

論 文

# CV 흑연주철의 용해현상에 관한 연구

이희춘\*, 임창희\*, 나형용\*

Melting Phenomena of Compacted Vermicular Graphite Cast Iron

H.C. Lee\*, C.H. Lim\*, H.Y. Ra\*

## ABSTRACT

In this study the principles of melting phenomena of compacted vermicular graphite cast iron are discussed by considering the effects of the variation of phosphorus content and heating rate on the quenched microstructure of the specimens.

In compacted vermicular graphite cast iron containing little phosphorus, the melting phenomena are found initially at the outer region of austenite shell and subsequently progressed with the diffusion of carbon through the austenite shell without regard to heating rate. But as the phosphorus content was increased over than 0.12wt. %, the melting phenomena initiated at the boundary of eutectic shell and progressed along the contact area between the melt and graphite tips at higher heating rate. At lower heating rate, the melt of steadite dissolved at the lower temperature than that of eutectic was moved toward the graphite through the austenite grain-boundary and promoted melting of graphite and matrix.

## 1 . 서 론

주철은 기지조직중에 정출한 흑연형태에 따라 편상 흑연주철, 구상흑연주철 또는 CV 흑연주철등으로 구분할 수 있다. 이러한 여러종류의 주철은 다시 용해되어 주철주물을 제조할 때 사용되므로, 주철조직중의 흑연이 어떠한 용해과정을 거쳐 용해되는가 하는 문제는 매우 흥미있는 연구분야라고 생각된다. 따라서 저자등<sup>1-3)</sup>은 동일형상의 흑연조직을 가진 주철이라 할 지라도 용해조건이 변함에 따라 그 응고조직이 다르게 된다는것을 확인하였으며, 또한 편상흑연주철, 구상흑연주철 및 백주철의 용해현상을 연구하여 기존의 흑연형태에 따라 흑연이 용융금속으로 용해되는 거동이 서로 다르게 되었음을 보고하였다.<sup>4-5)</sup>

한편 CV 흑연주철의 응고과정은 많은 학자들에 의하여 연구된바, 대개 다음과 같이 설명하고 있다. 즉 주철용탕이 냉각됨에 따라 용탕중에서 직접 미소구상흑연이 정출하고, 이 구상흑연은 곧 austenite shell로 둘

러 쌓이게 된다.<sup>6-8)</sup> 그리고 공정응고가 진행됨에 따라 austenite shell 은 성장하고 불순물이 석출될 것이다. 이 불순물은 austenite shell 을 이루는 각 grain 의 경계부에 농축되고, 이 부분의 용점을 저하시키게 되므로 액상의 통로를 형성한다. 따라서 흑연은 부분적으로 용탕과 접촉된 상태에서 공정응고가 끝날때 까지 성장한다.<sup>9-12)</sup> 다시 말하면 CV 흑연주철용탕에서는 국한된 일부분에서 흑연과 austenite 및 용탕의 3상이 평형을 이룬 상태에서 공정응고가 진행된다고<sup>13-15)</sup> 설명하고 있다.

그러나 CV 흑연주철의 용해 과정에 대하여서는 아직 연구·발표된바 없으므로, 본 연구에서는 용해조건에 따른 CV 흑연주철의 용해현상을 고찰하였으며, 아울러 CV 흑연주철의 용해현상에 미치는 P의 영향을 검토하였다.

## 2 . 실험방법

### 2-1 . 시료제작

구상흑연주철용 선철인 sored metal , 강철 scrap ,

\* 서울대학교 공과대학 (College of Eng., Seoul National University)

Fe-75%Si 및 가탄제를 50 KVA 고주파유도전기로에 장입하여 용해한 후, 1,450°C에서 일정시간(10분간) 유지하였다. 그리고 흑연구상화제(TDCR-5)를 첨가한 후, 일정시간 fading시키고 1,380°C에서 건조사형에 주입하여  $\phi 20\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 의 CV 흑연주철의 시료를 제조하였다. 한편 동일 용탕에 Fe-15%P를 첨가하여 P 함량이 다른 시료도 제조하였다. 그리고 각 시료를 Ar 가스 분위기의 Lindberg 로에서 열처리하여 기지조직을 완전 ferrite 조직으로 만들었으며, 재용해과정에서의 조직변화를 쉽게 관찰할 수 있도록 준비하였다. 본 실험에서 제조한 각 시료의 화학조성은 Table 1과 같다.

