



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

고규소 구상흑연주철의 박육화 및
고온산화특성에 관한 연구



2010年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

李 到 京

工學碩士 學位論文

고규소 구상흑연주철의 박육화 및 고온산화특성에 관한 연구

指導教授 李 秉 雨

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2010年 2月

釜慶大學校 大學院

소재프로세스 공학과

李 到 京

李到京의 工學碩士 學位論文을 認准함

2010年 2月



主 審 工學博士 金星圭 (印)

委 員 工學博士 李秉雨 (印)

委 員 工學博士 李吉根 (印)

목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 주철	3
2.2 고온 산화반응	4
2.2.1 고온 산화반응의 열역학	5
2.2.2 고온 산화반응 기구	6
2.2.3 고온 산화반응 속도론	9
2.3 산화피막의 박리	13
3. 실험방법	16
3.1 배기매니폴드 시제품 및 시험편	16
3.2 미세조직관찰	18
3.3 인장 및 경도시험	18
3.4 고온산화실험	19
3.4.1 등온산화실험	19
3.4.2 주기산화실험	20

4. 결과 및 고찰	21
4.1 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 미세조직특성	21
4.2 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 기계적특성	22
4.3 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 고온산화특성	23
4.3.1 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 무게증가 거동	23
4.3.2 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 산화층 분석.....	29
4.3.3 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 산화피막의 박리	42
5. 결론	49
6. 참고문헌	51
감사의 글	



A Study on the Thickness Reduction and High Temperature Oxidation Characteristics of Hi-Si-Mo-M Ductile Cast Iron

Do kyung Lee

*Department of Materials Processing Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

This paper was studied on microstructure, mechanical properties and high temperature oxidation characteristics of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M ductile cast iron for exhaust manifold. Hi-Si-Mo-M was developed by optimum alloy design and casting design. Exhaust manifold prototype was fabricated from Hi-Si-Mo-M and was obtained to effect of 0.77kg weight reduction. The microstructural characteristics of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M were similar and graphite nodularity was 83%, 92% respectively. Tensile strength of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M were 663.5, 674.4Mpa and brinell hardness(HB) of them was 235.3, 243.9 respectively. Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M had a parabolic weight gain behavior in high temperature oxidation. Weight gain of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test in air at 800℃ for 72hours were 11.7mg/cm², 11.4mg/cm² respectively. Weight gain of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test in air at 900℃ for 72hours were 3.8mg/cm², 3.2mg/cm² respectively. K_p(Parabolic growth rate) values of Hi-Si-Mo-M were $5.8 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ lower than Hi-Si-Mo at 800℃ K_p values

of Hi-Si-Mo-M were $2.7 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ lower than Hi-Si-Mo at 900°C. Oxidation layers of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M were divided into external and internal layer. Fe concentration showed higher in external layer than internal layer. Si concentration showed high in interface of matrix and internal layer.



제1장 서론

자동차 산업에서 엔진의 고출력화 및 연비향상은 에너지 소비의 절감과 지구환경 보전을 위해 반드시 달성되어야 할 과제이며, 최근 유가가 점차 급등함과 더불어 배기가스규제 및 연비규제는 세계적으로 엄격해지고 있어 엔진의 고성능화를 위한 지속적인 연구개발이 요구되고 있다. 우리나라를 비롯한 자동차산업 선진국에서는 자동차 부품의 경량화 고강도화, 고품질화 기술개발에 끊임없는 노력을 기울이고 있으며, 엔진의 고성능화로 출력이 높아짐에 따라 엔진의 배기온도가 지속적으로 상승하고 있어 터빈하우징, 매니폴드와 같은 배기계통 부품 또한 보다 우수한 내열성과 내식성이 요구되고 있다.¹⁾ 자동차용 배기 매니폴드의 소재로는 페라이트계 내열주강 또는 오스테나이트계 내열주강과 함께 고규소계 구상흑연주철(Hi-Si ductile cast iron)이 사용되고 있으며, 내열주강계 매니폴드는 제조원가가 지나치게 높기 때문에 내열주강에 비해 열적 특성은 나쁘지만 주조가 용이하고 제조원가가 저렴한 고규소계 구상흑연주철계 매니폴드가 실용화 되어 있는 실정이다. 구상흑연주철은 페라이트 또는 펄라이트 소지에 구상의 흑연이 분포되어 있어 회주철이 가지는 낮은 용점과 우수한 유동성 및 주조성과 동시에 높은 강도와 연성 및 인성을 겸비하고 있으며, 또한 흑연이 구상의 형태로 존재하여 편상형태의 흑연입자를 가지는 회주철에 비해 산소의 침입에 대한 감수성이 적어 고온 내산화성의 측면에서도 유리한 이점을 가지고 있다.^{2,3)}

배기매니폴드 소재로 사용되고 있는 고규소계 구상흑연주철 소재의 고온강도와 내열 및 내산화성 등의 고온특성 향상 및 고온한계 극복을 위한 합금개발과 더불어 구상흑연주철계 배기매니폴드 제품의 박육화 및 경량화를 위한 주조기술 개발 등의 다양한 연구가 활발히 시도되고 있다.

근래에는 다량의 Si를 첨가하여 내열 및 고온 내산화성을 향상시키고, Mo를 첨가하여 고온에서 우수한 기계적 성질을 가지는 Hi-Si-Mo(High Si-Mo ductile cast iron) 구상흑연주철이 배기매니폴드용 소재로 적용되고 있을 뿐만 아니라 내열주철 소재로도 주목을 받고 있으며, 최근에는 Hi-Si-Mo 구상흑연주철에 바나듐을 첨가하면 내열 및 내산화성이 향상될 수 있다는 연구결과가 보고되어진 바도 있다.⁴⁾

본 연구에 앞서 최적 합금조성 설계 및 응고시물레이션에 의한 주조방안의 설계로 배기매니폴드 제품의 박육화 및 경량화를 달성하기 위한 선행연구를 통해 Hi-Si-Mo-M 이라 명명한 구상흑연주철 소재의 배기매니폴드를 개발하고 시제품을 제작하여 0.77kg의 중량감소효과를 얻은바 있으나 내열 및 내산화성에 대한 고찰이 요구되며, 향후 보다 우수한 고온특성을 가지는 구상흑연주철제 배기매니폴드의 개발을 위해서는 고온 환경에서 소재의 전반적인 산화거동 및 산화특성 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 구상흑연주철 소재의 고온특성 향상 및 보다 우수한 내열주철 개발을 위한 기초연구로써 선행연구를 통해 제작한 Hi-Si-Mo 및 Hi-Hi-Mo-M 구상흑연주철제 배기매니폴드 시제품에서 시험편을 채취하여 미세조직적, 기계적 성질을 파악하고 800℃ 및 900℃의 고온 환경에서 산화실험을 통해 고온대기 환경에서의 전반적인 산화거동을 관찰하였다.

제2장 이론적 배경

2.1 주철

주철(Cast iron)은 2wt% 이상의 C를 함유하는 철 합금으로 정의되며, 일반적으로 탄화물 형성속도를 조절하기 위하여 3wt% 정도의 Si를 함유하고 있다. 금속 및 비금속 합금원소를 첨가하기도하며, 화학조성 이외에도 응고방법이나 응고속도에 따라 성질이 변화한다. 주철은 단련합금에 비하여 기계적 성질은 열등하지만 값이 싸고 다양한 공업적 성질을 가지며, 복잡한 형상을 만들 수 있는 좋은 성형성을 가져 다양한 산업 환경에서 널리 사용되고 있다. 주철은 일반적으로 미세조직에서 탄소의 분포 상태 및 형태에 따라 백주철(White cast iron), 회주철(Gray cast iron), 가단주철(Malleable cast iron) 및 구상흑연주철(Ductile cast iron)의 4가지로 분류되며 각각의 특징⁵⁾을 Table 2.1에 나타내었다.

Table 2.1 Classification of cast iron by commercial designation, microstructure, and fracture

Commercial designation	matrix	carbon-rich phase	fracture
White cast iron	Pearlite, Martensite	Fe ₃ C	White
Gray cast iron	Pearlite	Lamellar graphite	Gray
Malleable cast iron	Ferrite, Pearlite	Temper graphite	Silver-gray
Ductile cast iron	Ferrite, Pearlite, Austenite	Spheroidal graphite	Silver-gray

2.2 고온 산화반응

금속이 고온에 노출될 때 환경성 가스와 반응하여 산화 및 황화등의 화학적 현상을 일으켜 표면으로부터 변질되는 부식이 일어나게 되며, 일반적으로 많은 금속원소로 구성된 내열합금이 둘 혹은 그 이상의 복합기체들과 반응하여 일어나기 때문에 매우 복잡한 상태의 반응과정을 거쳐 일어나게 된다. 고온에서 금속의 산화는 초기의 산소흡착, 표면산화물 생성을 위한 화학반응, 연속적인 피막으로의 성장 등의 과정을 거치게 되며 생성된 반응생성물 즉, 산화피막이 소지금속을 보호하는 역할을 하게 된다. 일반적인 고온의 대기분위기에서 일어나는 금속원소와 산소간에 산화반응의 간단한 모델을 Fig. 2.1에 나타내었으며, 고온에서 이러한 반응을 이해하기 위해서는 열역학적 고찰과 산화반응의 기구 및 그 과정에 대한 고찰이 필요하다.

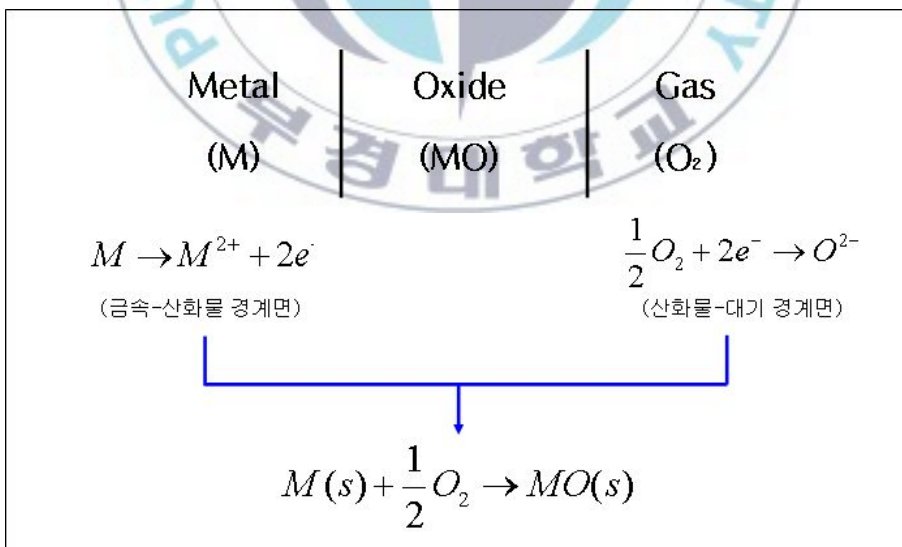


Fig. 2.1 Simplified model for oxidation

2.2.1 고온 산화반응의 열역학

금속의 산소에 의한 공기중의 산화는 다음의 식으로 표현될 수 있으며 어떠한 온도에서도 금속, 산소 및 산화물의 세가지 상은 평형산소분압 하에서만 안전하게 공존할 수 있다.



높은 산소분압 하에서는 금속이 산화물로 변화되며, 낮은 산소분압 하에서는 산화물이 금속으로 환원된다. 이러한 반응은 표준자유에너지변화 $\Delta G'$ 에 의해서 열역학적으로 설명된다.

식(2.1)에서 산화물을 생성하는 (→)방향의 반응이 자발적으로 진행되기 위해서는 $\Delta G'$ 값이 음(-)의 값을 가져야 한다. 반응의 표준자유에너지 변화 $\Delta G'$ 는 기체상수 R과 온도T 및 평형상수 K와 다음의 식(2.2)와 같은 관계로 표현되며 여기서 평형상수 K는 금속과 산화물의 활동도를 1로 가정할 때 PO_2 가 되므로 식(2.3)으로 표현된다.

$$\Delta G' = -RT \ln K \quad \text{식 (2.2)}$$

$$\Delta G' = -RT \ln PO_2 \quad \text{식 (2.3)}$$

산화물의 표준자유에너지 $\Delta G'$ 를 알게 되면 주어진 온도에서 평형상수 및 평형산소분압이 결정되며, 각각의 양은 모두 화학친화력 및 산화물 안정성의 척도로 서로 연관되어 있다. 온도에 대한 산화물생성의 표준자유에너지 관계를 통해 열역학적으로 일어날 수 있는 반응의 가능성을 예측 할 수 있다.

2.2.2 고온산화반응의 기구

고온에서 산소에 의한 산화반응 또한 물 또는 수용액에서의 부식과 마찬가지로 전기화학적인 과정이 수반되며, 산화는 금속과 산소사이의 단순한 화학적인 결합이 아니라 금속과 산화물의 경계, 산화물과 산소와의 경계에서 일어나는 두 개의 부분과정으로 구성되어있다. 또한 이러한 반응이 진전되어 가기 위해서는 금속이온 또는 환경이온과 같은 반응물질이 생성된 반응생성물 즉, 산화피막을 통해 이동해 나가야 하며, 각 계면에서의 반응 및 이송 과정의 간단화된 모델을 Fig. 2.2에 나타내었다. 그림에서 양이온의 이동은 산화피막과 산소의 계면에서 산화물을 형성하는 반면, 음이온의 이동은 금속과 산화피막의 계면에서 산화물을 형성하여 각 이온의 이동과 산화피막의 성장 사이에 중요한 차이점이 있음을 알 수 있으며, 이러한 이온이동의 양상은 생성된 산화피막의 구조적 특징에 의해 좌우된다.

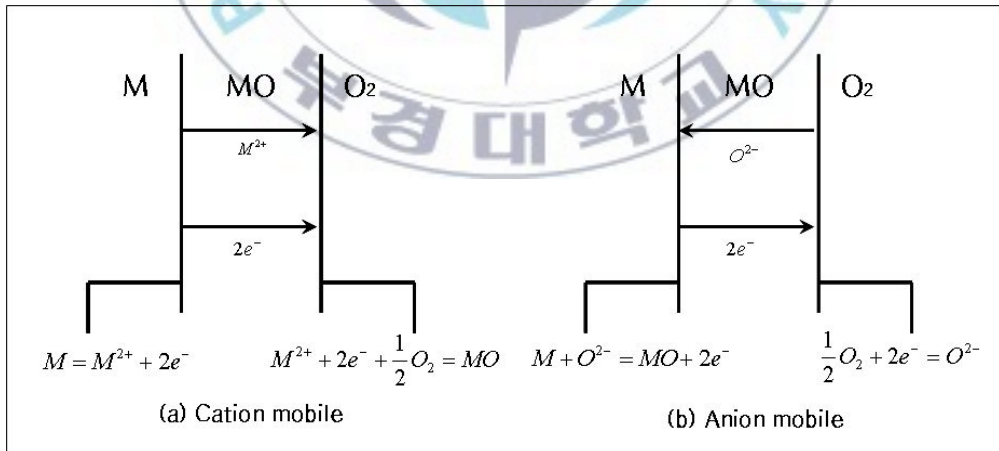


Fig. 2.2 Simplified model of interfacial reactions and transport processes for high temperature oxidation

산화피막을 구조적 특징에 따라 분류하면 화학반응시 반응물과 생성물의 양적관계에 따라 크게 화학양론적 이온화합물과 비화학양론적 이온화합물로 구분할 수 있으며, 실제 금속산화물이 정확하게 화학양론적인 경우는 드물고, 금속이 과잉으로 존재하거나 부족한 경우가 많다. 세부적인 구분과 각각의 간략한 특징은 다음과 같으며, 일반적으로 널리 알려진 금속산화물의 결함유형⁶⁾을 Table 2.2에 나타내었다.

