

技術解説

Austempered Ductile Iron에 관한 최근의 연구

최 답 천

Recent Research Works on Austempered Ductile Iron

D. C. Choi

1. 서 론

구상흑연주철은 1947년에 영국의 Morrogh와 Williams가 발견한 이후, 기계적성질향상과 제조 기술의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며 현재는 제조법도 안정되어있고 재질의 신뢰성도 매우 높다.

구상흑연주철은 화학성분, 제조조건 및 열처리 등의 상위에 의하여 연신률과 인성이 큰 페라이트 기지의 것으로부터 강도가 높고 내마모성이 우수한 펄라이트기지의 것까지 폭넓은 성질을 갖고 있어 공업용재료로서 그 용도를 확대해 가고 있다. 그러나 기지조직을 펄라이트로하면 강도는 높으나 연성과 인성이 저하하고 페라이트기지로하면 연성과 인성은 높게되나 강도가 저하하는 문제가 있다. 따라서 강도가 높고 동시에 연성과 인성도 높은 구상흑연주철재의 개발이 오랫동안 요구되어 왔다. 이러한 요구에 부응하는 한가지 방법은 기지조직을 열처리에 의해 강화시키는 것이 생각되며 이러한 열처리방법의 하나로 최근에 각광을 받고 있는 것이 오스템퍼링이다. 오스템퍼링처리한 구상흑연주철(Austempered Ductile Cast Iron ; ADI)은 3.0~3.8% C, 2.0~3.0% Si 및 0.5%이하의 Mn을 함유한 구상흑연주철을 900°C전후로 가열하고 수시간동안 유지하여 기지조직을 완전히 오스테나이트화한 후 Ms(마르텐사이트의 생성개시온도)점이상 230~400°C로 유지된 염욕, 유욕 및 금속욕등에 투입하거나 열풍로, 유동베드등을 이용하여 수시간 항온처리후 냉각하여 15~50%정도의 잔류오스테나이트와 50~85%정도의 베이나이트가 혼합된 조

직으로한 것으로 시료의 화학조성과 합금된 성분의 편석여부, 오스테나이트화온도와 유지시간, 항온열처리온도와 유지시간 및 항온유지후 냉각방법 등에 의해 기지조직 및 기계적성질에 차이가 나타난다. 일반적으로 ADI는 고강도, 고인성의 상부베이나이트주철과 고강도, 고경도의 하부베이나이트주철로 대별되고 본래의 구상흑연주철의 여러가지 특성에다 고강도와 고인성, 고강도와 고경도가 요구되는 부분에서의 이용, 또는 조질강과 침탄소입장의 대체재료로서 기대가 큰 재료이다.

ADI의 재료특성은 베이나이트상 페라이트의 조도, 잔류오스테나이트량, 분포상태 및 탄소농도, 마르텐사이트의 분포상태, 탄화물량등에 영향을 받고 이들 인자는 상술한바와같이 시료의 화학조성과 합금된 성분의 편석여부 및 열처리조건등에 크게 영향을 받는 것으로 되어 있다.

따라서 본 해설에서는 구상흑연주철의 오스템퍼링시 베이나이트변태에 대하여 간략히 기술하고 잔류오스테나이트량과 베이나이트상 페라이트의 조도에 관해서 기술하고자 한다.

2. 구상흑연주철의 베이나이트변태

2-1. 오스테나이트화

오스테나이트화에서 주철이 강과 다른 점은 오스테나이트화온도와 주요 원소인 Si의 량이 기지의 C량을 결정하는 것이다. 그림 1은 E. Schürmann 등¹⁾에 의한 안정계 Fe-C-Si계 평형상태도의 일부를 나타낸 것이다. 그림 1에 나타낸 것처럼 온도가 높은 만큼, 또 Si량이 적은 만큼 오스테나이트중의 C의 최대 용해량은 많아진다. 오스테나이트화는 2

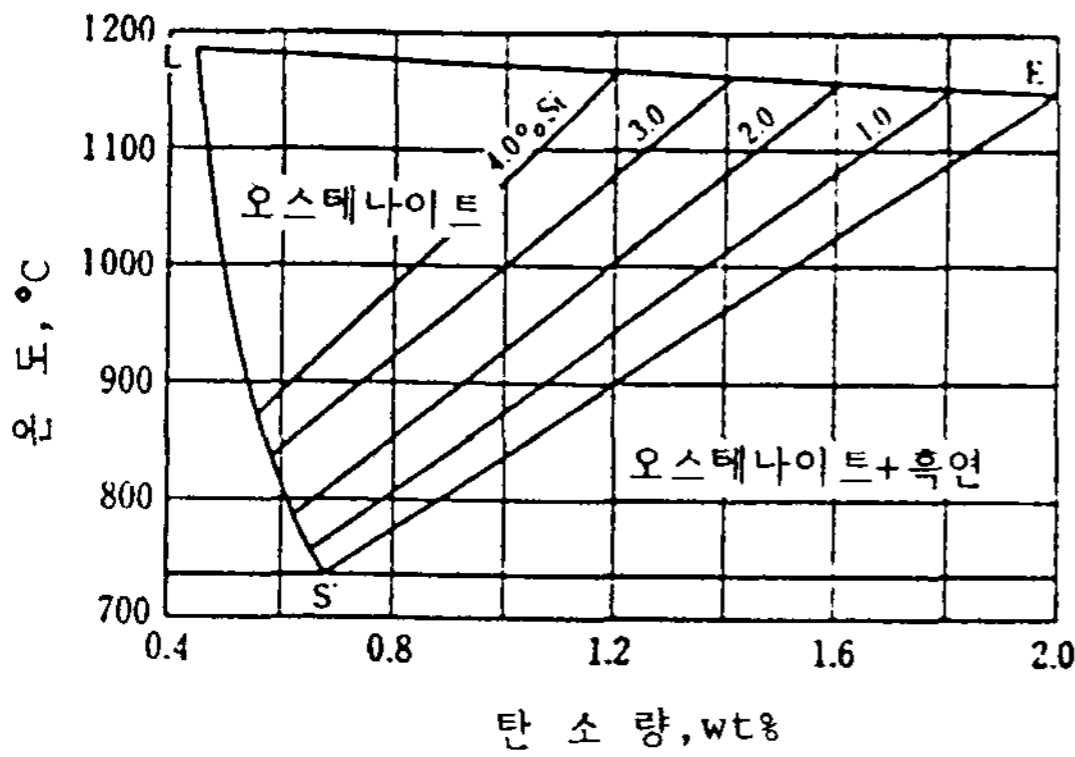
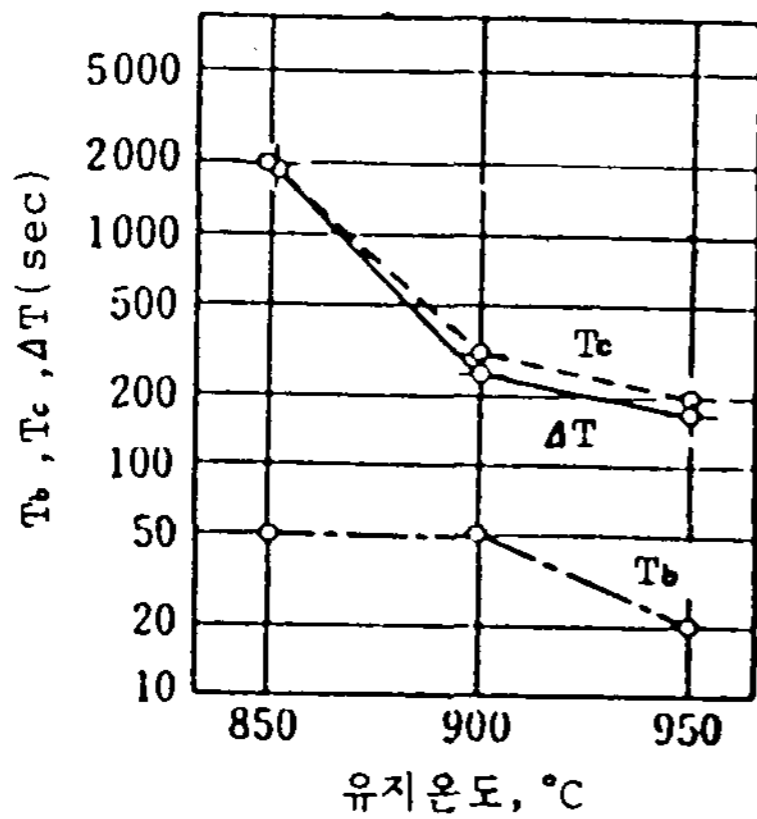