Table.1 Chemical composition of CV graphite cast iron (wt%)

Element Specimen	C	Si	Mn	P	S	Mg
Sample A	3.30	2.60	<0.015	<0.01	0.02	0.026
Sample B	3.40	2.92	<0.015	0.12	0.01	0.029
Sample C	3.24	2.76	<0.015	0.65	0.01	0.027

2-2. 재용해방법

본 실험에서는 급속가열시의 용해현상을 조사하기 위하여 Fig.1과 같은 나선형 siliconit 로를 사용하였다. 즉 이 siliconit 로를 일정한 온도로 가열시켜 놓은 후, 시편을 노내에 삽입하고 일정한 시간동안 유지시켰다가 물 속에 떨어뜨려 급냉시켰다. 이때 시편은 일부분이 순간적으로 가열·용해될 수 있도록 시편의 끝부분이 날카롭게 가공한것을 사용하였다.

한편 가열속도가 느린 경우의 용해실험에서는 Fig.2와 같은 salt bath를 사용하였으며, salt의 조성은 Cu-10%Si이었다. 이때 용융 salt 위에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 덮어줌으로 열의 방출을 억제하였으며, 가열시 시편에서의 탈탄을 방지하기 위하여 석영관에 시편을 넣고 10<sup>-3</sup> mm Hg 정도의 진공상태에서 밀봉하였다. 그리고 석영관을 salt bath중에 삽입하여 5°C/min의 승온속도로 가열하고, 염욕의 온도가 목표온도에 도달되면 석영관을 염욕에서 신속하게 꺼내어 물 속에 넣고 깨뜨려 급냉시켰다.

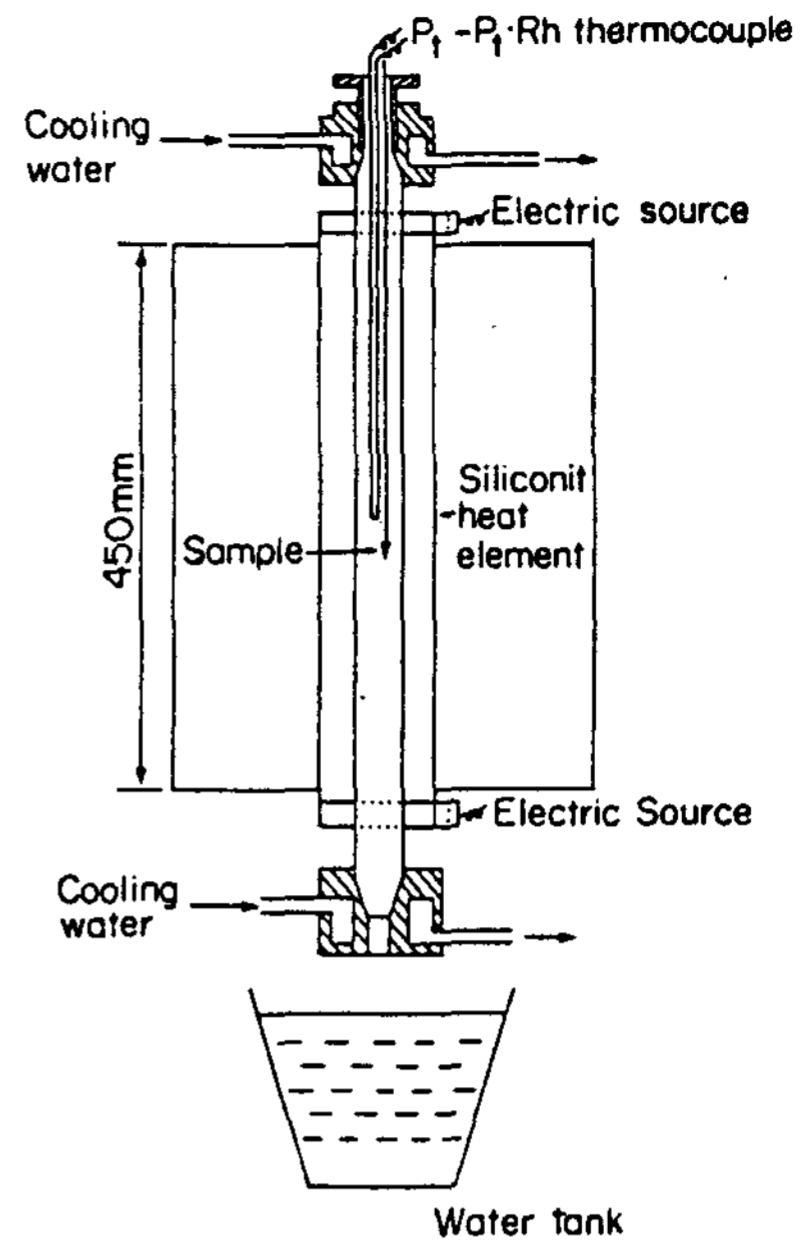


Fig.1. Apparatus for rapid heating and quenching.