1) 화학양론적 이온 화합물

① 쇼트키 결함 - 양이온과 음이온이 쌍을 이루어 동일한 농도의 공공을 형성하고 있는 형태

② 프랭클린 결함 - 양이온이 원래의 격자 위치에서 벗어나 격자사이의 침입형 자리에 위치하고 있는 형태

2. 비화학양론적 이온 화합물

① 금속과잉산화물(N-type 반도체) - 침입형 양이온에 의해서 또는 산소 음이온공공에 의해서 금속을 과잉으로 보유하고 있는 형태로 침입형 양이온 결함을 가진 산화물의 경우는 산화물-기체 계면에서 산화물을 생성하고, 음이온공공 결함을 가진 산화물의 경우는 음이온의 이동에 의해 금속-산화물 계면에서 산화물을 생성한다.

② 금속결핍산화물(P-type 반도체) - 양이온 공공이 존재하여 전기적 중성을 유지하기 위해 전자가 빠진 전자공공을 가져 산소를 과잉으로 보유하고 있는 형태로 양이온 공공을 통한 양이온의 이동으로 산화물-기체 계면에서 산화물을 생성한다.

Table 2.2 Characteristics of metal oxide

Metal	Oxide	Oxide type	Protectiveness
Aluminum	Al_2O_3	n	○
Cobalt	Co_2O_3	p	○
Copper	Cu_2O	p	○
Chromium	Cr_2O_3	p	○
Iron	FeO	p	○
Nickel	NiO	p	○
Silicon	SiO_2	n	○
Molybdenum	MoO_3	n	×
Zinc	ZnO	n	×

2.2.3 고온산화반응 속도론

상술한 산화의 열역학 및 반응기구를 통해 산소와 소지금속간의 반응 가능성과 산화물의 형성 및 성장 과정에 대한 고찰이 가능하지만 이러한 반응이 진행되는 속도는 예측할 수가 없다. 산화속도는 산화물의 결함들 (침입형 양이온, 음이온공공, 양이온공공 등)의 농도, 산소 및 금속원소의 농도 및 활동도, 전기화학적 포텐셜 등의 영향을 받으며, 또한 이러한 모든 요소들은 산화물 내에서의 위치에 따라서도 변화하게 된다. Wagner⁷⁾는 산화물을 통한 산소 및 금속원소의 이동 즉, 확산을 통해 산화물이 성장되는 고온산화 과정을 다음과 같이 설명하였다.

- 1) 금속이온 및 산소이온이 산화물을 통과하여 이동하게 되며, 전자는 금속이온의 이동방향과 같게 된다.
- 2) 금속과 산화물의 계면에서는 금속원자와 산소이온이 반응하여 산화물을 형성하고, 전자를 생성하게 된다.
- 3) 산화물과 기체의 계면에서는 금속이온과 이동해온 전자가 반응하여 금속산화물을 형성하게 된다.

또한 이와 같은 산화반응이 아래와 같은 7가지의 이상적인 조건에서 일어난다고 가정하였을 때, 산화층형성의 과정의 모델을 Fig 2.3과 같이 나타내었으며, 산화물이 포물선적인 성장거동을 나타내는 것을 규명하고 이온 또는 전자의 이동과 교차하여 성장하는 산화물의 성장속도 즉, 산화속도를 계산해 낼 수 있음을 증명하였다. wagner의 산화이론은 비교적 두꺼운 피막을 통한 확산에 의해서 반응속도가 지배되는 고온산화 반응역학^{8,9)}의 분석에 표준이 되고 있다.

- 1) 산화막이 치밀하며, 완벽하게 금속기지과 결합된다.
- 2) 산화막을 통과하는 이온 및 전자들의 이동은 율속 반응이다.
- 3) 금속-산화막 및 산화막-기체의 계면은 열역학적으로 평형상태로 존재 한다.
- 4) 산화막은 화학량론비에서 거의 벗어나지 않는다.
- 5) 산화막 내에서는 국부적으로 열역학적 평형을 유지한다.
- 6) 공간전하 효과(Space charge effect), 다시 말해서 전기적 이중층이 나타나지 않을 정도로 산화막의 두께는 두껍다.
- 7) 금속 내부에 산소의 고용도는 무시될 수 있다.

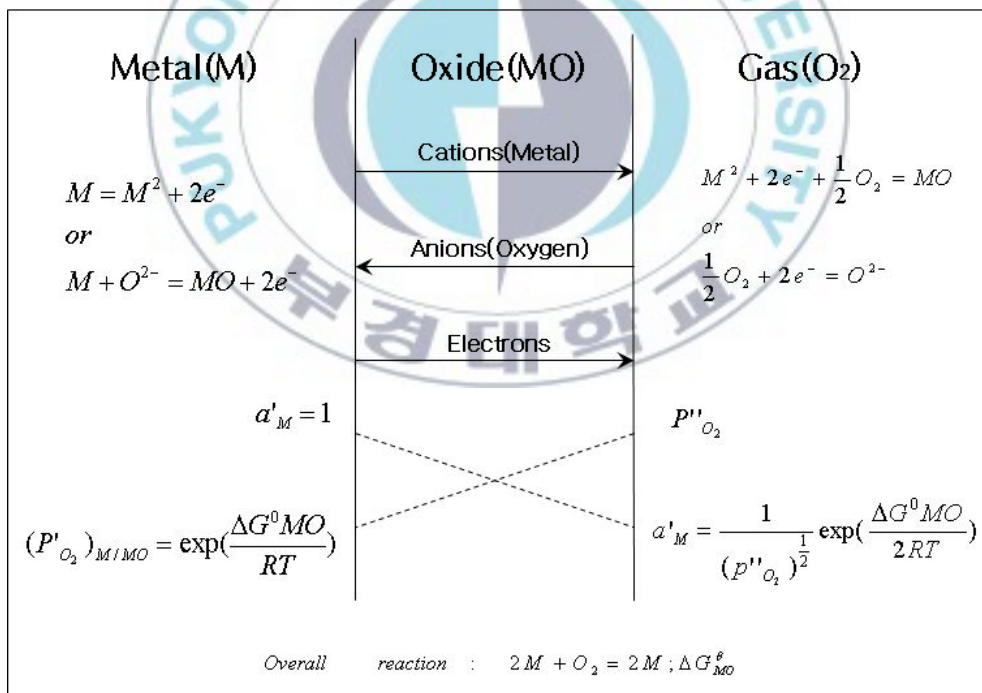


Fig. 2.3 Diagram of scale formation according to Wagner's model

산화이 진행함에 따라 산화물의 두께는 증가하고 금속의 두께는 점차 감소하게 되며, 산화물은 반응 후 금속의 표면에 부착되기 때문에 산화반응속도는 일반적으로 단위면적당 무게의 증가로 나타내고 있다. 산화물 성장의 시간 의존성에 관한 거동을 나타내는 일반적인 법칙으로는 직선적 성장법칙(Liner law), 포물선적 성장법칙(Parabolic rate law) 및 대수함수적 성장법칙(Logarithmic rate law)이 있으며, 이러한 성장법칙¹⁰⁾을 따르는 산화반응속도 곡선을 도식적으로 나타내면 Fig. 2.4와 같다.

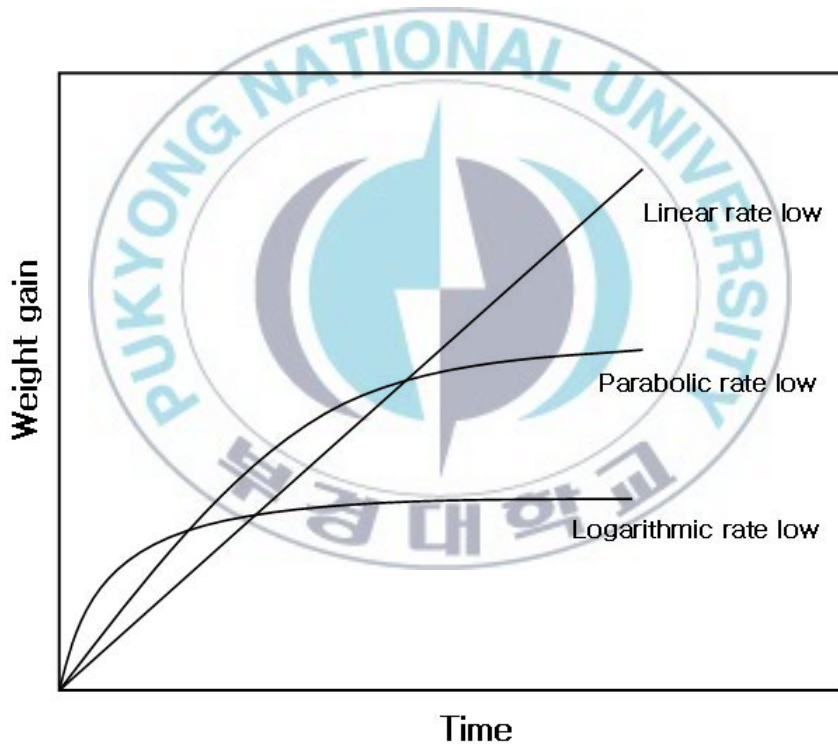


Fig. 2.4 Schematic of oxidation rate curves

또한 각각의 성장법칙을 단순한 형태의 식으로 나타내면 아래와 같으며, 식에서 k 는 반응 속도상수, t 는 시간, W 는 무게증가, C 는 반응 초기의 무게증가 상수이다.

$$\text{Linear rate low : } W = k_p \cdot t + C \quad \text{식 (2.4)}$$

$$\text{Parabolic rate low : } W^2 = k_p \cdot t + C \quad \text{식 (2.5)}$$

$$\text{Logarithmic rate low : } W = k_p \cdot \log t + C \quad \text{식 (2.6)}$$

직선적 성장법칙은 산화반응의 진행속도보다 이온공급의 속도가 더 빠른 경우 발생하며, 다공성의 산화물 및 박리(Spalling)되기 쉬운 비보호적인 산화물의 형성으로 소지금속과 산소가 직접 접촉되는 상태가 되어 표면반응이 산화속도를 지배하게 된다. 포물선적 성장법칙은 산화물을 통한 산소 및 금속원소의 확산에 의해 반응속도가 지배되는 경우에 적용되는 법칙으로 산화물의 성장이 시간경과에 따라 저하하기 때문에 일반적인 보호성 산화물이 이러한 거동을 나타낸다. 대수함수적 성장법칙은 전자와 이온의 이동에 의한 산화물의 전자장과 화학적 흡수비, 막내의 수축 형성에 기인되는 반응으로 낮은 온도에서 매우 얇은(약 1000Å 이하) 산화물이 형성될 때 이러한 성장법칙을 따르게 된다.

일반적인 공학 소재가 시간과 비례하여 계속해서 산화물이 성장하는 직선적 성장거동을 나타내는 것은 바람직하지 못하며, 고온의 산화분위기에서 내산화성을 가지려면 시간에 따라 산화물의 성장이 저하되는 포물선적 성장법칙 또는 대수함수적 성장법칙을 따르는 것이 바람직하다.

2.2.4 산화피막의 박리

고온의 산화환경에 노출된 금속의 표면에 생성된 산화물은 산소와 금속원소의 집적적인 접촉을 막고 또는 산화물을 통한 산소 또는 금속원소의 확산을 방해하여 소지금속을 보호하는 장벽역할을 하여 내산화성을 가지게 된다. 그러나 생성된 보호피막이 표면으로부터 이탈하는 박리 (Spalling) 현상^{11,12)}이 일어나게 되면 내산화성의 급격한 저하를 초래하게 되며, 박리 후 새로운 보호피막의 재생성이 이루어지면 다시 내산화성을 가질 수 있다. 보호피막의 박리와 재생성 과정의 반복에 의해 보호피막 형성원소가 고갈되면 재료의 파괴가 일어나게 되므로 보호피막의 유지가 고온 내산화성에 있어서 중요한 요소라 할 수 있다. 박리에 의해 일어나는 무게증량 변화의 예를 Fig. 2.5에 나타내었으며, (a)와 같은 등온산화 환경에서 산화물의 균열에 의한 급격한 무게증가와, (b)와 같은 주기적인 열이력 과정에서 급격한 무게감소의 현상으로 나타날 수 있다.

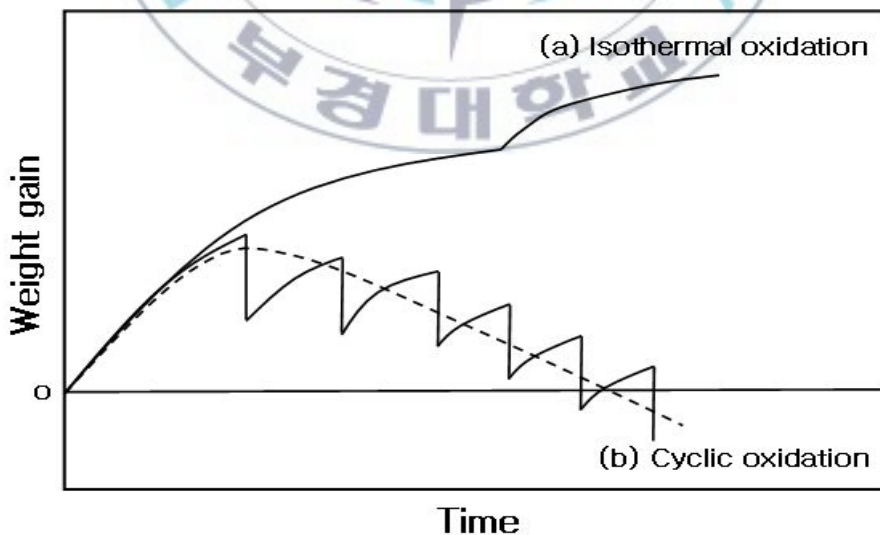


Fig. 2.5 Schematic of weight change curves by oxide spalling

산화피막의 박리는 응력에 의한 것으로 금속표면에 생성된 보호피막이 점차 성장함에 따라 금속과 산화물의 체적차이, 이중 산화물의 생성, 상변태에 따른 부피변화 등으로 인한 성장응력(Growth stress)과 가열과 냉각의 과정이 반복되는 환경에서 열이력에 의한 열응력(Thermal stress)이 원인이 된다.

