

論 文

C/V 흑연주철의 미세조직에 미치는 Cu 첨가의 영향

박흥일 * 김명호 **

Effects on Copper Addition on the Microstructure of Compacted Vermicular Graphite Cast Iron

Heung-Il Park , Myung-Ho Kim

ABSTRACT

The effects of copper as an alloying element on the microstructure of Compacted Vermicular graphite cast iron which was treated with Mg-REM spheroidizer have been studied.

With the increase of copper content up to 2.0wt.%, the following results were obtained;

First, the ratio of residual magnesium content in the as-cast iron has been found to be increased, possibly due to the decrease of sulfur content in the melt. Thus, the morphology of graphite in the as-cast iron has been found to be more nodular type.

Second, the proportion of pearlite in the matrix has been found to be increased, however the matrix being with free carbide precipitates in the copper range of 1.2wt.% to 2.0wt.%.

Third, the tensile strength of the as-cast iron in the temperature up to 400°C was increased.

1. 서 론

주철은 용탕처리법과 응고조건, 합금원소 첨가에 따른 화학성분의 차이에 의하여 흑연형상과 기체조직은 크게 영향을 받을 뿐만 아니라, 주철의 기계적 물리적 성질 역시 이 흑연형상과 기체조직에 의존된다는 것은 주지의 사실이다.

그런데 구상흑연주철의 제조공정에서 흔히 경험할 수 있는 불완전 구상흑연 형태를 가지는 주철의 주조성은 회주철에 가깝고, 강도는 구상흑연주철에 근접하는 등의 특징이 주목되어 1979년 부터 C/V흑연주철(compact vermicular graphite cast iron)이라고 명명되어 주철의 새로운 소재로 각광을 받고 있다^{1)~6)}.

이러한 C/V흑연주철의 안정한 제법확립에 대하여 현재까지 많은 연구가 진행되고 있으며^{7)~11)}, 자동차부품, 유압기계부품 및 산업용 기계의 소재등에 그 활용범위가 점차 확대되고 있다^{12)~14)}.

그러나 C/V흑연주철은 흑연형태상의 특징 및 C/V흑연화제의 화학성분 때문에 기체조직이 ferrite 화하기

가 매우 쉽고 비교적 강도 및 경도가 낮아지는 경향이 있다¹⁵⁾¹⁶⁾. 따라서 C/V 흑연주철도 주철의 특성을 충분히 발휘하면서 광범위한 공학적인 요구를 충족시키기 위해서는 높은 강도와 경도, 내마멸성 및 내부식성등을 향상시켜 주철재료로서의 특성을 극대화시킬 필요가 있다.

이러한 목적을 달성시키기 위한 하나의 방법으로 합금원소를 첨가하여 주철의 기체조직을 강화시키고 있으며, 이들 중 특히 Cu는 단독 또는 기타원소와 함께 회주철이나 구상흑연주철에 첨가하면 기체조직의 pearlite 화 및 이의 미세화를 촉진하여 상기한 공학적인 요구를 만족시킨다고 보고 되고 있다^{17)~21)}. 그러나 C/V 흑연주철에 대한 Cu첨가의 영향을 조사한 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 Cu의 첨가량이 각각 다른 용탕으로 부터 비교적 안정한 C/V흑연조직을 얻을 수 있다고⁸⁾ 알려진 Mg-REM 합금을 전시험용탕에 대하여 일정량 처리한 후 화학성분의 변화, 흑연조직의 변화, 기체조직의 변화 및 기계적 성질등을 조사하여 C/V흑

본 논문은 1985년도 추계연구발표대회(1985.11.9)에서 발표한 것임.

* 창원기능대학 조교수

** 울산대학교 공과대학 교수

연주철의 미세조직에 미치는 Cu 첨가의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

Cu를 제외한 기타 화학성분이 일정한 성분범위내에 들어 가도록 원료선과 합금철을 배합하고 (Table. 1, Table. 2), 유도용해로 (3KHz, 25kgs)에 장입하여 대기중에서 용해하였다. 장입 원재료의 성분조정을 위한 예비용해는 하지 않았으며, 이때 사용된 용해로의 내화물은 magnesia 도가니이다.

Table 1. Materials balance(kgs)

Material	Amounts
Pig Iron	23.0
Electrolytic Iron	2.0
Fe-Si	0.25
Ca-Si	0.05
Electrolytic Copper	0.2-2.0%
Inoculant	0.6%

Table 2. Chemical composition of materials(wt.%)

Material	Comp.	C	Si	Mn	P	S	Cu
Pig Iron		>3.40	1.40 -1.80	0.30 -0.90	<0.30	<0.050	
Electrolytic Iron		0.015	0.013	0.05	0.008	-	
Fe-Si			75.0				
Electrolytic Copper							>99.9

탕온이 1,500~1,550°C가 될 때까지 장입재료를 신속하게 용해·승온시킨 후 Fe-Si을 투입하고, Cu는 출탕직전에 처리용탕에 대한 중량비율로 각각 0.0%에서 2.0%까지 0.2%간격으로 첨가하였다. 계속하여 미리 예열시켜 준비한 ladle에서 sand wich 방법으로 Mg-REM 합금(Table.3) 및 Ca-Si 일정량을 동시 처리하였다. (Fig.1)

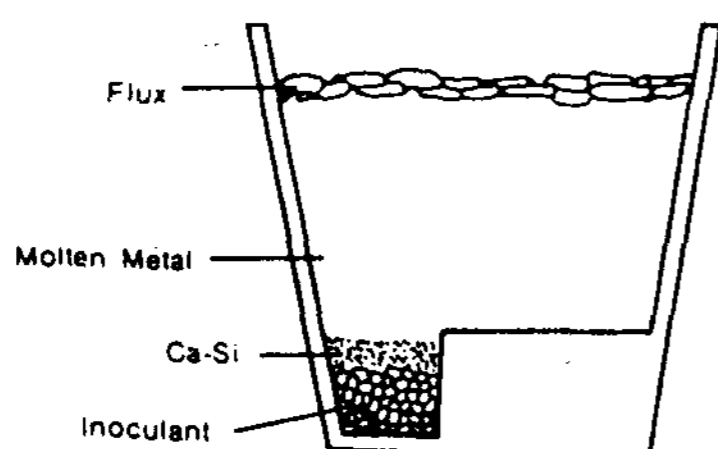


Fig.1 Schematic diagram of inoculation ladle

Table 3. Composition of Mg-REM alloy(wt.%)

Fe	Si	Mg	Ca	Ce	REM
Bal.	40.0	4.4	1.75	8.7	8.7

용탕처리 후 25mmφ×400mm 치수의 환봉(경사주입)과 냉각속도에 따른 영향, 즉 두께감수성을 알아보기 위하여 step block(Fig.2)을 생사주형으로 동시에 주입하였다. 이때의 주입온도는 1,400°C 전후였다.