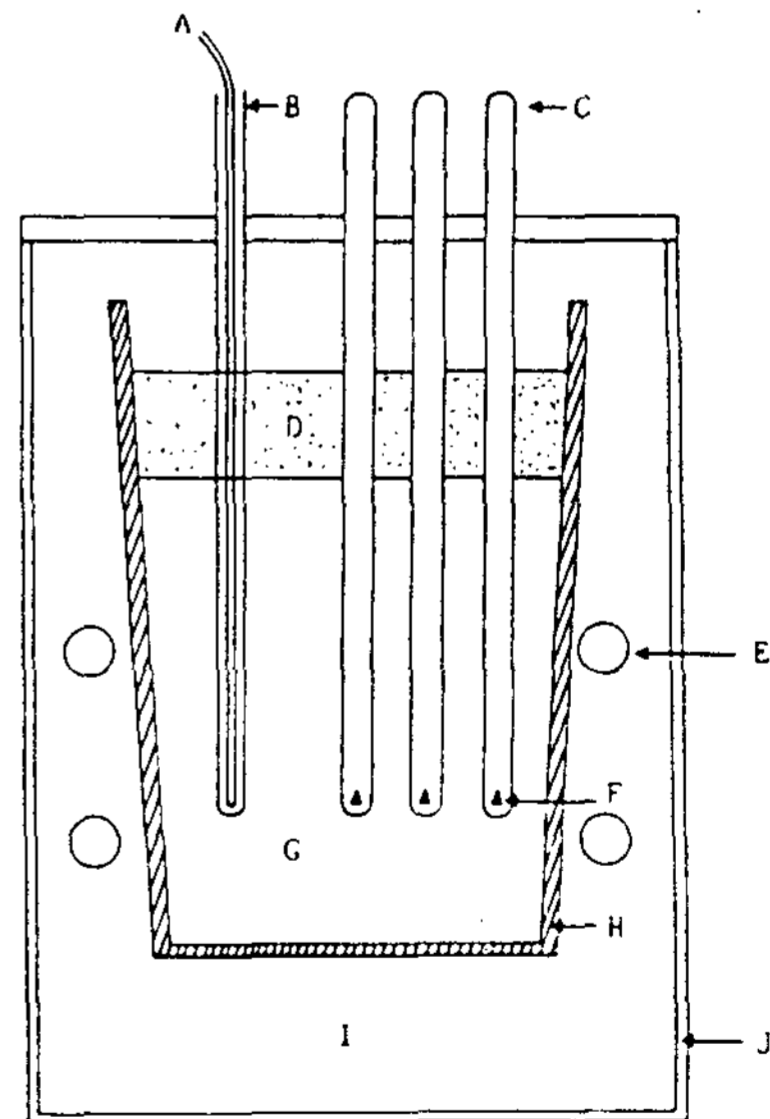


Fig.2. Apparatus for slow heating.  
 (A) Pt-Pt.Rh thermocouple  
 (B) Quartz tube  
 (C) Quartz vacuum tube  
 (D) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder  
 (E) Heating element (F) Specimen  
 (G) Salt(Cu-10%Si)  
 (H) Graphite crucible  
 (I) Insulator (J) Fe plate

### 3 . 실험결과 및 고찰

#### 3-1 . 급속가열시의 용해현상

Photo.1 은 CV 흑연주철을 완전 ferrite조직으로 열처리한 경우의 조직사진이다. Photo.1(a)는 P를 첨가하지 않은 시편의 조직으로 ferrite기지에 CV흑연이 정출

되었음을 나타내고 있다. 그리고 Photo.3은 흑연주위를 EPMA로 선분석한 결과로서, CV 흑연 주위의 austenite shell에는 Si의 농도가 높다는 것을 알 수 있다. 따라서 P함량이 적은 CV 흑연주철을 급속가열할 경우에는 Si가 농축된 austenite shell의 외부에서 부터 먼저 용해된다고 고찰된다.

