

탄소당량과 흑연형상에 따른 주철과 ADI의 기계적 성질에 미치는 수소의 영향

趙 龍紀 · 李 經燮
한양대학교 공과대학 금속공학과

The Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Cast Irons and ADI with Various Carbon Equivalent and Graphite Morphology

Yong-Gi Cho and Kyung-Sub Lee
Department of Metallurgical Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791

The effect of hydrogen on the mechanical properties of cast irons, flake, CV graphite cast iron ductile iron and ADI have been investigated.

The effects of various carbon equivalent, graphite morphology and matrix have been analyzed to determine the predominant factor which influences on the hydrogen embrittlement.

The effect of various carbon equivalent on the embrittlement was little in the similar graphite morphology.

The embrittlement of ferrite matrix changed by heat treatment was less than that of pearlite matrix.

In the case of ADI, the tendency of hydrogen embrittlement of lower bainite matrix was less remarkable than that of upper bainite matrix.

As the result of hydrogen charging, the tendency of interface decohesion between matrix-graphite was increased in flake G.C.I., and the trend from ductile fracture mode to brittle fracture mode was observed in CV G.C.I and ductile iron. Lower bainite in ADI showed the ductile fracture mode.

Hydrogen solubility of lower bainite was higher than that of upper bainite.

1. 서 론

주철의 성질은 흑연의 형태 및 분포상태, 기지조직의 변화등에 의해서 대단히 달라진다. 그러므로 편상흑연에서 가단주철의 흑연으로, 또한 구상흑연, CV 흑연으로 변화시켜서 그 강도를 증가시켜왔으며,

페라이트기지에서 퍼얼라이트기지로, 또는 베이나이트기지로 변화시켜서 그 성질을 개선시켜왔다.^{1, 2)}

특히 구상흑연주철이 다방면에 실용화된 이래로 고응력에 노출된 기계성분에 적용하려는 노력이 커져왔고, 퍼얼라이트 구상흑연주철과 마르텐사이트 구상흑연주철이 강재를 대체하게 되었으며³⁾, 그 후

베이나이트(bainitic ferrite+ 잔류오스테나이트)조직으로 기지조직을 변화시킨 ADI(Austempered Ductile iron)를 제조하였다. 이 조직은 강도와 연성이 잘 조합된 강인한 조직으로서 강의 베이나이트와는 다른 조직이다⁴⁾

주철의 부식반응시에 수반되는 가장 보편적인 음극반응은 수소가스의 발생이며, 발생한 수소가스의 대부분은 방출되나 일부는 재료내부로 침입하여 수소취화를 일으킨다. 수소의 용해도와 확산계수에 큰 영향을 미치는 수소의 trapsite는 전위⁵⁾, 미세공공,⁶⁾ 페라이트-세멘타이트계면⁷⁾, 결정입계,⁸⁾ 비금속개재물계면⁹⁾ 등이 있다. 계면이 우선적인 수소 trap장소역할을 하므로 수소의 용해도가 증가되나, 확산계수값은 감소한다고 하였다.

주철의 수소취성에 대한 연구는 미비한 편이며 민등의 연구보고¹¹⁾가 있을 뿐이다. 본 실험에서는 수소가 주철의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 주방상태 및 열처리하여 기지를 페라이트로 한 편상, CV 및 구상흑연주철과 Austempering 처리를 행하여 베이나이트기지를 갖는 ADI를 선정하고, 탄소당량을 아공정, 공정, 과공정으로 하여 일정탄소당량하에서 분석하고, 탄소당량변화, 흑연형태와 기지조직에 따른 수소취성의 효과를 연구, 분석하였다. 수소를 음극주입하여 인장실험을 행한 후 수소취성의 정도를 조사하였다. 또한, 기지조직과 수소취성과의 관계를 전기화학적 수소투과실험 방식에 의하여 분석하였다.

2. 실험방법

2-1 시편제조

50KVA Kryptol로내에서 20번 흑연도가니속에 6번 흑연도가니를 넣고 선철을 용해한 후, 슬래그를 제거하고 금형에 주입하여 원료선철을 제조하였다. 원료선철과 전해철 및 Fe-Si합금을 조합하여 탄소당량을 아공정, 공정, 과공정으로 조절한 후 흑연도가니를 사용하여 Kryptol로에서 재용해시켰다.

1,450°C로 유지되는 용탕에 CaC₂를 2wt%첨가하여 탈황처리 및 슬래그를 제거하였다. Fe-Si합금을 0.5wt%첨가하여 점종한 후 Y-block을 사용하여 생사형주철에 주입하여 편상흑연주철을 제조하였다. 구상흑연주철은 흑연구상화제인 TDCR-8(8.8wt% Mg)합금을 2wt%첨가하여 구상화처리하고 점종한 후 제조하였으며, CV흑연주철은 흑연구상화제를 소량첨가시키는 방법을 사용하여 TDCR-8합금을 (1.8wt%첨가하여 제조하였다.

Table. 1은 시편의 화학성분을 표시하였다. 주방상태 및 열처리상태의 인장시편을 제작하였으며, 열처리는 900°C에서 2시간 유지한 후 로냉하여 690°C에서 10시간 유지한 후 다시 로냉하였다. Austempering열처리는 900°C에서 1시간 유지한 후 375°C, 300°C로 유지되는 염욕(KNO₃:NaNO₂=52:48)에서 1시간 항온유지하여 upper bainite(UB)와 lower bainite(LB)의 기지조직을 갖는 ADI를 제조하였다. 인장시편을 ASTM E-8의 subsize규격에 준하여 (직경: 6.25mmφ)선반가공하였다.

각 시편의 현미경조직은 사진 1과 같다. 주방상태의 조직에서 흰 영역은 페라이트상이며 어두운 영역은 퍼얼라이트상이다. 편상흑연주철은 아공정은 퍼얼라이트기지분율이 높은 조직이며, 공정, 과공정은 페라이트-퍼얼라이트혼합조직이다. CV흑연주철은 페라이트-퍼얼라이트혼합조직이다. 구상흑연주철은 탄소당량이 증가할수록 페라이트기지분율이 증가하고 있다. 열처리한 경우, 탄화물의 분해로 인하여 기지조직은 페라이트화 되었다.

