

論 文

CV黑鉛鑄鐵에서의 表面凝固層 生成에 關한 研究

朴起星\* 李相益\*\* 金水泳\*\*

A study on the formation of surface solidification layer in compacted/vermicular graphite cast iron

K. S. Park, S. I. Lee, S. Y. Kim

ABSTRACT

In order to investigate the solidification characteristics of CV. graphite cast iron, decantation technique and thermal analysis test were used. Solidification characteristics were studied in the specimens with various compositions and graphite shape.

The results were as follows;

- 1. The first surface solidification layer is formed along the mold wall by the growth of austenite dendrites in hypoeutectic composition and thin solid film in hypereutectic composition.
2. The mushy degree of solidification of hypereutectic composition is higher than that of hypoeutectic.
3. In hypoeutectic, the effect of change of the mushy degree of solidification on the graphite shape is small, however, in hypereutectic the mushy degree of solidification becomes higher in order of flake, CV, and spheroidal graphite cast iron.

1. 緒 論

鑄鐵의 脆弱性を 개선하기 위한 研究結果로 개발된 強靱 CV黑鉛鑄鐵은 ASTM A 247의 IV型 흑연을 80 ~ 90 %包含하는 주철로 機械的 및 物理的 性質이 球狀黑鉛鑄鐵과 片狀黑鉛鑄鐵의 中間값을 갖는 것으로 工業的 利用에 對한 研究가 활발히 進行되고 있다.

주철은 같은 組成일지라도 黑鉛形態에 따라서 그 凝固樣相이 심하게 變化한다. 이미 球狀과 片狀黑鉛鑄鐵에 대해서는 定量的 研究<sup>2),3),6)</sup>가 이루어졌다.

CV흑연주철의 응고에서는 收縮孔의 발생이 있고, chill 경향이 큰 것으로 이것의 原因이 되는 黑鉛의 形成機構에 대한 完全한 究明 및 凝固樣相에 대한 정량적 연구는 아직 부족하다.<sup>6),18)</sup>

本 實驗에서는 CV흑연주철의 凝固形態를 究明하기 위하여 먼저 mushy 응고와 skin 응고의 정도를 流出法으로 응고 초기 단계에서 調査하였다. 즉 CV흑연주철을 中心으로 구상과 편상흑연주철의, 조성변화에 의한 表面凝固層의 生成狀態를 檢討하였다. 또한 熱分析 曲線을 通하여 MDE (mushy degree of eutectic solidification)<sup>2)</sup> 凝固形態를 究明하였다.

2. 實驗方法

2-1 流出法實驗

本 實驗에 사용한 原材料의 化學組成은 Table 1에 나타냈다. 銑鐵, 전해철, Fe-Si 合金을 사용하여 조성을 亞共晶組成 (C.E. = 3.9%), 共晶 (C.E. = 4.3%) 및 過共晶 (C.E. = 4.7%) 組成으로 각각 熔解하여 1,450 ~ 1,500 °C에서 슬락을 제거, 脫黃시키고 플러저방법으로 球狀化劑 (3%)를 첨가하

\* 漢陽大學校 大學院 (金屬工學專攻)

\*\* 漢陽大學校 金屬工學科 教授

Table 1. Chemical composition of materials

(wt. %)

composition material	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Fe
Pig iron	4.1	1.6	0.15	0.05	0.03	-	-	bal.
Electrolytic iron	0.002	0.002	0.05	0.008	0.001	-	-	bal.
Fe-Si alloy	-	70-75	-	-	-	-	-	bal.
Fe-Si-Mg alloy	-	45	-	-	-	7-9	-	bal.
Met. Cu	-	-	-	-	-	-	99.9	-

여 반응후 球狀黑鉛鑄鐵熔湯과 片狀黑鉛鑄鐵熔湯으로 각각 하였다. 또한 基地組織을 pearlite 시키는 Cu 를 1%첨가한 후 Fe-Si 합금으로 後接種處理 (0.3%) 하였다.

流出法實驗에 사용한 鑄型은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 SiO<sub>2</sub> 가 主成分인 castable 을 Fig.1의 A) 에 나타낸 것처럼 내경 60mmφ, 높이 50mm크기의 空洞部를 갖는 것으로 水分을 完全히 제거한 후 250°C로 예열시켰다.

흑연형태에 따라서 目的하는 熔湯을 鑄型에 注入시키고 經過時間에 따라 未凝固殘留熔湯을 유출시켜 表面凝固層 調査用 試料로 하였다. 이 實驗은 注入溫度를 1,360°C로 一定하게 하고 注入 즉시 뚜껑을 덮어 同一한 冷却效果를 갖게했다. 經過時間에 대한 表面凝固層의 두께는 Fig.1의 B) 에 나타낸 측정점을 micrometer 로 측정하여 平均値를 취하였다.

