(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 8 월 27 일 (27.08.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/126083 A1

(51) 국제특허분류:
C22C 37/04 (2006.01) *C22C 38/06* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/001255

(22) 국제출원일: 2015 년 2 월 6 일 (06.02.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0020632 2014 년 2 월 21 일 (21.02.2014) KR

(71) 출원인: **두산인프라코어 주식회사 (DOOSAN INFRACORE CO., LTD.)** [KR/KR]; 401-702 인천시 동구 인중로 489(화수동), Incheon (KR).

(72) 발명자: **정기환 (JUNG, Ki-hwan)**; 420-140 경기도 부천시 원미구 도약로 206, 209-2202, Gyeonggi-do (KR). **주영규 (JU, Young-kyu)**; 158-798 서울시 양천구 신정로 11 길 20, 206-902, Seoul (KR). **정종권 (CHUNG, Jong-kwon)**; 448-110 경기도 용인시 수지구 이종무로 200 번길 16-24, Gyeonggi-do (KR). **황재형 (HWANG, Jae-hyoung)**; 448-504 경기도 용인시 수지구 수풍로 117 번길 6-2, 201, Gyeonggi-do (KR). **양식 (YANG, Sik)**; 463-832 경기도 성남시 분당구 장안로 62 번길 18, 401, Gyeonggi-do (KR). **심동섭 (SHIM, Dong-seob)**; 425-901 경기도 안산시 단원구 광덕 3 로 201, 309-704, Gyeonggi-do (KR). **김상범 (KIM, Sang-beom)**; 158-798 서울시 양천구 목동남로 2 길 60-7, 1 동 1302 호, Seoul (KR).

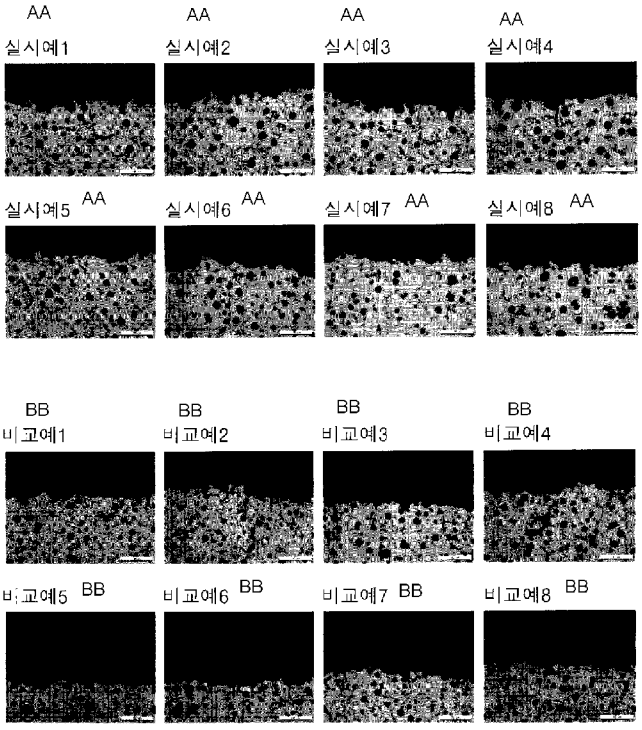
(74) 대리인: **박필진 (PARK, Pil-jin)** 등; 135-080 서울시 강남구 논현로 414 세일빌딩 5 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: SPHEROIDAL GRAPHITE CAST-IRON FOR ENGINE EXHAUST SYSTEM COMPONENT

(54) **발명의 명칭** : 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철



AA ... Example
BB ... Comparative example

(57) **Abstract**: The spheroidal graphite cast-iron used for an engine exhaust system component comprises, based on the total weight thereof, carbon (C) 3.0-3.4 wt%, silicon (Si) 4.2-4.5 wt%, manganese (Mn) 0.1-0.3 wt%, sulfur (S) 0.002-0.01 wt%, phosphorous (P) 0.05 wt% or less, magnesium (Mg) 0.035-0.055 wt%, molybdenum (Mo) 0.9-1.2 wt%, nickel (Ni) 0.2-0.5 wt%, vanadium (V) 0.4-0.6 wt%, niobium (Nb) 0.1-0.4 wt%, cerium (Ce) 0.005-0.01 wt%, aluminum (Al) 0.003-0.007 wt%, and the balance iron (Fe). Therefore, the spheroidal graphite cast-iron can have a thinner surface oxide layer, and can retain improved fluidity.

(57) **요약서**: 엔진 배기계 부품에 사용되는 구상흑연 주철은 전체 중량에 대하여 탄소(C) 3.0~3.4wt%, 규소(Si) 4.2~4.5wt%, 망간(Mn) 0.1~0.3wt%, 황(S) 0.002~0.01wt%, 인(P) 0.05wt% 이하, 마그네슘(Mg) 0.035~0.055wt%, 몰리브덴(Mo) 0.9~1.2wt%, 니켈(Ni) 0.2~0.5wt%, 바나듐(V) 0.4~0.6wt%, 니오븀(Nb) 0.1~0.4wt%, 세륨(Ce) 0.005~0.01wt%, 알루미늄(Al) 0.003~0.007wt% 및 잔량의 철(Fe)을 포함한다. 이에 따라, 구상흑연 주철은 보다 얇은 표면 산화층을 가질 수 있으며, 향상된 유동도를 가질 수 있다.

WO 2015/126083 A1

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철

기술분야

[1] 본 발명은 엔진 배기계 부품에 사용되는, 고온에서의 내산화 특성과 유동성이 우수한 구상흑연 주철에 관한 것이다. 특히, 상기 엔진 배기계 부품이 이용되는 약 800℃ 이상의 고온에서 우수한 내산화 특성 및 유동성을 갖는 구상흑연 주철에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 전 세계적으로 환경규제가 더욱 강화되고 있기 때문에, 엔진에서 배출되는 배기 가스의 환경 오염물질의 함량을 줄이는 것이 반드시 필요하며, 또한 동일 배기량 엔진에서 고출력을 확보하기 위한 개발이 진행 중이다. 이를 해결하기 위해서는 엔진의 폭발 압력을 높여서 연소온도를 상승시키는 것이 필요하다. 이와 같이 연소온도 상승에 따라 배기 매니폴드 등의 배기계 부품의 고온 내산화성은 높아져야만 한다.