사진 2는 ADI의 조직사진으로 LB의 조직이 UB 조직에 비하여 미세한 조직을 나타내고 있다.

2-2. 수소주입 및 수소투과실험

As₂O₃를 100mg/l용해시킨 1N 황산용액속에서 백금을 양극으로하여 음극전기분해 방식에 의하여 200mA/cm²의 전류밀도로 상온에서 수소를 주입하였다. 인장실험전 4시간 precharging한 후 만능시험기를 사용하여 3.33×10⁻⁴/sec의 변형속도로 실험

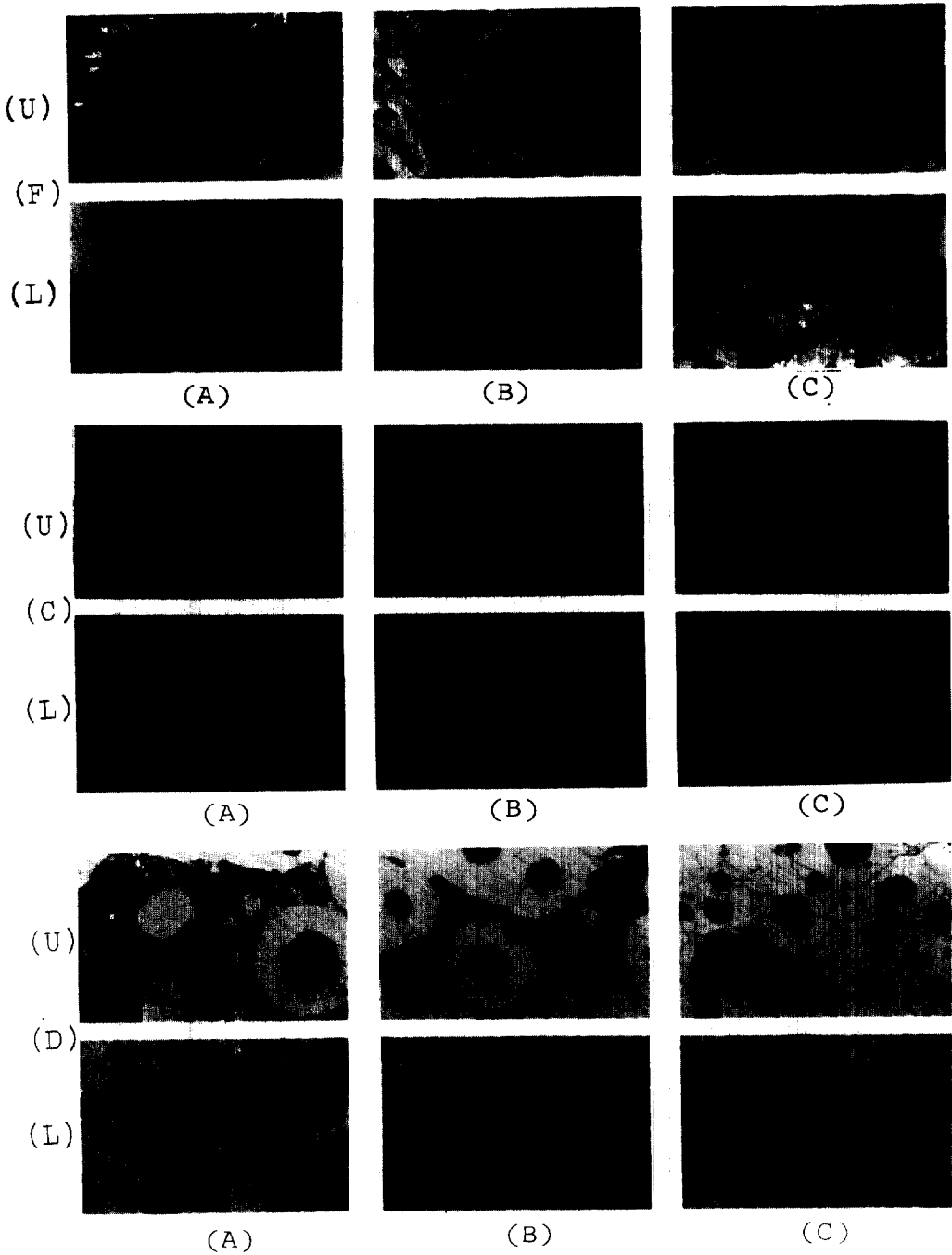
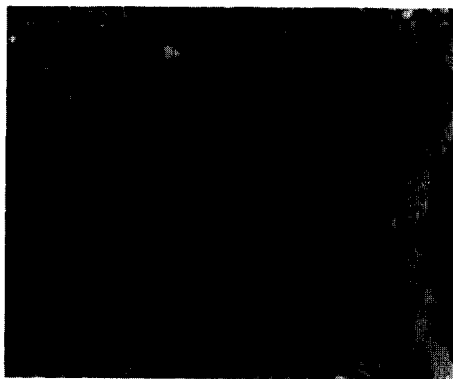


Photo. 1 Microstructure of cast irons, 2% Nital, X200

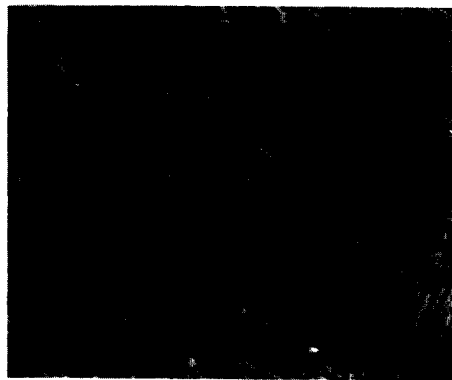
(U) : As-cast (L) : Annealed (F) : Flake (C) : CV (D) : Ductile
 (A) : Hypo eutectic (B) : Eutectic (C) : Hyper eutectic