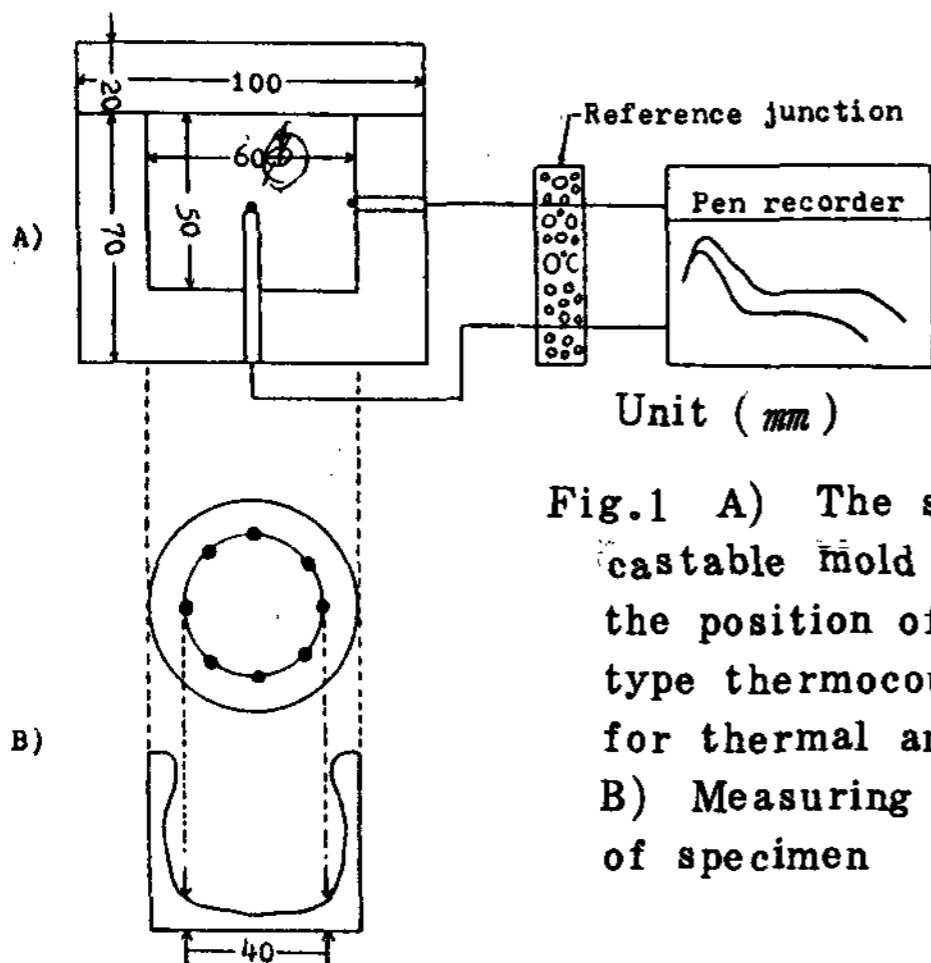


Fig.1 A) The size of castable mold and the position of CA K type thermocouple for thermal analysis B) Measuring points of specimen

2-2 熱分析實驗

MDE 및 過冷程度등을 測定하기 위해 Fig의 A) 에 나타낸 것처럼 유출법실험과 동일한 鑄型의 中心과 表面에 애자로 피복시킨 CA K-Type 熱電帶를 設置하고 目的하는 용탕을 주입하여 기록계로 中心과 表面에서 冷却曲線을 얻었다.

流出法實驗과 熱分析實驗에서 얻은 試料의 化學組成은 Table 2에 나타냈다.

Table 2. Chemical composition of specimen.

(wt. %)

composition specimen No.	c	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	C.E.
Hypo-E 3	3.20	2.21	0.12	0.058	0.005	0.99	Tr	3.94
Hypo-E 5	3.16	2.28	0.14	0.047	0.008	0.98	Tr	3.92
Eutectic 2	3.41	2.62	0.29	0.054	0.008	0.99	Tr	4.28
Eutectic 7	3.37	2.73	0.13	0.053	0.006	0.97	Tr	4.28
Hyper-E 5	3.81	2.88	0.28	0.055	0.007	0.98	Tr	4.77
Hyper-E 6	3.82	2.82	0.22	0.049	0.008	0.98	Tr	4.76

3. 實驗結果 및 考察

3-1 初期 表面凝固層 生成에 대하여

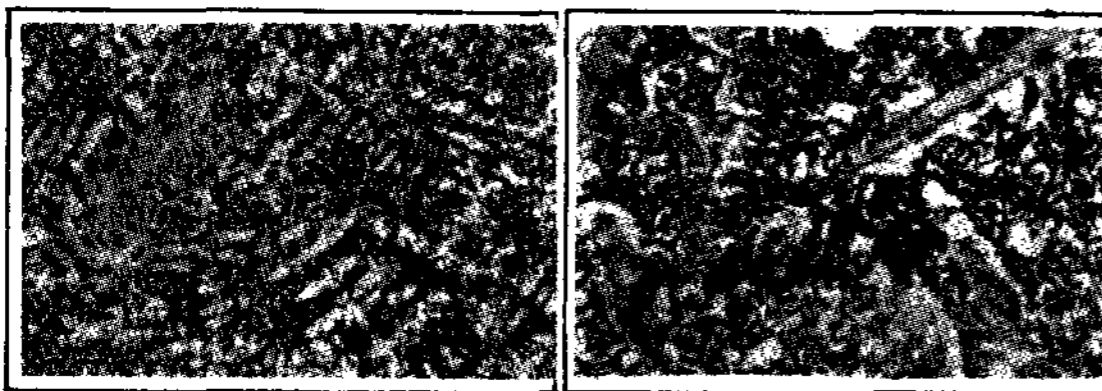
유출법실험에서는 주입시부터 어느정도의 시간이 지난 後부터 초기 표면응고층이 관찰되는데 조성과 흑연형태에 따라서 약간 차이는 있지만 25~32秒사이에서 Table 3에 나타낸 것처럼 아공정이 과공정에 비해 두꺼우며 구상에서 CV, 편상으로 갈수록 두꺼워진다. 이것은 조성의 相異에 의한 現象으로 생각된다.

Fig.2는 아공정조성과 과공정조성의 초기 응고단계에서 유출시킨 시편을 鑄型壁面에 수직한 방향으로 研磨하여 배율 50으로 관찰한 조직사진이다. 아공정에서는 초정 austenite가 주형벽面을 따라서 dendrite 성장했던 것을 보여주며 과공정에서는 커다란 편상흑연의 初晶과 微細한 흑연이 散在되어 있다. 이러한 組織差異는 조성차이에 대해서만 나타났고 흑연형태에 대해서 별 差異를 보이지 않았다.

이런 現象은 高溫熔湯이 주형벽을 따라 가장 過冷이 심하므로 주형벽面에 수직한 방향으로 초정 Austenite가 성장한다는 연구보고<sup>5)</sup>와는 달리 주형벽面을 따라서 성장한다.<sup>8)</sup> 유출법의 초기 표면응고층 시

Table 3. Thickness of first SURFACE SOLIDIFICATION LAYER (mm)

Composition	Graphite shape		
	Spheroidal	CV	Flake
Hypoeutectic	0.09	0.13	0.16
Hypereutectic	0.06	0.11	0.15



(A) (B)

Fig. 2. Microstructures of SURFACE SOLIDIFICATION LAYER in the initial stage of solidification.