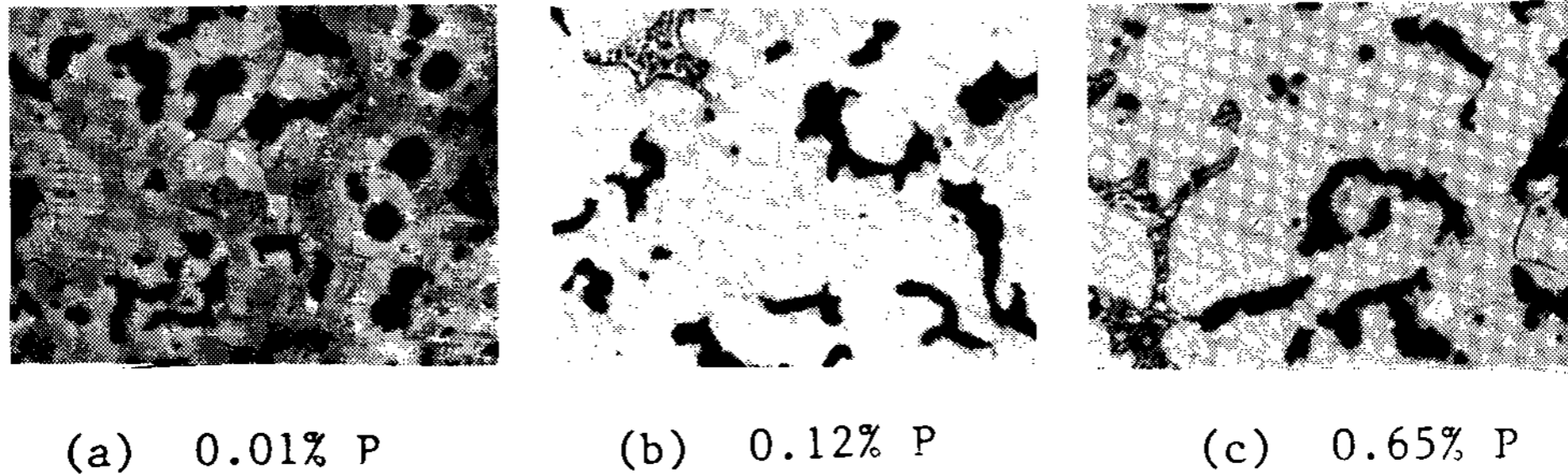


Photo 1. Microstructure of CV graphite cast irons, as annealed (X 100)

되어 있으며, Photo.1(b) 및 (c)는 각각 P를 0.12% 또는 0.65% 함유한 시편의 조직으로서 ferrite기지에 CV흑연이 정출되어 있고, P의 함량이 증가될 수록 eutectic cell boundary에 steadite가 많이 석출된 것을 볼 수 있다.

즉 완전 ferrite 조직으로 열처리한 경우, CV 흑연 주위의 탄소농도는 Fig.3(a)와 같이 기지내에 균일하게 분포될 것이다. 그러나 치환형 확산을 따르는 Si는 확산속도가 대단히 느리므로<sup>16)</sup> austenite영역으로 가열되더라도 Fig.3(b)와 같은 분포상태를 그대로 유지할 것이다.<sup>5)</sup> 따라서 CV 흑연으로부터 거리가 멀어짐에

Photo 2는 P가 거의 없는 시편을 급속가열시킨 후 수냉시킨 경우의 조직사진으로서 CV 흑연주위에 austenite shell이 남아있고, 그 shell 외부가 먼저 용해