필링-베드워스비(PBR, Pilling-Bedworth Ratio)는 산화피막의 밀착성 및 박리저항성과 관련된 내산화성에 대한 판단 척도로서 아래의 식과 같이 금속 체적에 대한 산화물 체적의 비율을 나타낸 것으로 W는 분자량, D는 산화물의 밀도, d와 w는 각각 순금속의 밀도 및 원자량이며, n은 산화물 분자에 들어있는 금속원자의 수이다.

$$PBR = \frac{\text{생성된 산화물의 체적}}{\text{소비된 금속의 체적}} = \frac{Wd}{nDw}$$

PBR 값이 1보다 작은 경우에는 형성된 산화물은 다공성이고 비보호적이며, 1보다 훨씬 큰 경우에는 지나친 압축응력으로 오히려 산화물이 휘어져 밀착성이 저하되거나 박리가 일어나게 된다. 따라서 PBR 값이 1 부근의 값을 가지는 경우가 적당한 압축응력에 의해 산화물이 치밀하고 소지금속에 대한 우수한 밀착성을 가지게 된다. 몇가지 주요 금속에 대한 PBR 값을 Table 2.3에 나타내었으며, PBR 값과 내산화성은 어느 정도는 일치하지만 PBR 값 이외에도 다른 성질들이 산화물의 성장에 주된 역할을 하는 경우도 있으므로 반드시 일치하지는 않는다.

Table 2.3 Pilling–Bedworth ratio of some common metals

Protective			Non-Protective		
Metal	oxide	PBR	Metal	oxide	PBR
Aluminum	Al_2O_3	1.28	Cadmium	CdO	1.21
Cobalt	Co_2O_3	1.99	Potassium	K_2O	0.45
Copper	Cu_2O	1.68	Molybdenum	MoO_3	3.40
Chromium	Cr_2O_3	1.99	Sodium	Na_2O	0.97
Iron	FeO	1.77	Titanium	TiO_2	1.95
Nickel	NiO	1.52	Vanadium	V_2O_5	3.18
Silicon	SiO_2	2.27	Tungsten	WO_3	3.40

제 3장 실험 방법

3.1 배기매니폴드 시제품 및 시험편

Hi-Si-Mo 구상흑연주철제 배기매니폴드와 선행연구를 통해 개발된 Hi-Si-Mo-M 구상흑연주철제 배기매니폴드의 입체 모식도와 제작된 시제품을 Fig. 3.1과 3.2에 나타내었으며, 화학조성은 Table 3.1과 같다. 본 연구에서는 시제품에서 샘플을 채취하고, 미세절단기를 이용하여 각각의 실험에 적합한 형상 및 크기의 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M 시험편을 제작하여 실험에 사용하였다.

Table 3.1 Chemical composition of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M (wt%)

specimens	C	Si	Mn	Mo	Cu	Mg
Hi-Si-Mo	2.8-3.7	4.0-4.5	0.35 max	0.8-1.2	0.1 max	0.025 min
Hi-Si-Mo-M	2.6-3.5	4.5-5.0	0.35 max	0.6-0.8	0.1 max	0.025 min

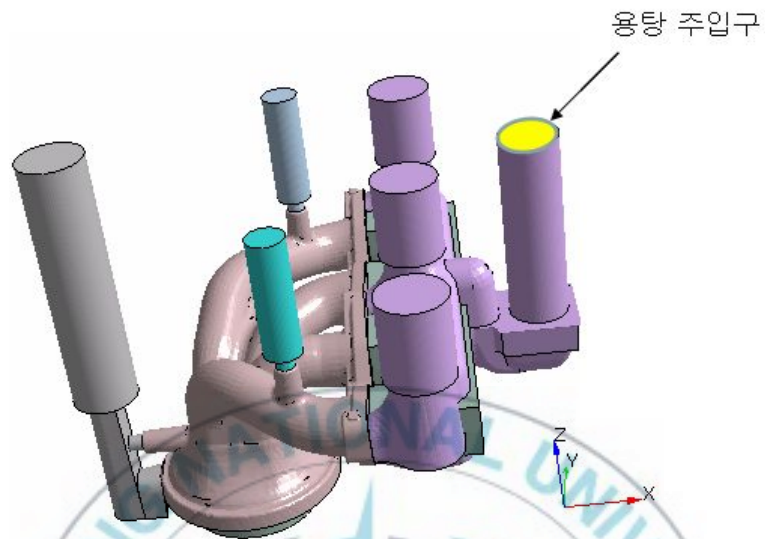


Fig. 3.1 3D schematic diagram of exhaust manifold



Fig. 3.2 Prototype of Exhaust manifold

3.2 미세조직 관찰

Hi-Si-Mo 및 Hi-Hi-Mo-M 샘플을 미세절단기로 절단한 각각의 시험편은 불포화 폴리에스테르 수지로 열간마운팅(Mounting) 하였으며, SiC 연마지(#100~2000)로 연마한 후 다이아몬드페이스트(Dp-Paste 1/4 μ m)를 사용하여 연마(Polishing) 하였다. 연마된 검사면은 3% 나이탈(Nital) 부식액으로 부식(Etching)하여, 광학현미경을 통해 관찰하였다.

흑연입자의 구상화율을 측정하기 위해 KS D 4302에서 제시하는 흑연구상화율 판정방법에¹³⁾ 따라 시험편 피검부의 100배 배율 조직사진의 자유시야 5곳에 대해 흑연 구상화율을 산출하여 평균값을 구하였다.

3.3 인장 및 경도시험

인장시험을 위한 시험편의 형상 및 치수를 Fig. 3.3에 나타내었으며, 만능재료시험기를 이용하여 시험을 실시하였다.

경도시험은 KS B 0805에서 제시하는 브리넬경도시험 방법¹⁴⁾에 따라 압자는 지름 10mm의 강구, 시험하중은 3000kgf로 하였으며, 총10회 측정결과의 평균값을 구하였다.

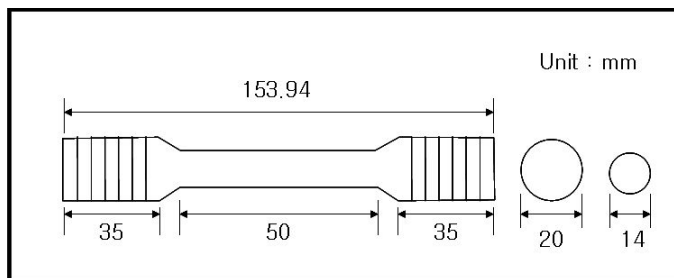


Fig. 3.3 Shape and dimension of tensile test specimen

3.4 고온산화실험

3.4.1 등온산화실험

등온산화실험은 전기저항식 머플로(Muffle furnace)를 사용하여 일반적인 대기분위기에서 실시하였으며, 산화온도는 800℃와 900℃, 산화시간은 12시간부터 최대 72시간까지 구간별로 실시하였다. 12시간 간격으로 각 구간마다 산화된 시험편의 무게변화를 전자저울로 측정하였다.

시험편은 미세절단기를 이용하여 $7 \times 9 \times 2\text{mm}$ 의 크기로 절단하였으며, 지름 1mm ϕ 의 드릴로 구멍을 뚫고 표면을 SiC 연마지(#100~1000)로 조연마 한 후 연마된 표면은 아세톤으로 세척 후 열풍 건조하였다. 전처리가 끝난 시험편의 구멍으로 백금(Pt) 와이어를 걸어 $\phi 51 \times 38\text{mm}$ 크기의 알루미늄 도가니에 제작된 지그에 매달아 머플로 내부에 위치시켜 박리가 일어날 경우 박리된 산화물을 확인 할 수 있도록 하였다.

산화층의 구조를 파악하기 위해 불활성의 백금입자 또는 백금 와이어 등을 이용하여 소재의 기지표면에 표시(marker)를 하고 산화 발생 후 산화물 내부 및 외부 확산에 의한 산화층의 구조를 확인할 수 있는 Pt-marker법¹⁵⁾을 적용하여 800℃의 온도에서 100시간동안 등온산화실험을 실시하였으며, 본 실험에서는 0.2mm 직경의 백금 와이어를 사용하였다. 백금 와이어를 소재의 표면에 미세한 홈을 만들어 위치시키고 저항용접 하여 와이어와 소재가 완전히 밀착될 수 있도록 하였으며, 저항용접 후 표면을 연마하여 백금 와이어가 소재의 표면과 일치 될 수 있도록 하였다. 등온산화실험 후에 시험편은 마운팅 하고 표면의 산화층이 완전히 제거되도록 연마한 후 및 3% Nital 부식액으로 에칭하여 산화층 직하 및 산화층 단면에 대한 SEM/EDX 분석을 실시하였다.

3.4.2 주기산화실험

고온의 산화환경에서 금속표면에 생성된 보호피막이 점차 성장함에 따라 금속과 산화물의 체적차이, 이중 산화물의 생성, 상 변화에 따른 부피 변화 등으로 인한 성장응력(Growth stress)을 받게 되며, 또는 반복적인 가열과 냉각과정을 가지는 환경에서는 열이력에 의한 열응력(Thermal stress)에 의해 보호피막의 박리(Spalling)현상이 일어 날 수 있으므로 반복적인 가열 및 냉각과정 하에서 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M 구상 흑연주철 표면에 생성된 산화물의 박리현상을 관찰하고자하여 주기산화실험을 실시하였다.

시험편의 형상 및 크기와 표면상태 등은 등온산화실험과 동일하며, 800℃와 900℃의 대기분위기에서 4시간 가열 후 상온에서 1시간 냉각하는 과정을 1 주기로 총 20회 반복하여 로 내부에서 총 산화시간을 80시간으로 하였다. 각각의 주기마다 냉각 후 시험편의 무게변화를 측정하였으며, 산화시험 후 생성된 산화물의 표면에 대해 SEM/EDX 분석을 실시하였다.

제4장 실험 결과 및 고찰

4.1 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 미세조직 특성

Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M 구상흑연주철의 미세조직관찰 결과를 Fig. 4.1에 나타내었으며, 구상의 흑연을 페라이트가 반지모양으로 감싸고 있는 전형적인 황소 눈 조직(Bull's eye structure)으로 조직적 특성은 유사하였다.¹⁶⁾

흑연 구상화율 측정결과 Hi-Si-Mo는 약 89%, Hi-Si-Mo-M은 약 93%였다. Hi-Si-Mo에 비해 Hi-Si-Mo-M의 구상입자가 미세한 것으로 관찰되며, 매니폴드와 같은 박육 구상흑연주철의 미성형 불량률의 주원인이 되는 백선화 조직(Cementite)은 관찰되지 않았다.

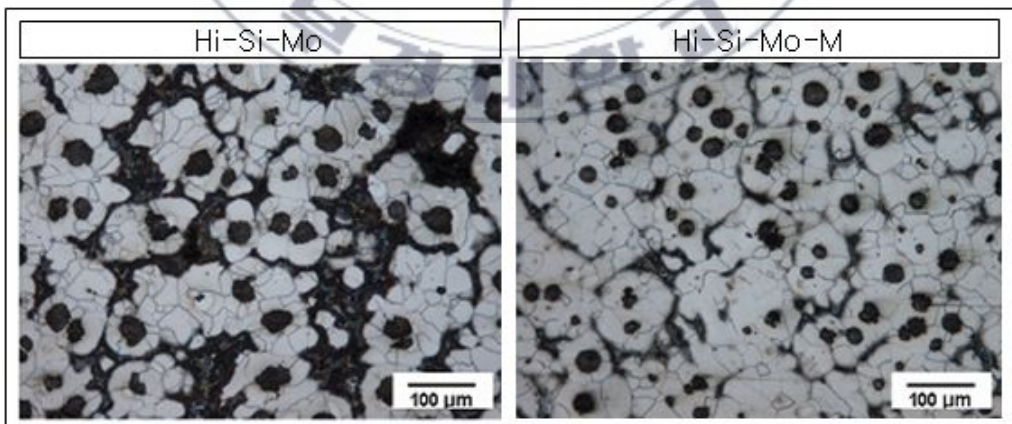


Fig. 4.1 Microstructure of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M

4.2 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 기계적 특성

기계적 성질 검토를 위한 인장시험 및 브리넬 경도측정 결과를 Table 4.1에 나타내었으며, Hi-Si-Mo-M이 항복강도(Y.S), 인장강도(T.S), 파단연신율(B.E), 브리넬경도(HB) 등의 모든 항목에서 Hi-Si-Mo에 상회하는 기계적 물성치를 나타내었다.