(A) Hypoeutectic ( C.E = 3.9 % )  
 (B) Hypereutectic ( C.E = 4.7 % )

료에서는 주형벽면에서 heterogeneous 하게 核生成한 초정 dendrite가 주형벽면을 거의 덮고 난 다음에 中心을 향하여 dendrite 성장을 하는 것이 관찰되었다.<sup>7),8)</sup> 과공정 조성은 초정이 흑연으로 아공정과는 달리 dendrite 성장을 하지 않지만 역시 가장 과냉된 주형벽부에서 얇은 凝固膜이 성장하여 우선적으로 주형벽면을 덮는다. 조직사진에서 미세한 흑연의 산재는 유출함으로 기인한 급속한 冷却效果로 흑연이 成長을 하지 못하여 생긴 現象으로 思料된다.

3-2 亞共晶組成의 表面凝固層 生成 및 成長에 對하여

Fig.3는 아공정 조성의 경과시간에 對하여 表面凝固層의 두께를 나타낸 것이다. 일반적으로 주철을 경과시간에 대해 응고층이 완만하고 직선적인 증가를 보이는 구간을 第1表面凝固層 生成期間 (이후 第1生成期), 급격한 증가를 보이는 구간을 第2表面凝固層 生成期間 (이후 第2生成期)으로 大別된다.<sup>3)</sup>

경과시간 30 秒에서 球狀, CV, 片狀이 각각 0.09 mm, 0.17 mm, 0.55 mm의 응고층이 생성되었는데 3-5에 언급되는 過冷差異에 의한 現象으로 示된다.

아공정의 경우는 뒤에 나오는 과공정에 비해 제 1

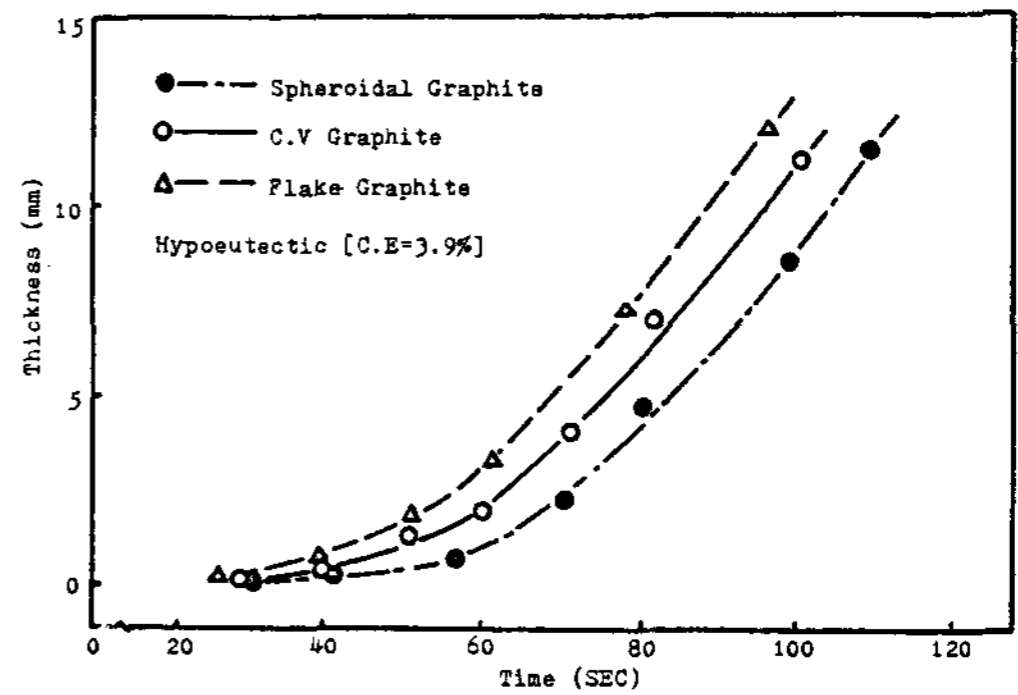


Fig. 3. Relation between thickness of SURFACE SOLIDIFICATION LAYER and time.

생성기가 시간적으로 짧고 증가율은 크다. 이는 아공정에서 초정이 austenite로서 dendrite로 성장하여 dendrite 사이의 液相도 austenite의 높은 열전도도로 응고가 쉽게되어 나타난 現象으로 示되며 증가율이 구상, CV, 편상의 順으로 增加하는데 이것은 흑연의 形成過程과 흑연형태에 따른 熱傳導度의 差異에 起因한 現象으로 CV흑연은 球狀에 가까운 成長과 片狀에 가까운 열전도도로 인하여 球狀과 片狀의 中間值를 나타내는 것으로 思料된다.