[3] 종래의 엔진 배기 매니폴드 등의 배기계 부품을 제조하기 위해 사용되는 소재는 일반적으로 실리콘(Si)과 몰리브덴(Mo)이 첨가된 구상흑연 주철이다. 이러한 구상흑연 주철은, 배기가스 온도가 800℃ 이하인 엔진의 배기 매니폴드 등의 배기계 부품 소재로 사용되고 있다. 그러나 엔진의 성능증가로 인한 폭발 압력 상승에 따라 배기가스 온도가 800℃ 이상으로 높아지고 있다. 상기 배기가스 온도(800℃ 이상)에 장시간 노출될 경우, 종래기술의 구상흑연 주철의 표면에 산화층이 많이 발생하여, 상기 산화층과 구상흑연 주철 소재의 팽창률 차이로 인해 산화층이 파괴되고, 파괴된 산화층 사이로 새로운 산화막이 생성됨에 따라 크랙 발생 가능성이 높아진다. 이에 따라, 종래기술의 구상흑연 주철은 배기가스 온도가 800℃ 이상인 엔진의 배기 매니폴드 등의 배기계 부품에 사용하는 것에는 한계가 있다. 이러한, 배기계 부품 소재에 형성된 크랙의 이미지와 크랙이 형성되는 메커니즘이 도 1에 도시되었다. 이러한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해서, 고온 내산화 특성 및 유동성을 향상시켜 배기가스 온도가 800℃ 이상인 엔진의 배기계 부품용 구상흑연 주철 개발은 활발하게 진행되고 있다.

[4] 한편, 종래기술의 문제점을 해결하기 위해서, 합금 원소가 추가로 첨가하는 방안을 고려할 수 있지만, 합금 원소 첨가시 유동성이 나빠진다. 때문에, 박육의 배기 매니폴드 등의 배기계 부품 제조시 제조불량 가능성이 높아질 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 본 발명은 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 엔진 배기부품이 사용되는 고온에서 우수한 내산화 특성 및 유동도를

갖는 구상흑연 주철 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[6] 상술한 과제를 달성하기 위해서, 기존의 구상흑연 주철에 대해서, 니켈(Ni) 및 알루미늄(Al)을 첨가하고, 이들의 함량비를 특정 범위로 제어할 수 있다. 예를 들어, 상기 구상흑연 주철 내에서 니켈(Ni)과 알루미늄(Al)의 함량비(Ni/Al)를 약 29~166 범위 내로 조절할 수 있다. 또한, 고온 인장강도 등의 특성을 향상시키기 위해서, 바나듐(V), 니오븀(Nb) 및 세륨(Ce) 등이 첨가될 수 있다.

발명의 효과

[7] 전술한 본 발명의 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 구상흑연 주철은 약 900℃ 이하의 온도에서 일정시간 열처리되더라도 표면 산화층의 두께가 약 190μm 미만이며, 약 750mm 이상의 우수한 유동성을 가지면서, 고온(800℃) 인장강도(High Temperature, Tensile Strength)가 약 50MPa이상일 수 있다. 이에 따라, 고온에서 크랙의 발생을 억제할 수 있으며, 배기계 부품 제조시 제조불량을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[8] 도 1은 종래의 배기계 부품 소재에 형성된 크랙 및 그 형성 메커니즘을 설명하기 위한 이미지이다.

[9] 도 2는 유동도 평가를 위한 나선형 시험편을 도시한 평면도이다.

[10] 도 3은 고온 내산화 특성 평가를 위한 시험편을 도시한 사시도이다.

[11] 도 4는 고온 내산화 특성 평가를 위한 시험 조건을 설명한 개략도이다.

[12] 도 5는 실시예 1~8 및 비교예 1~8의 구상흑연주철 및 그 표면 상에 형성된 산화층을 나타내는 이미지들이다.

[13] 도 6은 예시적인 실시예들에 따른 구상흑연주철을 포함하는 엔진 배기계 부품을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[14] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들에 대해서, 특정한 구조적 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 실시예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.

[15] 이하, 구체적인 예시를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[16] 본 발명에서는 구상흑연 주철의 성분으로 미량의 알루미늄(Al)을 사용하되, 상기 구상흑연 주철 내 니켈(Ni)과 알루미늄(Al)의 함량비(Ni/Al)를 특정 범위로 제어하면, 내산화성이 우수한 두 합금인 니켈(Ni)과 알루미늄(Al)이 복합 반응하여, 고온에서 구상흑연 주철 표면에 치밀한 산화층을 형성할 수 있다. 또한 알루미늄(Al)은 흑연의 핵생성 사이트 역할을 하기 때문에, 탄화물 조장원소인 몰리브덴(Mo), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 등의 탄화물 조장원소를 첨가하더라도 구상흑연의 성장 및 정출을 보조하여, 고온에서 내산화특성과

우수한 유동성을 동시에 도모할 수 있음을 착안하였다.

[17] 이때 첨가되는 알루미늄(Al)의 함량, 및 구상흑연 주철 내 알루미늄(Al)과 니켈(Ni)과의 함량비(Ni/Al)는 고온(약 900℃)에서 산화층의 두께가 약 190μm 미만이면서, 유동도 시험편 나선의 길이가 약 750mm 이상이고, 동시에 고온(800℃) 인장강도(High Temperature, Tensile Strength)가 약 50MPa 이상인 (즉, 고온 내산화성과 유동도가 우수한) 구상흑연 주철을 제조하는데 가장 중요한 인자이다. 따라서 본 발명의 구상흑연 주철은 하기에 예시되는 해당 화학조성으로 한정하는 것이 필요하다.

