





2021년 2월

석사학위논문

고용강화 페라이트계 구상흑연주철의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

방 현 식



고용강화 페라이트계 구상흑연주철의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향

Effect of alloying elements on microstructure and mechanical properties of solid solution strengthened ferritic ductile cast iron

2021년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

방 현 식



고용강화 페라이트계 구상흑연주철의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 합금원소의 영향

지도교수 김 선 중

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2020년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

방 현 식



방현식의 석사학위 논문을 인준함

- 위원장 조선대학교 교수 <u>김선중</u> (인)
- 위 원 조선대학교 교수 <u>김희수</u> (인)
- 위 원 한국생산기술연구원 선임연구원 <u>김민수</u> (인)

2020년 11월

조선대학교 대 학 원

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

LIST OF TABLES	• iii
LIST OF FIGURES	·· iv
ABSTRACT	·· vii

제 1 장 서 론1
제 2 장 이론적 배경
제 1 절 주철의 분류
제 2 절 구상흑연주철의 미세조직 및 물성5
제 3 절 구상흑연주철의 합금원소7
제 4 절 구상흑연주철 물성 예측 모델9
제 3 장 실험방법
제 1 절 용해 및 주조 13
제 2 절 기계적 성질 평가 18
제 3 절 미세조직 관찰 및 분석

제 4 장 결과 및 고찰	23
제 1 절 SSF DI에 미치는 Ni의 영향	23
제 2 절 SSF DI에 미치는 Cu의 영향	• · 33
제 3 절 구상흑연주철의 물성예측모델 계산 결과	43
제 5 장 결 론	·51
참 고 문 헌	·52



LIST OF TABLES

Table 3.1	Chemical composition of nodularizer. (OGC 4.5)	15
Table 3.2	Chemical composition of inoculant. (SMW 605)	15
Table 3.3	Chemical composition of SSF DI in the present study	17
Table 4.1	Effect of Ni content on mechanical properties of SSF DI. $\cdot\cdot$	24
Table 4.2	Effect of Ni content on microstructures of SSF DI.	29
Table 4.3	Effect of Cu content on mechanical properties of SSF DI	34
Table 4.4	Effect of Cu content on microstructures of SSF DI	39



LIST OF FIGURES

Fig. 2.1 Microstructure of (A) gray cast iron[9] and (B) nodular graphite cast iron. .. 3

Fig. 2.2 Types of nodular graphite cast iron defined by DIN 1563.[10]4

Fig. 2.3 Microstructure of ductile cast iron (A) ferrite matrix and (B) pearlite matrix examples. 6

Fig. 2.4 Effect on silicon content on mechanical properties.[5] 6

- Fig. 2.5 Morphology of graphite in ductile cast iron with different nodularity.[14]
- Fig. 2.6 Comparison between measured and calculated brinell hardness and tensile strength values model by Guo et al.[7] (reprinted figures from ref.[15]) 10
- Fig. 3.1 High frequency induction melting furnace. (HF-50K, ELTek Co.)
- Fig. 3.2 Spark emission spectrometer. (Vario Lab, BELEC.) 14
- Fig. 3.3 Y-block shape and size. 16
- Fig. 3.4 Tensile test specimen location and size. 19

Fig. 3.5 Universal testing machine. (TO-102-300 kN) 19
Fig. 3.6 Hardness specimen location. 20
Fig. 3.7 Brinell hardness tester. (SB-700) 20
Fig. 3.8 Optical microscope. (OM, Eclipse MA 200, Nikon) 22
Fig. 3.9 Image analysis example used iSolution DT
Fig. 4.1 Influence of Ni content on tensile and yield strength values from the present study with previous Alhussein et al.[3] 22
Fig. 4.2 Influence of Ni content on elongation value from the present study with previous result Alhussein et al.[3]
Fig. 4.3 Influence of Ni content on hardness brinell value from the present study 27
Fig. 4.4 Influence of Ni content on microstructure
Fig. 4.5 Influence of Ni content on area fraction value from the present study 31
Fig. 4.6 Influence of Ni content on nodularity and number of nodular graphite values from the present study
Fig. 4.7 Influence of Cu content on tensile and yield strength values from the present study with previous result Alhussein et al.[3]
Fig. 4.8 Influence of Cu content on elongation value from the present study with previous result Alhussein et al.[3]



Fig. 4.9 Influence of Cu content on hardness brinell value from the present study. 37

Fig. 4.10 Influence of Cu content on microstructure. 40

Fig. 4.11 Influence of Cu content on area fraction value from the present study. ... 41

- Fig. 4.17 Measured tensile strength with respect to Si content in the SSF DI. 49
- Fig. 4.18 Tem micrograph-SAD pattern of a) 3.95%Si and b) 5.66%Si alloy which suggest formation of ordered bcc phase such as B2 and DO3, respectively (reprinted from [18]) 50



Abstract

Effect of alloying elements on microstructure and mechanical properties of solid solution strengthened ferritic ductile cast iron

Hyeon-Sik Bang

Advisor: Prof. Sun-Joong Kim, Ph. D. Dept. of Advanced Materials Engineering Graduate School of Chosun University

The use of aluminium materials have been in rise with increase in demand in electric vehicle market for weight reduction, resulting decrease in demand of ductile cast iron. To solve this problem, research on weight reduction of cast iron parts has been widely conducted by reducing thickness of the parts or making them into hollow structure. For those thin and hollow automotive parts, new ductile cast iron with enhanced mechanical properties is necessary. Typical alloy design method of ductile cast iron controls pearlite fraction of the alloy matrix to increase tensile strength of ductile cast iron by adding so-called austenite stabilizing elements but it decrease elongation. In this sense, solid solution strengthened ferritic ductile cast iron (hereafter, SSF DI) was intensively studied due to excellent tensile properties with high Si content.

For the development of high strength-high elongation ductile cast iron, this study confirmed the microstructure and mechanical properties at different Ni and Cu contents. C and Si content is controlled close to carbon equivalent 4.3 To Estimate tensile strength properties and brinell hardness, respective experiments were done with the prepared specimens. Furthermore, Optical microscopy and image analysis program were used to analyze microstructure. According to change in chemical composition, relationship of microstructure and mechanical properties was investigated. In addition the property prediction model equation use to the correlate between the measured data.

