig: "Heat-Resistant Ductile Iron with 4% Silicon and 1-3% Molybdenum", Giesserei, 61 (1974) 197-202
- [3] Heung-II Park and K. Nakata: "Improvement of Oxidation Resistance of Gray Cast Iron with Thermal Sprayed Silicon Coating by Laser Surface Alloying", J. KFS, 18 (1998) 389-397
- [4] ASM Specialty Handbook: "Cast Irons", (1996) 123-130
- [5] W.Fairhurst and K.Roehrig: "Use of Alloying Elements in Cast Irons", Foundry Trade Journal, (July 28, 1983) 104-123
- [6] Rio Tinto Iron & Titanium: "The Sorelmetal Book of Ductile Iron", (2004) 23-38
- [7] Sung Hwan Park, et al: SAE International, "Development of a Heat Resistant Cast Iron Alloy for Engine Exhaust Manifolds", (2005) 2005-01-1688
- [8] H.Tsuda, et al: J. JFS, "Effects of Molybdenum and Vanadium on Properties at Elevated Temperature of High Silicon Spheroidal Graphite Cast Iron", 70 (2004) 815-822
- [9] G. E.Dieter, "Mechanical Metallurgy", McGRAW-HILL, (1961) 254-256
- [10] ASM HANDBOOK, "Mechanical testing" Vol.8 (1985) 39-46