그림 1. Fe-C-Si 평형상태도의 오스테나이트영역



T_b : 변태개시시간
 T_c : 변태완료시간
 $\Delta T = T_c - T_b$

그림 2. 구상흑연주철의 오스테나이트화속도에 미치는 오스테나이트화 온도의 영향

단계의 과정을 거쳐 평형상태에 도달한다. 제 1 단계는 초기조직(페라이트 또는 펄라이트)의 오스테나이트로의 변태이고, 제 2 단계는 오스테나이트중의 C량이 최대용해한도에 이르기까지 상승하고 확산에 의하여 균일화하는 과정이다. 양과정의 속도는 오스테나이트화온도가 높으면 크게된다. 또 이들 과정에 미치는 초기조직의 영향은 매우 중요하다. 초기조직이 페라이트와 펄라이트의 혼합조직인 경우 그림 2에 나타낸바와같이 제 1 단계의 오스테나이트변태시간 $\Delta t(\Delta t = t_c - t_b : t_b$ 는 변태개시시간, t_c 는 변태완료시간)는 펄라이트량이 많을수록 단축된다. 또 그림 3에 나타낸바와같이 펄라이트조직에 비하여 페라이트조직의 경우가 오스테나이트의 평균 C량의 상승속도가 느리고, 최대용

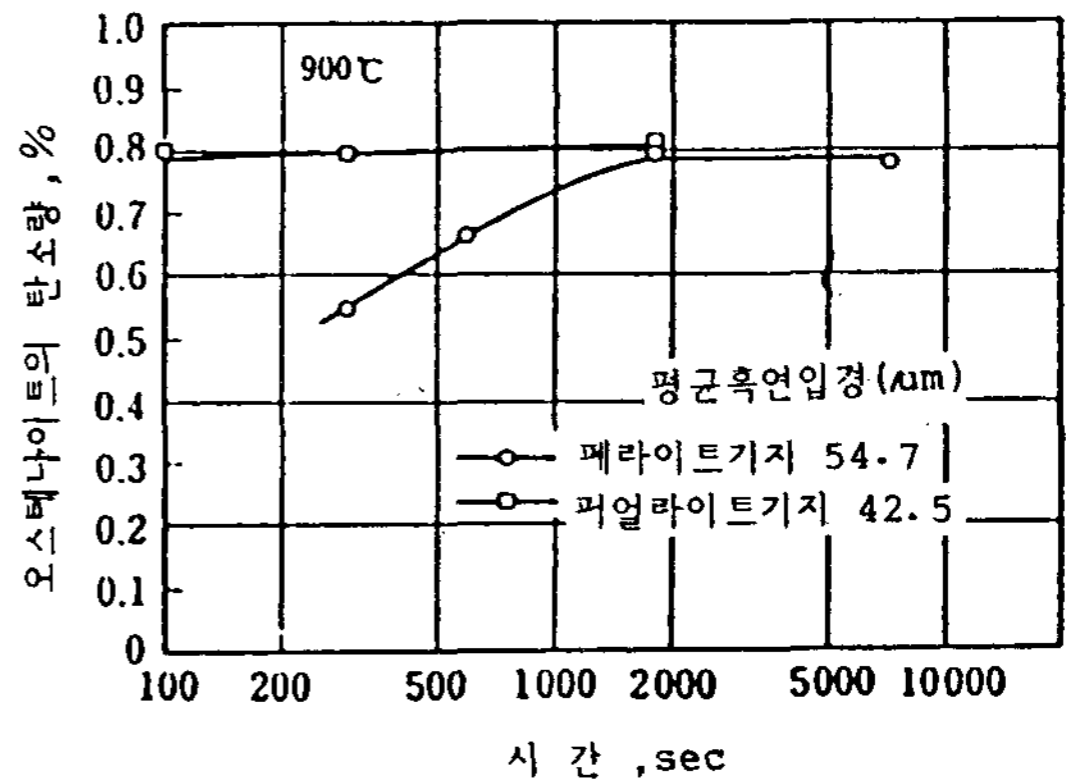


그림 3. 구상흑연주철의 오스테나이트화 속도에 미치는 기지조직의 영향

용해량에 도달하는데에 더 긴시간이 걸린다.²⁾ 오스테나이트의 C농도증가와 농도균일화는 C원자의 확산에 따르고, C원자의 공급원이 펄라이트인 경우에는 펄라이트중의 시멘타이트인 것과 페라이트기지인 경우에는 흑연인 것을 생각하면 상기 결과를 용이하게 이해할 수 있다.