제 1 장 서론

전통적으로 구상흑연주철은 우수한 주조성을 바탕으로 고강도 특성을 가지고 있어 너클, 브라켓 등 자동차 부품 소재로서 꾸준히 사용되어 왔다. 하지만 최근 전기차 시 장이 활성화 되면서 자동차의 연비향상에 대응하기 위하여 대부분의 부품에 알루미늄 소재를 적용한 차체 경량화가 꾸준히 시도되고 있다. 이렇게 자동차 부품소재로서 알 루미늄의 사용량이 증가함에 따라 전통적인 소재인 구상흑연주철의 활용도는 점점 감 소하고 있는 것이 현실이다. 이에 최근 구상흑연주철의 연구동향으로는 구상흑연주철 부품의 중공화 및 박육화 연구가 진행되었고 또한 기존에 규격화된 FCD계열 구상흑 연주철이 아닌 신 합금으로 Si 함량이 높은 고용강화 페라이트계 구상흑연주철 (SSF DI)이 개발되었고 많은 선행 연구가 진행되어왔다.[1-5]

이 합금의 특징으로는 기존 FCD계 구상흑연주철과 비교할 때 합금성분에서는 보다 높은 Si 함량을 가지고 낮은 C 함량을 가진다. 이는 높은 Si 함량에 의해 합금내 고용 강화 효과를 극대화하여 인장강도, 항복강도, 브리넬경도가 증가하고 연신율이 증가하 는 특징을 가진다.[5] 이처럼 선행연구의 대부분은 높은 Si함량을 바탕으로 합금내 고 용강화를 구현시켜 합금의 강도향상의 가능성을 확인하는 목적을 가지는 연구가 대부 분이다. 하지만 Si함량으로 합금의 강도향상은 한계가 있고 함량이 제한적이기 때문에 Si 함량을 3.9-4.1wt% 정도로 제어하고 다른 합금성분을 추가하여 나온 결과를 실험 적으로 확인하고자 하였다. 특히 높은 Si 함량으로 인해 SSF DI 내의 흑연 구상화도 가 감소하고 Si 함량이 4.2wt%가 넘어가면 chunky graphite가 생성되어 인장강도, 항 복강도, 연신율이 크게 감소하여 오히려 물성 저하의 원인이라고 보고되었다.[5-6]

본 연구에서는 SSF DI 내 일부 첨가원소 추가시 물성 향상이 가능한 지를 실험적 으로 확인하고자 하였다. 추가적인 합금 원소로는 Ni과 Cu가 있으며 각각 0.5-3wt%, 0-1.0wt% 정도로 제어하여 확인되는 기계적 성질과 미세조직의 관계를 고찰하였으며 추가적으로 문헌에 알려진 물성예측 모델[7-8]을 활용하여 본 연구에 활용된 SSF DI 의 실제 물성 값과 물성 예측 모델을 통해 확인된 물성 값의 상관관계를 분석하고 고 찰하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 주철의 분류

주철은 일반적으로 C 함량이 1.7wt% 이상인 Fe-C-Si계 합금을 지칭하며, 흑연 형 상에 따라 회주철, CV주철, 구상흑연주철 그리고 열처리가 필수적인 오스템퍼드 구상 흑연주철로 분류된다.

미세조직 측면에서 회주철은 편상 형태의 흑연조직을 가지며, 구상흑연주철의 경우 구형의 흑연조직을 나타내며 이처럼 흑연 형상에 따른 주철의 미세조직은 Fig. 2.1에 나타내었으며 (A)는 흑연이 편상형태인 회주철이고 (B)는 구상형태의 흑연이 존재하는 구상흑연주철이다.

이렇게 주철합금의 종류마다 다른 흑연 형상은 합금의 기계적 성질에도 영향을 미치 는데, 회주철의 인장강도의 경우 약 300~350Mpa이고 브리넬경도는 185~200HB으로 알려져 있으며, 구상흑연주철(FCD 계열)에서는 350~800Mpa 수준의 인장강도와 150 ~320HB 정도의 브리넬 경도를 가진다.

산업적인 측면에서 구상흑연주철은 한국 KS 규격, 일본 JIS 규격, 유럽 DIN 규격 등에 따라 여러 Grade로 정의되어 있으며, 유럽 DIN 규격(DIN EN 1563)의 경우 일반 적인 FCD계 구상흑연주철보다 더욱 높은 Si 함량을 가지는 고용강화 페라이트계 구상 흑연주철(SSF DI) 또한 정의하고 있다. 이렇게 다양한 구상흑연주철의 합금성분, 미세 조직 및 기계적 성질을 Fig. 2.2에 나타내었다.





Fig. 2.1 Microstructure of (A) gray cast iron[9] and (B) nodular graphite cast iron.