Table 4.1 The result of mechanical property tests

Mechanical property	Hi-Si-Mo		Hi-Si-Mo-M	
	1	2	1	2
S.A (mm ²)	153.9	153.9	153.9	153.9
G.L (mm)	50.0	50.0	50.0	50.0
Y.L (N)	83079	85621	86865	87042
Y.S (MPa)	540	556	564	564
T.L (N)	101039	103239	103701	103921
T.S (MPa)	656	671	674	675
B.E (%)	11.6	10.7	12.0	13.5
Brinell Hardness(HB)	235.3		243.9	

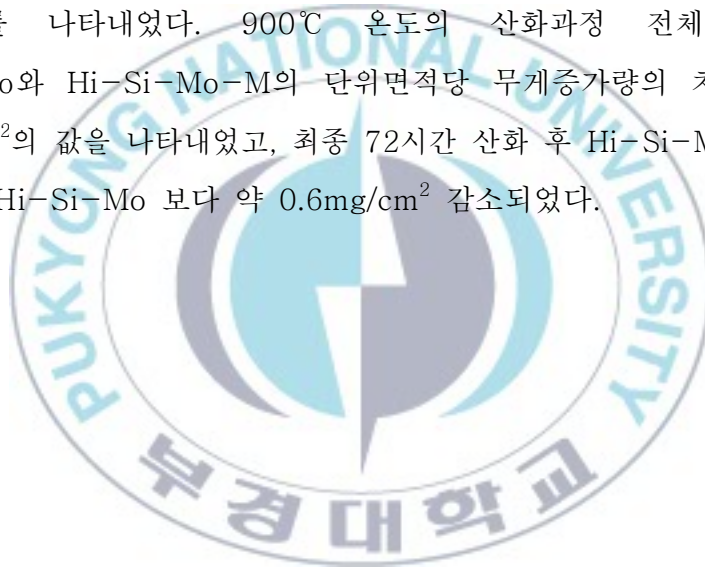
4.3 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 고온산화특성

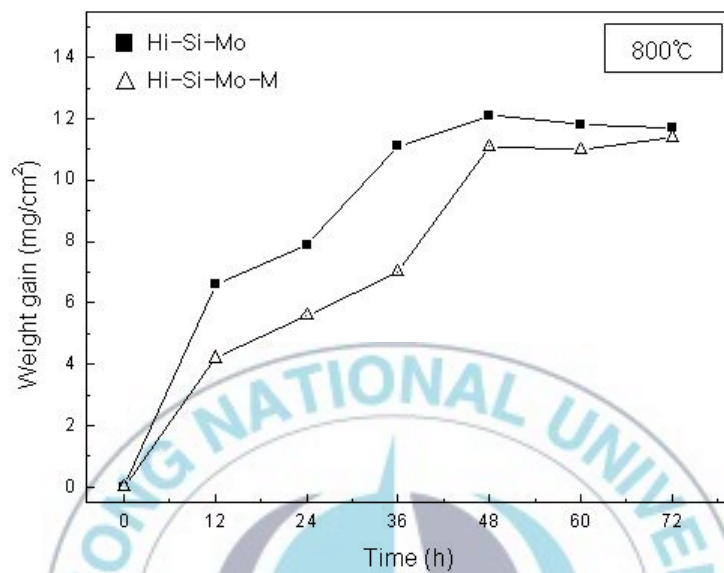
4.3.1 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 무게증가거동

Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M 구상흑연주철을 사용온도 범위에 해당하는 800℃와 보다 가혹한 환경에 해당되는 900℃ 온도의 대기분위기에 서 등온산화 시험을 하여 시간경과에 따른 단위 면적당 부식생성물에 의한 무게증가 경향을 나타내었으며, 먼저 800℃에서의 등온산화실험 결과를 Fig. 4.2에 나타내었다. 800℃에서 등온산화시험 후 Hi-Si-Mo는 초기 12시간에서 산화반응에 의한 무게증가 값이 $6.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었고, 24시간에서는 $7.9\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 소폭 증가하였다가 36시간에서 $11.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 큰 폭의 무게증가를 나타내었고, 이후 둔감한 무게증가를 나타내었으며, 최종 72시간 후에는 $11.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 무게증가를 나타내었다. Hi-Si-Mo-M은 초기 12시간에서 산화반응에 의한 무게증가가 값이 $4.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 Hi-Si-Mo 보다는 다소 작은 값을 나타내었고, 이후 24, 36시간까지는 각각 $5.6\text{mg}/\text{cm}^2$, $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 소폭으로 증가하다가 48시간에서 $11.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 큰 폭의 무게증가를 나타내었고, 이후 둔감한 무게증가를 나타내었으며, 최종 72시간 후에는 $11.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 무게증가를 나타내었다. 800℃ 온도의 등온산화과정 전체 구간에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 단위면적당 무게증가량의 차이는 최대 $4.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 값을 나타내었고, 최종 72시간 산화 후 Hi-Si-Mo-M의 무게증가가 Hi-Si-Mo 보다 약 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 감소되었다.

900℃에서의 등온산화실험 결과는 Fig. 4.3에 나타내었다. 900℃에서 Hi-Si-Mo는 초기 12시간에서 산화반응에 의한 무게증가 값이

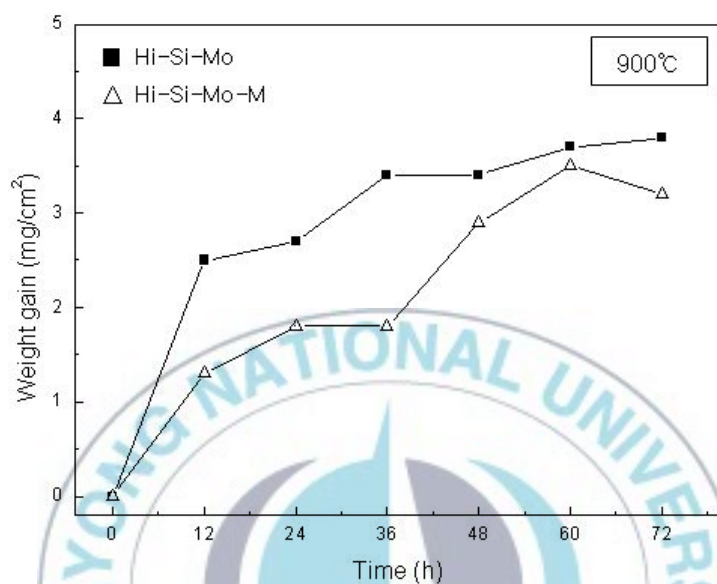
2.5mg/cm² 이었고, 24시간에서는 2.7mg/cm²로 소폭 증가하였다가 36시간에서는 3.4mg/cm²로 큰 폭의 무게증가를 나타내었고, 최종 72시간 후에는 3.8mg/cm²의 무게증가를 나타내었다. 900℃에서 Hi-Si-Mo-M은 초기 12시간에서 산화반응에 의한 무게증가가 1.3mg/cm²로 Hi-Si-Mo 보다는 다소 작은 값을 나타내었고, 이후 36시간까지는 1.8mg/cm²로 소폭 증가하다가 48시간에서 2.9mg/cm²로 큰 폭의 무게증가를 나타내었고, 60시간에서 3.5mg/cm²로 무게증가 값이 최대를 나타내었으며, 최종 72시간에서는 60시간 보다 약간 감소된 3.2mg/cm²의 무게증가를 나타내었다. 900℃ 온도의 산화과정 전체 구간에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 단위면적당 무게증가량의 차이는 최대 1.6mg/cm²의 값을 나타내었고, 최종 72시간 산화 후 Hi-Si-Mo-M의 무게증가가 Hi-Si-Mo 보다 약 0.6mg/cm² 감소되었다.





Time (h)	Weight gain (mg/cm^2)	
	Hi-Si-Mo	Hi-Si-Mo M
12	6.6	4.2
24	7.9	5.58
36	11.1	7
48	12.1	11.1
60	11.8	11
72	11.7	11.4

Fig. 4.2 Weight gain of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 800°C



Time (h)	Weight gain (mg/cm ²)	
	Hi-Si-Mo	Hi-Si-Mo-M
12	2.5	1.3
24	2.7	1.8
36	3.4	1.8
48	3.4	2.9
60	3.7	3.5
72	3.8	3.2

Fig. 4.3 Weight gain of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 900°C

Fig. 4.2와 4.3의 등온산화시험 후 무게증가거동 결과에서 단위면적당 무게증가를 시간의 평방근 함수로 나타내면 Fig. 4.4와 같이 직선적인 관계를 가지는 것을 확인 할 수 있으며, 이는 $W^2=K_p t+C$ 식의 함수관계로 800 및 900℃ 대기분위기에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 표면에 생성된 부식생성물이 포물선적인 성장 거동을 따르고 있음을 나타낸다. 즉, Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M은 800 및 900℃ 온도에서 보호성을 가지는 산화피막을 형성하고 있음을 알 수 있다.

이때 포물선성장 법칙을 나타내는 $W^2=K_p t+C$ 식의 기울기에 해당하는 포물선속도상수(Parabolic growth rate) K_p 값을 계산한 결과 먼저 800℃에서는 Hi-Si-Mo가 $27.6 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$, Hi-Si-Mo-M은 $21.8 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 으로 Hi-Si-Mo-M의 K_p 값이 Hi-Si-Mo보다 약 $5.8 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 감소되었고, 900℃에서는 Hi-Si-Mo는 $9 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$, Hi-Si-Mo-M은 $6.3 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 으로 Hi-Si-Mo-M의 K_p 값이 Hi-Si-Mo 보다 약 $2.7 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 감소되었다. 따라서 800 및 900℃ 온도의 대기분위기에서 Hi-Si-Mo-M이 Hi-Si-Mo 보다 양호한 내산화성을 가지는 것을 알 수 있다.

등온산화실험 결과에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 무게 증가가 800℃보다 900℃에서 오히려 감소한 결과가 나타났으며, 이에 대한 고찰은 4.3.3절에서 실시하였다.

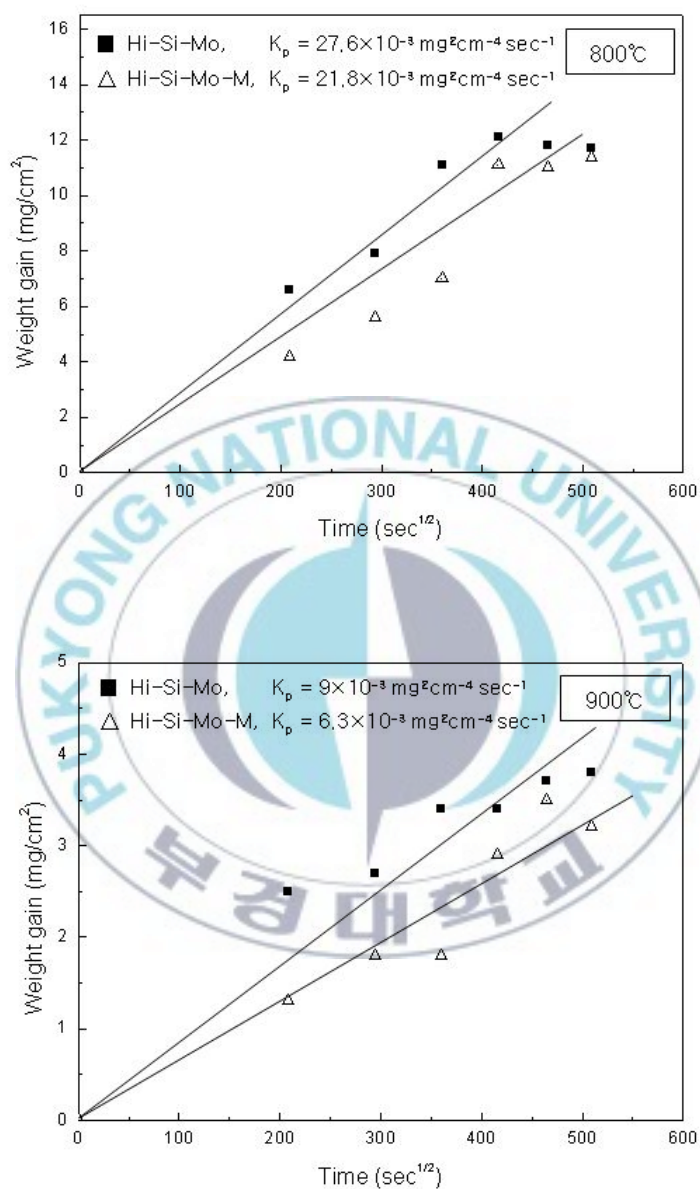


Fig. 4.4 Relation between weight gain and time(sec^{1/2}) of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 800 and 900°C

4.3.2 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 산화층 분석

Pt-marker 법을 적용하여 800℃의 대기분위기에서 100시간 등온산화실험 후에 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 표면에 생성된 산화피막의 단면에 대한 SEM/EDX 분석 결과를 각각 Fig. 4.5와 4.6에 나타내었다.

Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 산화층은 최초 소재의 기지 표면에 표시된 pt-marker 보다 아래쪽으로 산소의 내부확산에 의해 성장한 내부산화층(Internal oxide layer)과 pt-marker 보다 위쪽으로 금속원소의 외부확산에 의해 성장한 외부산화층(External oxide layer)으로 구분^{17,18)} 되는 것을 확인할 수 있었으며, 외부산화층과 내부산화층은 대부분 1:1 비율의 유사한 두께로 형성되어 있었다. 내부 및 외부산화층 각각에 대한 EDX 면분석 결과 금속원소의 외부확산에 의해 생성되는 외부산화층의 주된 성분은 Fe와 O였으며, 산소의 내부확산에 의해 생성되는 내부산화층의 주된 성분은 Fe, O와 Si가 포함되어 있었다. 각 산화층의 주된 원소의 성분비를 해석해 볼 때 외부산화층은 Fe_2O_3 또는 Fe_3O_4 산화물로 예상되며, 내부산화층은 $[\text{Fe}, \text{Si}]\text{O}_x$ 계 산화물로 Fe_2SiO_4 산화물을 형성하고 있는 것으로 생각된다.

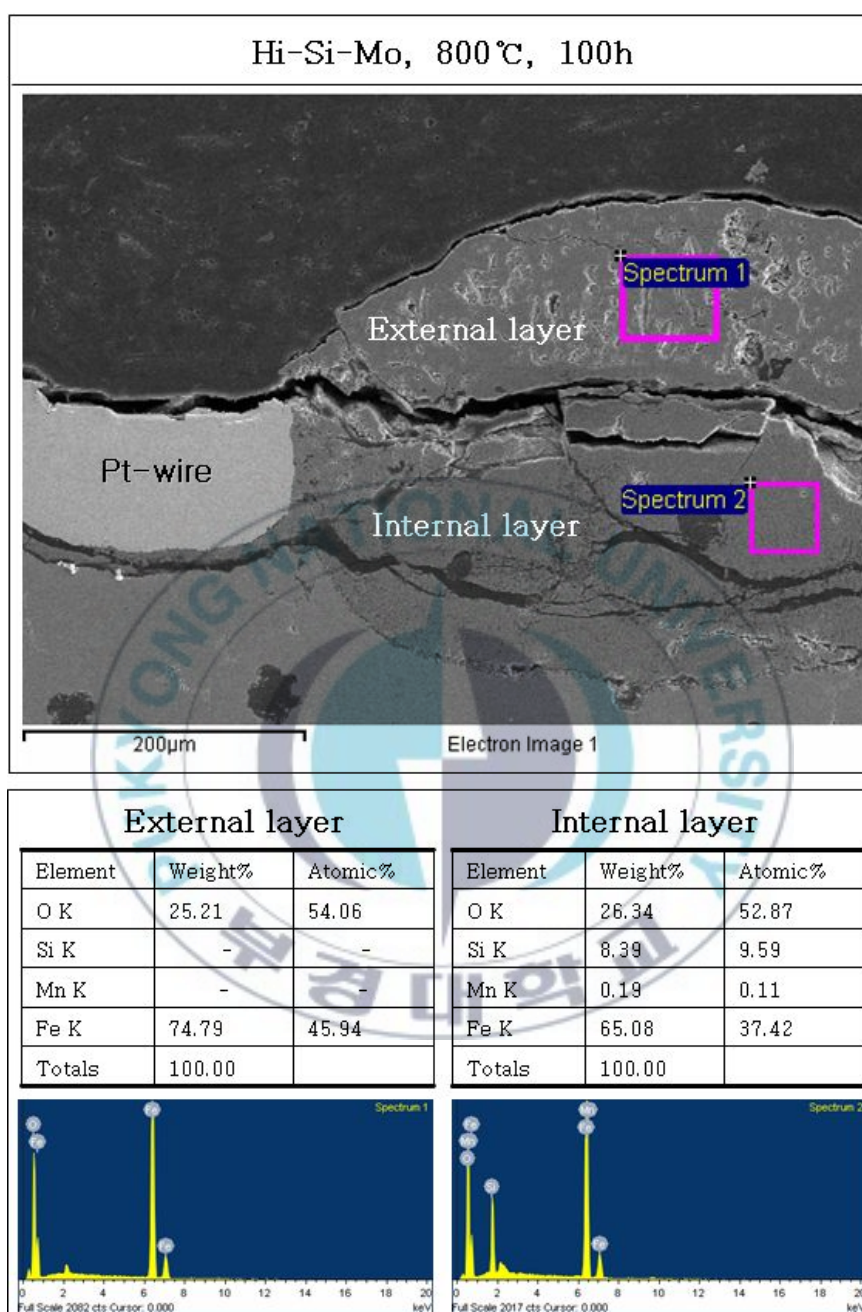


Fig. 4.5 SEM/EDX analysis of oxide layer of Hi-Si-Mo after isothermal oxidation test at 800°C for 100hours