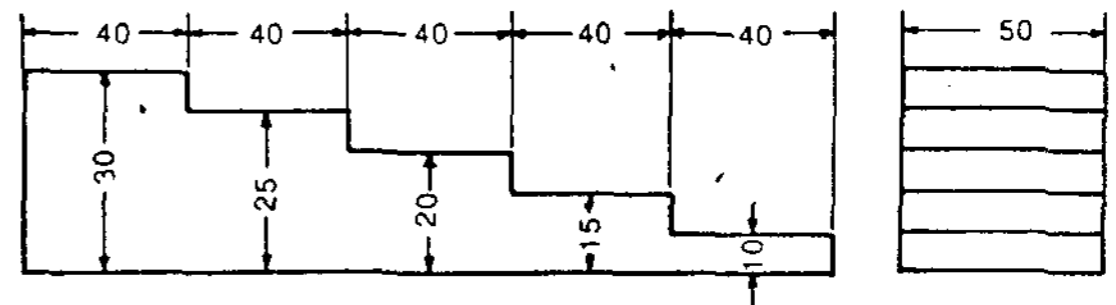


Fig.2 Dimensional profile of the step block

화학성분은 chill 형으로 채취된 시편으로 분광분석하였고, 흑연조직 및 기지조직의 변화를 조사하기 위하여 광학현미경, 주사전자현미경(SEM) 및 WDS(Wave-length-Dispersive Spectrometer) 관찰을 시도하였다. 또한 흑연입자수, 흑연립의 평균면적 및 기지조직의 pearlite 면적을 등은 정량TV화상해석장치로 조사하였고, Fig.3의 인장시편을 환봉으로 부터 가공하여 상온 및 400°C까지의 고온인장시험을 하였다.

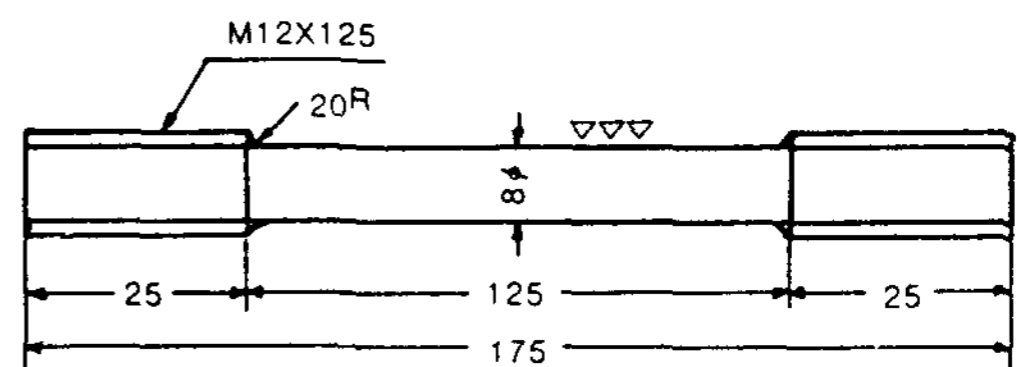


Fig.3 Dimensional profile of the tensile specimen

3. 실험결과 및 고찰

3-1 화학성분의 변화

Table.4는 본 실험에 사용된 시료의 화학성분 분석치이며, Fig.4는 Cu첨가량에 대한 Cu 분석치 관계를, Fig.5는 Cu첨가량에 따른 잔류 Mg 회수율과 S의 분석치 변화를 나타낸다.

Cu회수율은 Cu첨가량이 증가함에 따라 완만하게 감소하였고, Cu가 1.6% 첨가될 경우 약 85%의 회수율을 보였다.

Fig.5의 잔류 Mg 회수율과 S량의 관계에서 용탕중의 Cu 함량, 즉 Cu첨가량이 증가할 수록 일정량의

Table 4. Chemical composition of specimens(wt.%)

Cu Addition (wt. %)	C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu
0.0	3.71	2.32	0.27	0.070	0.0150	0.0080	-
	3.61	2.09	0.32	0.070	0.0224	0.0070	-
0.2	3.72	2.32	0.29	0.073	0.0200	0.0126	0.186
0.4	3.73	2.30	0.29	0.070	0.0140	0.0090	0.370
	3.62	2.25	0.31	0.070	0.0150	0.0087	0.340
0.6	3.76	2.30	0.34	0.077	0.0067	0.0109	0.590
0.8	3.67	2.32	0.30	0.070	0.0140	0.0110	0.766
	3.64	2.29	0.30	0.076	0.0159	0.0128	0.774
1.0	3.71	2.36	0.33	0.075	0.0085	0.0091	0.952
1.2	3.69	2.51	0.32	0.070	0.0137	0.0119	1.071
	3.65	2.39	0.30	0.060	0.0140	0.0110	1.132
1.4	3.76	2.23	0.31	0.070	0.0112	0.0123	1.289
1.6	3.67	2.24	0.33	0.077	0.0129	0.0149	1.421
	3.73	2.40	0.30	0.070	0.0119	0.0130	1.381
1.8	3.73	2.00	0.31	0.070	0.0120	0.0134	1.580

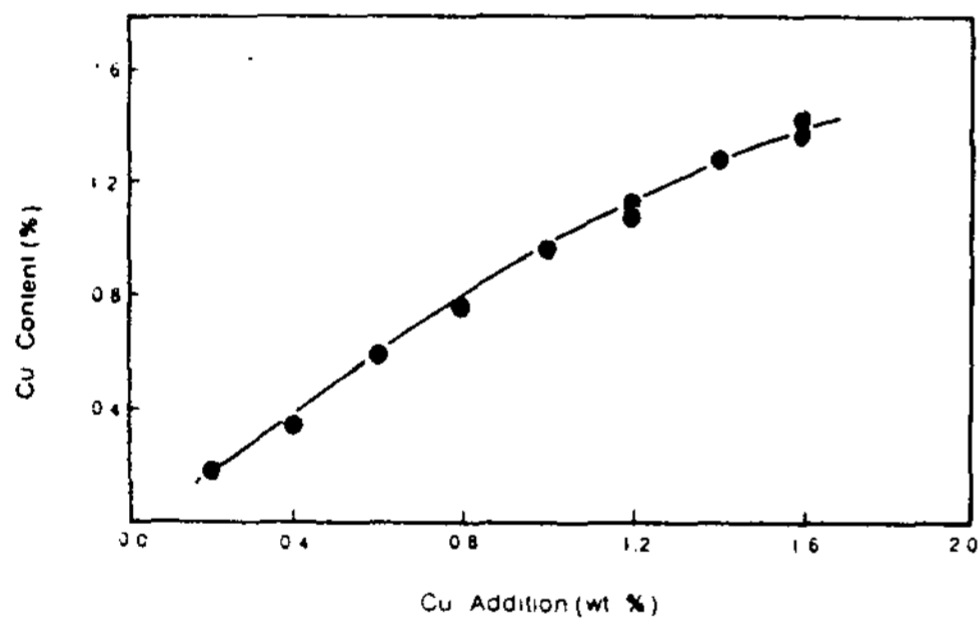


Fig.4 Relation between Cu addition and Cu contents.