Designation in accordance with DIN EN 1563			EN- GJS- 350-22- LT	EN- GJS- 400-18- LT	EN- GJS- 400-15	EN- GJS- 450- 10	EN- GJS- 500-7	EN- GJS- 600-3	EN- GJS- 700-2	EN- GJS- 800-2	EN-GJS- 450-18	EN-GJS- 500-14	EN-GJS- 600-10
Reference analysis	с		3.50 - 3,70	3.50 - 3.70	3.50 - 3.70	3.20 - 3.50	3.50 - 3.70	3.50 - 3.70	3.50 - 3.70	3.50 - 3.70	3.20 - 3.50	3.00 3.30	2.80 - 3.10
for medium wall thicknesses	SI		1.80 2.00	2.30 - 2.60	2.30 - 2.60	2.80 - 3.20	2.30 - 2.60	2.30 - 2.60	2.30 - 2.60	2.30 2.60	2.80 - 3.20	3.40 - 3.80	3.90 - 4.30
	Mn		max. 0.2	masx. 0.25	max, 0.25	max. 0.40	max. 0.40	max. 0.40	msax. 0,40	max. 0.40	max. 0.50	max, 0,50	max. 0.50
	Mo		8	- 55	320	55	353	2	121	5	5	5	1.5
2 1	N		100			- P.	1.00						1.4
Microstructure			Ferrite 100:1	Ferrite 100:1	Ferrite and pearite 100:1	Ferrite and pearlite 100:1	Ferrite and pearlite 100:1	Pearlite and femite 100:1	Pearlite and ferrite 100:1	Pearlite 100:1	Femite 100:1 (solid- solution hardening)	Ferrite 100:1 (solid- solution hardening)	Ferrite 100:1 (solid- solution hardening)
Mechanical pro	pertie	s 1)											
Tensile strength	Rm	MPa	350	400	400	450	500	600	700	600	450	500	608
0.2 yield strength	Reb 2	MPa	220	240	250	310	320	370	420	480	350	400	470
Elongation at fracture	As	56	22	18	15	10	7	3	2	2	18	14	10
Elastic modulus	E	GPa	169	169	169	169	169	174	176	176	170	170	170
Notched bar Impact work ²¹	at +23 °C (RT)	Joules	17	14	30	•2	190	28	9	8	8	3	2
	at -20 *C (LT)	Joules	*	12	s.,	8	85	2	3	8	4	3	8
	at -40 °C (LT)	Joules	12	34	2	8	~	5	3	\$	3	2	13
Brinell	BHN		< 160	130 -	135 -	160 -	170 -	190-	225 -	245 -	170 - 200	185-215	200 - 230
Fationes (mit?)		8.4Dec	180	105	180	210	230	2/0	305	335	210	225	275
Entinue Imit ⁴		MPa	114	122		128	134	140	168	182	130	140	185
Construction and and		1.8.02.03	1.1.1.1.1	1.82-61		1,619	1.075	1.44	1505	11,145	11495	1.75%	1.000

Fig. 2.2 Types of nodular graphite cast iron defined by DIN 1563.[10]

제 2 절 구상흑연주철의 미세조직 및 물성

구상흑연주철의 미세조직은 합금의 기계적 성질과 밀접한 관계가 있다. 주철합금의 주조시 생성되는 흑연 상의 입수, 형상 등 미세조직적 차이는 합금조성, 냉각속도, 접 종방법 등에 따라 다르다.

FCD계 구상흑연주철의 경우에는 합금 내 Cu 등 펄라이트 조장원소의 함량에 따라 페라이트 기지상만 가지는 합금과 페라이트와 펄라이트를 동시에 가지는 합금, 펄라이 트 기지상만 가지는 합금으로 분류되고 Fig. 2.3에 페라이트 기지상, 펄라이트 기지상 을 가지는 합금의 미세조직을 나타내었다.

페라이트 기지상 합금의 특징으로는 페라이트 기지상은 빠른 냉각속도를 통해 생성 되며 펄라이트 기지상의 합금보다는 낮은 강도를 가지지만 같은 강도일 때 고연신 특 징을 가지고 펄라이트 기지상 합금의 경우 페라이트 기지상 합금보다 강도 특성이 더 높은 반면에 연신 특성은 감소하는 특징이 있다. 이러한 원리를 바탕으로 SSF DI의 경우 페라이트 촉진원소인 Si 함량을 높게 제어하여 페라이트 기지상을 확보함과 동시 에 기지상 내 높은 Si 함량을 바탕으로 고용강화 효과를 향상시킬 수 있어, FCD계 구 상흑연주철 대비 높은 강도특성을 가지는 특징이 있다. 이처럼 구상흑연주철은 Si 함 량에 따라 미세조직과 물성이 달라지는 특징을 가지며 확인된 Si 함량에 따른 인장특 성의 변화는 Fig. 2.4에 나타내었다.





Fig. 2.3 Microstructure of ductile cast iron (A) ferrite matrix and (B) pearlite matrix examples.



Fig. 2.4 Effect of silicon content on tensile properties.[5]

제 3 절 구상흑연주철의 합금원소

구상흑연주철의 대표적인 첨가 원소로는 C, Si, Mg 원소가 있으며 본 연구에서는 Ni 및 Cu의 영향을 실험적으로 확인하였다.

C과 Si 원소는 구상흑연주철에서 가장 기초적인 원소로 구상흑연 석출에 중요한 역 할을 가지는 성분이다. 구상흑연주철은 일반적으로 흑연석출 제어, 수축결함 방지를 위 해 안정된 Carbon Equivalent를 만족해야한다. 이처럼 본 연구에서는 SSF DI의 특성 상 Si 함량이 높기 때문에 C의 함량은 2.9~3.1wt% 정도로 제어하였다. 한편 Si 함량은 페라이트 안정화 역할과 흑연생성 촉진효과와 동시에 합금내 고용강화 효과를 통해 합금의 강도, 경도 연신율을 향상시키는 원소이다. 고용강화 효과 측면에서 Si 원소는 합금내 고용강화 효과를 최대로 가지는 원소로써 이미 선행된 연구 결과가 있다.[11]

한편 Si 함량은 약 5wt%가 넘어가면 경도는 꾸준히 증가하지만 강도와 연신특성이 모두 급격하게 감소하는 현상이 선행연구에서 확인되었다.[5] 따라서 본 연구에서는 C 과 Si 함량의 최적의 조건을 만족하기 위하여 Si 함량을 3.9~4.1wt%로 제어하였다.

Mg 원소는 구상흑연주철에서 흑연의 모양을 침상형태에서 구상 모양으로 생성시키 기 위한 필수적인 원소로 흑연을 구상화시키기 위해 필요한 Mg의 함량은 약 0.03~ 0.05wt% 정도로 위 함량을 가질 때 구상흑연주철 합금내 흑연의 구상화 정도가 제일 높은 것으로 이미 선행연구가 진행되었다.[12] 구상흑연주철 내 흑연의 구상화는 합금 내에 Fe-Si-Mg계 합금을 활용해 구상화 처리를 하면 흑연의 모양이 구상으로 나타나 는 것을 말하며 흑연의 모양이 편상에서 구상으로 변화한다. 이는 용탕 내의 S 및 O 함량이 용탕에 투입된 Mg의 탈산 및 탈황작용에 의해 감소하게 되면, 흑연의 C축 방 향 측면 성장이 제한되기 때문에 C축 방향 편상형태가 아닌 구상형태로 흑연이 성장 하는 것으로 알려져 있다. 주철합금 내 흑연의 구상화율이 높을수록 강도 특성과 연신 율은 증가하는 특성이 있으며, 최소 80% 이상은 확보해야 필요한 물성을 달성할 수 있다.[13]

Ni 및 Cu 원소는 본 연구에서 실험적 변수로 첨가하는 원소이자 펄라이트 촉진 원 소로 합금의 강도와 경도를 증가시키는 원소이다. 한편 본 연구에서는 SSF DI 합금의 물성향상 가능성을 확인하기 위해 상기 두 첨가 원소의 함량을 달리하여 Lab-scale 주 조실험을 수행하고, 얻어진 시편의 기계적 물성 및 미세조직을 확인하였다.