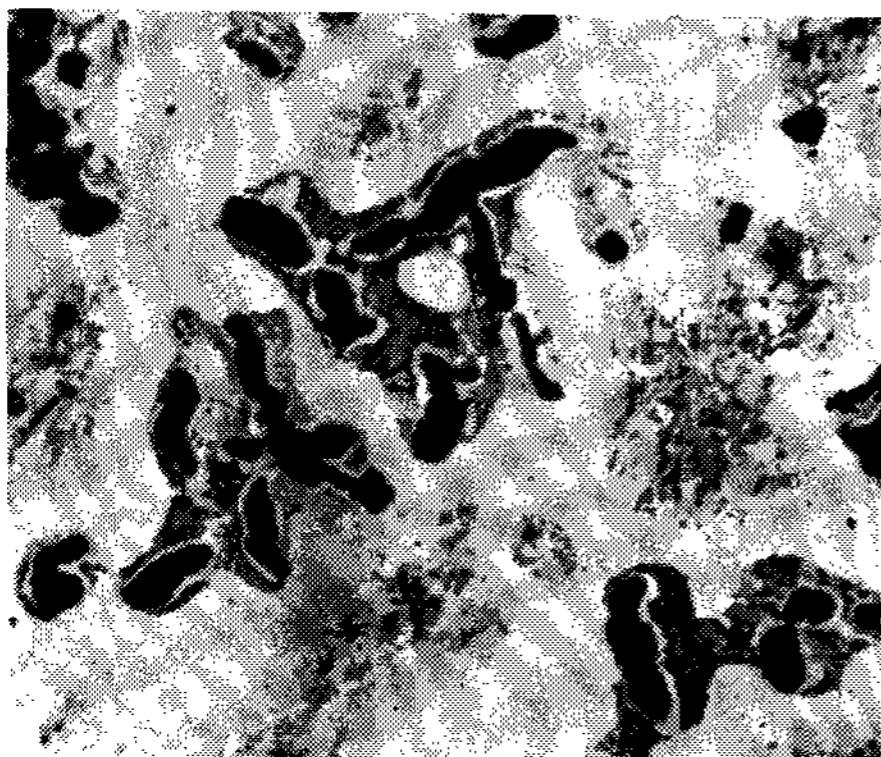


Photo 2. Microstructure of CV graphite cast iron containing little phosphor, rapidly heated and water quenched. (X 200)

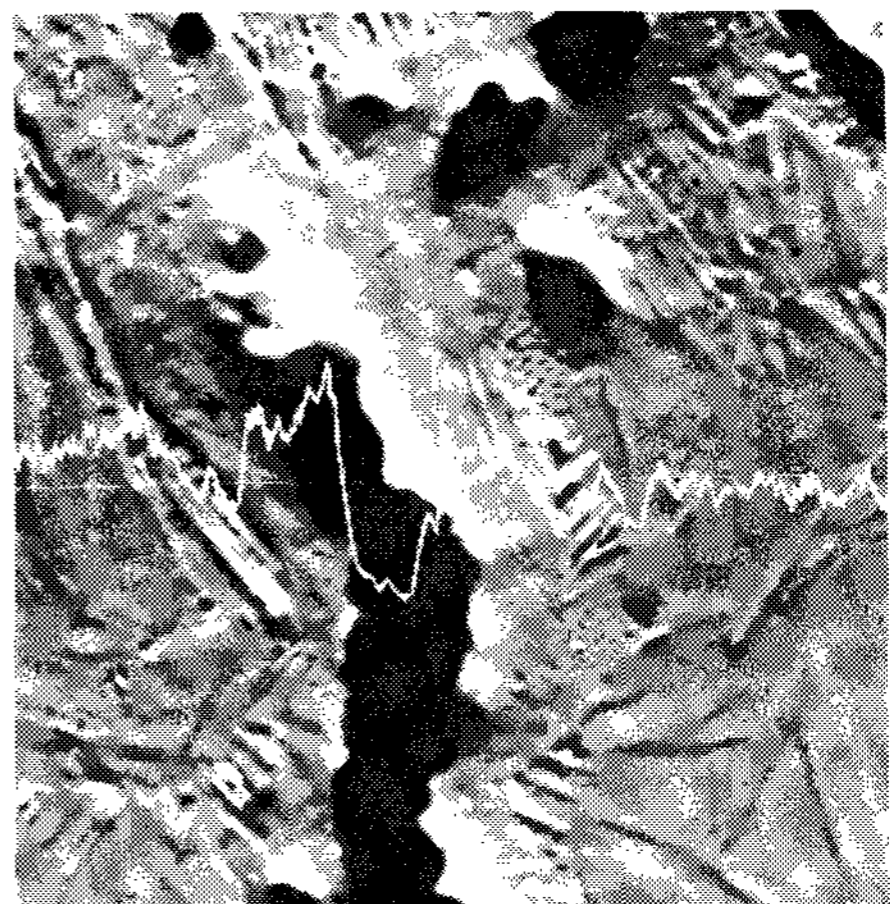


Photo 3. EPMA line analysis of Si in CV graphite cast iron containing little phosphor, rapidly heated and water quenched (X 1000)