[18] 이하, 본 발명에 따른 구상흑연 주철의 제조방법 및 제조된 구상흑연 주철의 화학조성에 대해 설명한다. 그러나 하기 제조방법에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 공정의 단계가 변형되거나 선택적으로 혼용되어 수행될 수 있다.

[19] 본 발명에 따른 구상흑연 주철은 전체 중량에 대하여 탄소(C) 약 3.0~3.4wt%, 규소(Si) 약 4.2~4.5wt%, 망간(Mn) 약 0.1~0.3wt%, 황(S) 약 0.002~0.01wt%, 인(P) 약 0.05wt% 이하, 마그네슘(Mg) 약 0.035~0.055wt%, 몰리브덴(Mo) 약 0.9~1.2wt%, 니켈(Ni) 약 0.2~0.5wt%, 바나듐(V) 약 0.4~0.6wt%, 니오븀(Nb) 약 0.1~0.4wt%, 세륨(Ce) 약 0.005~0.01wt%, 알루미늄(Al) 약 0.003~0.007wt% 및 잔량의 철(Fe)을 포함한다. 또한, 상기 알루미늄(Al) 함량에 대한 상기 니켈(Ni) 함량의 비(Ni/Al)가 약 29~166 범위의 화학 조성을 지닌다.

[20] 이하, 본 발명에서 상기 구상흑연 주철에 함유된 각 성분의 첨가 이유 및 첨가된 함량의 범위를 한정하는 이유는 다음과 같다.

[21]

[22] 1) 탄소(C) 약 3.0~3.4wt%

[23] 탄소는 건전한 구상흑연을 정출시키는 원소이다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 탄소(C)는 구상흑연 정출, 고온강도 향상을 위한 탄화물 형성, 미세 펄라이트(pearlite) 형성에 필요한 원소다. 하지만 탄소(C) 함량이 약 3.0wt% 미만이면, 단위 면적당 구상흑연의 수가 작아지기 때문에 상온 및 고온에서의 인장강도가 저하되며, 탄소(C) 함량이 약 3.4wt%를 초과하면, 과공정 조성에서 초정 흑연의 과도한 정출로, 수축결함과 유동성이 나빠지기 때문에 건전한 구상흑연 주철을 얻을 수 없다. 따라서, 상온 및 고온 인장강도를 유지하면서 수축결함이 없는 유동성이 우수한 구상흑연 주철을 얻기 위해서, 본 발명에서는 탄소(C)의 함량을 약 3.0~3.4wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[24]

[25] 2) 실리콘(Si) 약 4.2~4.5wt%

[26] 실리콘(Si)은 고온강도를 증가시키고 고온 내산화성을 향상시키는 가장 우수한 합금원소이다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 실리콘(Si) 함량이 약 4.2wt% 미만이면, 고온강도 및 고온 내산화성 저하를 야기시키게 되고, 그 함량이 약 4.5wt%를 초과하면 청키(Chunky) 흑연의 과다 정출로 인한 상온 인장강도

저하로 인해 건전한 구상흑연 주철을 얻을 수 없으며, 유동성이 나빠진다. 보다 상세하게는, 실리콘(Si)이 약 4.2wt%이상 첨가될 경우, 표면에 FeO 산화층 내에 Fe_2SiO_4 층을 형성한다. 이 층은 매우 미세하여 산화가 진행되는 것을 줄여줄 수 있으므로, 실리콘(Si)을 약 4.2~4.5wt%의 범위로 첨가할 경우 고온 산화층에 따른 촉매 공격성을 완화할 수 있는 효과가 있다. 따라서 본 발명에서는 실리콘(Si)의 함량을 약 4.2~4.5wt% 로 한정하는 것이 바람직하다.

[27]

[28] 3) 망간(Mn) 약 0.1~0.3wt%

[29] 망간(Mn)은 대표적인 펄라이트 조장 원소이면서 황(S)과 반응하여 흑연 핵생성 사이트를 조장하기도 한다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 망간(Mn) 함량이 약 0.1wt% 미만이면, 핵생성 사이트가 줄어들어 조대한 구상흑연 또는 칠(Chill) 발생 경향이 증가하여 건전한 구상흑연 주철을 얻기가 힘들고, 약 0.3wt%를 초과하면, 기지에 펄라이트를 조장하기 때문에 고온에서 강도가 저하되고, 또한 치밀하지 못한 산화층 생성을 초래한다. 따라서 본 발명에서는 망간(Mn)의 함량을 약 0.1~0.3wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[30]

[31] 4) 황(S) 약 0.002~0.01wt%

[32] 황(S)은 구상흑연 주철에서는 대표적인 흑연의 구상화 저해 원소이기 때문에 최대한 제거하는 것이 건전한 구상흑연 주철 확보에 유리하다. 또한 미량의 황(S)는 망간(Mn)과 반응하여 흑연 핵생성 사이트를 조장하기도 한다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 황(S)의 함량이 약 0.002wt% 미만이면, 핵생성 사이트가 줄어들어 단위 면적당 구상흑연 수가 감소할 수 있으며, 구상흑연의 조대화를 초래할 수 있다. 황(S)의 함량이 약 0.01wt%이상이면 흑연이 구상으로 성장하지 못하고 편상 흑연을 초래하기 때문에, 본 발명에서는 황(S)의 함량을 약 0.002~0.01wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[33]

[34] 5) 인(P) 약 0.05wt% 이하

[35] 인은 공기 중에서의 주철 제조공정에서 자연적으로 첨가되는 불순물의 일종이기도 하다. 이러한 인(P)은 용탕에 포함되어 있는 미량 원소와 반응하여 인화물(스테다이트)을 형성하여 기지강화 및 내마모성을 향상시키는 역할을 하나, 상기 인(P)의 함량이 약 0.05wt%를 초과하면 펄라이트를 안정화 시키고 또한 취성이 급격히 증가하게 된다. 따라서 본 발명에서는 인(P)의 함량을 약 0.05wt% 이하로 한정하는 것이 바람직하다. 이때 인(P) 함량의 하한치는 0 wt% 초과일 수 있으며, 특별히 한정할 필요는 없다.