- 7 -





Fig. 2.5 Morphology of graphite in ductile cast iron with different nodularity.[14]

제 4 절 구상흑연주철 물성 예측 모델

FCD계 구상흑연주철의 합금 조성 및 미세조직 정보에 기반한 구상흑연주철 물성 예측 모델이 많은 연구자들에 의해서 제안되었으며, 본 연구에서는 고강도-고연신 SSF DI 합금설계에 이러한 물성 예측 모델의 활용 가능성을 검토하였다.

1. Mechanical property model by Guo et al.[7]

Guo et al.[7]에 의해 제안된 구상흑연주철 물성 예측 모델은 합금의 조성 및 안정상 의 상분율을 바탕으로 브리넬경도 및 인장강도 계산식을 제시하고 있으며, 조성 이외 냉각속도 파라미터를 포함하고 있는 것이 특징이다. 브리넬 경도 계산에 필요한 수식 및 파라미터는 Eq. 2.1~2.3과 같이 정의되어 있으며, 인장강도 계산에 필요한 식은 Eq. 2.4와 같다.

모델 계산식에서 확인할 수 있는 것은 경도 및 인장강도 예측식 모두 합금성분 및 상분율에 기반한 1차식이라는 점이다. 단순한 수식임에도 불구하고 문헌에 알려진 FCD계 구상흑연주철의 기계적 성질을 비교적 잘 만족하는 것으로 확인된다. Fig. 2.6은 Guo et al.[7]이 제안한 구상흑연주철 물성 예측 모델을 활용하여 브리넬경도와 인장강 도의 실제 측정값과 계산 값의 비교를 나타낸 것이다.[15]

$$HB= 100 f_{Gr} + HB_{\alpha} f_{\alpha} + HB_{Pe} f_{Pe}$$

$$(2.1)$$

$$HB_{a} = 54+37Si$$
 (2.2)

$$HB_{Pe} = 223 + 50(Mn + Cu + Cr + Mo) + 10Ni + 20(dT/dt - 0.5)$$

$$* dT/dt = cooling rate at 850^{\circ}C$$
(2.3)

Tensile strength(ksi)=
$$(1-f_{Gr})(482.2f_{a}+991.5f_{Pe})$$
 (2.4)





Fig. 2.6 Comparison between measured and calculated brinell hardness and tensile strength values model by Guo et al.[7] (reprinted figures from ref.[15])



2. Mechanical property model by Venugopalan et al.[8]

Venugopalan et al.[8]이 제안한 구상흑연주철 물성 예측 모델 또한 Guo et al.[7]의 물성예측모델과 마찬가지로 합금 성분과 미세조직인자가 이 모델식의 활용하는 변수로 모델 파라미터를 회귀분석을 통해 도출한 모델이다.

본 모델에서 제안하는 경도 계산식은 Eq. 2.5~2.7과 같으며, 인장강도 계산식은 Eq. 2.8과 같다. 경도 예측 모델의 경우 단위가 비커스 경도이기 때문에 본 연구에서 측정 한 브리넬 경도값과의 비교를 위해 계산된 비커스 경도값을 브리넬 경도로 환산(HB = 0.9481 × HV[16])하여 활용하였다. Fig. 2.7은 Venugopalan et al[8].이 제안한 물성 예 측 모델을 활용하여 계산한 경도 및 인장강도 값과 실제 측정값을 비교한 것이다.[15]

$$CMMH = HV_{a}f_{a} + HV_{Pe}f_{Pe}$$
(2.5)

$$HV_a = 66 + 45Si + 12Mn + 10Cu + 7Ni + 21Mo$$
 (2.6)

$$HV_{Pe} = 253 + 27Si + 10Mn + 14Cu + 17Ni + 26Mo$$
 (2.7)

Tensile strength(ksi)=
$$0.10+0.36$$
CMMH (2.8)





Fig. 2.7 Comparison between measured and calculated brinell hardness and tensile strength values model by Venugopalan et al.[8] (reprinted figures from ref.[15])



제 3 장 실험 방법

제 1 절 용해 및 주조

구상흑연주철 합금의 용해는 Fig. 3.1과 같은 고주파 유도가열로(HF-50K, ELTek Co.)를 활용하여 1550℃ 이상에서 약 6.5Kg의 전해철(99.99 purity), 회수철, 가탄제 (99.9 purity), 페로실리콘(70%Si)의 원소재를 용해시켜 용탕을 생성하였다.

용탕처리 과정에 구상화처리는 Table 3.1에 명시되어있는 Fe-Mg-Si계 합금인 구상 화제를 가지고 1350-1400℃ 구간에서 흑연 플런저를 활용하여 진행하였다. 충분한 구 상화를 위해 요구되는 Mg 함량이 0.05wt%인 점, 그리고 플런저 방식의 구상화처리 효율을 감안하여 구상화제 투입량을 결정하였다.

응고 중 충분한 흑연 입수를 확보하기 위한 접종처리는 Table 3.2와 같은 Bi 원소가 포함된 접종제(SMW 605)를 활용하여 진행하였으며, 접종제는 용탕 무게인 6.5kg의 0.4wt% 만큼을 용탕에, 0.1wt% 만큼을 인몰드 방식으로 투입하였다. 용탕에 투입하는 접종제는 구상화처리가 끝나고 나서 5~10분의 안정화 이후 투입하였다.