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

Specimen	Range	Element							C.E.
		Fe	C	Si	Mn	P	S	Mg	
Flake G.C.I.	Hypo- eutectic	Bal.	3.09	1.71	0.32	0.059	0.0172	—	3.66
	Eutectic	Bal.	3.44	2.13	0.20	0.051	0.0190	—	4.15
	Hyper- eutectic	Bal.	3.67	2.21	0.153	0.055	0.0135	—	4.41
CV G.C.I	Hypo- eutectic	Bal.	3.07	1.92	0.205	0.057	0.0145	0.0097	3.71
	Eutectic	Bal.	3.29	2.82	0.176	0.056	0.0094	0.0085	4.23
	Hyper- eutectic	Bal.	3.56	2.48	0.148	0.059	0.0182	0.0114	4.38
Ductile Iron and ADI	Hypo- eutectic	Bal.	3.04	2.08	0.109	0.055	0.1198	0.0151	3.73
	Eutectic	Bal.	3.15	3.22	0.131	0.058	0.0160	0.0259	4.22
	Hyper- eutectic	Bal.	3.44	2.76	0.142	0.062	0.0072	0.0238	4.36



(A)



(B)

Photo. 2 Microstructure of Austempered ductile iron, X5000

(A)Upper bainite (B)Lower bainite

험하였으며, 인장실험한 후 광학현미경과 주사전자현미경으로 파면을 관찰하였다.

수소투과실험 시편은 ADI의 시료를 기계톱을 사용하여 1.5mm로 절단한 후 연삭하여 1,200번 emery paper까지 연마하였다. 시편의 두께는 0.1mm이었다.

수소투과실험은 Devanathan¹²⁾ 등에 의하여 고안된 전기화학적 수소투과실험법을 이용하여 potentiostatic charging 방식으로 박막시편에 수소를 주입하였다. 0.1N 황산용액과 0.2N의 NaOH용액을 10시간 preelectrolyzing 한 후, 질소저품하에서 2시간 전기분해하여 전해액을 얻었다. 묽은 염산용액속에서 시편을 산세한 후 증류수와 메탄올로 세척한 다음 바로 Pd도금하였다. Pd도금조건은 132cc의 증류수에 1g의 PdCl₂, 111g의 Na₃PO₄ · 12H₂O, 15g의 (NH₄)₃PO₄ · 3H₂O, 0.7g의 C₆H₅COOH 등이 용해되어 있는 용액을 암모니아수를 첨가하여 pH11로 조절한 후, 60~70°C로 유지되는 Pd도금욕에서 magnetic stirrer로 교반하면서 2mA/cm²의 전류밀도

로 5분 동안 도금하였다. 수소투과실험은 민등의 실험¹¹⁾과 동일하게 행하여 졌으며, 양극전위는 +500 mV_{S.C.E}(S.C.E.: 포화카로멜전극)로 유지하였다. 전해액과 박막시편의 접촉면적은 6.16cm²이었다. 실험에 사용한 시편은 UB와 LB조직을 갖는 두 종류의 ADI시편이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 인장실험

Fig. 1은 주방조직의 주철에 대한 수소주입 전과 후의 인장실험 결과이다. 구상흑연주철의 인장강도와 연신율값이 가장 높았다. 펄라이트기지로 인하여 편상흑연주철과 구상흑연주철은 아공정에서 가장 높은 인장강도값을 보였으며, 페라이트기지로 인하여 편상흑연주철은 공정에서 구상흑연주철은 과공정에서 가장 높은 연신율값을 나타내었다. CV 흑연주철은 구상흑연의 영향으로 과공정에서 가장 높은 연신율값을 나타내었다.

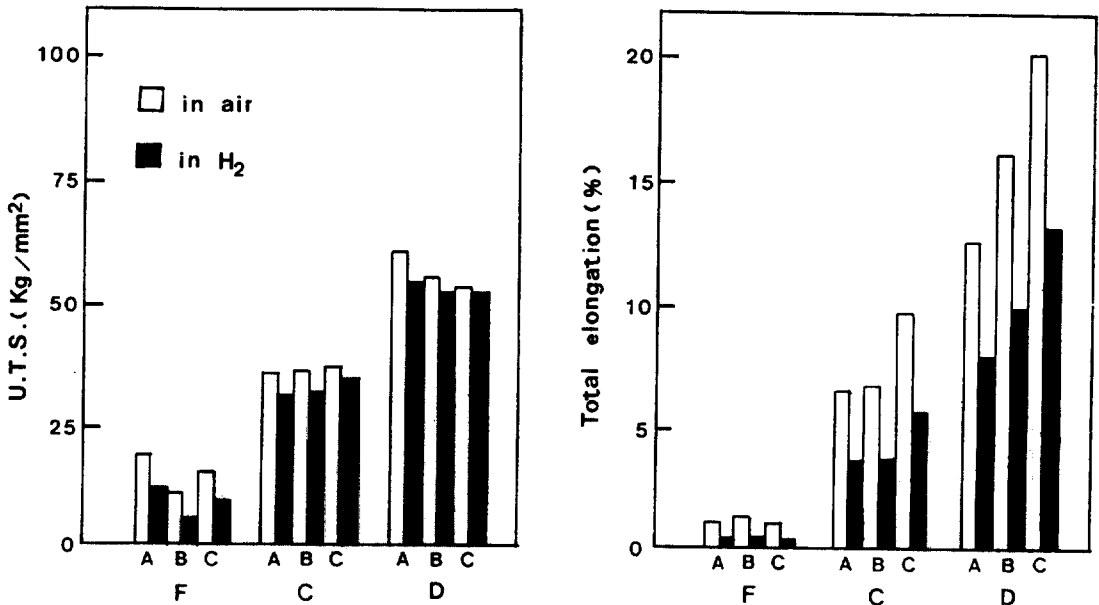


Fig. 1 Effects of hydrogen on tensile properties of cast irons.