[36]

[37] 6) 마그네슘(Mg) 약 0.035~0.055wt%

[38] 마그네슘(Mg)는 구상화 저해 원소인 황(S) 및 산소(O)와 반응하여 MgS 및 MgO의 형태로 용탕중의 황(S)과 산소(O)를 제거하여, 구상흑연 정출을

촉진시키는 원소이다. 본 발명 따른 구상흑연 주철에서 마그네슘(Mg) 함량이 약 0.035wt% 미만이면, 편상의 흑연 정출을 초래할 수 있으며, 마그네슘(Mg) 함량이 약 0.055wt% 이상이면 칠(Chill) 발생 가능성이 크고, 취성이 증가를 초래하기 때문에, 본 발명에서는 마그네슘(Mg)의 함량을 약 0.035~0.055wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[39]

[40] 7) 몰리브덴(Mo) 약 0.9~1.2wt%

[41] 몰리브덴(Mo)은 구상흑연 주철의 기지를 강화시키고, 이에 따라 재료의 강도를 향상시키며, 또한 고온에서의 강도를 향상시키는 원소이다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 몰리브덴(Mo)의 함량이 약 0.9wt% 미만이면 본 발명에서 요구하는 고온 인장강도의 부족이 초래된다. 반면 몰리브덴(Mo)의 함량이 약 1.2wt%를 초과하면, 고온에서 기지 강화효과 때문에 고온 인장강도는 소량 상승할 수 있으나, 몰리브덴(Mo) 추가 첨가 대비 고온 인장강도 상승률이 미비하기 때문에, 재료비 상승의 문제점이 있다. 따라서, 본 발명에서는 몰리브덴(Mo)의 함량을 약 0.9~1.20wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[42]

[43] 8) 니켈(Ni) 약 0.2~0.5wt%

[44] 니켈(Ni)은 구상흑연 주철을 미세화시키고, 오스테나이트 및 페라이트에 고용이 잘되기 때문에 기지를 강화 시킨다. 또한 오스테나이트 안정화 원소이기 때문에 고온에서 상변태에 따른 열충격 특성이 우수한 원소이다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 니켈(Ni)의 함량이 약 0.2wt% 미만이면, 오스테나이트 안정화 효과가 미비하기 때문에 고온 산화특성의 저하를 초래한다. 니켈(Ni)의 함량이 약 0.5wt%를 초과할 경우 오스테나이트 안정화, 열충격 특성, 고온 산화특성 모두 향상되지만, 고가이기 때문에 재료비 상승의 문제점이 있다. 따라서, 본 발명에서는 니켈(Ni)의 함량을 약 0.2~0.5wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[45]

[46] 9) 바나듐(V) 약 0.4~0.6wt%

[47] 바나듐(V)은 실온으로부터 약 850℃정도의 고온까지 강도를 향상시킨다. 바나듐(V)은 고융점의 미세한 바나듐 탄화물(VC)을 페라이트 기지 내에 석출시켜, 고온 강도를 향상 시킨다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 바나듐(V) 함량이 약 0.4wt% 미만이면, 바나듐 탄화물(VC)의 분율이 작기 때문에 본 발명에서 요구하는 고온 강도 및 내산화성 부족이 초래된다. 바나듐(V)의 함량이 약 0.6wt%를 초과할 경우 조대 바나듐 탄화물(VC)이 공정셀 사이에 편석되어 고온강도는 개선되지 않고, 경도상승에 따른 가공성 저하를 초래한다. 따라서, 본 발명에서는 바나듐(V)의 함량을 약 0.4~0.6wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[48]

[49] 10) 니오븀(Nb) 약 0.1~0.4wt%

[50] 니오븀(Nb)은 결정립을 미세화시키고, 인장강도, 충격강도 등의 기계적 성질을 향상시킨다. 특히 탄소나 질소와의 친화력이 커서 주철 중에서 탄화물을 석출시키고 니오븀 탄화물 석출에 의한 석출강화효과가 있으며, 오스테나이트와 페라이트의 상변태를 억제하는 역할도 한다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 니오븀(Nb)의 함량이 약 0.1wt% 미만이면, 니오븀 탄화물 석출에 의한 석출강화 효과가 나타나지 않으며, 니오븀(Nb) 함량이 약 0.4wt%를 초과할 경우 니오븀(Nb) 탄화물이 공정셀 사이에 편석되어 고온강도 및 내산화성은 저하되고 경도 상승에 따른 가공성 저하를 초래한다. 따라서, 본 발명에서는 니오븀(Nb)의 함량을 약 0.1~0.4wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[51]

[52] 11) 알루미늄(Al) 약 0.003~0.007wt%

[53] 알루미늄(Al)은 내산화성 우수하며, 특히 미량을 주철에 첨가하면, 핵생성 사이트를 조장하기도 하고, 유동성을 향상시킨다. 하지만 적정량 이상 첨가하게 되면, 산소와 반응성이 좋기 때문에 주형, 중자, 도형제 등에 포함된 수분과 반응하여 핀 홀(Pin hole) 불량을 야기 시킨다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 알루미늄(Al)의 함량이 약 0.003wt% 미만이면, 핵생성 사이트 조장 및 유동성 향상 효과가 없으며, 알루미늄(Al)함량이 약 0.007wt%를 초과하면, 핀 홀(Pin hole) 불량을 야기 시킬 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 알루미늄(Al)의 함량을 약 0.003~0.007wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[54]

[55] 12) 세륨(Ce) 약 0.005~0.01wt%

[56] 세륨(Ce)은 황(S)과 반응하여 세륨 황화물(CeS)을 형성하여, 흑연 핵생성 사이트를 강력하게 조장할 뿐만 아니라, 구상흑연 성장을 조장한다. 본 발명에 따른 구상흑연 주철에서 세륨(Ce)의 함량이 약 0.005wt% 미만이며, 핵생성 사이트 조장 및 흑연 구상화의 효과가 없으며, 세륨(Ce)의 함량이, 약 0.01wt%를 초과할 경우, 초정 흑연의 과도한 정출을 조장하기 때문에 청키(Chunky) 흑연 및 수축결함이 발생하고, 유동성의 저하를 초래한다. 따라서, 본 발명에서는 세륨(Ce)의 함량을 약 0.005~0.01wt%로 한정하는 것이 바람직하다.