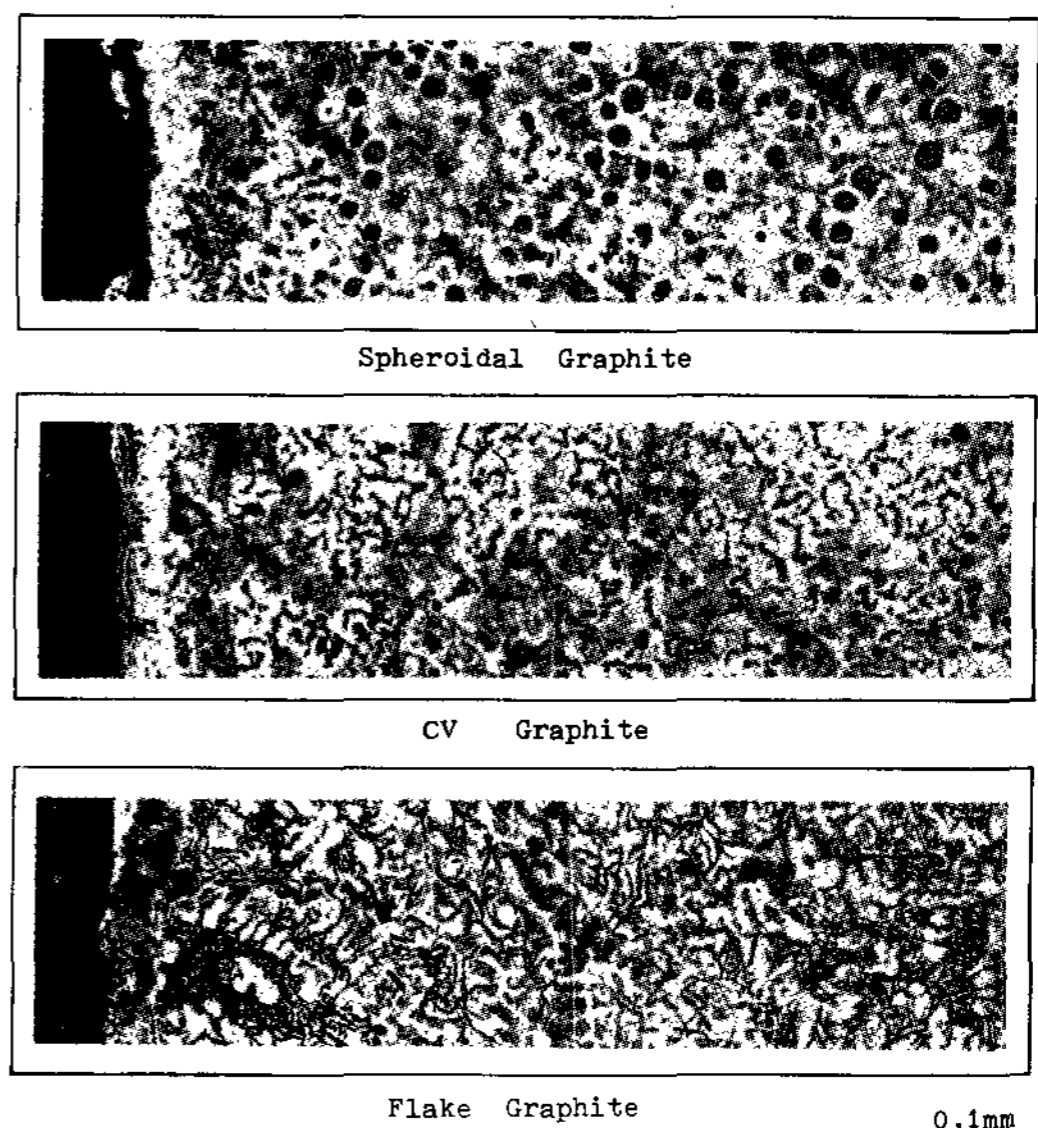


Fig. 4. Microstructures of SURFACE SOLIDIFICATION LAYER ( C.E = 3.9 % )

Fig. 4는 주형벽에 인접한 凝固層을 배율 50으로 관찰한 것으로 白色 ferrite 층이 주형벽에 접한 부분에서 흑연형태에 따라 緻密한 정도와 두께의 차이가 있어 구상은 0.08 ~ 0.1 mm로 치밀하고 CV는 0.12 ~ 0.14 mm로 비교적 치밀하고 편상은 0.13 ~ 0.18 mm로 pearlite가 혼재한 치밀하지 못한 層이 생겼다. 이러한 층은 두께가 初期 表面凝固層과 일치하므로 초기 표면응고층에 해당하는 것이라고 思料되며 이러한 층에서는 흑연형태가 변하였고 黑鉛量이 적거나 존재하지 않는 경우도 있었다. 이것은 川野등의 연구보고<sup>(15)</sup>에 의하면 熔湯과 鑄型의 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3Mg → 3MgO + 2Al, SiO<sub>2</sub> + 2Mg → 2MgO + Si의 반응으로 표면응고층에서 Mg가 소실되어 흑연형태가 片狀形으로 나타난 것으로 생각되며, 한편 長石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> · K<sub>2</sub>O 등 化合物)에 의해 표면층이 脱炭된다는 杯등의 연구보고<sup>(14)</sup>로 주형의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 성분에 의해 탈탄되어 흑연량이 적거나 존재하지 않게 된 것으로 思料된다.

아공정에서 주형벽과 접한 용탕이 탈탄되면 凝固溫度를 높히므로 초정 austenite의 생성이 쉽게되며 이렇게 생긴 표면응고층은 더 이상의 Mg 및 C의 소실을 방지한다.<sup>(3)</sup>

유출시키지 않은 표면조직에서 편상은 표면에서 약 2 mm부터 基地組織의 90% 이상이 pearlite化 되는데 Fig. 3에 나타나듯이 약 2 mm에서 제 2 생성기가 시작됨을 알 수 있어 기지조직이 變化하는 곳이 제 1 생성기에서 제 2 생성기로 변하는 곳으로 사료된다. 이것은 제 1 생성기가 skin type에 의해 먼저 응고하고 제 2 생성기가 mushy type에 의해 나중에 응고함으로 제 1 생성기에 의해 먼저 생성된 표면응고층은 제 2 생성기에 의해 생성된 응고층보다도 탄소확산의 熱的 energy가 충분하여 ferrite로 되지만 제 2 생성기의 응고층은 제 1 생성기 응고층에 비해 열적 energy가 작아 pearlite의 기지조직을 형성한다고 사료된다. 그러나 CV나 구상은 편상과는 달리 기지조직이 변하는 지점이 관찰되지 않고 dendrite 성장도 관찰되지 않는다. 이것은 CV나 구상의 응고과정이 편상과 다르기 때문으로 사료된다.<sup>(4), (16)</sup>

3-3 過共晶組成의 表面凝固層 生成 및 成長에 對하여

Fig. 5는 C.E. = 4.7%인 과공정조성의 경과시간

에 대한 응고층·두께의 관계를 나타냈으며, 아공정에 비해 제 1 생성기와 제 2 생성기의 구분이 뚜렷하다.

skin type 응고를 하는 제 1 생성기의 영역이 아공정의 경우에 비해 시간은 길지만 두께는 작다. 이것은 初晶의 相異에 의한 것이며 제 2 생성기의 증가율이 아공정보다 큰 것은 mushy 응고의 정도가 큰 것을 의미한다.