(AS-cast) A : Hypo-eutectic B : Eutectic C : Hyper-eutectic F : Flake C : CV D : Ductile

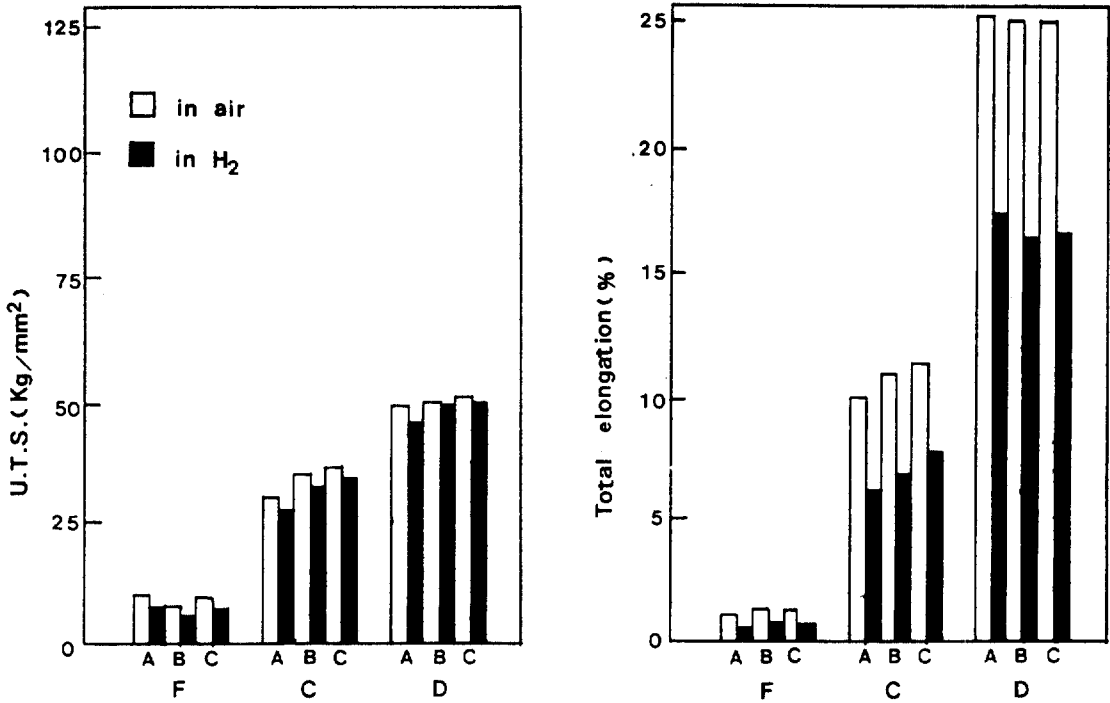


Fig. 2 Effects of hydrogen on tensile properties of cast irons.

(Annealed) A : Hypo-eutectic B : Eutectic C : Hyper-eutectic F : Flake C : CV D : Ductile

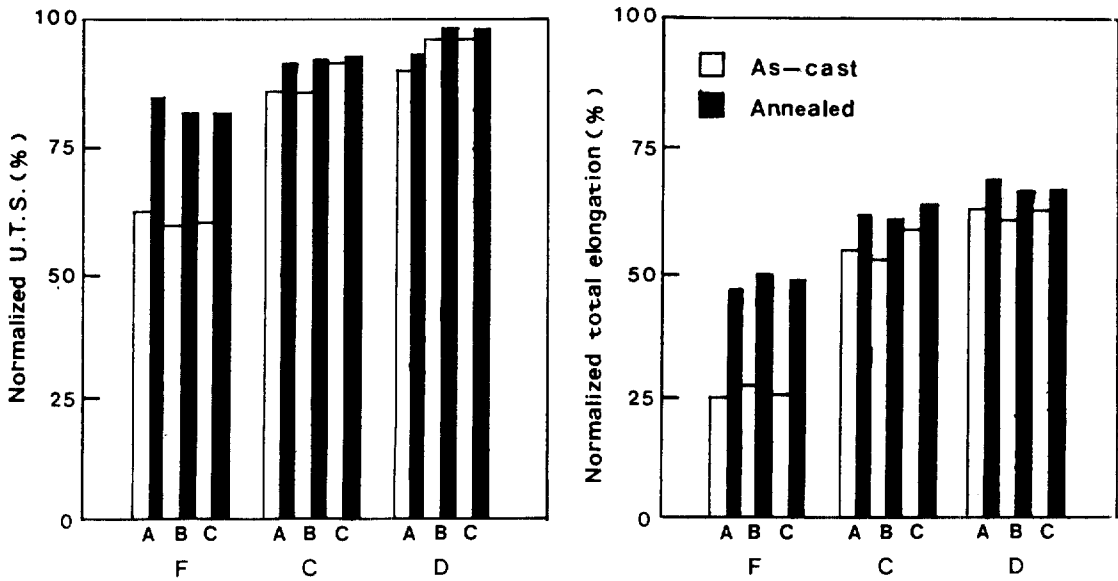


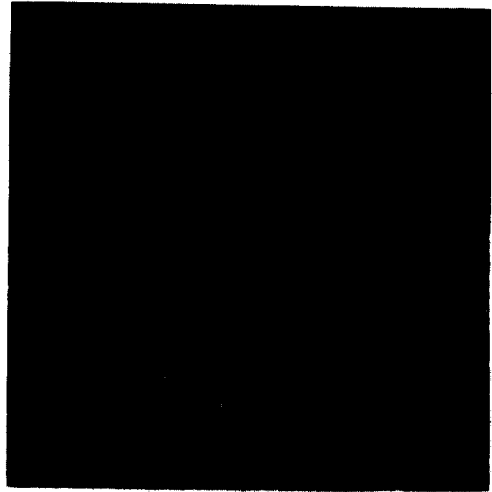
Fig. 3 Effects of hydrogen on normalized tensile properties of cast irons.