[57]

[58] 13) 철(Fe)

[59] 철은 본 발명에 따른 주철의 주재이다. 상기 성분 이외의 잔량의 성분은 철(Fe)이며, 그 외 불가피한 불순물이 일부 포함될 수 있다.

[60]

[61] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위해 예시된 것으로, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 안되며, 본 발명의 사상을 일탈하지 않고 하기의 실시예들로부터 다양한 변형 및 변경이 가능하다.

[62]

[63] <실시예 1-8 및 비교예 1-8>

[64] 하기 표 1의 조성에 따라 실시예 1~8 및 비교예 1~8에 의한 구상흑연 주철을 제조하였다.

[65]

[66] 표 1

[Table 1]

구분	C	Si	Mn	S	P	Mg	Mo	V	Nb	Ni	Al	Ce	Ni/Al
실시예1	3.311	4.246	0.212	0.004	0.039	0.039	0.947	0.494	0.350	0.313	0.0041	0.0095	76.34
실시예2	3.290	4.415	0.206	0.008	0.038	0.051	0.911	0.540	0.301	0.300	0.0055	0.0091	54.54
실시예3	3.357	4.491	0.204	0.006	0.038	0.046	0.956	0.485	0.338	0.330	0.0067	0.0055	49.25
실시예4	3.383	4.338	0.291	0.002	0.040	0.054	1.172	0.410	0.118	0.483	0.0035	0.0075	138.00
실시예5	3.219	4.374	0.189	0.009	0.041	0.042	0.984	0.524	0.248	0.498	0.0030	0.0089	166
실시예6	3.091	4.293	0.202	0.004	0.029	0.051	0.995	0.591	0.391	0.258	0.0065	0.0088	39.69
실시예7	3.195	4.405	0.288	0.003	0.046	0.035	1.092	0.584	0.299	0.203	0.0070	0.0090	29.00
실시예8	3.272	4.315	0.260	0.006	0.041	0.045	0.962	0.441	0.310	0.432	0.0041	0.0076	105.36
비교예1	3.327	4.294	0.288	0.007	0.039	0.042	1.102	0.512	0.307	0.188	0.0067	0.0069	28.05
비교예2	3.225	4.310	0.194	0.005	0.031	0.037	0.998	0.483	0.299	0.610	0.0036	0.0061	169.44
비교예3	3.311	4.452	0.254	0.007	0.046	0.045	0.971	0.483	0.302	0.337	-	0.0073	-
비교예4	3.472	3.99	0.224	0.008	0.032	0.041	1.082	-	-	-	-	-	-
비교예5	3.251	4.724	0.237	0.013	0.037	0.038	1.294	0.87	-	0.547	-	-	-
비교예6	3.166	4.282	0.209	0.008	0.038	0.041	0.943	-	0.312	0.298	-	-	-
비교예7	2.982	4.295	0.377	0.007	0.041	0.055	0.921	-	-	0.612	-	-	-
비교예8	3.59	4.291	0.802	0.009	0.049	0.071	0.699	0.597	-	-	-	-	-

[67] 먼저 표 1의 조성에 따라 탄소(C), 실리콘(Si), 망간(Mn), 황(S), 인(P)이함유된 원탕을 준비하였다. 인(P)의 경우 주조를 하기 위한 원재료에 포함된 불순물로 별도로 첨가하지 않고, 단지 그 함량이 약 0.05wt% 이하가 되도록 조절하였다.

[68] 출탕 전에 분광 분석기(Spectrometer)이용하여 실리콘(Si), 몰리브덴(Mo), 망간(Mn), 니켈(Ni), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 등의 합금철의 조성을 조절하였다. 알루미늄(Al) 및 세륨(Ce)을 첨가하여 용융을 완료한 후, 출탕을 실시하였다. 이때 출탕과 동시에 Fe-Si 계 접종제를 투입하여 1차 접종을 실시 하였다. 레들에 출탕을 완료한 후 용탕의 온도를 측정하고, 준비된 주형에 용탕을 주입하였다. 이때 주입과 동시에 Fe-Si 계 접종제를 투입하여 2차 접종을 실시함으로써 표 1과 같은 조성을 가지는 고온 내산화 특성과 유동성이 우수한 구상흑연 주철을 제조하였다.

[69] 상기 표 1의 조성에 따라 제조된 실시예 1~8 및 비교예 1~8의 상온 인장강도, 고온 인장강도, 산화층 두께 및 유동도를 각각 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[70] 도 2에 도시된 나선형 시험편을 이용하여, 실시예 1~8 및 비교예 1~8에 따른 구상흑연 주철의 유동도를 평가하였다.

[71] 도 3에 도시된 시험편을 이용하여, 도 4에 도시된 시험 조건으로 실시예 1~8 및

비교예 1~8에 따른 구상흑연 주철의 고온 내산화 특성을 평가하였다.

[72] 도 5는 실시예 1~8 및 비교예 1~8의 구상흑연주철 및 그 표면 상에 형성된 산화층을 나타내는 이미지들이다.