용탕에 접종제를 투입한 시점으로부터 5~10분 후에 Y-block 형태로 사형주조 (펩 셋주형 활용) 하였으며 출탕시 용탕온도는 1300-1350℃ 로 제어되었다. 본 연구에 활 용된 합금의 최종 조성은 Fig. 3.2와 같은 Spectrometer 장비를 활용하여 성분분석을 수행하였고, 성분분석 결과는 Table 3.3에 나타내었으며, 이때 Carbon equivalent의 계 산은 Rudnev et al.[17]를 따랐다. 또한 주조를 통해 확보된 Y-block 시편의 크기와 형 태는 Fig. 3.3에 명시하였다





Fig. 3.1 High frequency induction melting furnace. (HF-50K, ELTek Co.)



Fig. 3.2 Spark emission spectrometer. (Vario Lab, BELEC.)



element	wt%
Si	44.53
Mg	5.89
Са	0.48
Al	0.45
Fe	48.65

Table 3.1 Chemical composition of nodularizer. (OGC 4.5)

Table 3.2 Chemical composition of inoculant. (SMW 605)

element	wt%
Si	68.0
Al	1.0
Са	2.4
Bi	1.2
SE	1.2
Fe	26.2





Fig. 3.3 Y-block shape and size.



Alloy	С	Si	S	Ni	Cu	C.E*
ONC	3.09	3.84	0.004	0.059	0.012	4.35
0.5N	2.96	4.08	0.005	0.508	0.024	4.30
1.0N	3.14	3.91	0.002	1.005	0.006	4.43
3.0N	2.96	4.1	0.005	3.008	0.034	4.31
0.4C	3.13	3.95	0.004	0.007	0.456	4.43
0.9C	3.07	3.89	0.004	0.027	0.92	4.35

Table 3.3 Chemical composition of SSF DI in the present study.

 $C.E^{*} = wt\%C + 0.33 \times wt\% Si [17]$

제 2 절 기계적 성질 평가

Cu 및 Ni 첨가에 따른 SSF DI의 기계적 성질 변화를 확인하기 위해, 만능시험기를 활용한 인장시험과 브리넬 경도기를 활용한 경도시험을 수행하였다.

인장시험의 경우 인장강도, 항복강도, 연신율을 평가하기 위해 주조된 Y-block 시편을 Fig. 3.4와 같이 표시된 위치와 크기로 봉상시편을 가공하였다. 시험조건 중 인장 시험 속도는 1.0mm/min으로 설정하여 시험을 수행하였고 얻어진 인장강도, 항복강도, 연신 율을 확인하였으며 인장시험에 활용된 만능재료시험기는 Fig. 3.5와 같다.

브리넬 경도의 경우, Fig. 3.6과 같이 표시된 위치에서 경도측정용 시편을 가공하였 고 경도 시험기는 Fig. 3.7과 같은 브리넬 경도기를 활용하였으며 시험조건 중 누르는 힘은 3000kgf로 설정하였으며 시간은 약 15초 동안 유지하였다. 시험 후 시편에 남은 압흔을 토대로 경도데이터 값을 얻었다.







Fig. 3.4 Tensile test specimen location and size.



Fig. 3.5 Universal testing machine. (TO-102-300 kN)





Fig. 3.6 Hardness test specimen location.



Fig. 3.7 Brinell hardness tester. (SB-700)

제 3 절 미세조직 관찰 및 분석

인장시험 평가가 끝난 봉상시편을 가공하여 최대 1µm까지 기계적 연마를 수행 후 현미경(Optical Microscope (OM, Eclipse MA 200, Nikon)으로 미세조직 중에 대표성 이 있는 부분을 100배율로 미세조직을 각 부위별 10 부분을 확보하고 이미지분석 프로 그램(Image Analysis Software, iSolution DT, IMT iSolution Co.)을 활용하여 ASTM E 2567 규격에 맞는 구상화율, 구상흑연입수의 구상흑연조직을 분석하였다. 구상흑연 조직을 분석에 사용한 장비와 분석 과정은 각각 Fig. 3.8, Fig. 3.9와 같다.

또한 Nitric acid 10% + ethanol 90%의 Nital 10% 용액에서 약 20-30초 정도 에칭 후 얻은 미세조직으로 위와 같은 이미지 분석 프로그램을 활용하여 흑연분율, 페라이 트 및 펄라이트 면적 분율을 측정하였다.





Fig. 3.8 Optical Microscope. (OM, Eclipse MA 200, Nikon)



Fig. 3.9 Image analysis example used iSolution DT.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 SSF DI에 미치는 Ni의 영향

1. Ni 함량에 따른 기계적 성질의 변화

고용강화 페라이트계 구상흑연주철 내 Ni 함량에 따른 인장강도, 항복강도, 연신율, 브리넬 경도 측정 데이터는 Table 4.1에 나타내었다. 인장강도 및 항복강도, 연신율의 변화는 각각 Fig. 4.1 및 4.2에 나타내었고 브리넬 경도의 변화는 Fig. 4.3에 나타내었다. 합금 내 Ni 함량이 3.0wt% 까지 증가함에 따라 인장강도 및 항복강도는 증가하는 경향을 보임을 확인하였다. 이 결과는 Alhussein et al.[3]에 알려진 SSF DI의 기계적 성질 연구결과와 비교할 때 인장강도 및 항복강도가 증가하는 경향이 비슷하고 연신율 의 변화에서도 감소하는 경향이 비슷한 수준으로 확인되었다.

브리넬 경도의 경우 Ni 함량이 증가함에 따라 경도도 증가하는 경향을 보이고 강도 특성이 크게 증가하는 3.0wt%Ni 수준에서 경도데이터도 마찬가지로 크게 증가하였음을 실험적으로 확인하였다.



Allow	Tensile strength	Yield strength	Elongation	HB					
Anoy	(MPa)	(MPa)	(%)						
0NC	527	433	15	183					
0.5N	591	476	12	202					
1.0N	561	436	15	209					
3.0N	655	575	5	228					

Table 4.1 Effect of Ni content on mechanical properties of SSF DI.





Fig. 4.1 Influence of Ni content on tensile and yield strength values from the present study with previous result Alhussein et al.[3].





Fig. 4.2 Influence of Ni content on elongation value from the present study with previous result Alhussein et al.[3].





Fig. 4.3 Influence of Ni content on hardness brinell value from the present study.