2-2. 베이나이트변태

통상의 구상흑연주철은 2~3%의 Si을 함유하고 있기때문에 ADI의 베이나이트변태는 Si강의 변태와 아주 유사하다. Si강의 경우^{3,4)}와 똑같이 ADI에서도 Si이 탄화물(Fe_3C)의 생성을 억제하기 때문에 베이나이트변태는 오스테나이트기지가 베이나이트상페라이트와 C농도가 높은 미변태오스테나이트로 변태하는 단계와 미변태오스테나이트가 탄화물과 베이나이트상페라이트로 분해하는 단계의 두단계를 거쳐 일어난다고 생각된다. 첫단계로부터 두번째단계로의 천이는 C량과 Si량에 의존한다. Si%가 1.5%이하인 경우 양단계는 강과 똑같이 중첩되나 Si%가 3%이상이면 양단계는 명확히 분리되어 나타난다. C량이 적어지면 첫단계로부터 두번째단계로의 천이는 단시간축으로 이동한다. 0.6%C-2.0%Si강⁵⁾에서는 그림 4에 나타낸 것처럼 베이나이트변태량에 따르는 잔류오스테나이트로의 C의 농축비율은 약 350°C이상에서 현저히 크고, 그 이하의 온도에서는 작다. 약 350°C이상에서는 ϵ 탄화물이 석출되지않고 시멘타이트의 석출도 억제되므로 이 시멘타이트석출의 잠복기간을 통하여 과포화된 페라이트로부터 오스테나이트에로 C의 농축이 이루어지나 그 이하의 온도에서는 베이나이

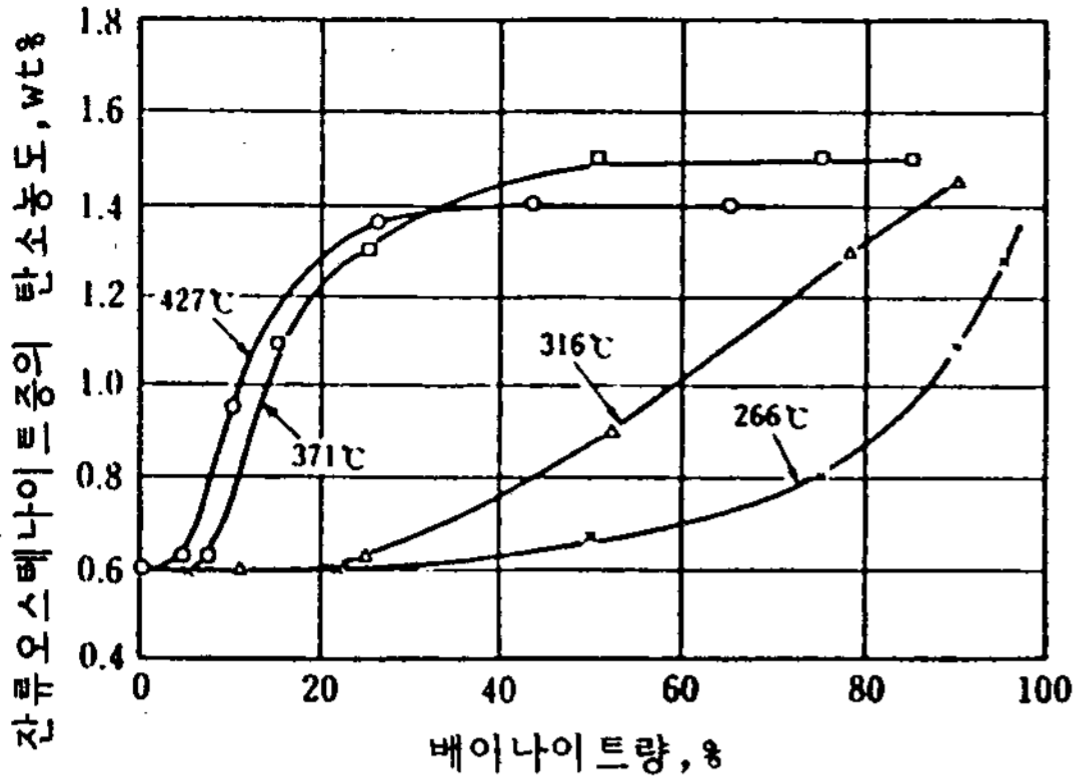


그림 4. 0.6% C-2% Si강의 베이나이트변태과정중 잔류오스테나이트중의 탄소농도의 변화

트상 페라이트생성후 즉시 ε탄화물이 석출하기 때문이라고 보고되어 있다. 이처럼 약 350°C를 경계로하여 변태기구가 다르게되고 고온측에서 생성하는 조직을 상부베이나이트, 저온측에서 생성하는 조직을 하부베이나이트로 구분하고 있다.

2-3. 성분원소의 편석의 영향

ADI에서는 응고시 합금원소의 편석이 오스테나이트화처리에 의해서도 균일화되지 않고 불균일한 베이나이트변태를 일으킨다. 구상흑연주철의 공정응고는 구상흑연의 주위를 오스테나이트각이 둘러싸고 이들이 반경방향으로 성장함에 의하여 진행된다. 그 때문에 공정응고이전의 초정오스테나이트 또는 구상흑연을 한개의 단위로하여 편석조직이 형성된다. Si, Cu 및 Ni은 응고초기 즉 흑연의 주위에서 고농도로 되나 응고종료부(공정세포경계)에 가까워질수록 저농도로 된다.

여기에 대하여 Mn, Mo 및 Cr은 상기 원소들과는 반대의 거동을 나타내고 응고종료부에 가까워질수록 농도는 상승한다. 이 편석경향은 주물두께가 크고, 냉각속도가 느릴수록 현저하게 된다.

비합금구상흑연주철의 경우 C의 편석비(최대농도와 최저농도의 비)는 약 2, Si은 2~3정도이나 Mn의 편석비는 10~15로⁶⁾ 대단히 크다. 이때문에 Mn은 첫번째단계의 반응종료시간을 장시간측으로 옮겨 베이나이트변태를 심하게 지연시키며 또 강력한 오스테나이트 안정화원소이기 때문에 제일 영향이 큰 원소이다. 한편 이러한 흑연조직과 편석조직을 반영하여 베이나이트변태는 다음과같은 과정을 거쳐 일어난다. 흑연근방에서는 흑연으로부터 떨어진 부분에 비하여 Si농도는 어느정도 높으

나 C와 Mn의 농도가 낮기때문에 베이나이트상 페라이트는 흑연근방으로부터 발생한다. 여기서 베이나이트상 페라이트부로부터 배출된 C원자는 흑연쪽으로 확산할 수 있기때문에 이것도 페라이트생성을 촉진하는 것으로 생각된다. 이후 베이나이트변태는 흑연주위로부터 공정세포경계로 향하여 진행된다. 흑연으로부터 충분히 떨어진 부위에서는 C와 Mn의 편석때문에 베이나이트변태는 지연된다. 기지의 대부분을 안정한 잔류오스테나이트로 되도록 최적의 오스템퍼링시간을 선택하여도 공정세포경계부에서는 베이나이트가 거의 생성되지 않기때문에 C량이 낮은 불안정한 미변태오스테나이트 상태에서 오스템퍼링이 끝나게 된다. 이 비교적 큰 괴상의 잔류오스테나이트(r-pool이라 부름)는 그후 냉각 및 변형으로 용이하게 마르텐사이트 변태를 일으키고 연성을 저하시킨다.