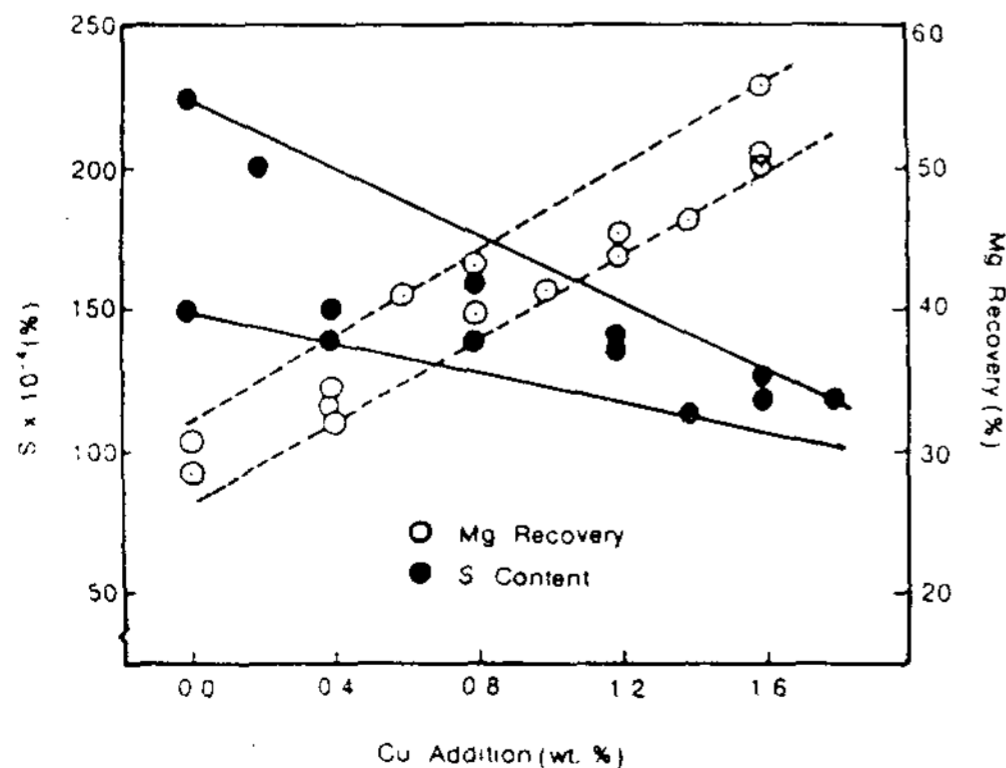


Fig.5 The effects of Cu additon of the residual S content and the ratio Mg recovery.

Mg-REM 합금을 처리시켰는데도 불구하고 Mg 회수율은 Cu를 첨가하지 않았을 경우 30%에서 1.6% 첨가되면 약 55%로 증가하는 경향을 보였다.

이렇게 S량의 감소와 잔류 Mg의 회수율이 증가하는 경향은 용탕중의 S가 출탕 직전, 즉 집종처리전의 용탕에 첨가된 Cu와 결합하여 Cu₂S로의 탈황반응을 일으킴으로^{22) 23)} Cu 첨가량이 증가할수록 Fig5와 같이 S량의 감소 경향을 나타낸 것으로 생각된다. 즉 온도에 따른 유화물의 생성자유 energy 변화관계를 고찰하여 보면²⁴⁾⁻²⁶⁾ Cu가 첨가되는 용탕온도에서 Cu₂S의 생성자유 energy가 FeS의 생성자유 energy 보다 높을 나타내므로 첨가된 Cu는 Fe 용탕중의 S와 반응하여 Cu₂S로의 탈황반응을 일으킬 것이다. 그러므로 용탕중의 S량 감소 결과는 일정량의 Mg-REM 합금이 처리될 때, 합금중의 Mg이 유화물로 소비되는 양이 적어지므로 잔류 Mg의 회수율이 증가한 것으로 여겨진다.

3-2 흑연조직의 변화

photo.1은 Cu첨가량에 따른 흑연조직의 변화를 나타낸 것이다. Cu가 0.4%까지 첨가될 경우 흑연형상 변화는 거의 없었으나, 0.8%를 기점으로 C/V 흑연상에서 구상흑연상으로 변화하는 경향이 뚜렷하였다. 즉 Everest가 제안한 흑연형태분류도²⁷⁾와 비교하여 보면 Cu첨가량이 증가함에 따라 photo.1의 흑연형태는 III → IV → V로 변화함을 볼 수 있다.

Fig.6은 photo.1의 조직을 정량 TV 화상해석을 한 결과치이며 Fig.6에서 보면 Cu첨가량이 증가함에 따라 단위면적당(cm²)의 흑연립수는 감소하며, 흑연립의 평균면적(μm²)은 증가하였다. 즉 Cu첨가량이 증가할수록 흑연립수는 감소하고 흑연립이 조대화됨을 나타낸다.