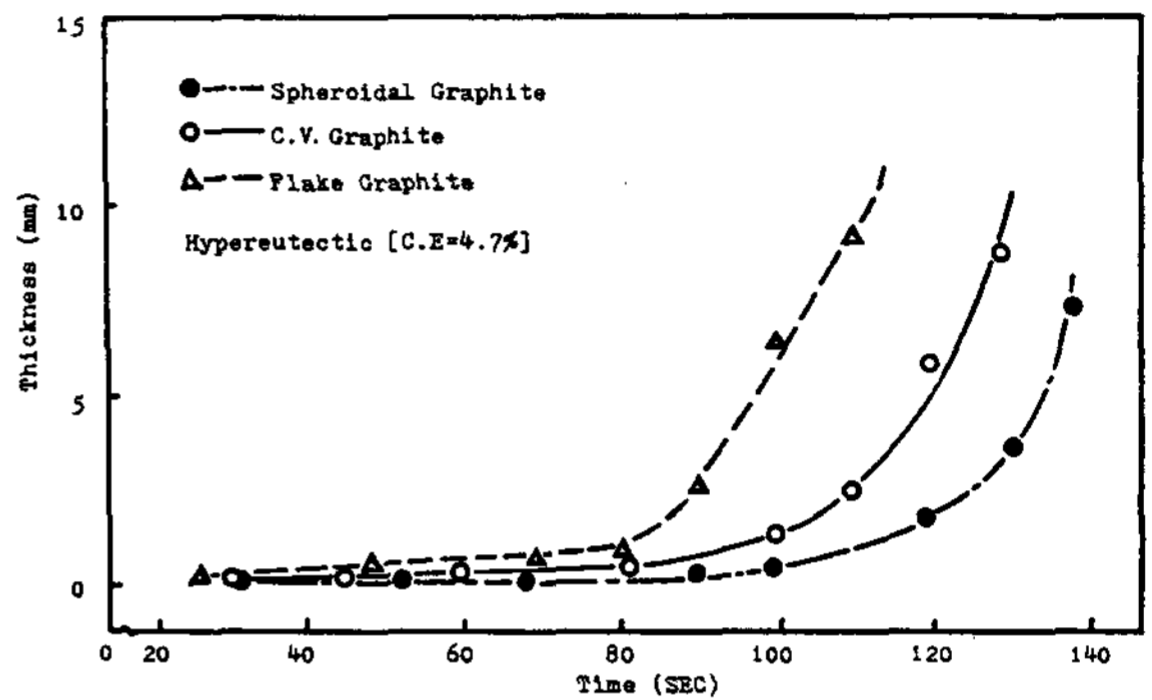


Fig. 5. Relation between thickness of SURFACE SOLIDIFICATION LAYER and time.

Fig. 6은 과공정조성의 표면응고층 조직사진으로 아공정의 경우와 마찬가지로 백색 ferrite 층이 구상은 0.06 ~ 0.08 mm, CV는 0.09 ~ 0.12 mm, 편상은

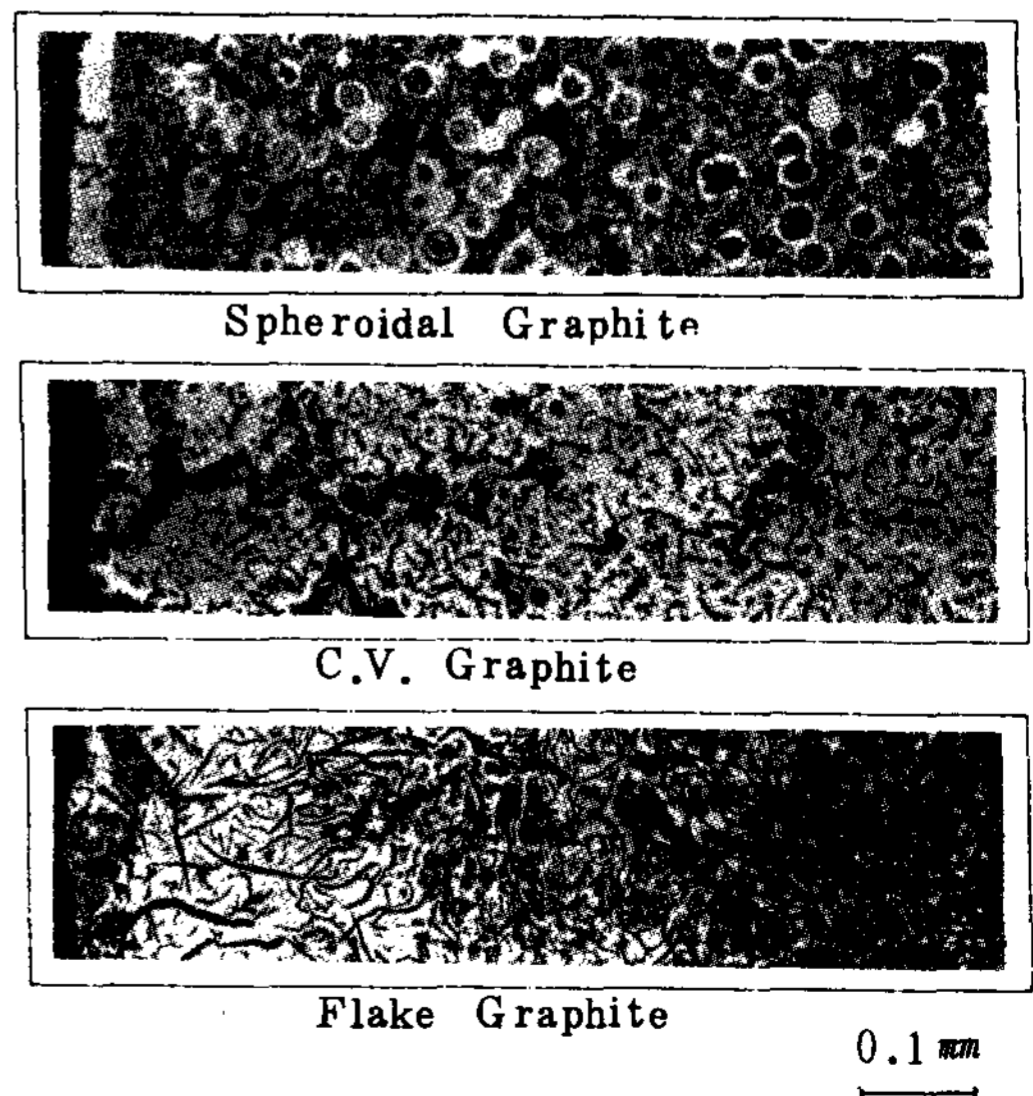


Fig. 6. Microstructures of SURFACE SOLIDIFICATION LAYER

0.11 ~ 0.16 mm로 최초 표면응고층과 일치하므로 초기 표면응고층에 해당하며 흑연형상도 Mg 및 C의 소실로 인해 변화였고 빈약하다. 과공정熔湯이 주형벽에서 탈탄되어 응고온도를 낮추어 초기표면응고층의 생성을 느리게 하는데도 영향을 미친다고 사료된다.