2-4. 잔류오스테나이트량과 열처리조건 및 Mn 함유량과의 관계

전술한바와같이 열처리조건 즉 오스템퍼링시간과 온도를 변화시켜 잔류오스테나이트량을 제어하는 것이 강도, 경도 및 연성등의 기계적성질을 제어하기 위한 요점으로 된다. 따라서 열처리조건과 합금성분(특히 Mn)의 잔류오스테나이트량에 대한 영향에 대하여 이해하는 것이 중요하다. 그림 5는 0.45%Mn을 함유한 구상흑연주철을 900°C에서 1시간 오스테나이트화한 후 항온변태도중에 급냉하고, X선회절법에 의해 잔류오스테나이트량을 측정한 결과^{2,7)}를 나타낸 것이다. 온도가 250°C로부터 425°C로 상승할수록 잔류오스테나이트량이 더 빠른시간에 증가하기 시작하나, 감소되는 시간은 더 짧아지며 400°C이상에서는 최대잔류오스테나이트량은 40%정도에 달하는 것을 알 수 있다. 항온유지온도가 낮아짐에 따라 잔류오스테나이트의 증가개시시간이 길어지고, 또한 잔류오스테나이트량의 최대치는 적어지게 되나 300°C 및 250°C에서는 장시간 항온처리하여도 10%이상의 오스테나이트가 잔류한다. 잔류오스테나이트량이 베이나이트화의 초기단계에서 증가하는 것은 베이나이트의 생성에 따라 오스테나이트중의 C농도가 증가하고 Ms점이 저하하기 때문이며 최대치를 나타낸 후 서서히 감소하는 것은 베이나이트가 성장하여 오스테나이트가 감소하기때문이다. 400°C이상에서 잔류오스테나이트량이 급속히 감소하는 것은 변태후기에 오스