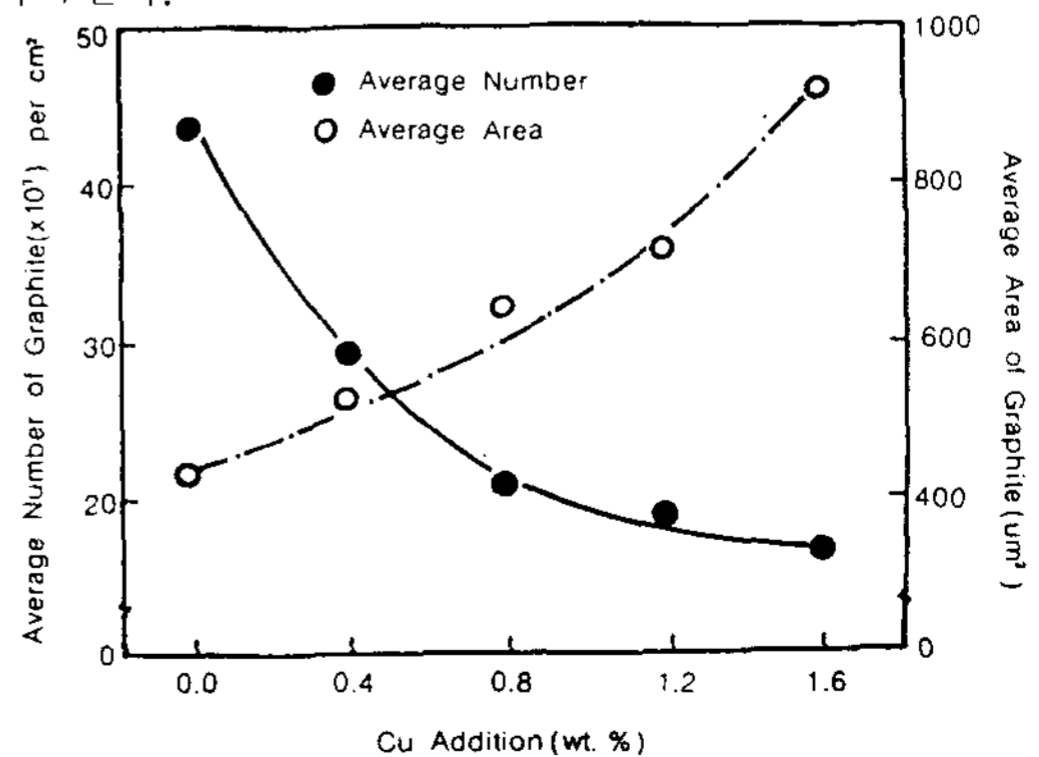


Fig.6 Effects of Cu addition on the number of graphite and the area of graphite.

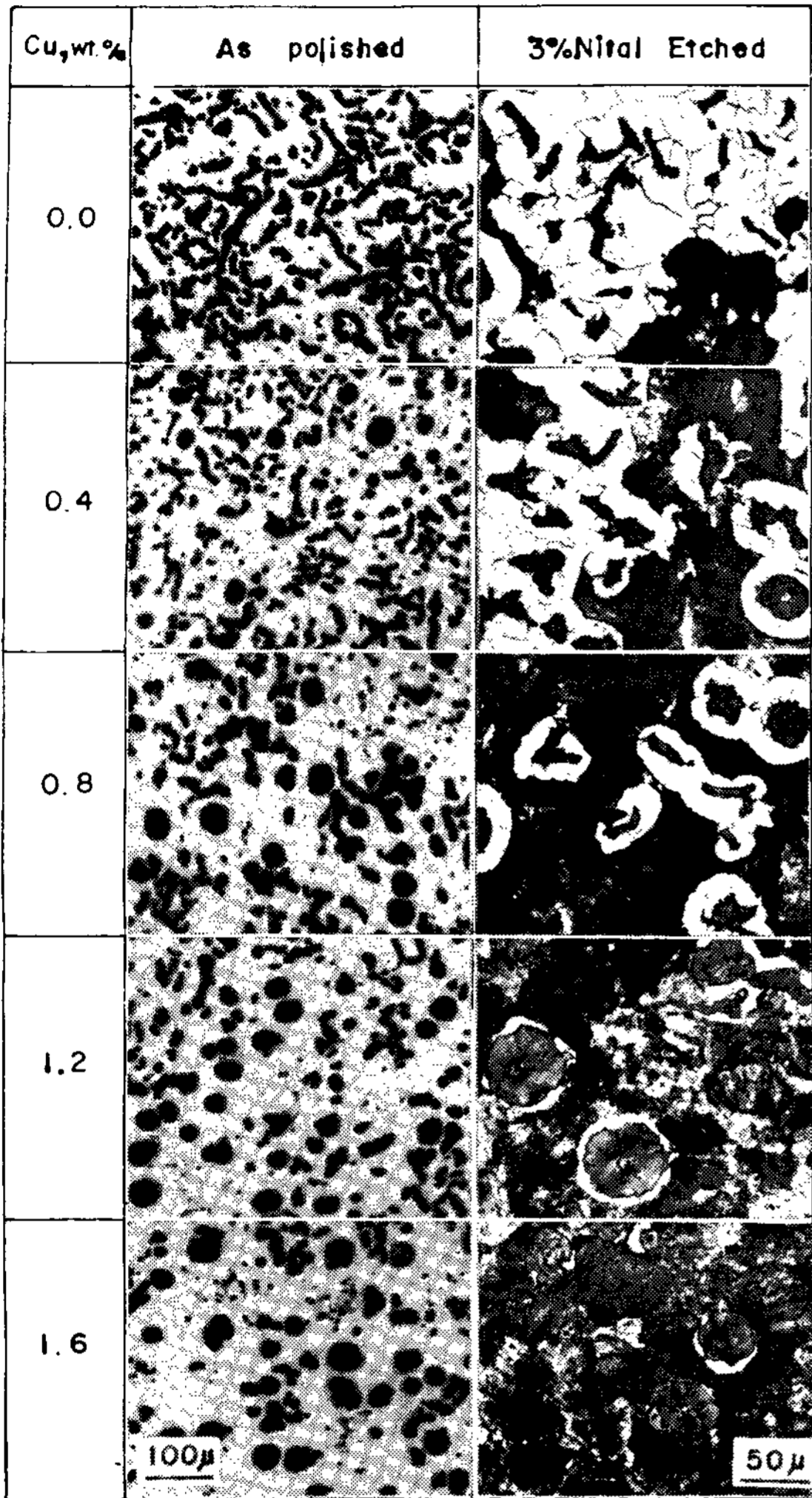


Photo.1 The variation of graphite structure (as polished) and matrix structure (etched) with the Cu content.

이는 Cu가 흑연화 원소로서 주철응고시 평형공정온도(austenite-graphite)와 준안정공정온도(austenite-cementite)의 온도간격을 넓히는 원소이기 때문이라¹⁸⁾고 생각된다.

또한 Cu 첨가량에 따른 흑연립의 구상화현상을 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 Cu 첨가량이 증가할 수록 잔류 S량이 감소하는 현상과, 이에 따라 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 Cu 첨가량이 증가할 수록 Mg 당량 [Mg-equivalent (%) = $Mg(\%) - \frac{3}{4}S(\%)$]²⁸⁾이 증가하는 경향에 기인한다고 생각된다. 이는 안정된 C/V 흑연주철을 제조함에 있어 용탕중의 S 함량이 흑연형태 변화에 대

하여 상당히 제한적인 요소로 작용한다는 보고²⁹⁾와 잘 일치됨을 알 수 있었다.