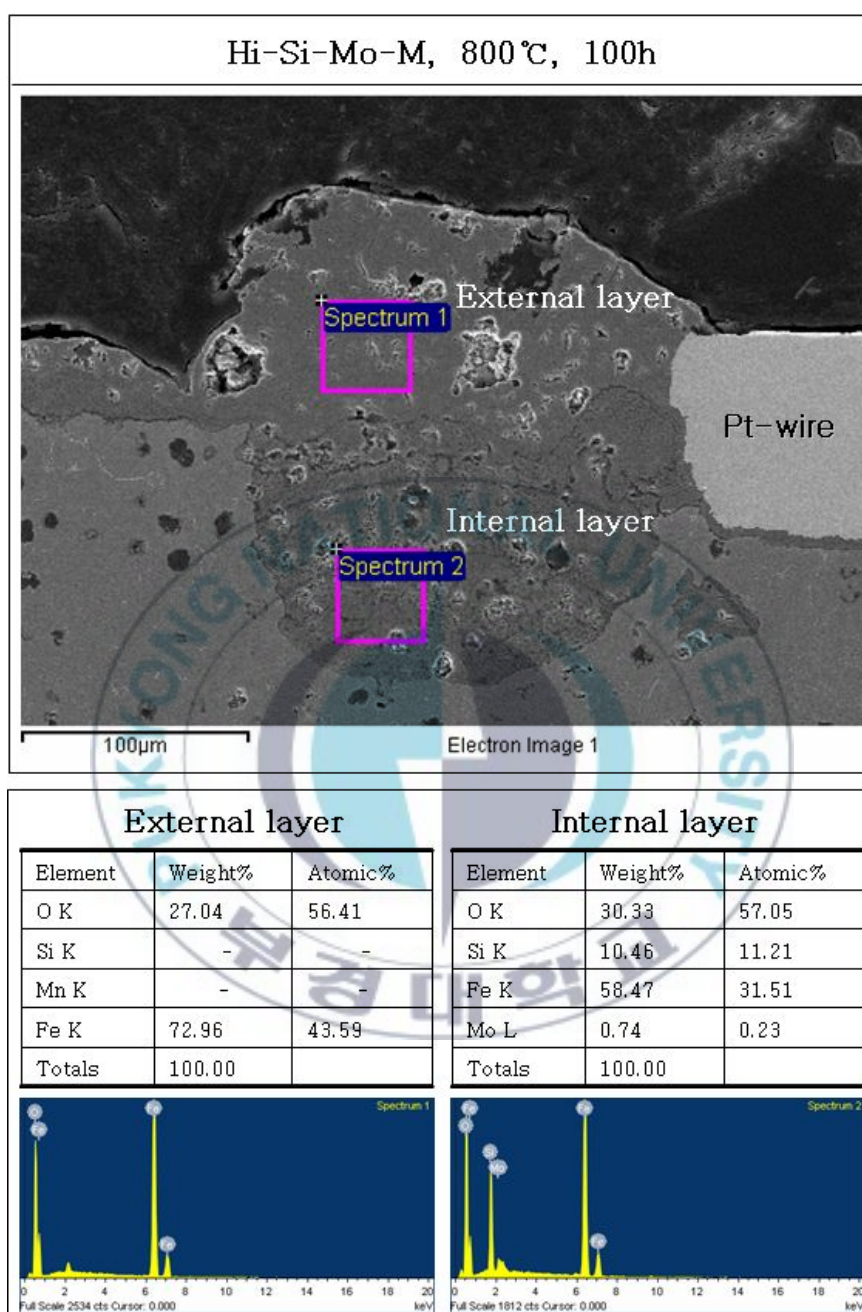


Fig. 4.6 SEM/EDX analysis of oxide layer of Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 800℃ for 100hours

Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 800℃에서 12시간과 72시간 등온산화시험 후 산화층 단면에 대한 SEM/EDX 결과를 Fig. 4.7~4.10에 나타내었으며, Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 산화층 단면은 Pt-marker법에 의한 등온산화실험 결과에서 확인하였듯이 외부산화층과 내부산화층으로 구분되었다,

800℃에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 산화층은 12시간에서는 약 20~30 μm 의 두께를 나타내었고, 72시간에서는 산화층의 성장에 의해 약 2배정도 증가한 60~70 μm 의 두께를 나타내었다. Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M 간의 산화층 두께는 큰 차이가 없이 전반적으로 유사하였다. 그러나 산화층이 각각의 시험편에서 전체적으로 균일한 두께를 나타내지는 않았으며, 국부적으로 약 200 μm 정도 두께의 산화층을 형성하고 있는 경우도 관찰되었다.

산화층 단면의 EDX-Mapping 결과에서 O는 산화층 전체에 걸쳐 고른 농도분포를 나타내었고, Fe 또한 산화층 전체에 분포하였지만 내부보다는 외부산화층에서 높은 농도분포를 나타내었다. Si는 내부산화층에서 높은 농도분포를 나타내어 내부산화층 EDX 분석결과와 마찬가지로 $[\text{Fe}, \text{Si}]\text{O}_x$ 계 산화물을 형성하고 있는 것으로 생각되며, Si가 내부산화층과 기지의 경계에서 집중적인 분포를 나타내고 있는 경우도 관찰되었는데 이는 SiO_2 산화물을 형성하고 있는 것으로 생각된다. 내부산화층에 생성된 Fe_2SiO_4 또는 SiO_2 는 산화층의 주요구성 원소인 O와 Fe의 확산을 저감시켜 산화층의 성장을 둔화시키는 요인^{19,20)}으로 작용할 수 있으며, 이는 Si의 함량이 보다 많은 Hi-Si-Mo-M의 무게증가량이 Hi-Si-Mo 보다 감소하는데 기인하였을 것이라 생각된다. 산화층을 구성하고 있는 주요 원소인 Fe, Si, O의 분포는 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M에서 유사한 양상을 나타내었다.

Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 900℃에서 12시간과 72시간 등온산화시험 후 산화층 단면에 대한 SEM/EDX 결과는 Fig. 4.11~4.14에 나타내었으며, Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 산화층 단면구조는 800℃와 동일하였다. 900℃에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 산화층은 12시간에서는 약 60~70 μm 의 두께를 나타내었고, 72시간에서는 산화층의 성장에 의해 약 2배정도 증가한 100~110 μm 의 두께를 나타내었다.

900℃ 에서도 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M 간의 산화층 두께는 큰 차이가 없이 전반적으로 유사하였다.

Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 표면에 생성된 산화층은 800℃에서보다 900℃에서 두께가 약 2배정도 증가하였으며, 이는 산화시간이 동일하더라도 온도의 상승으로 확산의 구동력이 커지게 되어 산화층의 성장이 가속화된 결과로 볼 수 있다.

900℃에서도 산화층 단면의 EDX-Mapping 결과에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M의 산화층을 구성하고 있는 주요 원소인 Fe, Si, O의 분포는 800℃와 동일한 양상을 나타내었다.

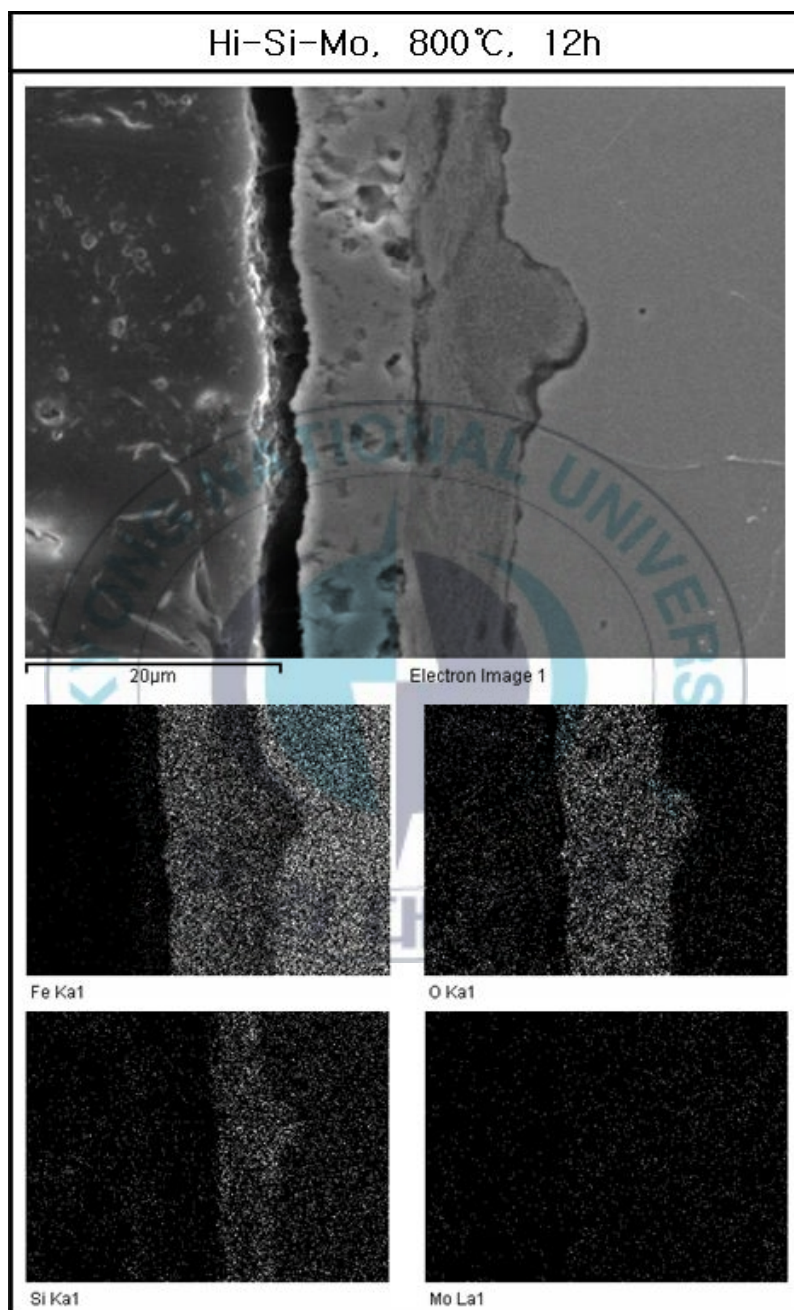


Fig. 4.7 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo and after isothermal oxidation test at 800°C for 12hours