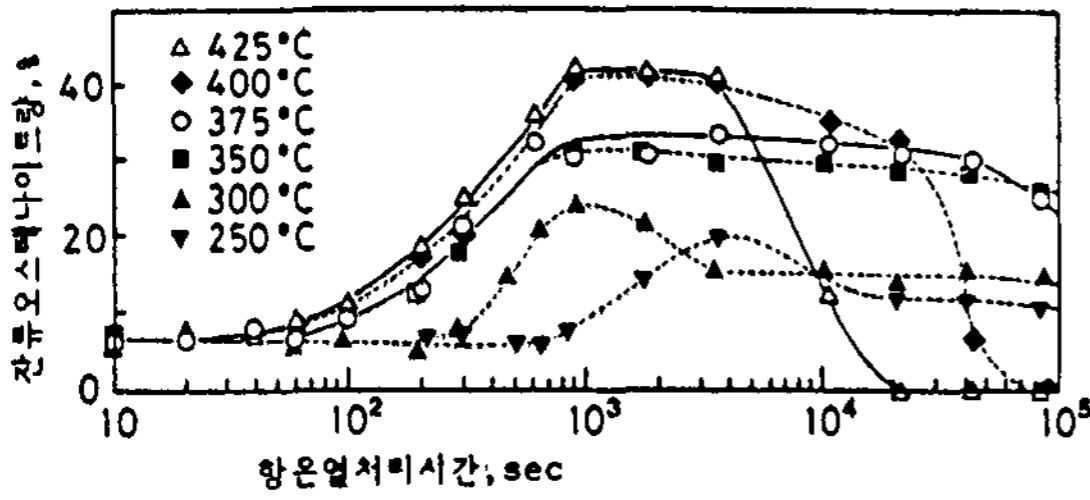


그림 5. 항온 열처리조건과 잔류오스테나이트량의 관계

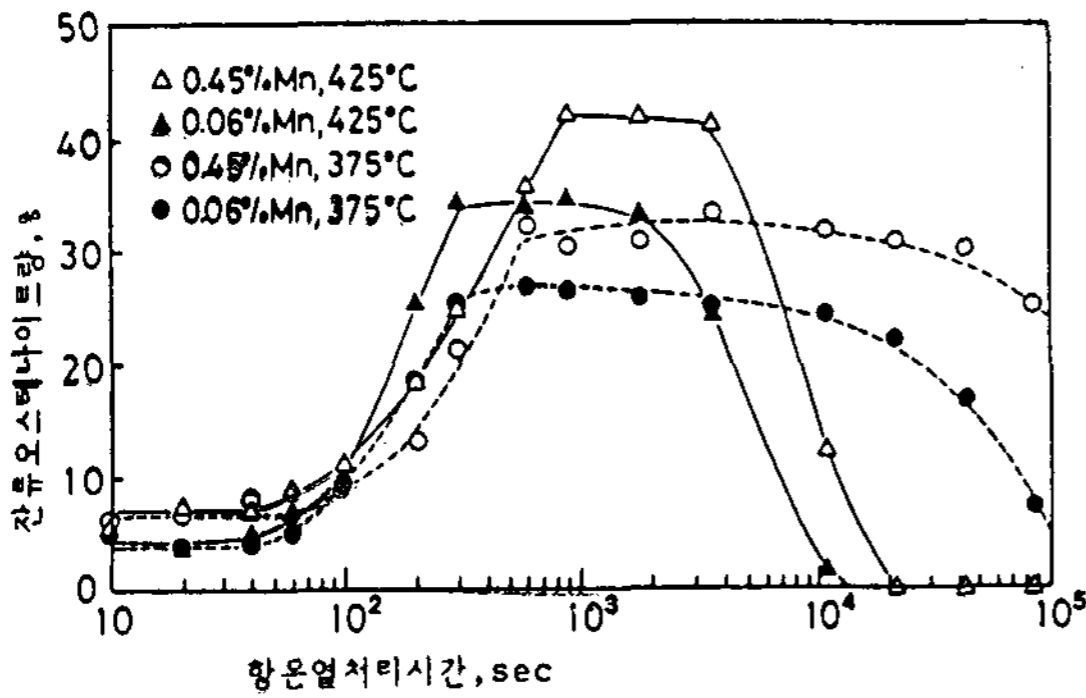


그림 6. Mn함유량과 잔류오스테나이트량의 관계

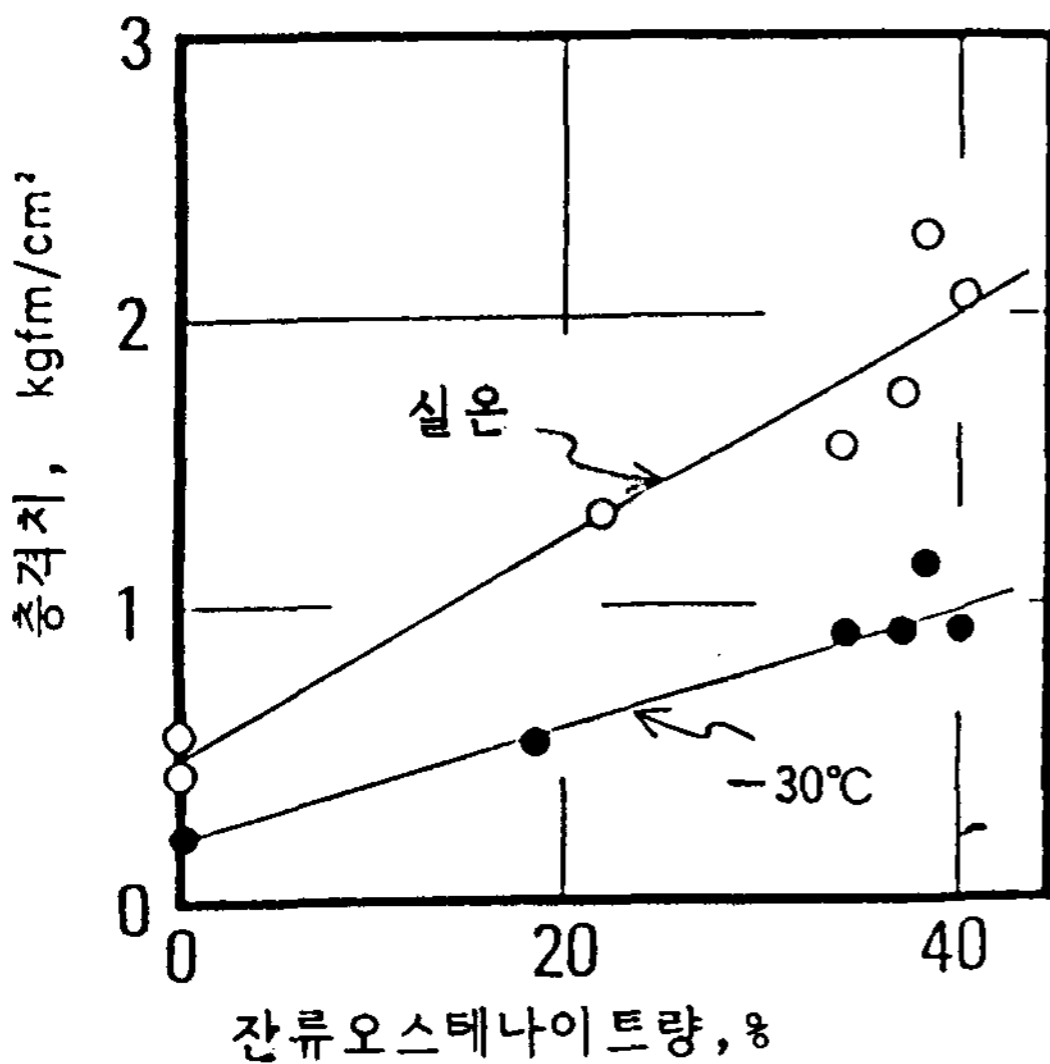


그림 7. 잔류오스테나이트량과 충격치의 관계

테나이트가 α +탄화물로 분해하기때문으로 생각된다. 한편 그림 6은 0.06%Mn과 0.45%Mn을 함유한 구상흑연주철을 900°C에서 1시간 오스테나이트화한 후 항온변태처리한 것의 잔류오스테나이트량을