A : Hypo eutectic B : Eutectic C : Hyper eutectic F : Flake C : CV D : Ductile

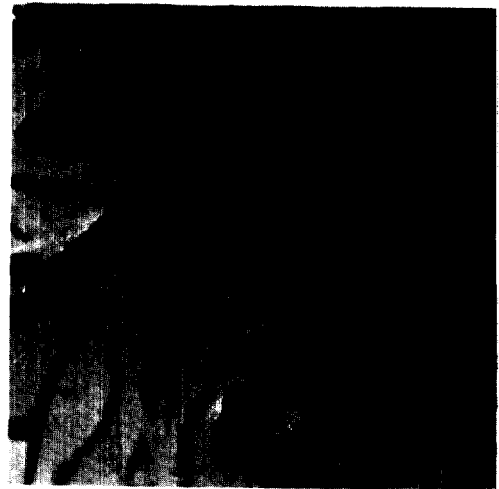
편상흑연주철은 편상흑연립이 notch로 작용하므로 높은 응력이 집중되어 미세균열생성으로 낮은 인장강도와 연신율값을 나타낸다. 구상흑연주철은 응력집중계수 최소형상인 구상흑연으로 인해 높은 인장강도와 연신율값을 나타내며, CV흑연주철은 흑연선단이 무디어 응력을 완화하므로 편상흑연주철과 구상흑연주철의 중간적 값을 나타내었다. 수소주입 후 공히 인장강도와 연신율값의 감소를 보이고 있다.

Fig. 2는 연성을 향상시키기 위하여 기지를 페라이트로 변화시킨 소둔조직주철에 대한 수소주입 전과후의 인장실험결과이다. 탄화물의 분해로 인하여 주방상태의 주철보다 인장강도값은 감소되나 연성은 향상되는 경향을 보여준다. 또한 동일한 기지조직으로 인하여 조성에 따라 일정한 인장강도와 연신율값을 나타내었다. 수소주입 후 공히 인장강도와 연신율값의 감소를 보이고 있다.

Fig. 3은 주방상태 및 열처리한 주철에 대하여 수소주입 전의 인장실험 결과값을 100으로 하여 수소주입 후의 인장실험 결과값을 백분율로 표준화한 도표이다. 주방상태의 경우, 편상흑연주철이 CV, 구상흑연주철에 비하여 수소취성의 정도가 가장 심하였다. 또한 열처리하여 기지조직을 페라이트로 변화시킨 주철의 경우, 편상흑연주철이 CV, 구상흑연주철에 비하여 수소취하의 정도가 다소 심하였지만 주방상태에 비하여 현저하지 않았다. 즉 퍼얼라이트기지가 페라이트기지에 비하여 수소취성에 민감하다는 것을 알 수 있으며, 기지조직이 수소취화에 영향을 미치는 주요인자임을 알 수 있다. 이는 열처리로 인하여, 탄화물의 분해 및 cell boundary가 소멸되므로 수소원자의 강한 trap가능장소가 감소되어 수소원자의 확산이 촉진되었기 때문이라고 생각된다. 수소원자의 확산은 미세조직에 의하여 상당히 영향을 받으며, 흑연립과 기지사이의 계면적 및 퍼얼라이트 colony의 계면적에 영향을 받을 것이라고 생각된다. 각 조성에 따른 수소취화의 정도를 비교해보면, 조성에 따라 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다.



(A)



(B)

Photo. 3 Fracture profile of flake graphite cast iron, X200

(A)in air (B) in H₂

사진 3은 편상흑연주철의 경우, 수소주입으로 인해 편상흑연립과 기지사이의 계면 및 편상흑연립 내부에서 균열생성이 증가됨을 보여주고 있으며, 또한 퍼얼라이트 colony에 수소가 trap되어 응력을 발생하였기 때문이라고 생각된다. 편상흑연주철은 수소주입 전에 비하여 편상흑연립과 기지사이의 계면분리경향이 증가되었으며, 이는 기지를 통하여

확산하는 수소원자가 편상흑연립과 기지사이의 계면에 trap되어 응력을 발생하였기 때문이라고 생각된다.

Fig. 4는 ADI조직에 대한 수소주입 전과후의 인장실험 결과이다. 미세한 기지조직을 갖는 LB조직은 높은 인장강도값을 나타내며, UB조직은 잔류오스테나이트의 높은 분율로 인해 높은 연신율값을 나타내었다. 수소주입 후 공히 인장강도와 연신율값의 감소를 보이고 있다.

Fig. 5는 페라이트기지조직을 갖는 소둔상태의 편상, CV, 구상흑연주철과 ADI의 수소주입 전과후의 인장강도와 연신율값을 표준화한 도표이다. LB조직이 UB조직에 비하여 수소취화의 정도가 적은 것을 알 수 있으며, 이는 LB조직이 미세하고 치밀한 조직으로서 수소원자의 안정된 trap장소를 제공하여 수소취성의 효과를 경감시켰다고 생각된다. 구상흑연주철이 인장강도값의 감소가 가장 적었으며 LB조직이 연신율값의 감소가 가장 적었다. 인장강도와 연신율을 동시에 비교해 볼 때 LB조직이 수소취성의 정도가 가장 적었다고 생각된다.

사진 4는 LB조직의 파면을 SEM으로 관찰한 사진으로 수소주입 전에 연성과괴양상을 보이고 있으며, 수소주입으로 인해 입내벽개의 취성과괴양상을 보이고 있으나 연성과괴양상이 남아있는 것을 관찰할 수 있다. 구상흑연립과 기지간의 계면분리경향은 증가하고 있지 않으며 균열이 구상흑연립을 우회하여 전파하는 것도 관찰된다. 사진 5는 UB조직의 파면을 SEM으로 관찰한 사진으로 수소주입 전 연성과괴양상에서 수소주입 후에 입내벽개의 취성과괴양상을 보이고 있으며 계면분리경향은 증가하지 않았다.