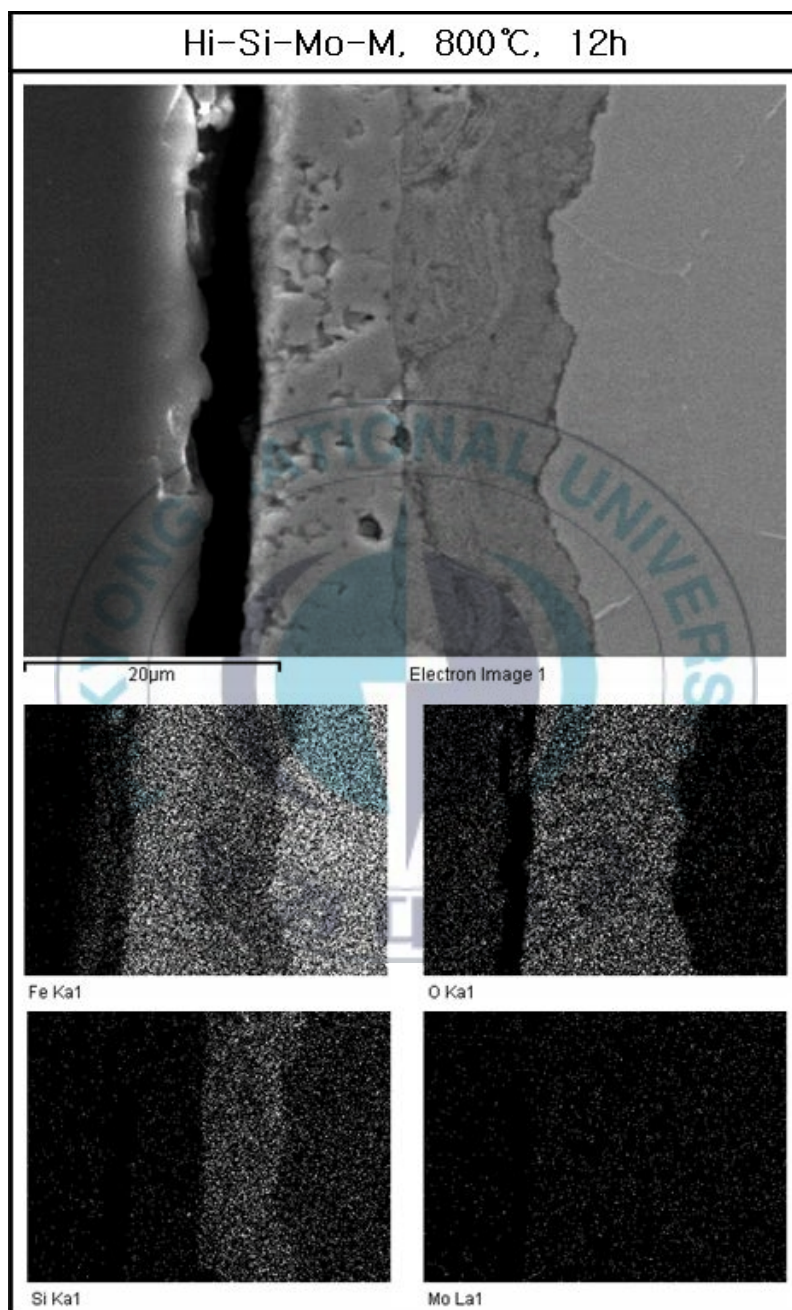


Fig. 4.8 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 800°C for 12hours

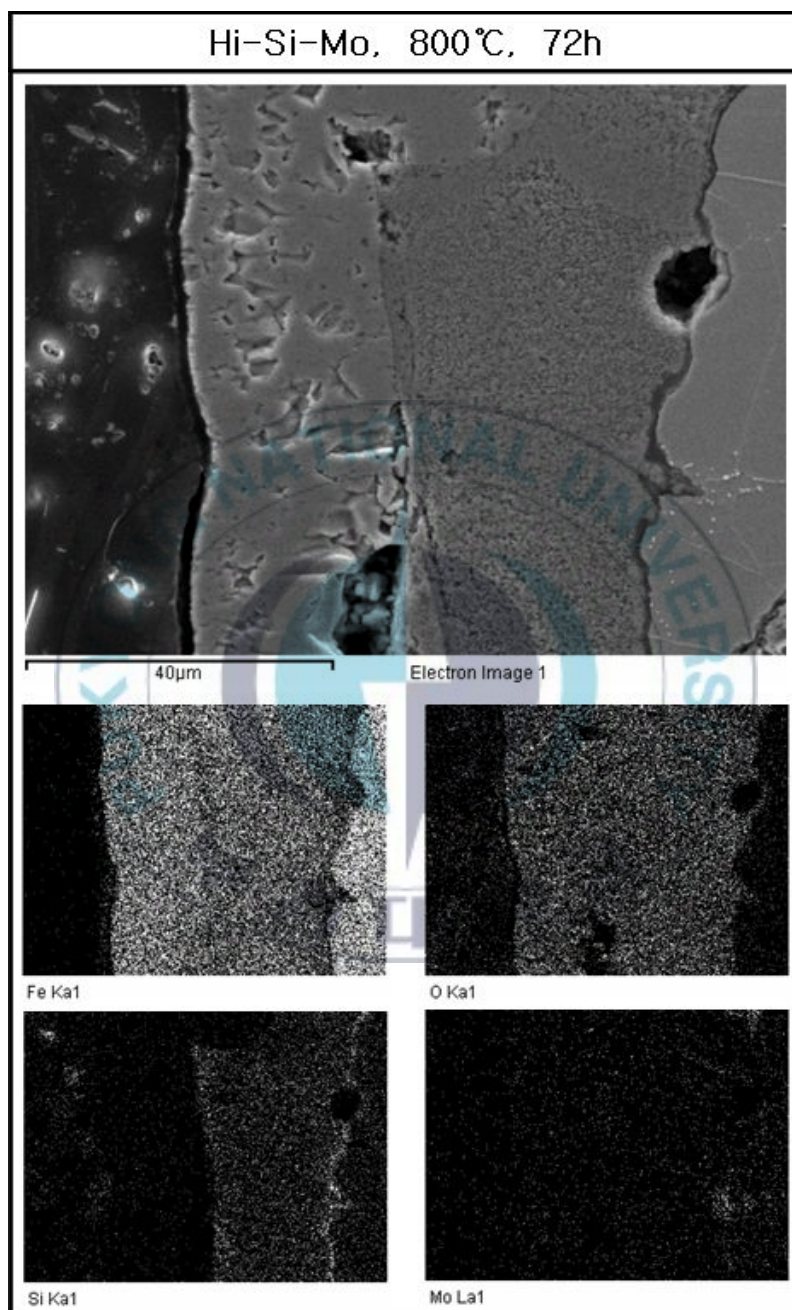


Fig. 4.9 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo after isothermal oxidation test at 800°C for 72hours

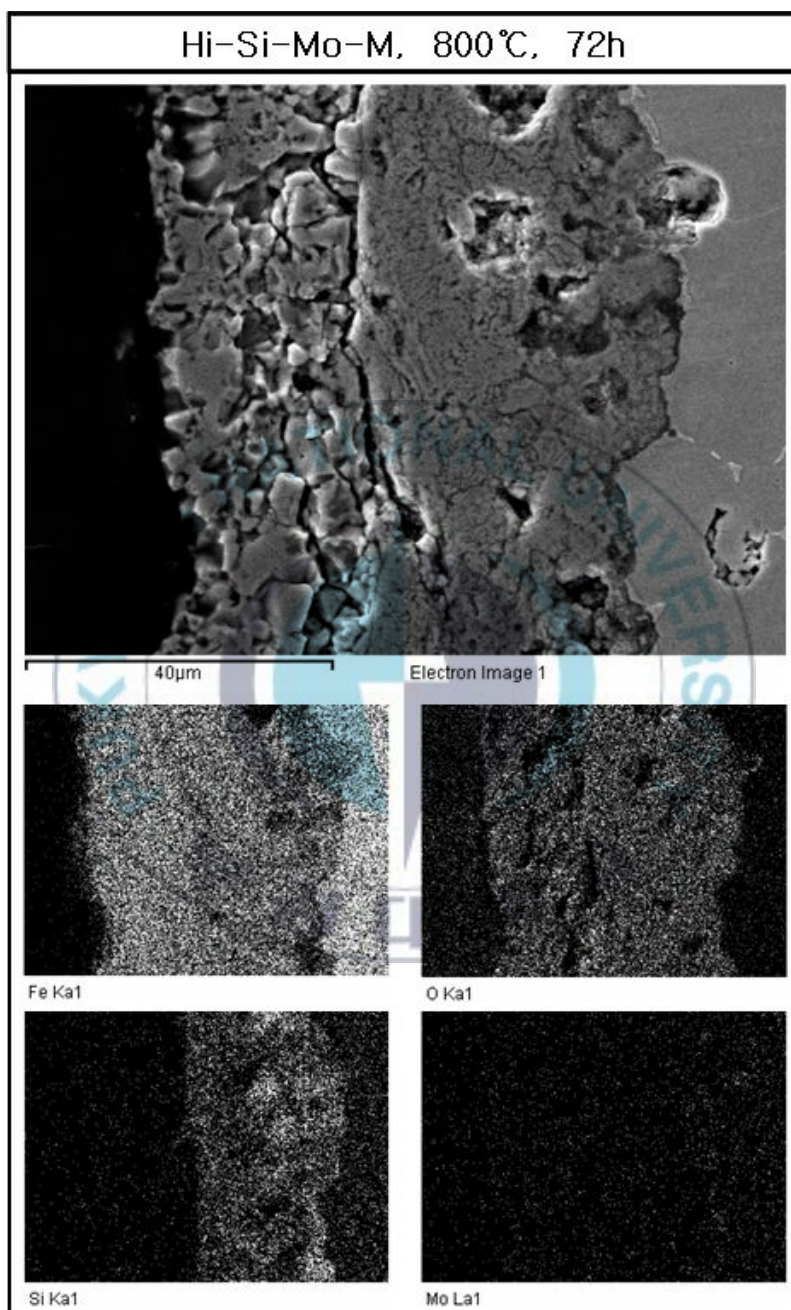


Fig. 4.10 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 800°C for 72hours

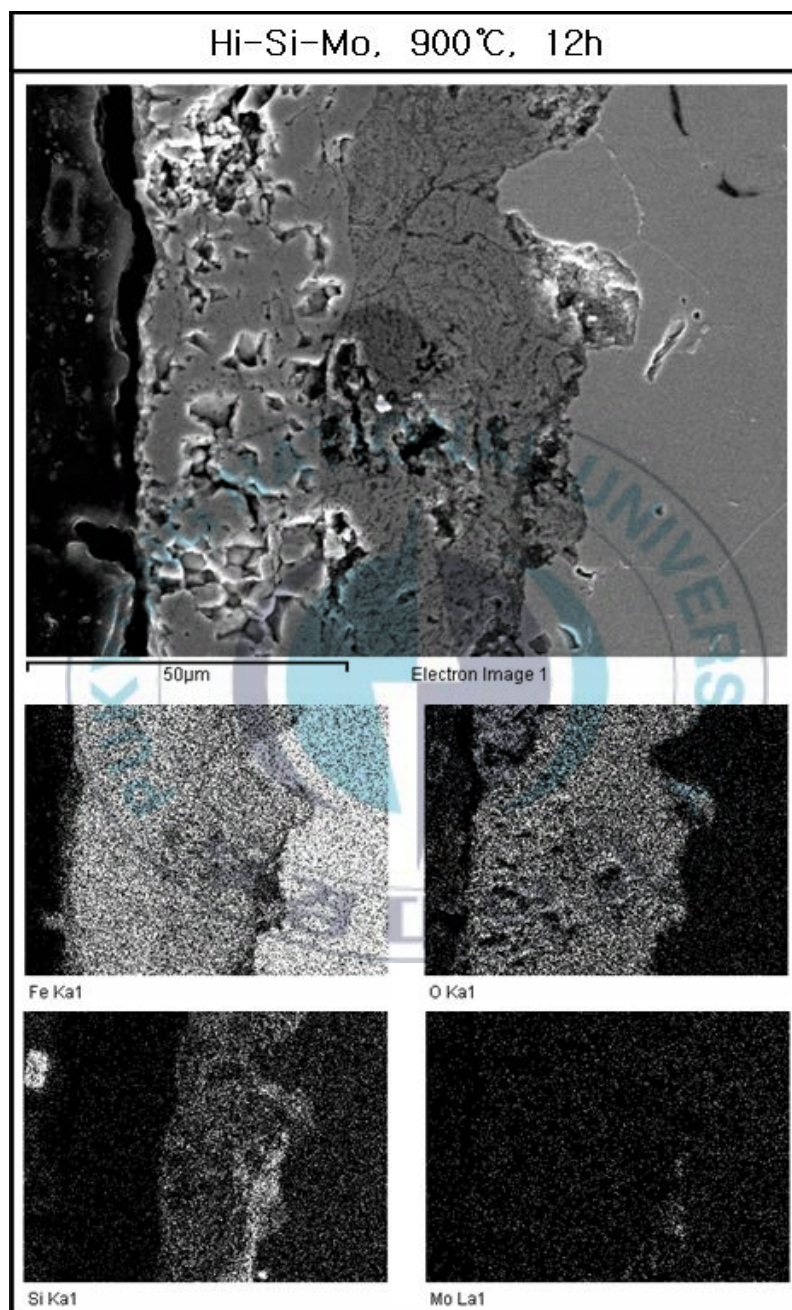


Fig. 4.11 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo after isothermal oxidation test at 900°C for 12hours

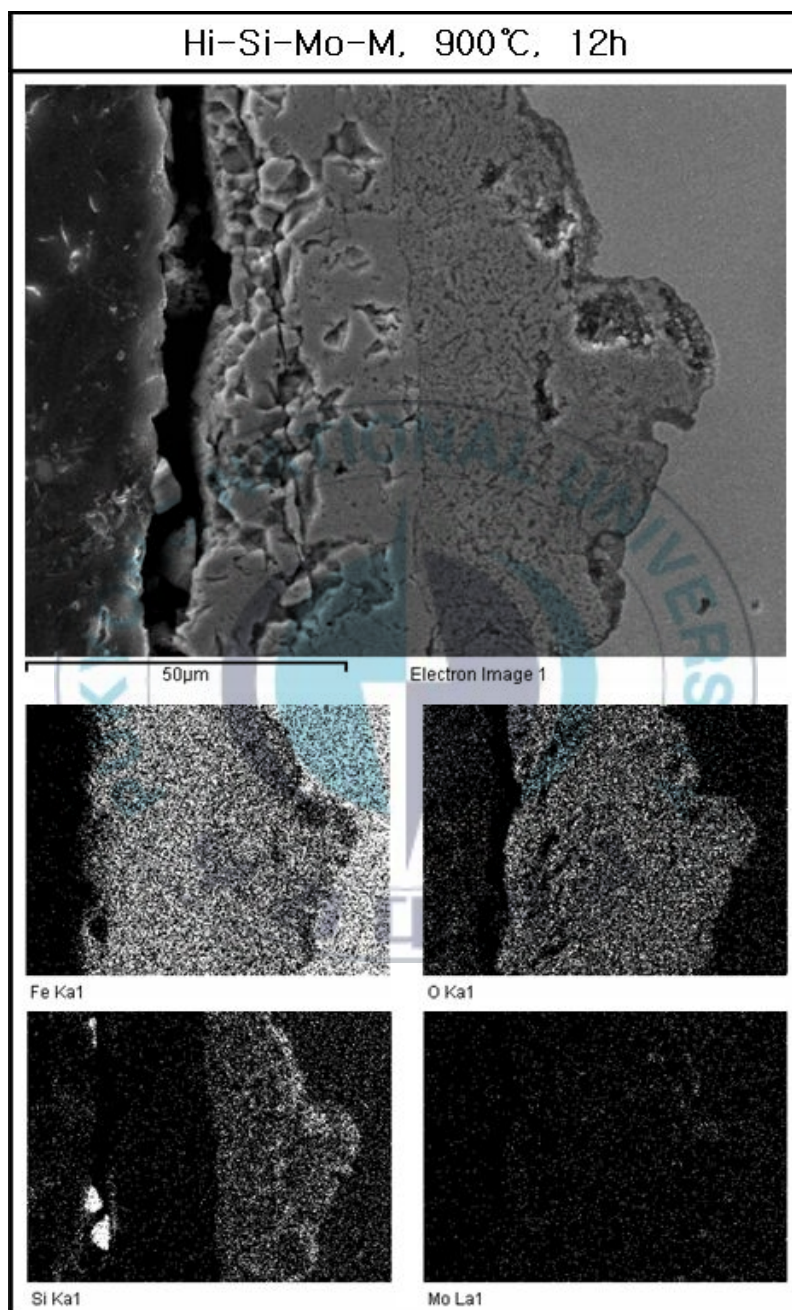


Fig. 4.12 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 900°C for 12hours