3-4 亞共晶과 過共晶組成의 凝固形態 差異

Fig. 7은 유출법실험의 경우에서 점선은 아공정 CV 흑연주철로 경과시간 50秒일 때이며 실선은 과공정 CV 흑연주철로 경과시간 100秒일 때의 경우이다. 아공정과 과공정조성은 측면부와 저면부에서 심한 차이를 보이는데 이것은 고온용탕이 주형벽과 중심의 온도차이에 의해 밀도변화를 일으켜 화살표 방향의 대류현상을 일으키는데 이러한 대류현상과 조성에 따라 초정이 相異함에 기인하여 조성에 따라 응고형태가 달라진다. 즉 아공정의 경우는 주형벽에서 중심부로 향하던 수지상정이 대류현상으로 중심부 용탕을 만나 절단되거나 용단유리<sup>8)</sup> 되어서 대류하는 용탕을 따라 부유하다 유동성이 작은 A지점에 모여 성장하여 저면부의 불룩하고 두꺼운 응고양상을 취하며 측면부는 성장이 늦어진다. 과공정의 경우는 초정이 흑연으로 비

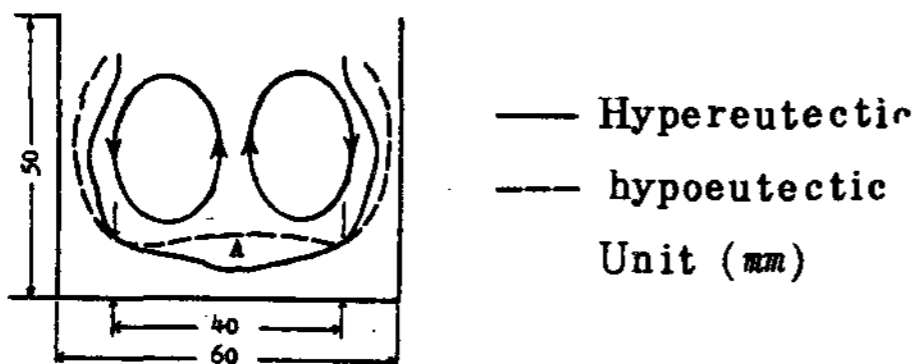


Fig. 7. Difference of solidification shape between hypo- and hyper eutectic

중이 작아 carbon flotation<sup>9)</sup>을 일으키고 응고는 단순한 열방출에 의한 냉각으로 일어나므로 저면 중심부와 측면 중심부는 모서리보다 열방출이 늦어져서 오목한 형태를 취하는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 CV 흑연주철을 아공정, 공정, 과공정에 대해 경과시간과 응고층 두께와의 관계를 나타냈고 Table 4는 각 조성, 흑연형태에 대해 앞의 결과를 정리한 것이다. 조성에 관계없이 skin type 응고구간인 제 1 생성기의 증가율은 구상, CV, 편상의 順으로 증가하지만, mushy type 응고구간인 제 2 생성기의 증가율은 아공정의 경우 거의 비슷하다. 이것은 아공정에

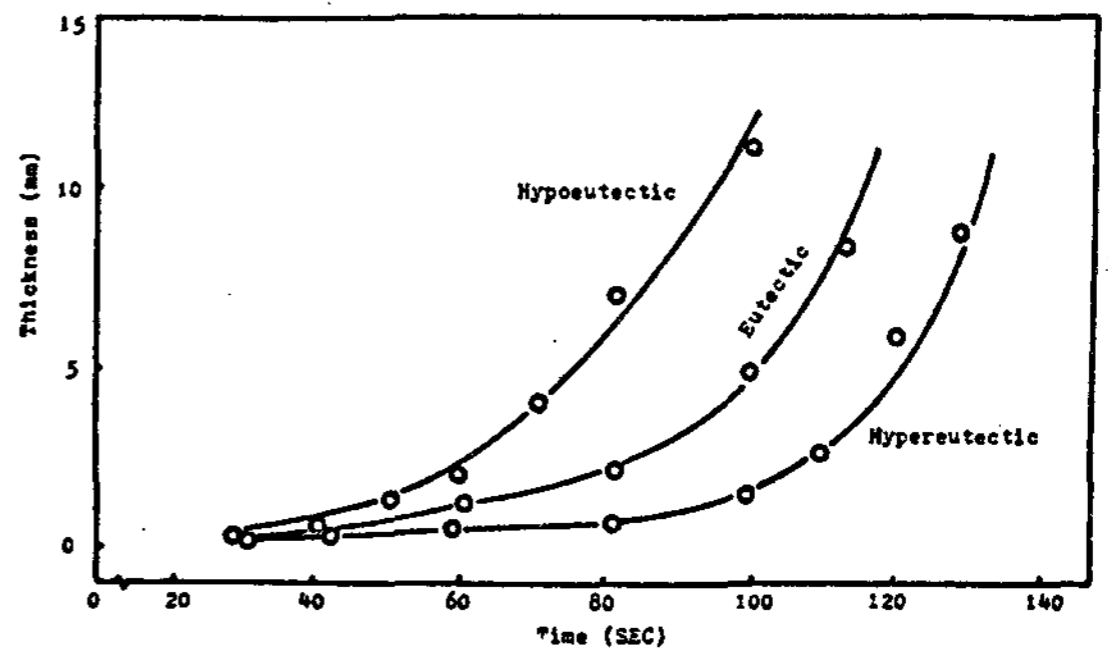


Fig. 8. Relation between thickness of SURFACE SOLIDIFICATION LAYER and time in C.V. graphite cast iron.

서 흑연형태에 따라 mushy 응고정도가 별 차이없이 비슷하다는 사실과 일치하며 초정 Austenite의 dendrite 성장에 기인한 현상으로 사료되며, 과공정의 경우에는 흑연형태에 따라 편상에서 CV, 구상으로 갈수록 증가하는데 이것은 구상, CV가 편상에 비해 Mushy 응고정도가 크다는 것을 의미한다.<sup>(3)</sup>

Table 4. The rate and starting time of SURFACE SOLIDIFICATION LAYER of various composition and graphite shape.