사진 6은 UB조직의 수소주입 전과 후의 fracture profile로서 수소주입 전, 균열이 crack arrester로 작용하는 구상흑연립에서 정지한 것을 관찰할 수 있다. 수소주입 후에 균열이 전파할때 구상흑연립을 우회하여 입내벽개로 균열이 전파하는 것을 관찰할 수 있다.

3-2. 수소투과 실험

淺野¹³⁾등이 유도한 식에 의하여 수소용해도와 확산계수값을 구하였으며, 그 식¹¹⁾은 다음과 같다.

$$\log[(t)^{1/2} \cdot \dot{a}(t)] = -\frac{0.434L^2}{4D_{At}} + \log \frac{2FC_0(D_A)^{1/2}}{(\pi)^{(1/2)}}$$

1/t에 대하여 log[(t)^{1/2} · $\dot{a}(t)$]를 plot하여 기울기로부터 길보기 확산계수값을 구할수 있으며 종축과의 절편으로부터 수소의 용해도인 C₀값을 구할수 있다. permeability는 확산계수와 용해도를 곱하여 계산하였다. 그 결과가 Table. 2에 있다. 수소원자의 확산은 미세조직에 의하여 영향을 받으며, 기지와 흑연간의 계면적과 기지조직의 미세화에 영향을 받을 것이라고 생각된다. LB조직이 UB조직에 비하여 수소용해도값이 크며, 이는 LB조직이 미세하고 치밀한 조직이므로 존재할 수 있는 trapdensity가 증가하여 수소원자가 많이 trap되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 이로 인하여 확산계수값은 작았다고 생각된다.

Table. 2 Calculated diffusivity, solubility, permeability of ADI.

	Diffusivity (cm ² /sec)	Solubility g atom H m ³ ADI	Permeability cm ² g atom H sec m ³ ADI
Lower bainite	1.311 × 10 ⁻⁸	0.028	3.671 × 10 ⁻¹⁰
Upper bainite	3.206 × 10 ⁻⁸	0.012	3.847 × 10 ⁻¹⁰

4. 결 론

1. 수소주입으로 인해 탄소당량변화에 따른 수소취성의 효과는 적었으며, 편상흑연주철이 CV 및 구상흑연주철보다 수소취성의 정도가 심하였다.
2. 열처리로 변화시킨 페라이트기지조직이 퍼얼라이트기지조직보다 수소취성의 효과가 경감되었으며,

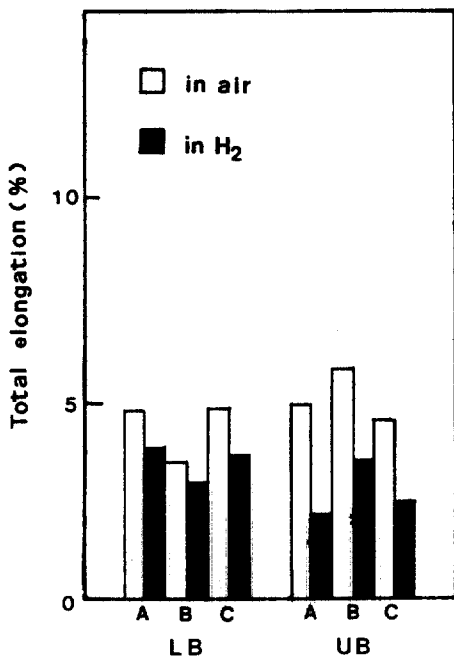
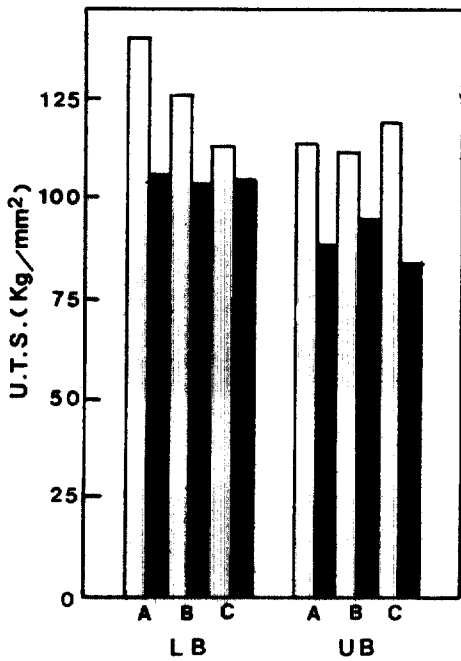


Fig. 4 Effects of hydrogen on tensile properties of ADI

A : Hypo eutectic B : Eutoctetic C : Hyper eutectic

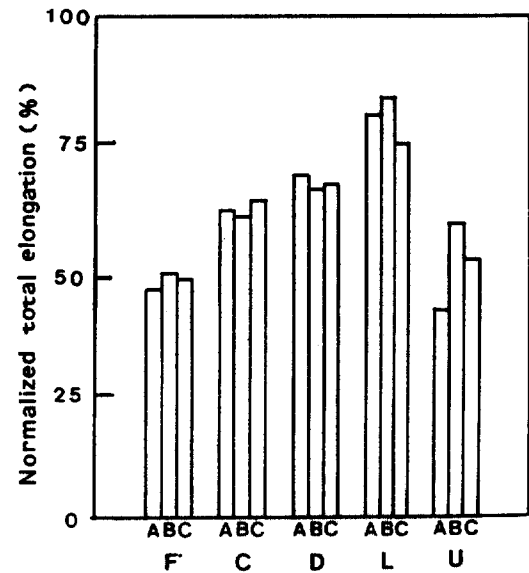
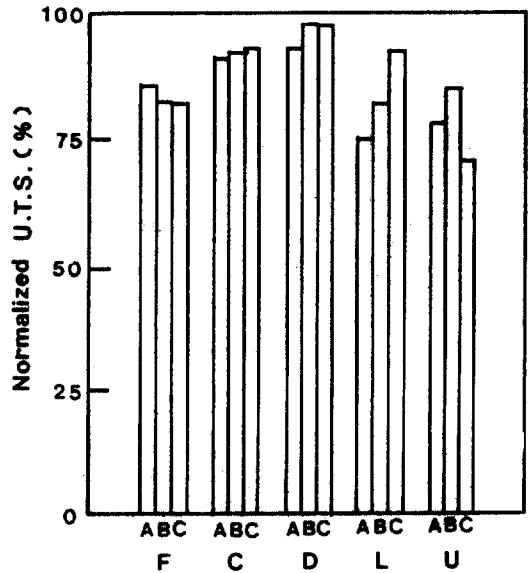