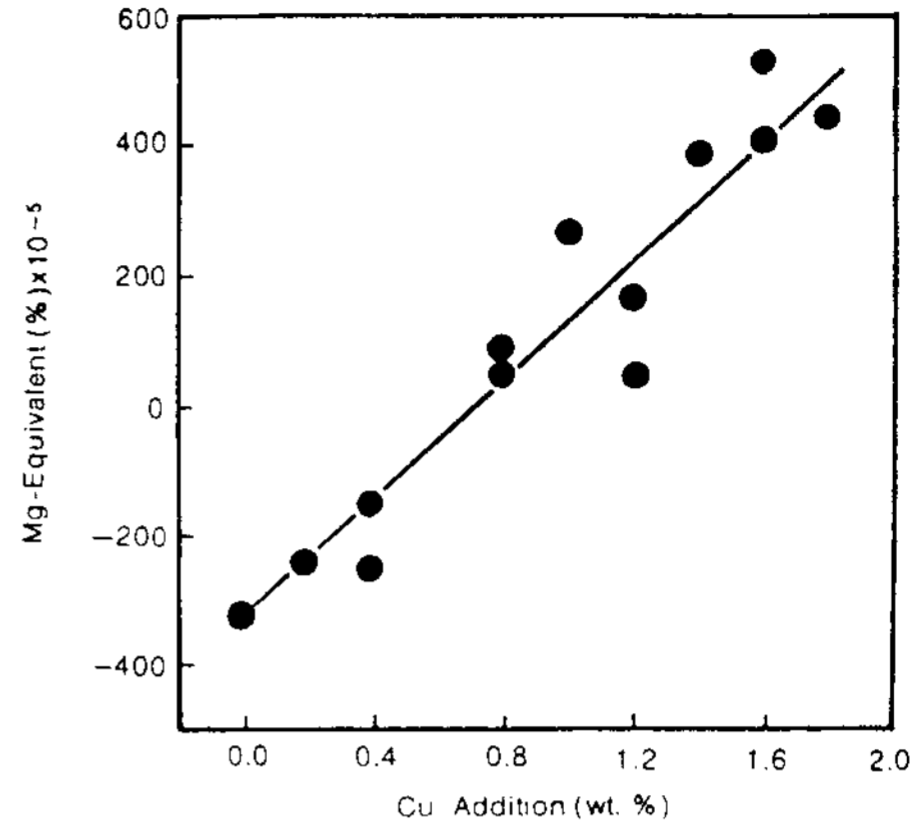


Fig.7 Relation between Cu addition and Mg-equivalent

photo.2는 Cu 첨가량이 각각 0.4, 0.8 및 1.2%인 용탕으로 주조한 step block에서 관찰된 흑연조직의 변화를 나타낸 것이다. 그 결과에 의하면 냉각속도에 따른 흑연형상의 두께감수성은 거의 없음을 알 수 있었다. 이는 Cu가 흑연화 및 pearlite 화의 촉진효과를 나타내기 때문에 두께감수성을 낮춘다는 보고¹⁹⁾³⁰⁾와도 잘 일치한다.

3-3 기지조직의 변화

Fig. 8은 Cu 첨가량 증가에 따른 pearlite 면적율의 변화관계를 나타낸 것이다. 이때의 pearlite 면적율은 photo.1의 기지조직을 TV 화상해석장치로 정량화한 것이다.

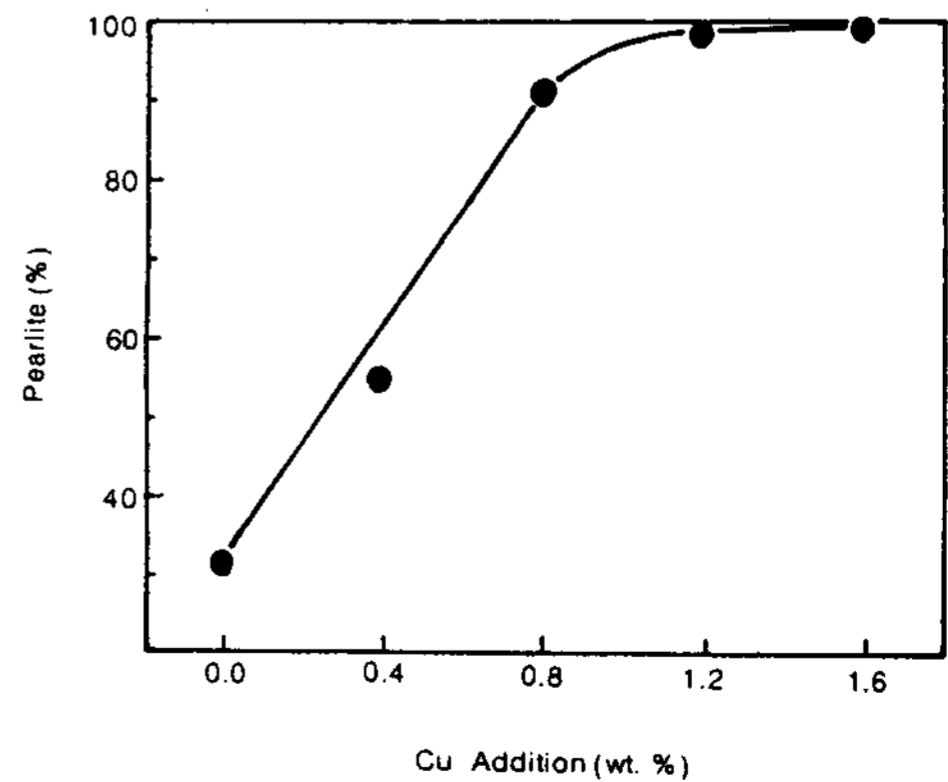


Fig.8 The effects of Cu addition on the area fraction of pearlite.