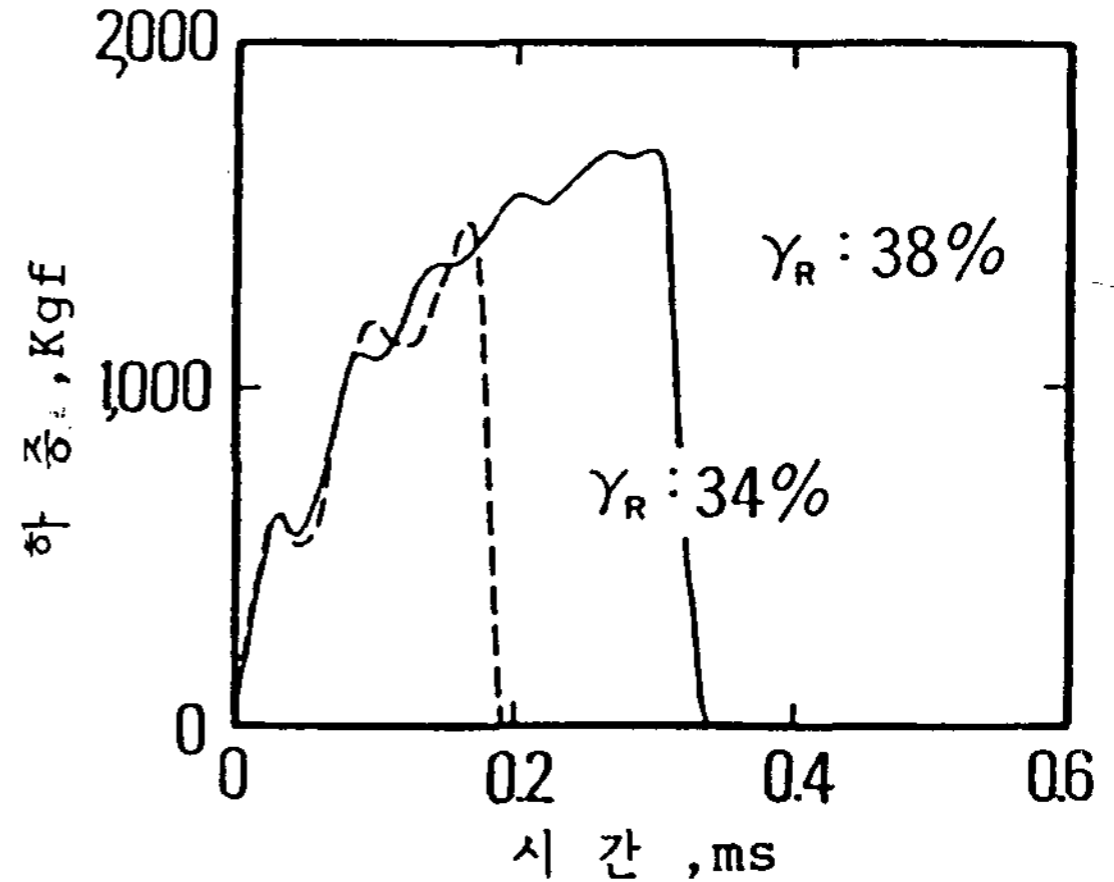


그림 8. 시간-하중곡선

측정한 결과⁷⁾이다. 그림에서 보면 항온처리온도와 Mn함유량에 큰 관계없이 잔류오스테나이트량이 증가하는 시간은 거의 같으나 잔류오스테나이트량이 최대치에 도달하는 시간은 0.06%Mn의 편이 0.45%Mn에 비하여 빠르며, 잔류오스테나이트의 분해가 완료되는 시간도 빠르다. 또 잔류오스테나이트량의 최대치는 항온처리온도에 관계없이 0.45%Mn의 편이 0.06%Mn에 비해 많고, 425°C의 경우 0.06%Mn은 35%정도임에 비하여 0.45%Mn은 40%정도를 나타낸다. 이처럼 Mn은 잔류오스테나이트량의 최대치도달시간과 분해완료시간을 지연시키고 잔류오스테나이트량을 증가시키나, 이는 Mn의 베이나이트변태억제효과, Ms점저하 및 오스테나이트안정화작용에 의한 것으로 생각된다. 그림 7은 0.3%Mn을 함유한 시료의 잔류오스테나이트량과 충격치의 관계⁸⁾를, 그림 8은 잔류오스테나이트량에 따른 시간-하중곡선의 변화⁸⁾를 나타낸 것이다. 그림 7에 의하면 충격치는 잔류오스테나이트량의 증가에 따라 높아지고, 그림 8에 의하면 잔류오스테나이트량이 많은 만큼 크랙발생시간이 길어지고, 크랙발생하중이 커짐을 알 수 있다. 즉 연성과 인성이 증가한다. 이는 잔류오스테나이트에 의한 응력완화등에 의한 것으로 보고 되어있다.