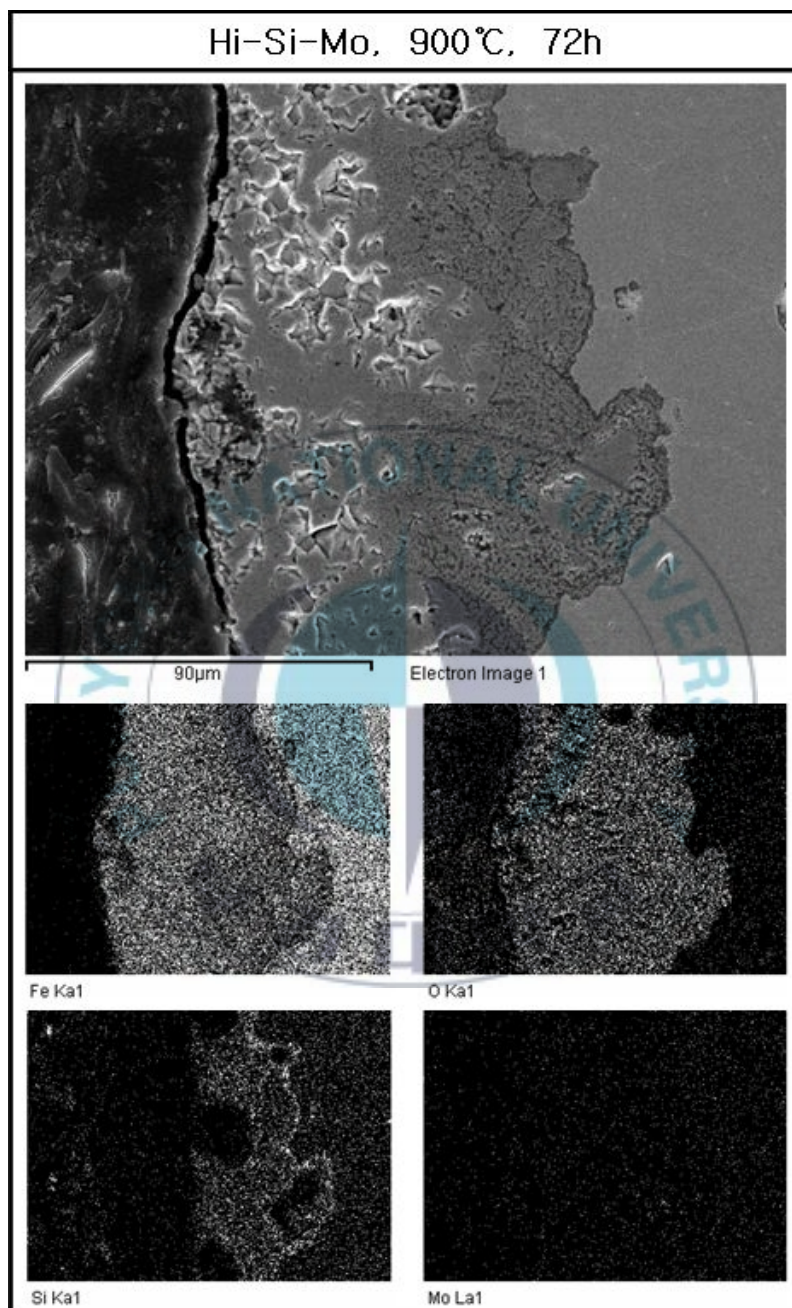


Fig. 4.13 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo after isothermal oxidation test at 900°C for 72hours

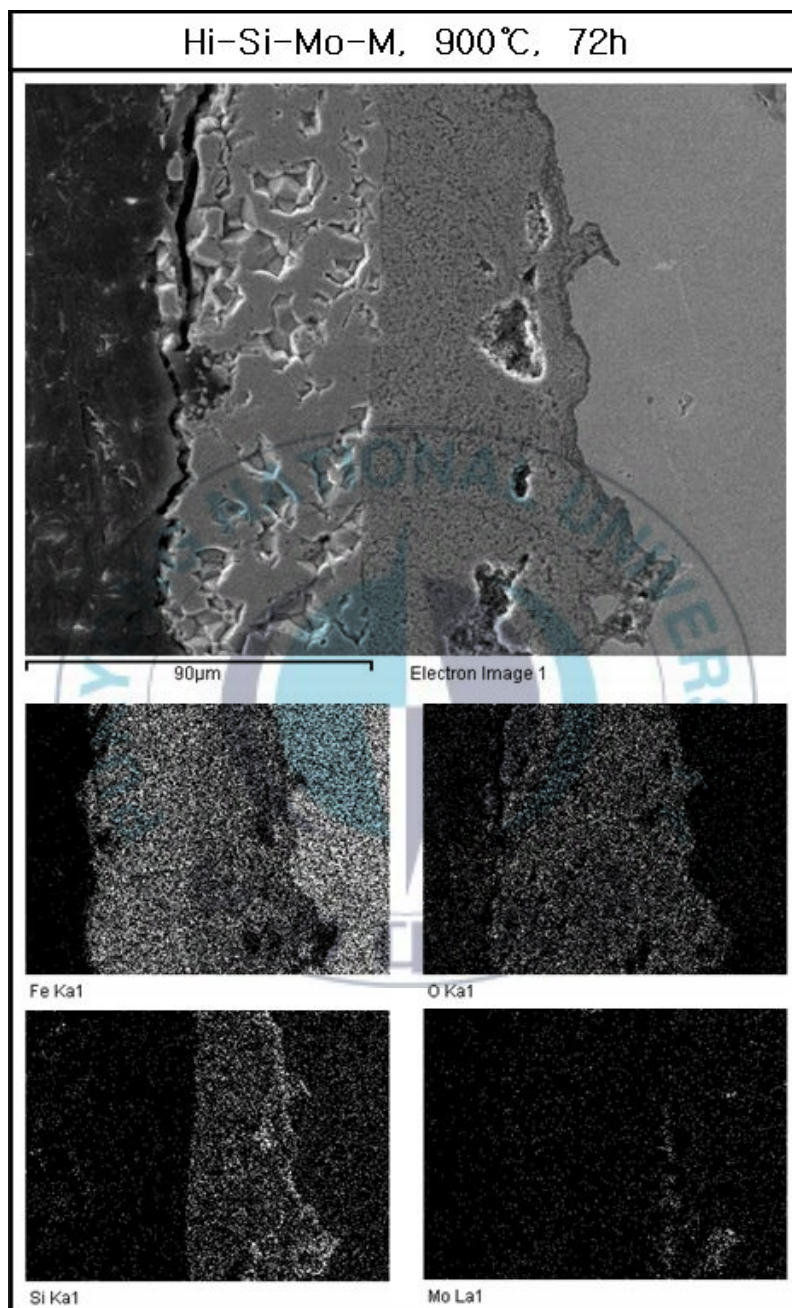


Fig. 4.14 SEM/EDX analysis of Hi-Si-Mo-M after isothermal oxidation test at 900°C for 72hours

4.3.3 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 산화피막의 박리

800℃ 및 900℃의 대기분위기에서 주기적인 가열과 냉각가정을 반복하여 실시한 주기산화실험 결과를 Fig. 4.11에 나타내었다. 800℃에서 Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M은 초기의 5시간 산화과정에서 각각 3.8, 4.1mg/cm²의 무게증가를 나타내었고, 이후 지속적으로 증가하여 최종 100시간에는 Hi-Si-Mo가 6.5mg/cm², Hi-Si-Mo-M은 5.5mg/cm²의 무게증가를 나타내었다. 900℃에서 Hi-Si-Mo는 초기의 10시간 산화과정에서 각각 6.6mg/cm²의 무게증가를 나타내었고, 25시간 까지는 증가하다가 이후부터 서서히 감소하여 최종 100시간에는 6.11mg/cm²의 무게증가를 나타내었다. Hi-Si-Mo-M은 초기의 10시간 산화과정에서 4.9mg/cm²의 무게증가를 나타내었고, 서서히 증가하여 최종 100시간에는 5.8mg/cm²의 무게증가를 나타내었다.

Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M 모두 800℃ 및 900℃온도의 대기분위기에서 100시간동안의 주기산화실험 결과에서는 박리현상으로 인한 무게증가의 급격한 감소구간이 뚜렷하게 관찰되지 않은 것으로 보아 산화층은 비교적 양호한 박리저항성을 가지는 것으로 생각된다.

900℃에서 주기산화실험 후 생성된 산화물의 표면에 대한 SEM/EDX 분석결과를 Fig. 4.12에 나타내었다. Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M에 생성된 산화물 표면의 주된 성분은 Fe와 O였으며, 성분비를 해석해 볼 때 Fe₂O₃ 산화물인 것으로 생각되며, 이는 등온산화실험 후에 생성된 산화층 단면에 대한 SEM/EDX 분석 결과에서 외부산화층의 EDX 분석결과와 일치한다고 볼 수 있다. 산화물층의 표면은 비교적 평활한 기저 부분과 기저부분 위로 산화물입자가 성장하여 돌출되어진 부분이 관찰되었고, Hi-Si-Mo에 비해 Hi-Si-Mo-M의 표면 산화물입자들이 보다 조밀하

고 미세한 것으로 관찰되며, 이는 산화물의 성장이 Hi-Si-Mo 보다 둔화되었기 때문인 것으로 생각된다. 산화물입자가 국부적으로 돌출되어진 부분에서는 균열이 관찰되었으며, Hi-Si-Mo-M에 비해 산화물 입자가 조대한 Hi-Si-Mo의 산화물 표면에서 더 많은 균열이 존재하는 것으로 관찰되었다. Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 900℃에서 100시간 동안의 주기산화 실험결과에서 산화물입자에 균열은 관찰되었지만 박리되어 떨어져나간 흔적이 관찰되지는 않았으며, 이는 주기산화실험에 의한 무게증감 곡선에서 박리에 의해 무게증가가 급격히 감소하는 구간이 관찰되지 않은 결과와 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 산화물 입자에 균열이 발생되어 있으므로 열응력이나 성장응력이 지속된다면 균열이 발생된 산화물 입자에서 우선적으로 박리가 일어날 가능성이 있을 것으로 예상되며, Hi-Si-Mo-M이 Hi-Si-Mo 보다 산화물입자에 발생한 균열이 적고, 산화물의 성장도 Hi-Si-Mo 비해 둔감하므로 박리에 대한 저항성이 더 좋을 것이라고 생각된다.

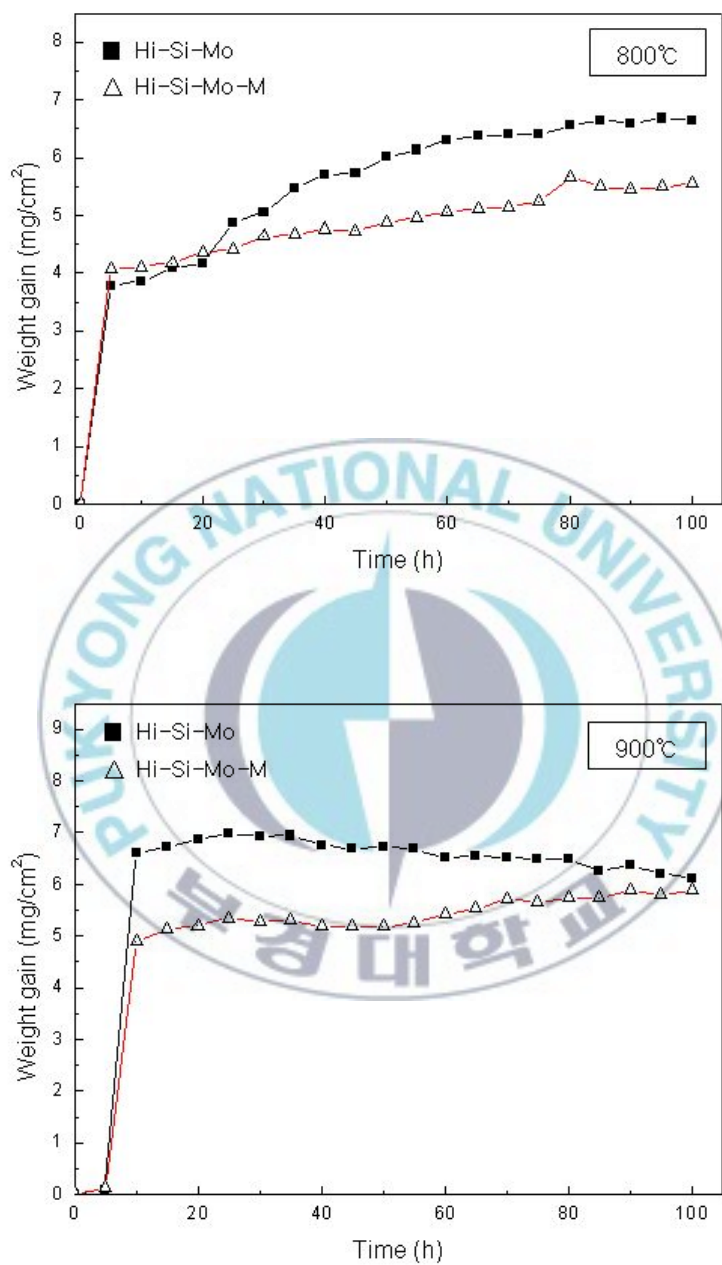


Fig. 4.11 Weight gain of Hi-Si-Mo and Hi-Si-Mo-M after cyclic oxidation test

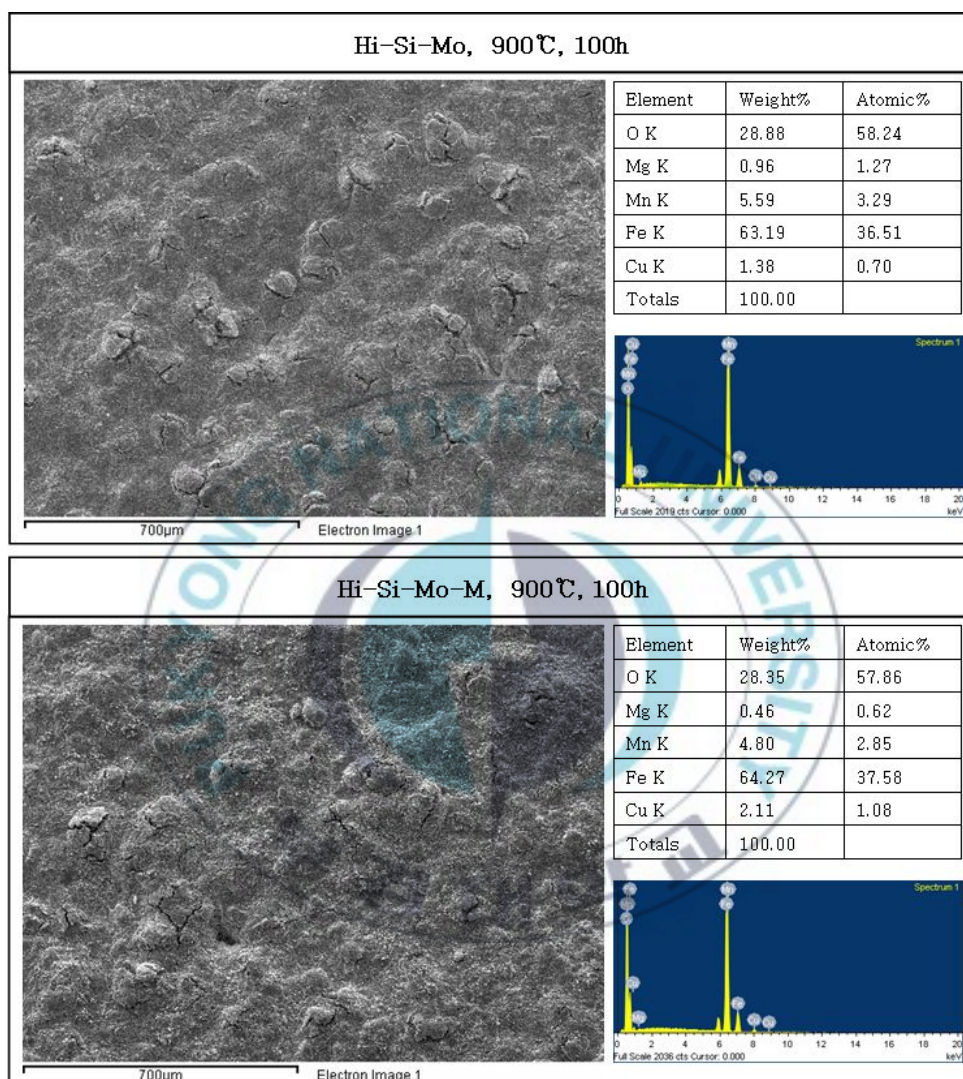


Fig. 4.12 SEM/EDX analysis of oxide layer surface after cyclic oxidation test at 900°C

고온의 환경에서 산화에 의해 발생하는 무게증가는 산화물 형성원소의 확산에 의한 산화층의 성장에 따른 것으로 온도가 높아지면 확산이 보다 용이하게 되므로 산화층의 성장이 가속되어 무게증가가 더욱 크게 나타나는 것이 일반적이지만 산화층의 성장에 의한 열응력에 의해서 산화층의 박리현상이 일어나게 되면 무게 증가가 감소하게 되는 현상이 나타난다. 그러나 800 및 900℃에서 100시간 동안의 주기산화실험 결과에서 박리현상에 의한 무게감소가 뚜렷하게 발견되지 않았음에도 불구하고, 4.3.1 절의 등온산화 실험 결과에서 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M은 800℃ 보다 900℃에서 산화에 의한 무게증가가 오히려 감소하는 현상을 나타내었다. 따라서 온도가 높아짐에 따라 무게증가를 감소시킬 수 있는 요소가 있을 것으로 생각되며, 등온산화시험 후의 산화층 직하에 대한 SEM/EDX 분석결과로 이에 대한 고찰을 하였다.