Fig. 5 Effects of hydrogen on normalized tensile properties of cast irons. (Annealed)

A : Hypo-eutectic B : Eutectic C : Hyper eutectic

F : Flake C : CV D : Ductile L : Lower bainite U : Upper bainite.

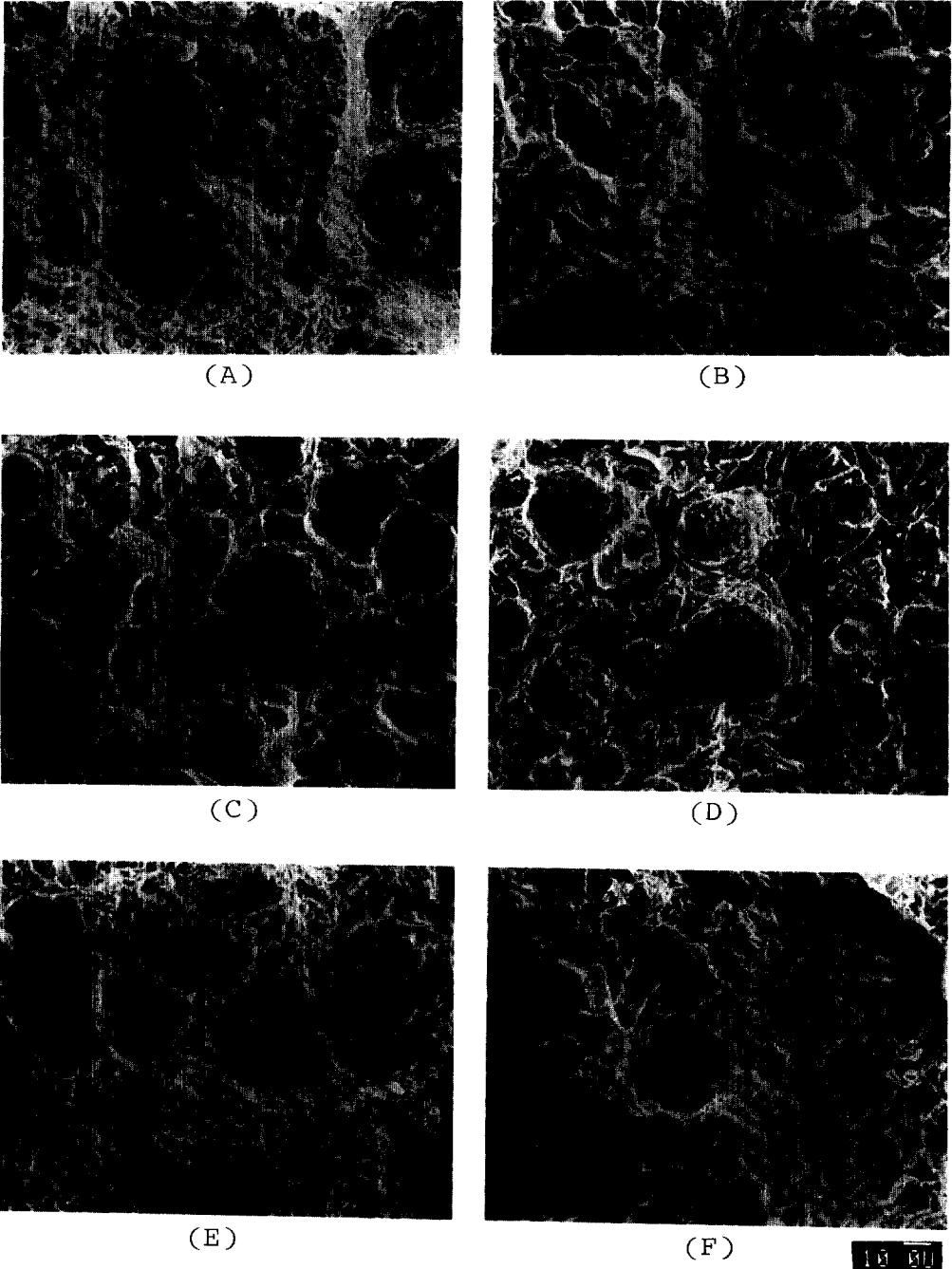


Photo. 4 Scanning electron micrograph of Austempered ductile iron, X600(Lower)
Hypo-eutectic (A)in air (B)in H₂ Eutectic (C)in air (D)in H₂ Hyper-eutectic(E)in air (F)in H₂