2-5. 베이나이트상 페라이트의 간격과 열처리조건 및 Mn함유량과의 관계

전술한바와같이 ADI의 재료특성은 베이나이트상 페라이트의 조도 즉 베이나이트상페라이트의 간격과 폭등에 의해 큰 영향을 받는다. 베이나이트

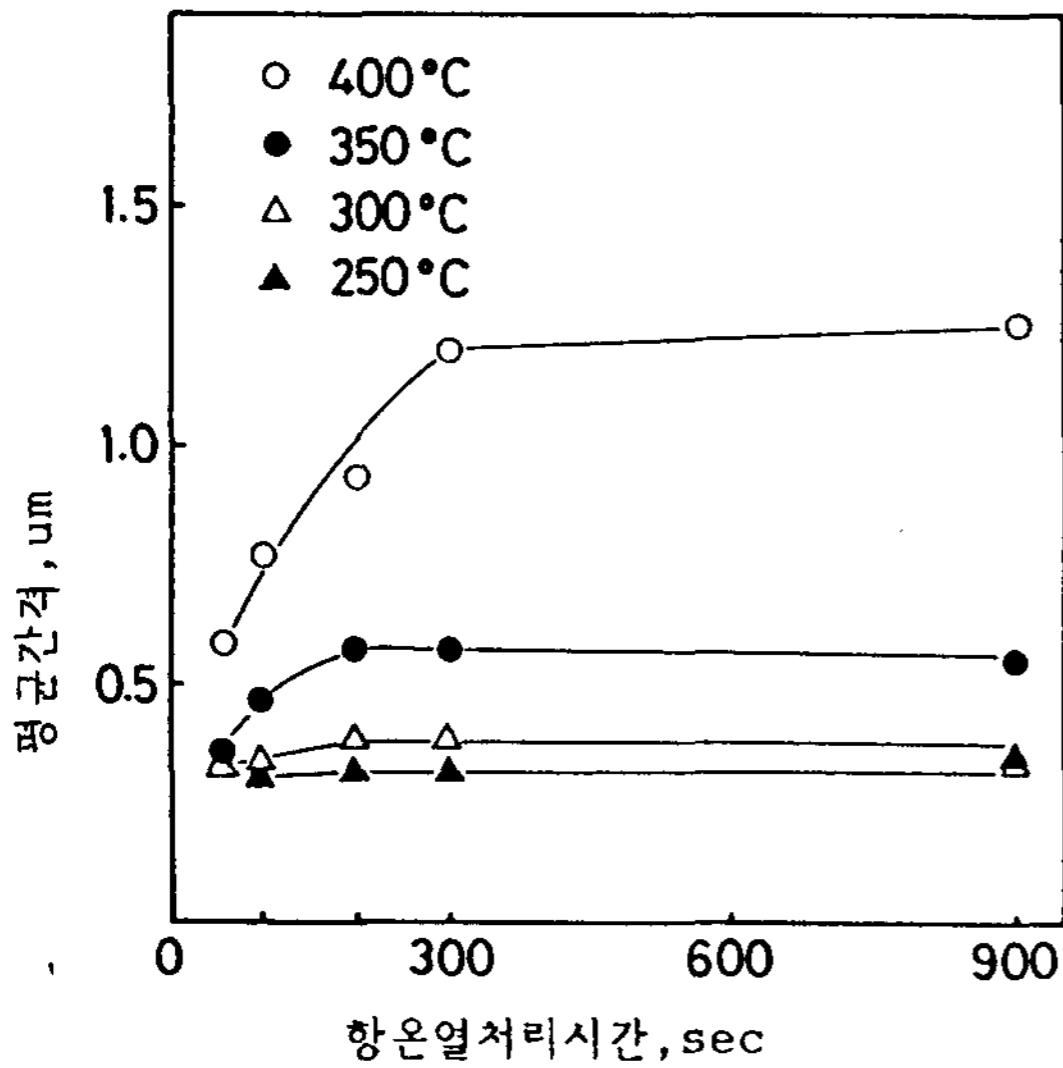


그림 9. 항온열처리조건과 베이나이트상페라이트 간격의 관계

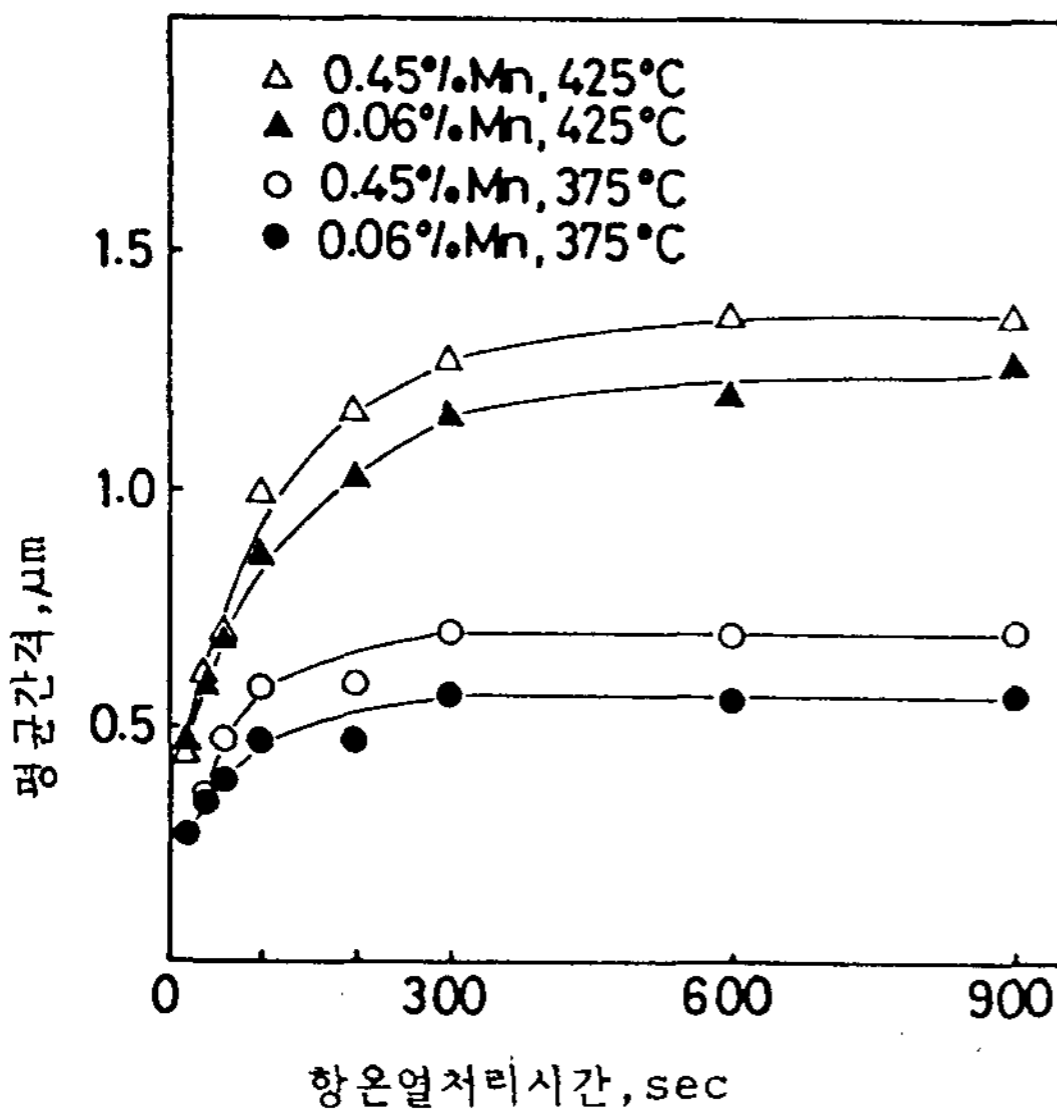


그림 10. Mn함유량과 베이나이트상 페라이트 간격의 관계

상 페라이트의 간격은 열처리조건과 합금된 성분량의 차에 의하여 변화하는 것으로 되어있다. 여기서는 주로 열처리조건과 Mn함유량의 차에 따른 간격의 변화와 충격치에 대한 영향을 기술한다. 그림 9는 0.45%Mn을 함유한 구상흑연주철을 900°C에서 1시간 오스테나이트화하고, 항온변태처리도중에 급냉한 시편의 베이나이트상페라이트의 평균