Composition graphite shape	stage	Hypoeutectic		Eutectic		Hypereutectic	
		rate (mm/Min)	time (SEC)	rate (mm/Min)	time (SEC)	rate (mm/Min)	time (SEC)
Flake graphite	1st	1.80	25-	1.32	25-	0.44	25-
	2nd	14.10	45-	18.66	60-	20.52	70-
C.V. graphite	1st	1.68	25-	0.96	25-	0.32	28-
	2nd	15.00	55-	14.10	65-	24.36	80-
Spheroidal graphite	1st	0.96	32-	0.58	30-	0.07	32-
	2nd	15.00	60-	22.32	80-	38.40	95-

\* 1st ; First stage of the formation of solidification layer.  
2nd ; Second stage of the formation of solidification layer.



3-5 熱分析實驗의 結果

MDE 및 냉각속도, 過冷程度를 알기위해 열분석실험을 行하였다. Fig.9는 아공정 Fig.10은 과공정 조성에 대한 냉각곡선이며, Table 5에 MDE 및 냉각속도를 나타냈다.

MDE ( mushy degree of eutectic solidification )는 金水泳등<sup>(2)</sup>이 주철의 mushy응고정도를 정량화하기 위한 것으로 다음과 같다.

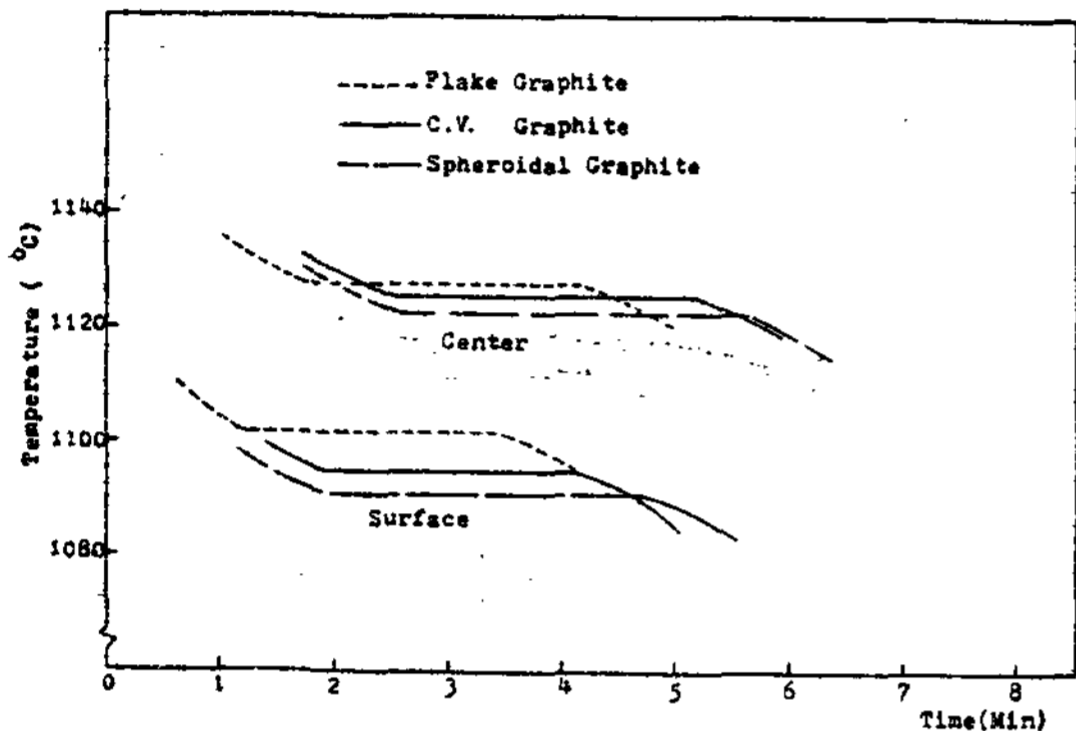


Fig. 9. Comparison of cooling curves at mold center and surface for Flake, Spheroidal and C.V. graphite cast iron in hypoeutectic [C.E=3.9]

$$MDE = \frac{\text{중심응고완료시간} - \text{중심응고개시시간}}{\text{중심응고개시시간} - \text{표면응고개시시간}}$$

MDE 값이 0이면 완전 skin type 응고, 1 이상이면 mushy type 응고이며 수치가 클수록 mushy type 응고의 경향이 커지는 것을 나타낸다. CFR ( center-line feeding resistance )와 MDE는 다음과 같은 관계가 있다.

$$CFR = \frac{100 MDE}{MDE + 1} (\%)$$

Table 4에서 아공정은 흑연형태에 따라 MDE수치가 3~5범위에 있는데 이것은 유출법실험의 결과에서 나타나는 mushy type 응고구간인 제 2생성기 증가율이 거의 비슷한 것과 일치하며 CFR로 환산하면 75~82%로 비교적 압탕하기는 좋다. 과공정은 MDE수치가 편상에서 CV, 구상으로 갈수록 증가하는데 이것도 유출법실험 결과의 제 2생성기 증가율이 같은 양상의 증가를 보였다. CFR로 환산하면 편상은 83

%인데 비해 CV는 93%, 구상은 96%로 과공정 CV나 구상은 높은 CFR수치로 주조시 收縮孔이 발생할 가능성이 많다고 사료된다.