2. Ni 함량에 따른 미세조직의 변화

Ni 함량에 따른 미세조직의 분석 결과로는 흑연분율, 페라이트 및 펄라이트 분율, 구 상화율, 구상흑연입수가 있으며 각각 Table 4.2에 나타내었다.

Ni 함량에 따른 관찰된 미세조직은 Fig. 4.4에 나타내었고 Ni 함량이 증가함에 따라 1.0wt%까지는 펄라이트 면적 분율이 10% 내로 큰 변화가 없지만 3.0wt%로 증가하면서 펄라이트 분율이 24%로 크게 증가함을 관찰결과 확인하였다.

이에 Ni 함량에 따른 면적 분율의 변화는 Fig. 4.5에 나타내었으며 Ni 함량이 0.5wt%에서 1.0wt%까지 증가하는 구간에서는 펄라이트 면적 분율의 변화가 없음을 확인하였다. 이는 펄라이트 촉진원소인 Ni원소가 0.5wt% 정도로는 Si 고용강화로 이미 생성된 페라이트 기지상에서 효과가 미비하다고 판단된다. 이는 Ni함량이 1.0wt%로 증가하여도 같은 결과를 나타낸다. 반면에 Ni함량이 3.0wt%로 증가하는 구간에서는 펄라이트 면적 분율이 약 24% 정도 크게 변화하는 것을 확인하였다.

한편 Ni 함량의 변화에 따라 구상화율의 영향은 있는 것으로 확인된다. Bauer et al.[13]에 따르면 Ni 함량이 증가함에 따라 구상화율이 증가하는 경향이 있다는 선행된 연구결과가 있으며 본 연구결과에서도 Ni 함량이 증가함에 따라 구상화율이 증가하는 경향이 확인되었다. 또한 Ni 함량의 변화에도 구상흑연입수에는 큰 영향이 없는 것으 로 확인되었다. Ni 함량에 따른 구상화율과 구상흑연입수의 변화는 Fig. 4.6에 나타내 었다.



Alloy	Graphite(%)	Ferrite(%)	Pearlite(%)	Nodularity(%)	Number of nodular graphite(N/mm²)
0NC	9%	91%	0%	77%	56
0.5N	8%	92%	0%	70%	43
1.0N	8%	82%	10%	82%	56
3.0N	8%	68%	24%	85%	43

Table 4.2 Effect on Ni content on microstructure of SSF DI.





Fig. 4.4 Influence of Ni content on microstructure.





Fig. 4.5 Influence of Ni content on area fraction value from the present study.





Fig. 4.6 Influence of Ni content on nodularity and number of nodular graphite values from the present study.

제 2 절 SSF DI에 미치는 Cu의 영향

1. Cu 함량에 따른 기계적 성질의 변화

Cu 함량에 따른 인장강도, 항복강도, 연신율, 브리넬경도의 측정결과는 Table 4.3에 나타내었다. 인장강도 및 항복강도의 변화와 연신율의 변화는 각각 Fig. 4.7, Fig. 4.8에 나타내었고 브리넬 경도의 변화는 Fig. 4.9에 나타내었다.

Cu 함량이 0.9wt%까지 증가하면서 인장강도 및 항복강도는 증가하는 경향을 보이 며 연신율의 경우에는 급격하게 감소하였다. 이 결과는 Alhussein et al.[3]에 알려진 SSF DI의 기계적 성질 연구결과와 비교할 때 인장 및 항복강도의 증가하는 경향이 비슷한 수준이며 비슷한 Cu 함량에서 가지는 강도 값 자체에서도 크게 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

브리넬 경도는 강도 특성이 증가하는 경향을 보이는 것과 같이 Cu 함량이 증가하면서 브리넬경도 값 또한 계속 증가함을 실험적으로 확인하였다.



Table 4.3 Ef	ect of Cu	content on	mechanical	properties	of S	SSF	DI.
--------------	-----------	------------	------------	------------	------	-----	-----

Alloy	Tensile strength (Mpa)	Yield strength (Mpa)	Elongation (%)	HB
0NC	527	433	15	183
0.4C	580	437	15	205
0.9C	551	485	6	216





Fig. 4.7 Influence of Cu content on tensile and yield strength values from the present study with previous result Alhussein et al.[3].





Fig. 4.8 Influence of Cu content on elongation value from the present study with previous result Alhussein et al.[3].





Fig. 4.9 Influence of Cu content on hardness brinell value from the present study.

2. Cu 함량에 따른 미세조직의 변화

Cu 함량에 따른 미세조직의 분석 결과는 흑연분율, 페라이트 및 펄라이트 분율, 구 상화율, 구상흑연입수가 있으며 각각 Table 4.4에 나타내었다. 관찰한 미세조직은 Fig. 4.10에 나타내었다. Cu 함량이 증가함에 따라 조직사진에서도 펄라이트 분율이 크게 증가함을 확인할 수가 있다. 이는 면적 분율 변화에서도 나타나고 Cu 함량이 0.9wt% 일 때 펄라이트 면적 분율은 약 70%까지 증가하였음을 분석 결과 확인하였고 면적 분 율의 변화는 Fig. 4.11에 나타내었다. 이는 펄라이트 촉진원소인 Cu가 합금내에서 Si 고용강화로 생성된 페라이트 기지상의 효과보다 펄라이트 촉진원소의 효과가 더 크게 작용함과 동시에 펄라이트 분율의 구현성이 크게 증가한 것으로 판단된다.

또한 Cu 함량에 따른 구상화율과 구상흑연입수의 변화는 Fig. 4.12에 나타내었고 Cu 함량이 증가함에 따라 구상화율이 증가하는 경향이 있지만 구상화율은 구상화처리의 효 율성 및 수율과 연관있기 때문에 본 연구에서 얻어진 데이터만으로는 Cu 함량과 구상화 율의 상관관계를 판단하기 어렵다.

한편 Cu 함량이 증가함에 따른 구상흑연입수의 변화는 영향이 없는 것으로 확인되었다.



Alloy	Graphite(%)	Ferrite(%)	Pearlite(%)	Nodularity(%)	Number of nodular graphite(N/mm²)
0NC	9%	91%	0%	77%	56
0.4C	9%	51%	40%	75%	51
0.9C	8%	22%	70%	86%	56

Table 4.4 Effect of Cu content on microstructure of SSF DI.