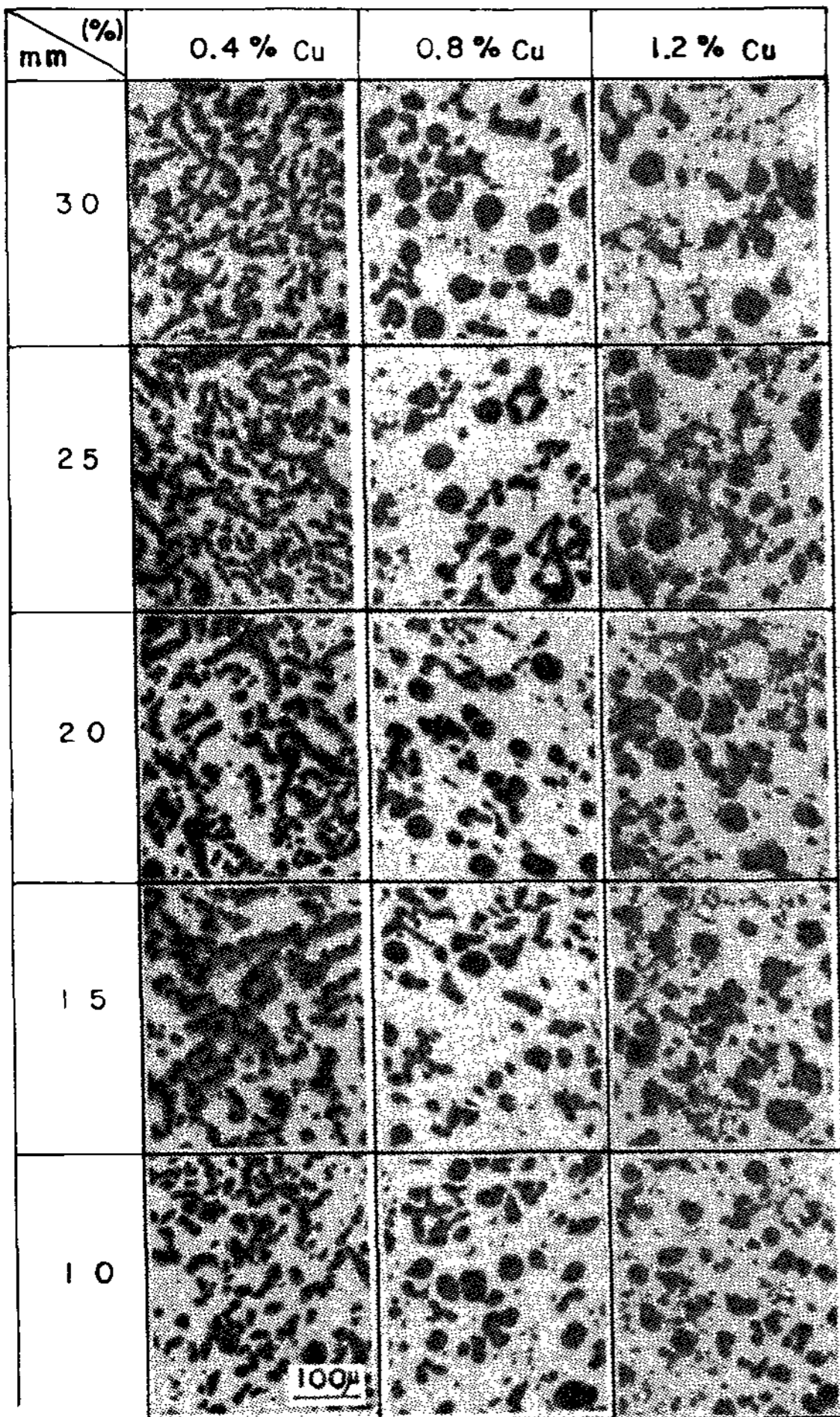


Photo.2 Graphite structure of the step block.

이 결과에 의하면 Cu첨가량이 증가함에 따라 pearlite의 면적율은 거의 직선적으로 증가하고, Cu가 1.2% 이상 첨가되면 100% pearlite를 나타내었다. Cu가 pearlite 비율을 증가시키는 주방상태의 공석변태점에서 Cu는 공석 Cementite의 안정화 원소로 작용하기 때문에 pearlite 촉진효과를 나타낸 것³¹⁾으로 생각된다.

그러나 Cu가 1.2% 이상 첨가되면 photo.2에서 보는 바와 같이 다량의 free carbide가 혼재함을 알 수 있었다. photo.3은 WDS 관찰로 pearlite부와 free carbide부를 비교 관찰한 것이다. 이를 검토하여 보면 Mn, Cr 등은 free carbide 석출부에 Cu, Si 등은 pearlite 기지부에 높은 분포를 나타내고 있다. 이로부터 미루어 볼 때 Cu는 공석 cementite에는 고용되거나 ledeburite의 공석 cementite (free carbide)에는 고

용되지 않음을 알 수 있다.

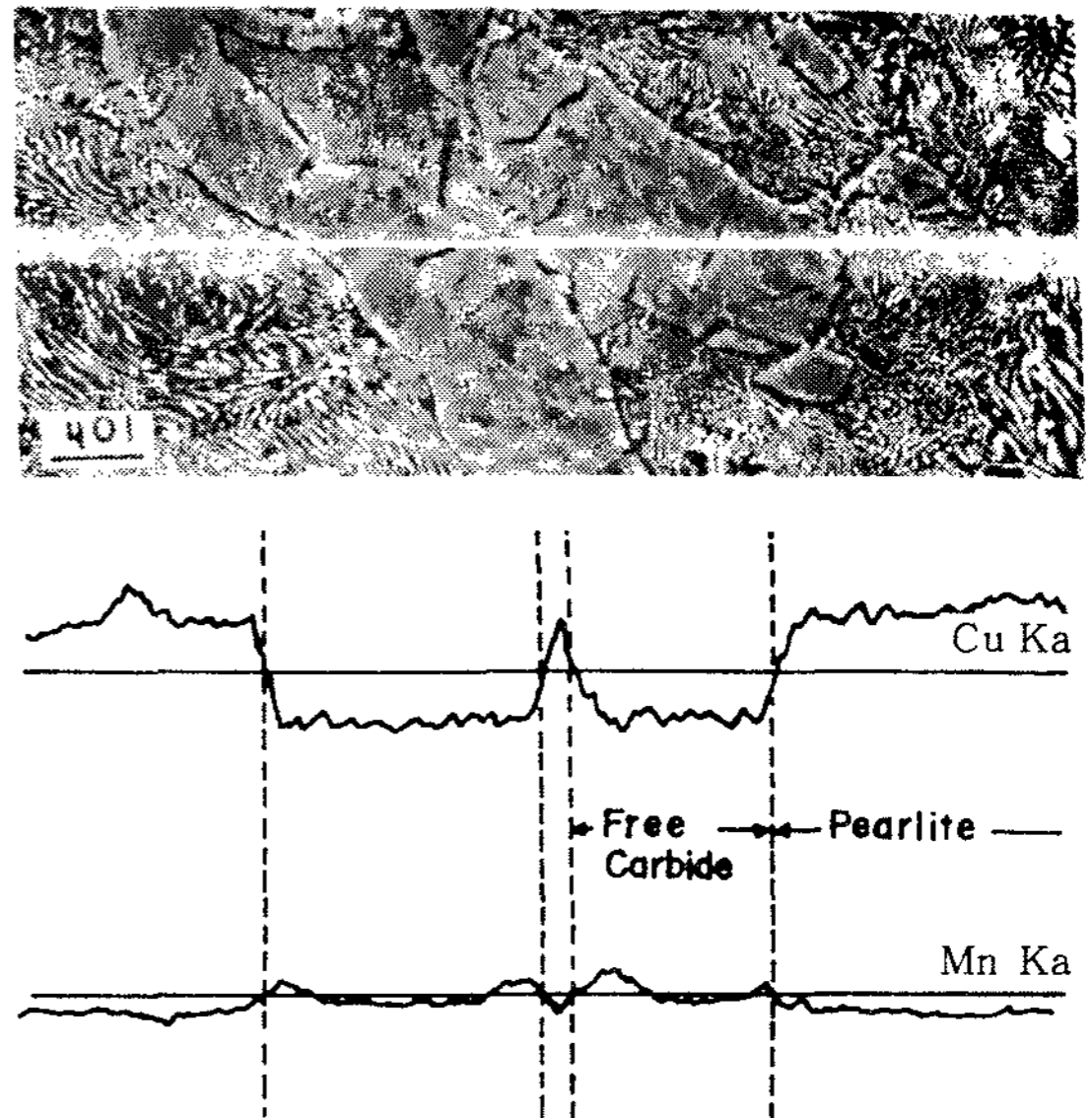


Photo.3 Elemental Cu, Mn X-ray map and corresponding line scanning pattern.