[73] 표 2

[Table 2]

구분	산화층 두께 (μm)	유동도 (mm)	고온(800℃) 인장강도(MPa)
실시예1	185	790	57
실시예2	123	764	58
실시예3	174	788	57
실시예4	166	759	55
실시예5	147	792	52
실시예6	162	775	55
실시예7	159	769	53
실시예8	188	781	58
비교예1	222	742	50
비교예2	209	722	53
비교예3	207	699	47

[74] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, Ni/Al 비가 29~166 범위로 조절된 실시예 1~8에 따른 주철의 산화층 두께는 190μm 이하이며, 유동도 시험편의 나선의 길이가 750mm 이상인 것을 알 수 있었다. 또한, 800℃에서 진행한 고온 인장강도는 50MPa을 초과하는 것을 알 수 있었다.

[75] 비교예 1과 2는 실시예 1~8과 첨가되는 합금원소는 동일하나, 니켈(Ni)의 함량과 Ni/Al의 비가 본 발명의 조성 범위에서 벗어난 예이다.

[76] 비교예 3은 실시예 1~8과 첨가되는 원소는 동일하나, 본 발명의 핵심 합금원소인 알루미늄(Al)을 제외한 예이다.

[77] 비교예 4는 800℃ 이하의 연소온도를 가지는 엔진의 배기 매니폴드에 적용되고 있는 내열 구상흑연 주철의 합금원소만 첨가한 예이다.

[78] 비교예 5~8은 800℃ 이상의 연소온도를 가지는 엔진의 배기계 부품용 구상흑연 주철을 제조하기 위하여 종래에 개발된 소재의 예이다.

[79] 참고로 비교예 1, 2, 5 및 6은 고온(800℃) 인장강도(High Temperature Tensile Strength)는 본 발명에서 요구하는 목표값을 만족하지만, 나머지 항목의 목표값을 만족하지 못하는 것을 알 수 있었다.

[80] 참고로 비교예 3, 4, 7 및 8은 본 발명에서 요구하는 모든 항목의 목표값을 만족하지 못하는 것을 알 수 있었다.

[81] 특히, 알루미늄이 첨가되지 않은 비교예 3은, 낮은 유동도를 가짐을 확인할 수 있다. 한편, 알루미늄이 니켈에 비해서 과다하게 첨가된 비교예 1은 본 발명과 비교하여 두꺼운 산화층 두께 및 낮은 유동도를 가질 수 있다.

[82] 결과적으로, 본 발명에 따른 고온 내산화 특성과 유동성이 우수한 구상흑연 주철은 안정적인 산화층 두께와 유동성 및 고온 인장강도를 모두 가지고 있기

때문에, 800℃ 이상의 연소온도를 가지는 엔진의 배기계 부품용 재질로 유용하게 적용할 수 있음을 알 수 있다.

[83] 도 6을 참조하면, 상기 엔진 배기계 부품은 엔진의 각 기통 별 연소실의 배기포트(도시되지 않음)에 개별적으로 연결된 배기 매니폴드(110), 배기 매니폴드(110)의 후미에 결합되는 프론트 파이프(120) 및 프론트 파이프(120) 외주에 설치되어 배기시 발생하는 충격파에 의한 진동을 흡수하는 진동 완충장치(130)를 포함할 수 있다.

[84] 특히, 배기 매니폴드(110)는 엔진의 연소실에서 배기되는 고온의 배기 가스와 접촉하므로, 우수한 내열 특성을 가질 필요가 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 배기 매니폴드(110)는 앞서 설명한 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 구상흑연주철을 포함할 수 있다.

[85]

청구범위

[청구항 1] 전체 중량에 대하여 탄소(C) 3.0~3.4wt%, 규소(Si) 4.2~4.5wt%, 망간(Mn) 0.1~0.3wt%, 황(S) 0.002~0.01wt%, 인(P) 0.05wt% 이하, 마그네슘(Mg) 0.035~0.055wt%, 몰리브덴(Mo) 0.9~1.2wt%, 바나듐(V) 0.4~0.6wt%, 니오븀(Nb) 0.1~0.4wt%, 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 및 잔량의 철(Fe)을 포함하고,
상기 알루미늄(Al) 함량에 대한 상기 니켈(Ni) 함량의 비(Ni/Al)가 29~166 범위가 되는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 알루미늄(Al) 함량은 전체 중량에 대하여 0.003~0.007wt% 범위이고, 상기 니켈(Ni) 함량은 전체 중량에 대하여 0.2~0.5wt% 범위인 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 세륨(Ce)을 더 포함하되, 상기 세륨(Ce)의 첨가량은 전체 중량에 대하여 0.005~0.01wt% 범위인 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 900℃ 이하의 온도에서 열처리될 때, 표면 산화층 두께가 190μm 미만인 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

[청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 표면 산화층은 Fe_2SiO_4를 포함하는 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 유동도 시험편의 나선의 길이가 750mm 이상인 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

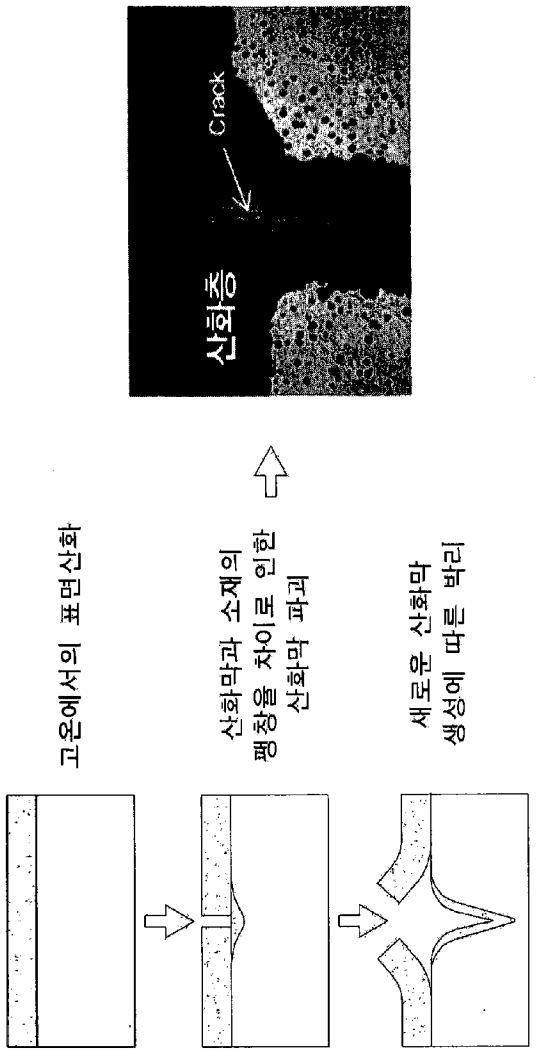
[청구항 7] 제1항에 있어서, 800℃의 고온 인장강도(High Temperature, Tensile Strength) 가 50MPa 이상인 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 엔진 배기부품은 배기 매니폴드인 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품용 구상흑연 주철.