Fig. 4.10 Influence of Cu content on microstructure.





Fig. 4.11 Influence of Cu content on area fraction value from the present study.





Fig. 4.12 Influence of Cu content on nodularity and number of nodular graphite values from the present study.

제 3 절 구상흑연주철의 물성예측모델 계산 결과

앞서 제 2장에서 언급한 구상흑연주철 물성예측모델을 활용하여 본 연구에서 확인된 Cu 및 Ni 포함 SSF DI의 기계적 성질의 재현성 및 합금설계에서 모델 활용 가능성을 확인하고자, 본 연구에서 측정한 합금조성 및 물성데이터, 그리고 SSF DI 관련 문헌연 구에 발표된 실험데이터를 활용하여 모델 계산을 수행하였으며, 계산된 물성값과 측정 값 간의 상관관계를 확인하였다.

1. 물성 예측 모델을 활용한 브리넬 경도 비교

먼저, Guo et al.[7]이 제안한 브리넬 경도 예측 식을 사용하여 본 연구에서 활용된 합금조성과 SSF DI 문헌연구[2,5] 합금조성 조건에서 경도 계산을 수행하였으며, 이렇 게 얻어진 브리넬경도 계산값과 측정값을 Fig. 4.13과 같이 비교하였다. 모델 계산을 수행하기 위해서는 상분율 데이터가 필요한데, SSF DI 관련 문헌자료[2, 5]의 경우 상 분율을 별도로 보고하지 않고 있어, 별도 첨가원소가 없는 SSF DI가 fully ferritic matrix를 가지는 점을 고려, 펄라이트 분율을 0%로 가정하고 계산하였다. 그 결과 250HB보다 낮은 경도값에서는 측정값과 계산값이 유사함을 확인 할 수 있었다.

한편 Venugopalan et al.[8]이 제안한 모델을 활용한 계산값과 측정값의 비교는 Fig. 4.14에 나타내었으며, 마찬가지로 본 연구에서 얻어진 실험데이터 이외에 Gonzalez et al.[2, 5]이 보고하고 있는 SSF DI의 실험데이터 또한 모델 계산에 고려하였다. Venugopalan et al.[8]모델의 경우, 측정된 경도값보다 계산값이 약 10% 이상 높은 것을 알 수 있는데, 이는 기존 모델이 Si 함량이 낮은 FCD계 구상흑연주철의 물성데이터를 잘 만족시키는 방향으로 모델 파라미터가 최적화되었기 때문인 것으로 판단된다.





Fig. 4.13 Comparison of calculated hardness brinell by the model of Guo et al.[7] and measured values from the present study and literature[5].





Fig. 4.14 Comparison of calculated hardness brinell by the model of Venugopalan et al.[8] and measured values from the present study and a literature[5].

2. 물성 예측 모델을 활용한 인장강도 비교

Fig 4.15는 Guo et al.[7]이 제안한 강도 예측 모델로 본 연구에서 측정된 인장데이 터와 계산된 인장강도 값 및 Gonzalez et al.[5]이 보고한 SSF DI 실험데이터 간의 비 교를 나타내고 있다. Guo et al.[7]이 제안한 강도 예측 모델식의 경우 계산된 인장강 도 값이 상분율에 크게 의존하는 형태이므로, 측정 상분율 데이터가 없는 문헌데이터 [2,5]를 모델 계산에 활용함에 있어 펄라이트 분율을 0%로 가정할 수밖에 없어 실험값 과 계산값 간 10% 이상의 차이를 만드는 것으로 추측된다. 또한 상분율을 직접 측정 한 본 연구 결과의 경우에도 Guo et al.[7]의 인장강도 모델은 매우 낮은 재현성을 나 타내었다.

반면에 Venugopalan et al.[8]이 제안한 강도 예측 모델로 계산된 계산값과 측정값의 비교는 Fig. 4.16에 나타내었으며 이 모델의 경우 Guo et al.[7]이 제안한 인장강도 모 델보다 나은 예측 정확도를 보여주었다. 하지만 600MPa 이상의 높은 인장강도 범위에 서는 모델 계산의 오차가 10% 이상 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

한편, Fig. 4.16에 점선으로 표현된 영역에서는 예측값과 계산값의 차이가 크게 벌어 지는 경향이 확인되었으며, 이러한 원인을 파악하기 위해 Fig. 4.17과 같이 합금 내 Si 함량의 측면에서 측정된 인장강도 값과 계산값을 비교해 보았다. Fig. 4.17에서 알 수 있듯이, SSF DI의 인장강도는 Si 함량이 증가하다가 약 5.2wt% 이상에서 급격히 감소 하는 경향을 보이고 있으며, 합금 조성과 상분율의 일차원적인 관계에 의해 제안된 이 러한 물성예측모델[8]은 급격한 물성 변화를 제대로 예측하지 못하는 것으로 추측된다.

SSF DI 합금 내 Si 함량이 5w%이상 증가할 시에는 알려진 바와 같이 흑연 구상화 율이 감소하여 chunky graphite 가 생성[5,6]되므로 기계적 성질이 저하될 수 있다. 또 한 Fig. 4.18과 같이 페라이트 내 Si 함량이 증가함에 따라 기지상 내 B2, DO₃ 등 brittle한 ordered BCC 상이 생성된다는 선행 연구 결과[18]가 있어 SSF DI 내 Si 함 량이 5%이상 증가할 경우, 급격한 인장강도 저하가 발생하는 것으로 추정된다.

이처럼 물성예측 모델을 활용하여 계산된 인장강도와 본 연구에서 직접 측정한 인장 강도 데이터의 비교 결과 두 모델 모두 Si 함량이 높은 SSF DI 합금에서는 모델 적용 이 어려운 것으로 확인된다.





Fig. 4.15 Comparison of calculated tensile strength by the model of Guo et al.[7] and measured values from the present study and a literature[5].





Fig. 4.16 Comparison of calculated tensile strength by the model of Venugopalan et al.[8] and measured values from the present study and a literature[4, 5].





Fig. 4.17 Measured tensile strength with respect to Si content in the SSF DI.