K. P. Cooper³²⁾ 등에 의하면 REM은 carbide의 생성 경향이 심하기 때문에 REM의 적정 접종량은 용탕에 함유되어 있는 S량에 좌우된다고 하였다. 그런데 본 실험에 사용된 C/V 흑연화제 (Table.3)에는 다량의 REM이 함유되어 있다. 그리고 본 실험의 경우 용탕중에 첨가된 Cu는 Fig.5의 결과와 같이 탈황작용을 하여 용탕중의 S함량을 저감시킨다. 따라서 후에 첨가된 C/V 흑연화제중의 REM은 S와의 반응으로 인한 소모가 현저히 적어질 것이므로 용탕중에 과잉으로 잔존하게 될 것이다. 그 결과 이 과잉의 REM이 free carbide의 생성을 촉진시킨 것으로 여겨진다. 그러므로 Mg-REM 합금을 사용한 C/V 흑연화 처리시에는 carbide 석출을 조장하는 Mn, Cr 등의 용탕내 과잉 혼입에도 세심한 주의가 있어야 될 것으로 생각된다.

4. 기계적 성질의 변화

Cu첨가량에 따른 인장강도의 변화관계를 Fig.9에 나타내었으며, 또한 Fig.10은 Cu가 각각 0.4% 및 1.6% 첨가된 시편의 고온인장시험 결과이다. 이들 Fig.에서 알 수 있는 바와 같이 Cu첨가량이 증가함에 따라 상온 및 고온인장강도가 증가하는 이유는 photo.1 및 photo.2에서와 같이 Cu첨가량이 증가함에 따라

C/V 흑연상이 구상흑연화하는 경향과 pearlite 면적을 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 Cu 첨가량이 증가할 수록 pearlite의 lamellar spacing이 미세화하는 경향(photo.4)에도 기인한다고 여겨진다.

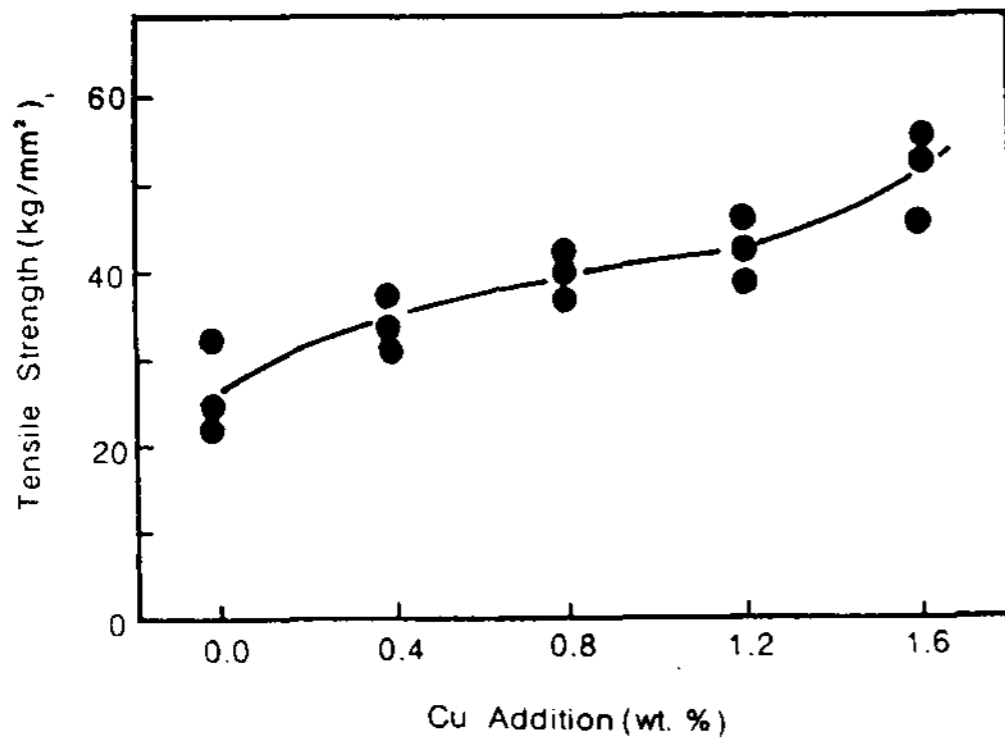


Fig.9 The effects of Cu addition on the tensile strength.