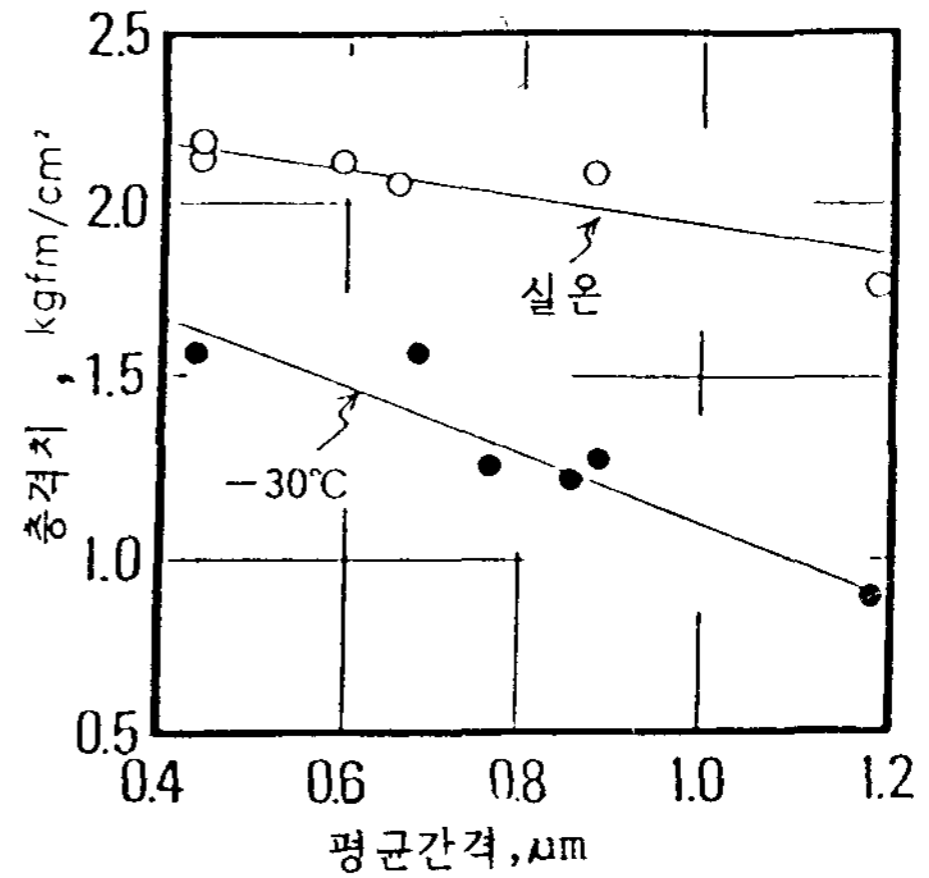


그림 11. 베이나이트상 페라이트의 간격과 충격치의 관계

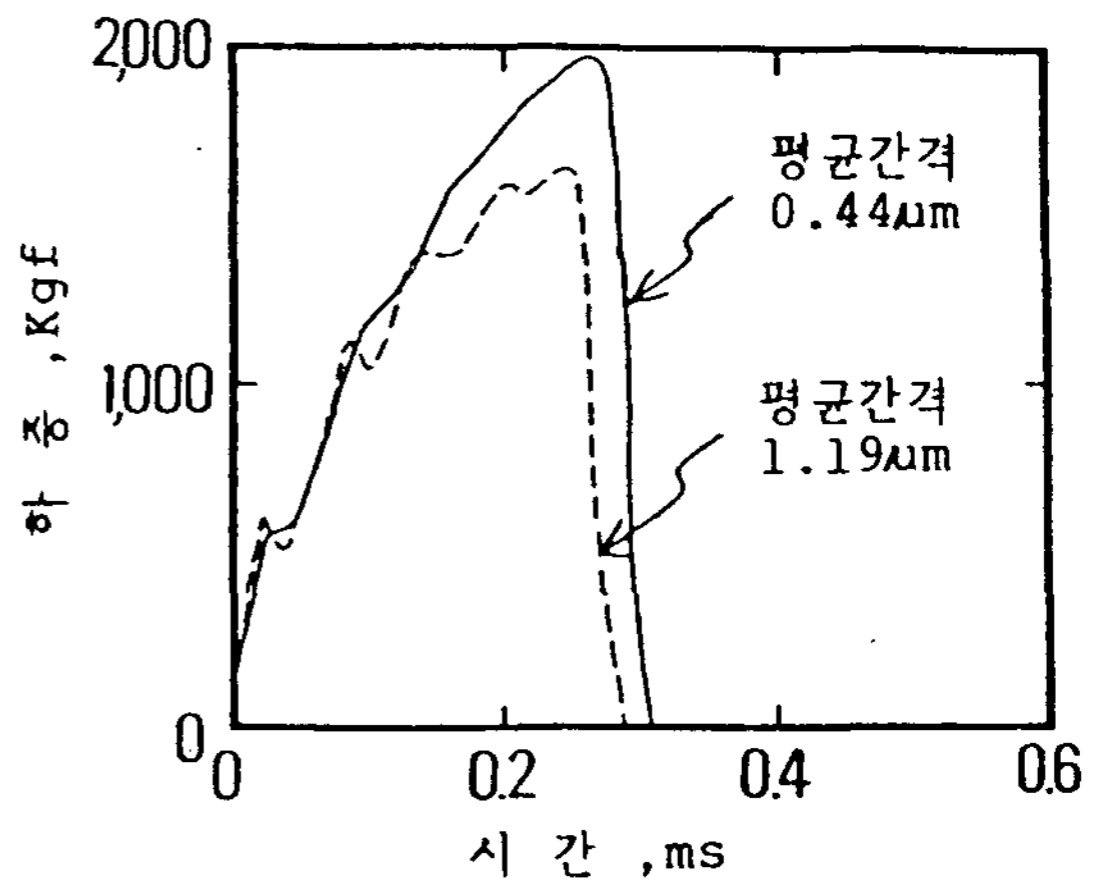


그림 12. 시간-하중곡선

간격의 변화⁷⁾를 나타낸다. 그림을 보면 온도상승에 따라 평균간격이 크게되나 250°C와 300°C에서는 차가 적고 열처리시간이 길어져도 거의 변화하지 않는다. 350°C의 경우는 초기단계에서는 250°C 및 300°C 경우와 거의 같은 값을 나타내나 시간이 길어짐에 따라서 증가하고 200초정도에서 거의 일정하게 된다. 400°C의 경우 변태초기단계에서는 350°C이하의 경우보다 약간 큰 정도이나 시간이 길어짐에 따라 대단히 커지고 300초에서는 약 1.25 μm 에 달한다. 그림 10은 베이나이트상페라이트의 평균간격에 대한 Mn의 영향을 나타낸 것⁷⁾이다. 그림에 의하면 375°C의 경우에 비하여 425°C의 경우가 간격변화가 훨씬 크나 어느 온도에서도 0.06%Mn에

비하여 0.45%Mn의 경우가 간격이 더 큰 것을 알 수 있다. 이처럼 열처리조건 및 Mn함유량의 차에 의해 베이나이트상 페라이트의 평균간격이 다른 원인은 온도차에 의한 베이나이트상페라이트의 핵 생성속도차, 베이나이트상페라이트의 성장시 탄소 확산속도차등이 영향을 미치는 것으로 생각된다. 그림 11은 0.3%Mn을 함유한 시료의 베이나이트상 페라이트의 간격과 충격치의 관계⁸⁾를, 그림 12는 베이나이트상페라이트의 간격의 차에 따른 시간-하중곡선의 변화⁸⁾를 나타낸다. 여기서 각 시료의 잔류오스테나이트량은 약 35%로 같다. 그림 11을 보면 페라이트간격이 좁아지면 즉 베이나이트조직이 미세하게 되면 충격치가 높아지는 것을 알 수 있다. 또 그림 12를 보면 페라이트간격이 좁아지면 총흡수에너지(곡선내면적에 상당)가 크게 됨과 동시에 크랙발생하중이 증가하는 것을 알 수 있다. 이처럼 페라이트간격의 감소에 따라 충격치는 증가하는데 이것은 베이나이트조직이 미세하게 되어 기지가 강화된 때문으로 보고 되어있다.

3. 결 언

최근에 조질강, 침탄소입강 및 단조강등의 대체재로서 기대가 큰 ADI의 베이나이트변태과정과 재료특성에 미치는 여러 인자중 주로 잔류오스테

나이트량과 베이나이트상페라이트의 간격의 변화에 대하여 기술하였다. 조직의 정량화에 대하여 현재까지 발표된 연구결과는 적으나 ADI재질의 안정화를 위해서는 필히 해결해야할 연구분야로 생각된다.

본 기술해설내용이 충분치는 않으나 우수한 성질을 갖는 ADI의 개발 및 응용에 도움이 되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. E. Schurmann, J. Von Hirsch : Giesserei, 53 (1966), 398
2. 大城桂作, 沢本章, 桶渡淳一 鑄物, 60(1988), 233
3. H. K. D. H. Bhadeshia, D. V. Edmonds : Metal Science, 17(1983), 411
4. J. Pomey : Mem. Scient. Rev. Met., 63(1966), 509
5. S. J. Matas, R. F. Hahemann : Trans. AIME, 221(1961), 179
6. G. Jolley : The British Foundryman, 60, 3(1967), 79
7. 崔番川, 大城桂作, 柿原眞一 : 第115回 日本鑄物協會 全國講演大會 講演集, (1989), 5, 66
- 8) 杉本繁利, 水野愼也 : 鑄物, 60(1988), 436

◇ 表 紙 說 明 ◇

— 乙卯銘青銅壺杆 —

新羅 5세기, 慶州路西洞 壺杆塚 출토
高19.4cm · 腹徑24cm · 底徑15cm, 국립중앙박물관

뚜껑이 있는 靑銅합으로, 뚜껑은 頂部에 10瓣花形의 鈕座에 球形꼭지를 달았으며 그 주위에 凸帶를 1條, 3條, 3條씩 돌렸다. 合身도 역시 凸帶에 의하여 장식되어 있는데 口緣端에 1條 그 아래 각 3條씩 두 군데를 돌렸다. 바닥 바깥면은얕은 굽으로 돌려져 있으며 合身 外底面에는 陽鑄된 「乙卯年國岡上廣開土地好太王壺杆十」이라는 4행 16자의 명문이 있다. 여기에 나오는 乙卯年은 好太王(廣開土王)死後 3년인 長壽王 3年(415년)에 해당되며, 명문의 字體는 廣開土王碑에서 보여주는 바로 그 雄健한 漢隸體이다. 이로 보아 이 청동합은 광개토왕을 기념하기 위하여 高句麗에서 만들어진 것이 분명하다. 이 청동합이 어떤 연유로 新羅에 들어와 古墳의 副葬品이 되었는지는 알 수 없으나 신라 영토 안에서 발견된, 연대가 확실한 高句麗 공예품으로서 매우 귀중한 유물이다.