Fig. 4.18 TEM micrograph-SAD pattern of a) 3.95%Si and b) 5.36%Si alloy which suggest formation of ordered bcc phase such as B2 and DO3, respectively (reprinted from [18])

제 5 장 결론

본 연구에서는 고용강화 페라이트계 구상흑연주철 합금 내 Ni 및 Cu 함량에 따른 미세조직과 기계적 성질의 상관관계를 확인하기 위하여 Lab-scale 주조실험을 진행하 였다. 구상흑연주철 합금의 C.E.값을 4.3에 가깝게 유지하면서 합금성분을 제어하였으 며 실험변수인 Ni은 0.5wt%에서부터 3.0wt%까지 3가지 조건, Cu는 0.5wt%에서부터 1.0wt% 2가지 조건으로 설정하여 실험을 진행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, SSF DI 내 Ni 함량이 3.0wt%로 증가함에 따라 인장강도, 항복강도는 모두 증 가하는 경향성을 보이며 반대로 연신율은 감소하였다. 인장강도와 유사하게 브리넬경 도 또한 Ni 함량이 증가함에 따라 계속 증가함을 확인하였다. 미세조직의 경우, Ni 함 량이 1.0wt%까지 올려도 기지상 변화가 크게 나타나지 않다가 3.0wt%로 증가하면서 합금내 펄라이트 분율이 크게 증가하였다.

둘째, SSF DI 내 Cu 함량이 1.0wt%까지 증가함에 따라 인장강도, 항복강도 모두 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 연신율은 Cu 함량이 0.5wt%로 증가하여도 비슷한 수 준을 보이다가 1.0wt%에서 크게 감소하였다. 이는 합금 내 Cu 함량이 증가함에 따라 합금 내 펄라이트 분율이 크게 증가하여 합금의 인장특성이 변화한 것으로 판단된다.

셋째, 기존에 알려진 구상흑연주철 물성예측모델을 활용하여 본 실험데이터를 예측 해 본 결과, 브리넬 경도의 경우 Guo et al.[7]이 제시한 모델의 재현성이 높았던 반면, 인장강도의 경우 Venugopalan et al.[8]이 제시한 모델의 정확도가 비교적 높았음을 확 인하였다. 그러나 두 모델 모두 고강도-고경도 범위에서는 10% 이상의 계산 오차를 보였으며, Si 함량이 높은 SSF DI 합금의 급격한 물성 변화를 재현해내지 못하는 등 고강도 SSF DI 합금 개발에 적용하기는 어렵다고 판단된다.



참고 문헌

- R. Gonzalez-Martinez, J. Sertucha, J. Lacaze, Effects of cobalt on mechanical properties of high silicon ductile irons, Mater. Sci. Technol., 36 1291–1300 (2020)
- [2] R. Gonzalez-Martinez, U. Torre, J. Lacaze, J. Sertucha, Effects of high silicon contents on graphite morphology and room temperature mechanical properties of as-cast ferritic ductile cast irons. Part I - Microstructure, Mater. Sci. Eng., A, 712 794-802 (2018)
- [3] A. Alhussein, M. Risbet, A. Bastien, J. P. Chobaut, D. Balloy, J. Favergeon, Influence of silicon and addition elements on the mechanical behavior of ferritic ductile cast iron, Mater. Sci. Eng., A, 605 222–228 (2014)
- [4] U. Torre, A. Loizaga, J. Lacaze, J. Sertucha, As cast high silicon ductile irons with optimised mechanical properties and remarkable fatigue properties, Mater. Sci. Technol., 30 1424–1431 (2014)
- [5] R. Gonzalez-Martinez, U. Torre, A. Ebel, J. Lacaze, J. Sertucha, Effects of high silicon contents on graphite morphology and room temperature mechanical properties of as-cast ferritic ductile cast irons Part II - Mechanical properties, Mater. Sci. Eng., A, 712 803-811 (2018)
- [6] H. Nakae, M. Fukami, T. Kitazawa, Y. Zou, Influence of Si, Ce, Sb and Sn on chunky graphite formation, China Foundry, 8 96–100 (2011)
- [7] X. Guo, D. M. Stefanescu, L. Chuzhoy, M. A. Pershing, G. L. Biltgen, A mechanical properties model for ductile iron, AFS Trans., 105 47–54 (1997)
- [8] D. Venugopalan, A. Alagarsamy, Effects of alloy additions on the microstructure and mechanical properties of commercial ductile iron, AFS Trans., 98 395–400 (1990)

- [9] G. L. Rivera, R. E. Boeri, J. A. Sikora, Solidification of gray cast iron, Scr. Mater., 50 331–335 (2004)
- [10] vonRoll casting group, Spheroidal graphite iron[website], (2020, Nov 12), https://www.vonroll-casting.ch/en/spheroidal-graphite-iron.html
- [11] W. C. Leslie, Iron and its dilute substitutional solid solutions, Metall. Trans., 3 5-26 (1972)
- [12] E. Necthelberger, H. Puhr, J. B. von Nesselrode, A. Nakayasu, Cast iron with vermicular/compacted graphite-state of the art development, production, properties, applications, Proceedings of the 47th Int. Foundry. Congress. (1982)
- [13] B. Bauer, I. M. Pokopec, M. Petric, P. Mrvar, Effect of Si and Ni addition on graphite morphology in heavy-section spheroidal graphite iron parts, Mater. Sci. Forum., 925 70-77 (2018)
- [14] J. Zhou, W. Schmitz, S. Engler, Untersuchung der gefugebildung von gusseisen mit kugelgraphit bei langsamer erstarrung, Gießereiforschung, 39(2), 55 - 70 (1987)
- [15] S. Biswas, C. Monroe, Use of published experimental results to validate approaches and ductile iron mechanical properties prediction, Int. J. Metalcas., 11 656–674 (2017)
- [16] JIS : Hardness conversion table (SAE J 417), JIS iron and steel handbook, 1797-1801 (1992)
- [17] V. Rudnev, D. Loveless, R. Cook, M. Black, Handbook of induction heating, New York, USA Marcel Dekker (2003)
- [18] P. Weiß, A.Tekavcic, A. B. Polaczek, Mechanistic approach to new design concepts for high silicon ductile iron, Mater. Sci. Eng., A, 713, 67–74 (2018)