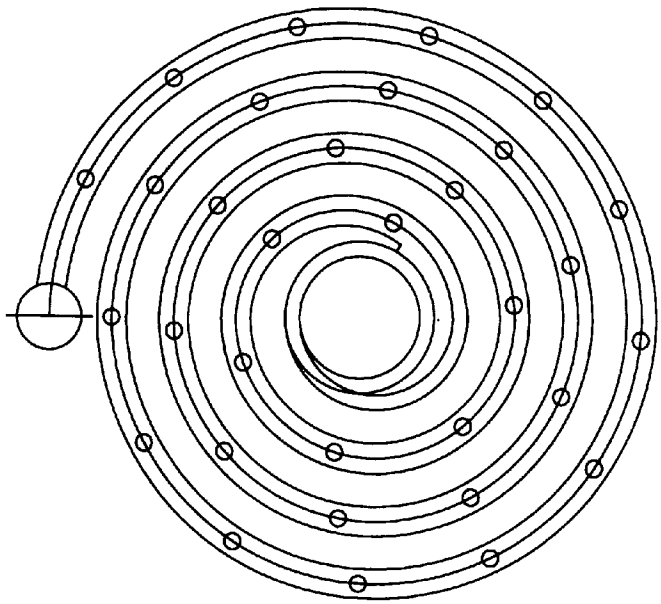
[청구항 9] 제1항 내지 제3항의 구상흑연 주철을 소재로 이루어지는 엔진 배기 매니폴드 또는 이들 모두를 구비하는 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 표면 상에 190μm 미만의 두께를 가지고, Fe_2SiO_4를 포함하며, 상기 구상흑연 주철이 산화되어 형성된 산화층을 갖는 것을 특징으로 하는 엔진 배기계 부품.

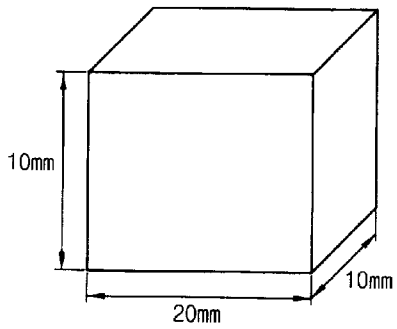
[Fig. 1]


Crack
산화층
고온에서의 표면산화
산화막과 소재의
팽창율 차이로 인한
산화막 파괴
새로운 산화막
생성에 따른 박리

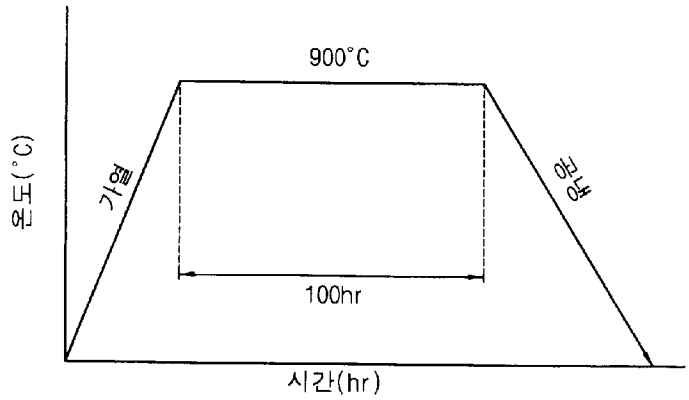
[Fig. 2]



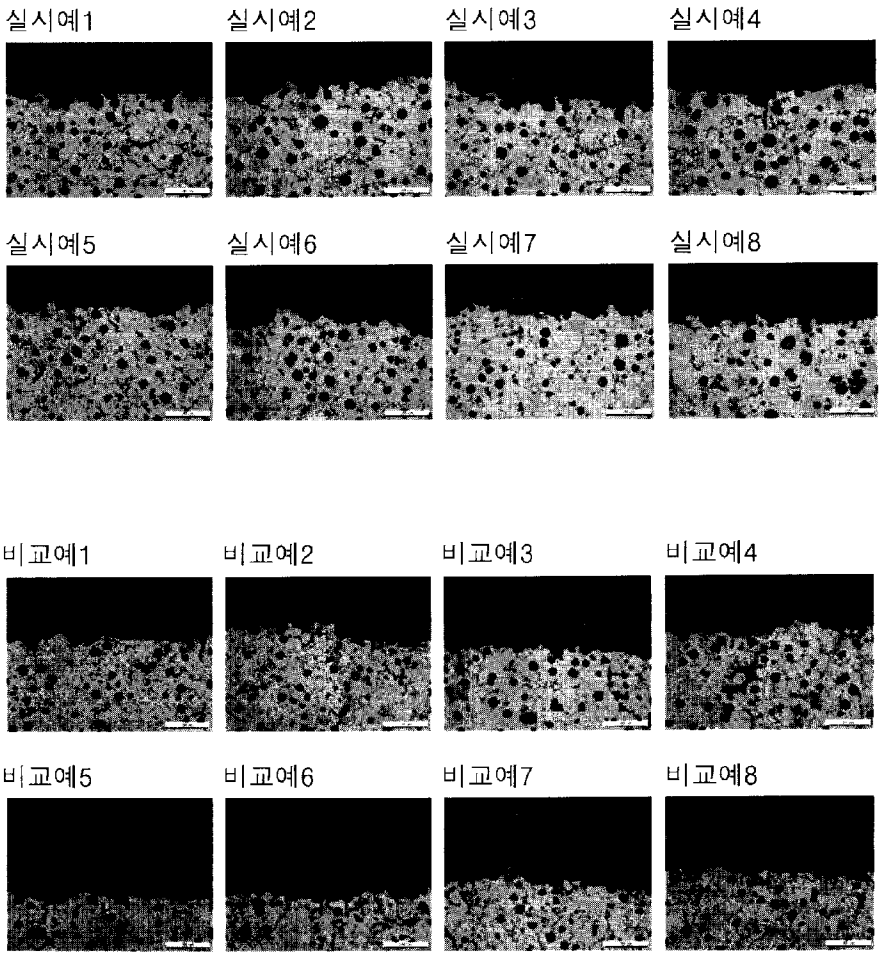
[Fig. 3]