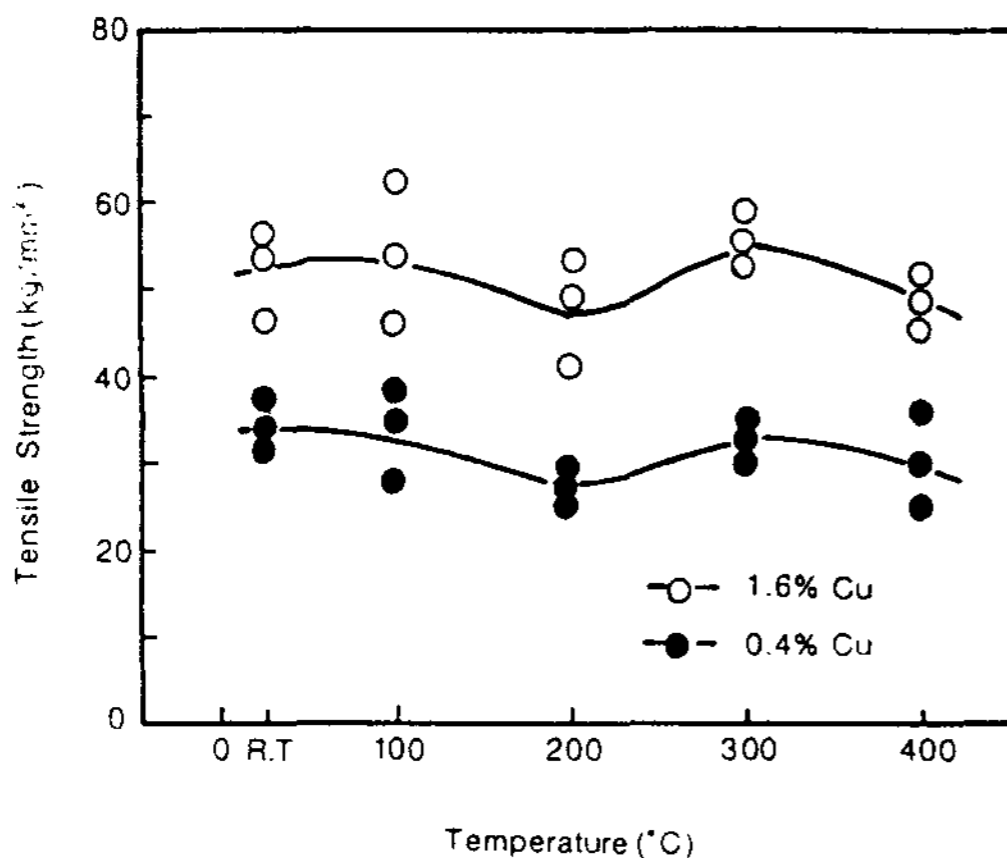
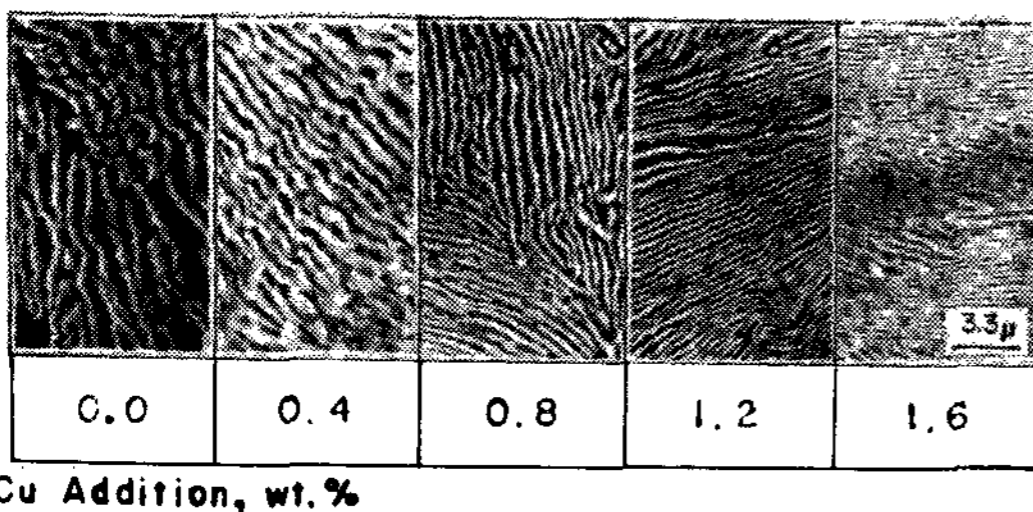


Fig.10 The effects of Cu addition and temperature on the tensile strength.



Cu Addition, wt. %

Photo.4 SEM view of the pearlite

5. 결론

Cu를 각각 0.0%에서 2.0%까지 첨가한 용탕에 일정량의 Mg-REM 합금을 처리하고 Cu 첨가 영향을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) Cu 첨가량이 증가함에 따라 용탕중의 S 함량이 감소하였으며, 또한 구상화원소인 잔류 Mg의 회수율은 증가하였다.

2) Cu 첨가량이 증가할수록 위 1)의 결과 추이에 따라 흑연조직은 C/V 흑연상에서 구상흑연상으로 변화하는 경향을 나타내었다.

3) Cu 첨가량이 1.2% 이상되면 기지조직은 완전히 pearlite화 하였고, 또한 다량의 free carbide가 석출하기 시작하였다.

4) Cu 첨가량이 증가할수록 상온 및 고온인장성질은 향상되었다.

참고 문헌

1. M. Morrogh, W. J. Williams, JISI, 158, 306-322, (1948)
2. K. D. Mills, A. B. Ganabin, U.S. Patent No. 2485760, (1949)
3. G. Nandori, J. Dul, Gisserei-Praxis, 18, (1978)
4. 石原, 綜合鑄物, 123, 6, 6-13, (1982)
5. 千田, 鑄鍛造と熱處理, 386, 3-9, (1980)
6. 千田, 鑄造, 51, 12, 733, (1979)
7. C. R. Loper, R. W. Heine, C. C. Wang, AFS trans, 84, 203-214, (1976)
8. 張, 鍛鑄造と熱處理, 413, 1~11, (1982)
9. 堀江, 鑄物, 149, 7, 393-399, (1977)
10. E. R. Evans 외, AFS trans, 145, 215-220, (1976)
11. 堤, 今村, 日本鑄物協會 CV鑄鐵部會資料, No. 21, (1980)
12. P. A. Green, A. J. Thomas, AFS trans, 87, 569-572, (1979)
13. M. J. Lalich, S. J. Lapresta, Foundry M & T, 9, 56-67, (1978)
14. R. R. Oathout, Modern Casting, Nov., (1979)
15. 川野, 山本, 鑄造, 47, 6, 394, (1975)
16. 堀江, 鑄鍛造と熱處理, 421, 1~a, (1982)
17. W. Fairhurst, Foundry Trade, 155, 3267, 104-123, (1967)
18. J. Dilevins, Gisserei-Praxis, 17, 309, (1967)

19. I.L. May, Copper in Iron and steel, John wiley and Son Ltd., 303-327, (1982)
20. 李海蒼, 金屬學會誌, 20, 4, 350-354, (1982)
21. 許浦寧, 金屬學會誌, 20, 9, 770-774, (1982)
22. D. Fyfe, Proc. 4th Int. Congress on metallis Corrosion, 39 NACE Houston, (1972)
23. D.M. Buck, Proc. ASTM, 19, 224, (1919)
24. J.P. Coughlin, Contribution to the data on theretical metallurgy. XII, U.S. Bureau of mines bull., 542, (1954)
25. J.F. Elliot, Thermochemistry for steel making, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, mass., (1960)
26. J. Chipman, The free energy of silica, 83, 1762-1763, (1961)
27. A.B. Everest, Modern Casting, 4, April, 82-86 (1962)
28. J.F. Janowak, AFS trans, 79, 594-595, (1971)
29. K.J. Best, Foundry M & T, 110, 11, 72-115, (1982)
30. M.T. Angus, Cast iron, Butter worths Co Ltd., 178, (1976)
31. G.I. Sil'man, Russian Casting Production, 10, 412, (1975) (Ref. 19)에서 인용)
32. K.P. Cooper, AFS trans, 86, 267-272, (1978)