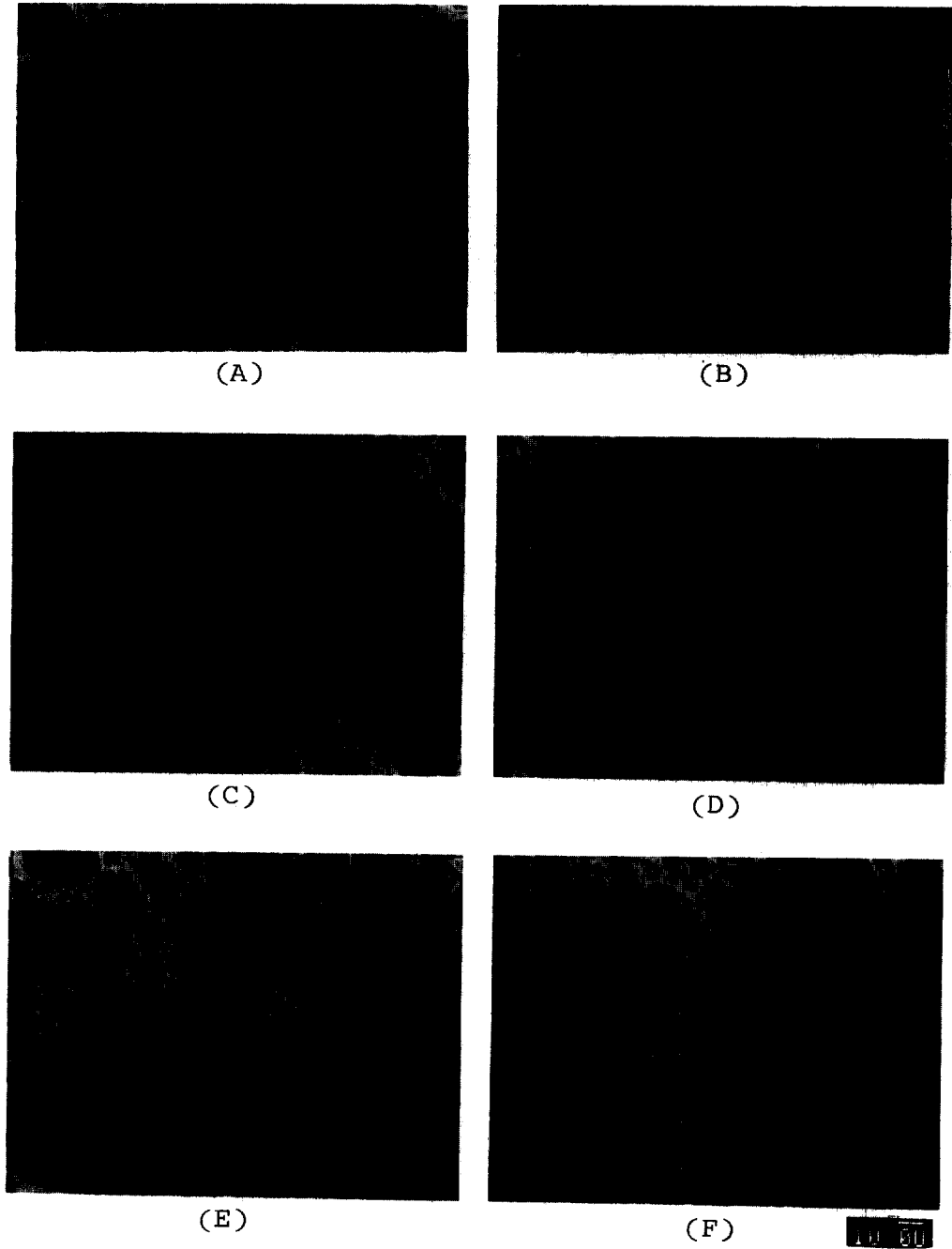
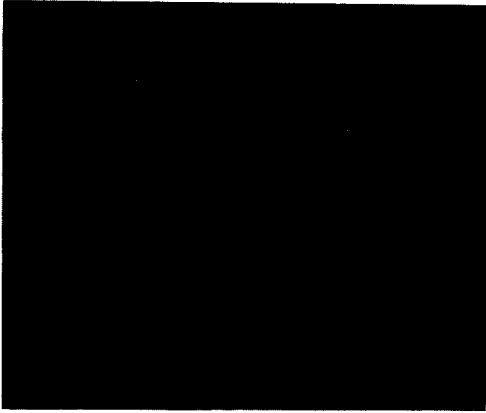


Photo. 5. Scanning electron micrograph of Austempered ductile iron, X600(Upper)

Hypo-eutectic (A)in air (B)in H₂ Eutectic (C)in air (D)in H₂ Hyper-eutectic (E)in air (F)in H₂



(A)



(B)

Photo. 6 Fracture profile of ADI, X200(Upper)

(A) in air (B) in H₂

기지조직의 영향이 수소취성의 효과에 주요인자라고 생각된다.

3. ADI의 경우 LB기지조직이 UB기지조직에 비하여 수소취성의 정도가 적었으며, 이는 기지조직

의 미세화로 인한 것으로 생각된다.

4. 수소주입으로 인해 편상흑연주철은 계면분리성향이 증가되었으며, CV 및 구상흑연주철은 연성과 괴양상에서 취성파괴양상으로 변화하였다. LB조직은 수소주입 후에도 연성파괴양상을 보이고 있다.

5. 수소용해도는 LB조직이 UB조직에 비하여 높은 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. 津田 etc. : 鑄物 Vol.42, 5 (1970) 375
2. H. T. Angus : Cast Irons, Butterworths Co. (1976) 172
3. M. Johansson : AFS Trans. 117 (1970) 73
4. Fillipo S. Rossi etc. : Metal Progress 4(1981) 25
5. H. L. Morgan : British Foundryman 2(1987) 98
6. A. J. Kumnick, H. H. Johnson : Metal. Trans. 5 (1974) 1199
7. D.M. Allen-Booth, Jo Hewitl : Acta, Metall. 22 (1974) 171
8. Wayne M. Robertson. Anthony W. thomson : Metal. Trans. 11(1980) 553
9. H. Hargi, Y. Hayashi, N. Ohtani : Trans. JIM 20 (1979) 349
10. G. M. Pressouyre : Acta. Metall. 28 (1980) 895
11. 민 병두, 이 경섭 : 한국부식학회지 12 (1987) 67
12. M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski : Proc. Roy. Soc.(London) A270(1962) 98
13. 殘野滋, 藤山烏芳雄, 大谷南海男 : 일본금속학회지 37 (1973) 301