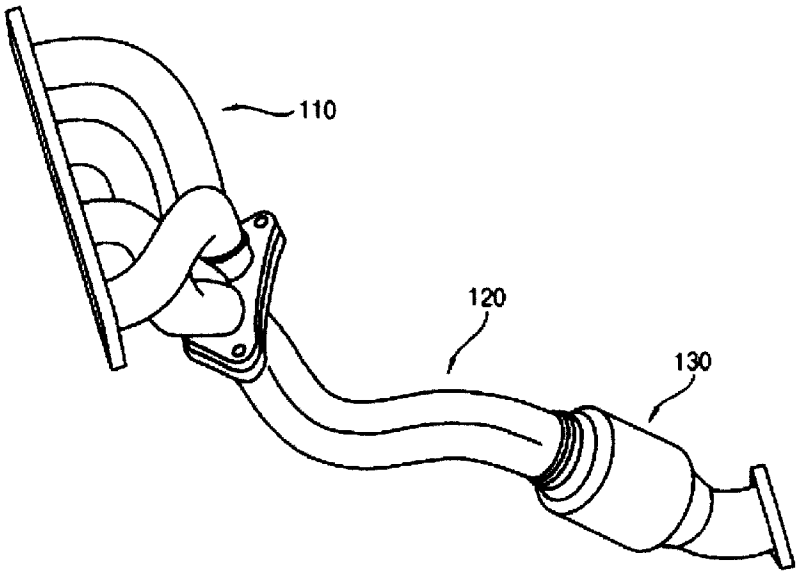
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/001255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 37/04(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 37/04; C22C 37/00; C22C 38/00; C22C 38/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: spheroidal graphite cast iron, engine, exhaust system, manifold, anti-oxidation, fluidity, nickel, aluminum

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-303434 A (JFE STEEL K.K.) 18 December 2008 See abstract, paragraphs [0032]-[0038] and claims 1-4.	1-10
A	KR 10-2013-0130490 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 02 December 2013 See abstract, paragraphs [0034]-[0043] and claims 1-3.	1-10
A	JP 2008-156688 A (JFE STEEL K.K.) 10 July 2008 See abstract, paragraphs [0032]-[0038] and claims 1, 2.	1-10
A	KR 10-2009-0132798 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 31 December 2009 See abstract, paragraphs [0022]-[0025] and claim 1.	1-10
A	KR 10-2010-0015118 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 12 February 2010 See abstract, paragraphs [0037]-[0049] and claims 1, 2.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 MAY 2015 (21.05.2015)	**22 MAY 2015 (22.05.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2015/001255

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2008-303434 A	18/12/2008	JP 5012231 B2	29/08/2012
KR 10-2013-0130490 A	02/12/2013	NONE	
JP 2008-156688 A	10/07/2008	JP 4835424 B2	14/12/2011
KR 10-2009-0132798 A	31/12/2009	KR 10-1438825 B1	05/09/2014
KR 10-2010-0015118 A	12/02/2010	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2015/001255

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C22C 37/04(2006.01)i, C22C 38/00(2006.01)i, C22C 38/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C22C 37/04; C22C 37/00; C22C 38/00; C22C 38/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 구상 흑연 주철, 엔진, 배기계, 매니폴드, 내산화, 유동성, 니켈, 알루미늄

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2008-303434 A (JFE STEEL K.K.) 2008.12.18 요약, 단락 [0032]-[0038] 및 청구항 1-4 참조.	1-10
A	KR 10-2013-0130490 A (현대자동차주식회사) 2013.12.02 요약, 단락 [0034]-[0043] 및 청구항 1-3 참조.	1-10
A	JP 2008-156688 A (JFE STEEL K.K.) 2008.07.10 요약, 단락 [0032]-[0038] 및 청구항 1, 2 참조.	1-10
A	KR 10-2009-0132798 A (현대자동차주식회사) 2009.12.31 요약, 단락 [0022]-[0025] 및 청구항 1 참조.	1-10
A	KR 10-2010-0015118 A (현대자동차주식회사) 2010.02.12 요약, 단락 [0037]-[0049] 및 청구항 1, 2 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 05월 21일 (21.05.2015)	2015년 05월 22일 (22.05.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 ++82 42 472 7140

심사관
조한솔
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/001255

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2008-303434 A	2008/12/18	JP 5012231 B2	2012/08/29
KR 10-2013-0130490 A	2013/12/02	없음	
JP 2008-156688 A	2008/07/10	JP 4835424 B2	2011/12/14
KR 10-2009-0132798 A	2009/12/31	KR 10-1438825 B1	2014/09/05
KR 10-2010-0015118 A	2010/02/12	없음	