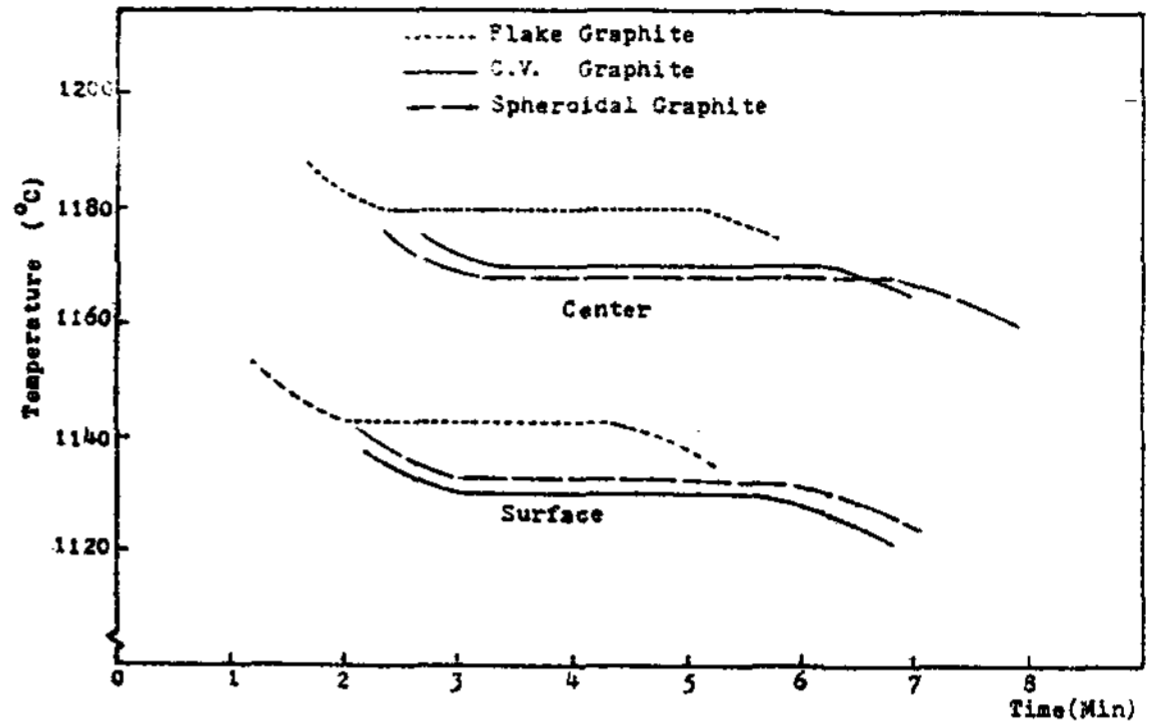


Fig. 10. Comparison of cooling curves at mold center and surface for Flake, Spheroidal and C.V. graphite cast iron in hypereutectic [C.E=4.7]

과냉정도는 정상적인 조사만 했다. 아공정에 비해 과공정이 높은 공정정체를 보인 것은 과공정에서 높은 Si 함량으로 인해 공정온도가 상승한 것으로 사료되며 Fig.9에서 표면의 공정개시가 편상, CV, 구상의 순서로 과냉이 심해졌는데 이러한 과냉이 유출법 실험의 제 1생성기 개시시간과 관계가 있다고 사료된다. 과공정에서 CV흑연은 구상흑연에 비슷하거나 약간 더 과냉되는데 이는 CV흑연의 핵생성수는 편상과 비슷하여 적은 반면에 핵성장은 흑연가지 끝만 용탕에 접하여 성장하므로 작은 핵의 數와 성장이 어려운 이유로 인한 현상으로 사료된다.

냉각속도는 초정정출온도 이상에서 측정된 것으로 시편이 완전히 응고하는데 요하는 시간과 관계된다. 아공정의 경우가 과공정보다 응고가 빠르는데 초정의 相異에 의한 냉각속도의 差異에 의한 것으로 사료된다.

4. 結 論

조성과 흑연형태에 따른 응고양상은 다음과 같다.

- ① 초기 표면응고층 생성은 아공정조성은 austenite dendrite가 과공정은 얇은 응고膜이 주형벽면을 따라서 성장한다.
- ② 아공정조성은 과공정보다 skin type 응고한 두께가 크며, 낮은 mushy type의 응고를 한다.

③ 아공정조성은 흑연형태에 따라 mushy type 응고 경향의 변화가 작고, 과공정은 편상에서 CV, 구상으로 갈수록 높은 mushy type 응고경향을 나타낸다.

④ CV흑연주철은 편상과 구상의 중간치의 mush응고정도를 나타낸다.

Table 5. M.D.E. and cooling rate.

Graphite Shape Compo sition		Flake graphite	C.V. graphite	Spheroidal graphite
Hypoeute- ctic	M.D.E	3.4	4.7	4.5
	cooling rate (°C/SEC)	1.43	0.93	0.86
Hypereu- tectic	M.D.E	5.1	11.2	26
	cooling rate (°C/SEC)	1.15	0.53	0.30

< 참고문헌 >

1. E. Nechtelberger et al; 49th International Foundry Congress CHICAGO (1982).
2. 金, 小岩井, 草川; 鑄物 vol.43-12. pp 1036~1044 (1973)
3. 金, 小井, 星野, 草川; 鑄物 vol.43-4 pp209~270 (1973)
4. D.M. Stenfanescu, F. Martinez, I.G. Chen. AFS

- trans. Vol. 83-16 pp. 205-216 (1938).
5. J.D. Verhoeven; John Wiley & Sons pp. 279-315 (1975).
6. 草川, 吉田; 鑄物 Vol. 38-6 pp. 372 (1968).
7. R.W. Heine, C.R. Loper, Jr, P.C. Rosenthal; "Principles of Metal Castings", Ch 8. McGraw-Hill (1967).
8. A. Ohno; "The solidification of Metals" pp. 42-48 pp. 71-73, Japan (1976).
9. E.V. Pan, K. Ogi, C.R. Loper Jr.; AFS Trans Vol. 82-120 pp. 509-526 (1982).
10. 村井, 原田, 堀口, 加山; 鑄物 vol.48-2 pp85~91 (1978)
11. 李 啓完, 廉 熙澤; "鑄造工學" pp10~32 (1984)
12. 金水泳, 梁勳永; "金屬材料學" pp285 ~ 365 文運堂 (1974)
13. H. Itofuji, Y. Kawano, N. Inoyama, S. Yamamoto AFS Trans. Vol. 83-106 pp. 831- (1983).
14. 木下竹本; 鑄物 Vol. 43-12 pp. 1045-1052 (1973).
15. 川野, 井, 山; 鑄物 Vol. 42-9 pp. 709-711 (1972).
16. ASM; "Source Book on Ductile Iron" pp. 172-178 USA (1977).
17. M.M. Shea; AFS Trans. Vol. 78-01 pp. 7-12 (1982).
18. 金喆進; 漢陽大學校 工學碩士學位論文 (1984)