Fig. 4.7~4.10의 SEM/EDX 분석결과에서 산화층 직하에 대한 SEM 사진을 온도 및 시간에 따라 재배열하여 Fig 4.13에 나타내었다. 산화층 직하의 기지에서 구상의 흑연입자가 빠져나간 것이 관찰되었으며, Hi-Si-Mo와 Hi-Si-Mo-M 모두 800℃에서는 72시간, 900℃에서는 12, 72시간 산화시험결과에서 흑연입자가 빠져나간 것이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 고온에서 장시간 산화되는 동안 흑연의 산화에 따른 탈탄 반응^{21,22)}에 의한 것으로 생각되며, 산화시험 후 무게증가가 감소한 요인이 된 것으로 생각된다.

800℃에서 12시간 산화시험 결과에서 흑연입자가 빠져나간 흔적이 발견되지 않은 것은 탈탄현상 또한 산화반응처럼 확산에 의존하는 반응이므로 반응온도와 시간에 따라서 표면으로 부터 탈탄반응에 의해 흑연입자가 빠져나가게는 깊이가 다르기 때문인 것이라 생각된다. 만약 모두 산화층 직하의 동일한 깊이에서 관찰되었다고 가정한다면 800℃보다 900℃에서

탈탄반응에 의해 흑연입자가 빠져나간 깊이 또는 빠져나간 흑연입자 수가 더 많은 것으로 생각할 수 있으며, 즉, 800℃ 보다 900℃에서 탈탄반응에 의한 무게감소가 더 많을 것이라고 생각할 수 있다.

따라서 상술한 4.3.1 절의 등온산화시험 후 무게증감 결과에서 800℃ 보다 900℃에서 무게증가가 오히려 감소한 현상은 SEM/EDX 분석에서 관찰된 흑연입자가 빠져나간 탈탄반응에 의한 것으로 흑연입자의 유출로 인한 무게 감소에 의한 영향인 것이라고 생각된다.

일반적인 강에 비해 탄소(C)를 많이 함유하고 있는 주철 소재는 고온의 환경에서 산화 될 때 산화반응과 동시에 탈탄 반응이 일어나게 되며, 특정 온도에서 산화반응에 의해 생성되는 금속산화물에 의한 무게 증가요인과 흑연의 탈탄반응으로 인한 무게감소 요인의 상대적 기여에 의해 무게증감이 결정된다고 생각할 수 있다.



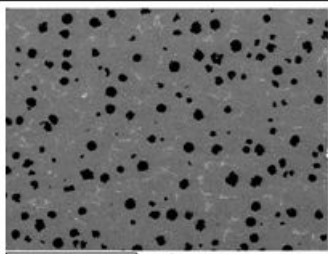
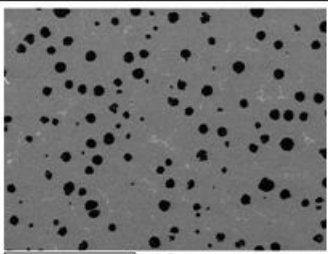
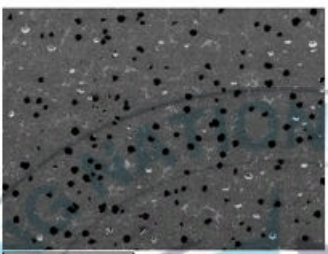
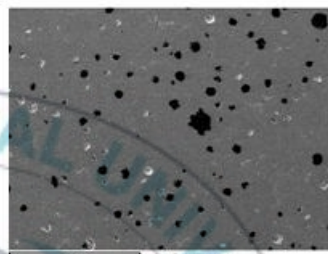
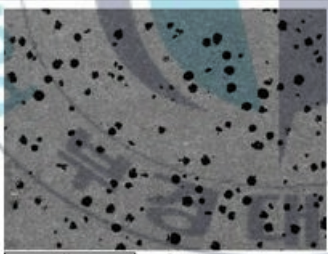
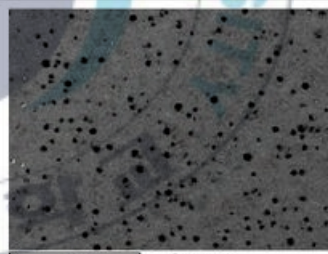
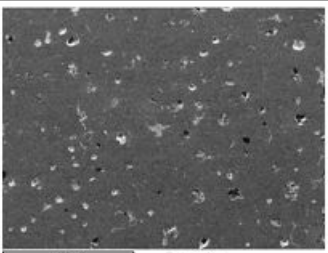
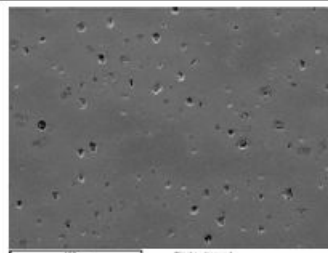
Time	800℃	
	Hi-Si-Mo	Hi-Si-Mo-M
12h		
72h		
Time	900℃	
	Hi-Si-Mo	Hi-Si-Mo-M
12h		
72h		

그림 4.13 SEM photographs of transverse section of oxidation layer after isothermal oxidation test

제5장 결론

본 연구논문에서는 자동차 배기매니폴드 소재인 Hi-Si-Mo 구상흑연 주철과 박육화 및 제품의 경량화를 목적으로 선행연구를 통해 개발된 Hi-Si-Mo-M 구상흑연주철제 배기매니폴드의 시제품에서 시험편을 채취하고 800℃와 900℃ 온도의 대기분위기에서 산화거동관찰 및 산화층에 대한 분석을 실시하여 고온산화특성에 관한 연구를 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 800 및 900℃의 대기분위기에서 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M의 표면에 생성된 산화피막은 포물선법칙($W^2=K_p t+C$)을 따르는 성장거동을 나타내어 보호성의 산화피막을 가진다고 할 수 있다.

2. 800℃에서 72시간 산화 후 Hi-Si-Mo-M의 단위면적당 무게증가량은 $11.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 Hi-Si-Mo 보다 약 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 감소되었고, 900℃에서 72시간 산화 후 Hi-Si-Mo-M의 무게증가량은 $3.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 Hi-Si-Mo 보다 약 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 감소되었다.

3. 800℃ 에서 Hi-Si-Mo-M의 산화속도정수(K_p) 값은 Hi-Si-Mo보다 약 $5.8 \times 10^{-3}\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}$ 감소되었고, 900℃에서도 Hi-Si-Mo 보다 약 $2.7 \times 10^{-3}\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}$ 감소되었다. 따라서 800 및 900℃ 온도의 대기분위기에서 Hi-Si-Mo-M이 Hi-Si-Mo 보다 양호한 내산화성을 가지는 것을 알 수 있다.

4. 고온의 대기분위기에서 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M 의 표면에 생성된 산화피막은 내부산화층과 외부산화층으로 구분되었고, 외부산화층은 FeO 계, 내부산화층은 $[\text{Fe}, \text{Si}]\text{O}_x$ 계 산화물인 것으로 생각되며, 내부산화층과 기지의 경계에서 국부적으로 Si가 집적되어 있는 것이 관찰되었다.

5. 고온의 대기분위기에서 100시간 동안 가열과 냉각과정을 반복한 열 사이클 하에서 Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M 의 산화피막은 뚜렷한 박리현상을 나타내지는 않았으나 산화피막의 표면에 균열이 발생되어 있었으며, Hi-Si-Mo-M 이 Hi-Si-Mo 보다 산화물입자에 발생한 균열이 적고, 산화물의 성장도 Hi-Si-Mo 비해 둔감하므로 박리에 대한 저항성이 더 좋을 것이라고 생각된다.

6. Hi-Si-Mo 및 Hi-Si-Mo-M 은 800°C 보다 900°C 에서 무게증가가 감소되는 현상이 나타났으며, 이는 구상화된 흑연입자의 탈탄 반응의 영향으로 산화피막의 성장에 의한 무게증가와 탈탄에 의한 무게감소의 상대적 기여에 의해 나타나는 결과로 생각된다.

6. 참고문헌

1. T. Kurikuma, "Latest Ferrous Castings Manufacturing Technologies in Automobile Industries", J. JFS, Vol. 76(2004) pp.972-978
2. "ASM Specialty Handbook ; Cast Iron", (1996) pp.123-130
3. 한봉희, “금속재료 ; 조직과 성질을 주로한”, 인터비전, (2003), pp.343-363
4. H. I. Park, H. Y. Jung, " High Temperature Properties of Vanadium and Molybdenum added High Silicon Ductile Iron", J. of KFS, Vol. 27(2007), No. 5, pp.203-208
5. Edward L. langer. et al., "Metal Handbook Volume 1 Properties and Selection : Iron, Steel and High-Performance Alloys", ASM International. (1990), pp.33-38
6. 이의호, 이학렬 외, “부식과 방식의 원리”, 동화기술, (1999), pp.503-522
7. C.Wagner; Z.phys.Chem, B. 21, (1932), 25
8. Birks N., Meier, G. H et al., "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", University of Pittsburgh, (1983), pp.31-65
9. J. D. Embury, "High Temperature Oxidation and Sulphidation processes", Metallurgical Society of CIM, (1990), pp.1-15
10. Stephen D. Cramer et al., "Metal Handbook Volume 13A Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection", ASM International. (2003), pp.97-105
11. 김목순, “고온재료”, 부경대학교 출판부, (2004), pp.130-136
12. G. W. Meetham, M. H. Van de Voorde, "Materials fot High Temperature Engineering Applications", Springer, (2000), pp.20-22
13. KS D 4302, 2006, "Ductile Casting Products", pp.10-17
14. KS B 0805, 2000, "Brinell Hardness Test of metallic material", pp.1-16
15. Yasutoshi Saito, " High Temperature Oxidation of Metal", Japan UNI agency, Inc., (1986), pp.81-85

16. Edward L. Langer, "Metals Handbook Ninth Edition Volume 9 ; Metallography and Microstructures", American Society for Metals, (1985), pp.242-255
17. I. S. Oh et al., "The Effect of Sb addition on the High Temperature Oxidation in the Steels", J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol. 47, No. 4, (2009), pp. 228-234
18. J. W. Kim, D. B. Lee, " High Temperature Oxidation of Thermomechanically Treated Ti-45.4% Al-4.8% Nb Alloys, Kor. J. MRS. Vol.14, No.7, (2004), pp.457-461
19. T. Grobstein, J. Doychak, "Oxidation of High Temperature Intermetallics, The Minerals, Metal & Materials Society, (1988), pp.98-103
20. Birks N., Meier, G. H et al., "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", University of Pittsburgh, (1983), pp.72-76, 85-87
21. 민동준, 유병돈 외, “재료열역학”, 홍릉과학출판사, (2004), pp.410-422
22. Ju, Y. K. et al., 2009, " Comparative Evaluation of the Characteristics of High Si-High Mo Ductile Cast Iron, High Si-High Mo C. V. Cast Iron and Ni-resist Cast Iron", J. of KFS, Vol. 29, No. 3, pp.120-127

감사의 글

2002년에 부경대학교에 입학하여 학부4년, 대학원 과정 2년까지 6년이란 짧지 않은 지난 시간은 저에게 참 소중한 기억입니다. 특히 학부 2학년에 부식방식 및 비파괴평가 연구실에 입실하여 대학원 과정까지 연구실 생활을 통해 많은 배움과 경험으로 학문적으로나 또 인간적으로 성숙할 수 있었던 좋은 시간이었습니다. 부족한 저에게 따뜻한 격려와 용기를 주신 많은 분들께 감사한 마음을 전합니다.

이 논문이 완성되기까지 지난5년의 연구실생활 동안 언제나 한결같이 따뜻한 마음으로 인간적인 격려와 학문적 지도를 해주신 이병우 교수님께 진심으로 머리 숙여 감사드립니다. 그리고 진심어린 격려와 충고로 학문적, 인간적 가르침을 주신 김우열 교수님, 박홍일 교수님, 김성규 교수님, 조상명 교수님, 방국수 교수님, 서원찬 교수님, 이길근 교수님께 감사드립니다.

대학원 생활동안 저에게 많은 도움과 조언을 해주고 힘이되어 주었던 선배님들과 친구들 그리고 후배님들에게도 일일이 감사의 마음을 표현하고 싶지만 연구실에 함께 고생하고 수고해준 김현수군, 박혜연양, 박현미양 에게 많은 분들을 대표해서 고마운 마음을 전합니다. 그리고 언제나 저의 든든한 버팀목이 되어주는 친구들, 지인들에게도 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 무뚝뚝한 아들을 언제나 아껴주시는 존경하는 아버지 어머님께 감사드리며 사랑합니다.