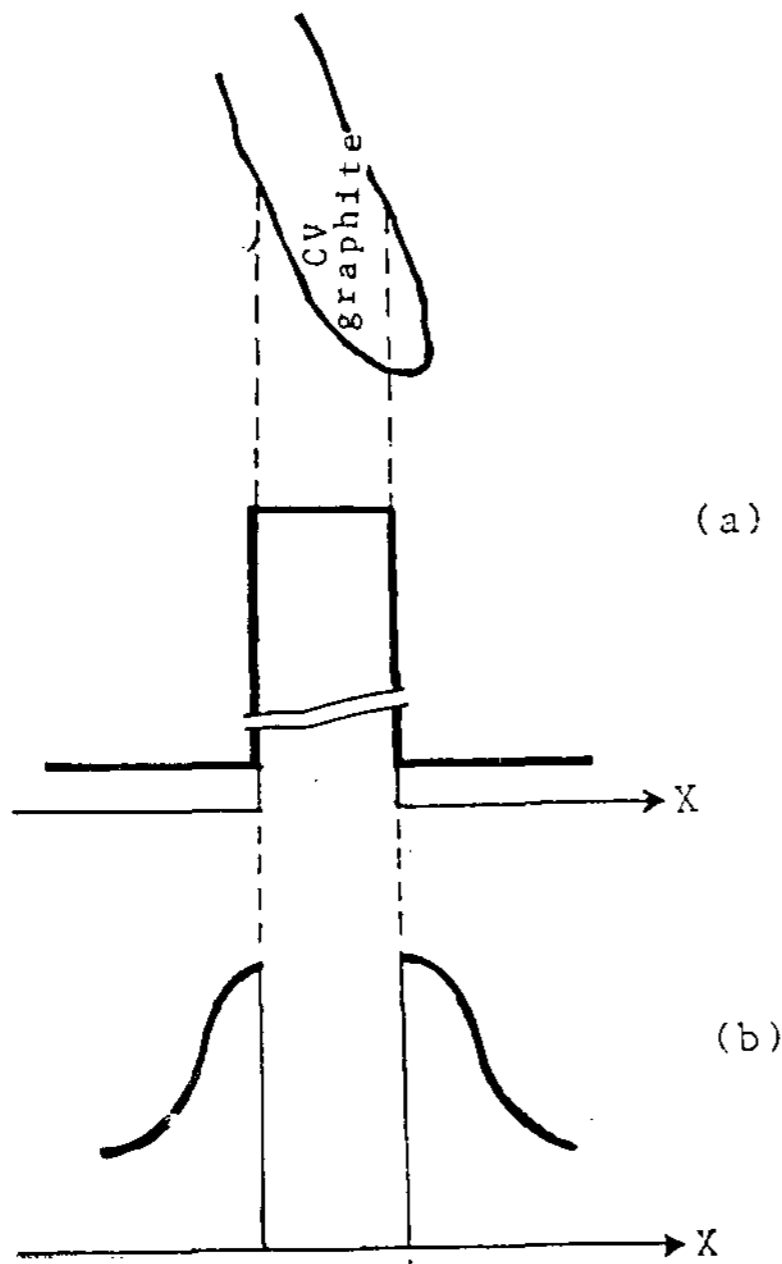


Fig. 3 Schematic illustration of carbon and silicon distribution near CV graphite in annealed structure

따른 기지내의 포화탄소농도는 Fig. 4(a)와 같이 표시할 수 있다. 즉 Si는 탄소의 activity를 증가시키는 원소<sup>17)</sup>이므로, Si의 농도가 높은 부위에서는 탄소의 고용도가 낮아지기 때문이다. 따라서 CV 흑연 주위는 Si 농도가 높고 탄소함량이 낮으므로 용해온도가 높아진다. 그러나 CV 흑연에서 멀어질수록 Si 농도는 낮아지고 탄소농도는 높아지기 때문에 용해온도가 낮아진다. 결국 CV 흑연으로부터 거리가 멀어짐에 따른 용해온도의 변화를 나타내면 Fig. 4(b)와 같이 표시할 수 있다. 따라서 용해온도가 낮은 부위, 즉 Si 농도가 낮은 부분에서 먼저 용해되기 시작하므로 용해초기에는 CV 흑연 주위에 고상이 잔류될 수 있다고 생각한다.

한편 CV 흑연 주위에 고상이 잔류된 상태에서 용해가 진행될 경우에는 Fig. 4(a)와 같은 탄소분포상태에서도 흑연으로부터 탄소가 확산되어야 한다. 즉 흑연으로부터 탄소농도가 낮은 부위를 통하여 탄소농도가 높은 부위로 탄소가 확산되고 공정성분에 도달되어야 비로서 용해될 것이다.

D.A.Porter 등<sup>18)</sup>은 Fig. 5(a)와 같이 탄소농도는 거의 차이 없으나, Si 농도에는 큰 차이가 있는 두 시편

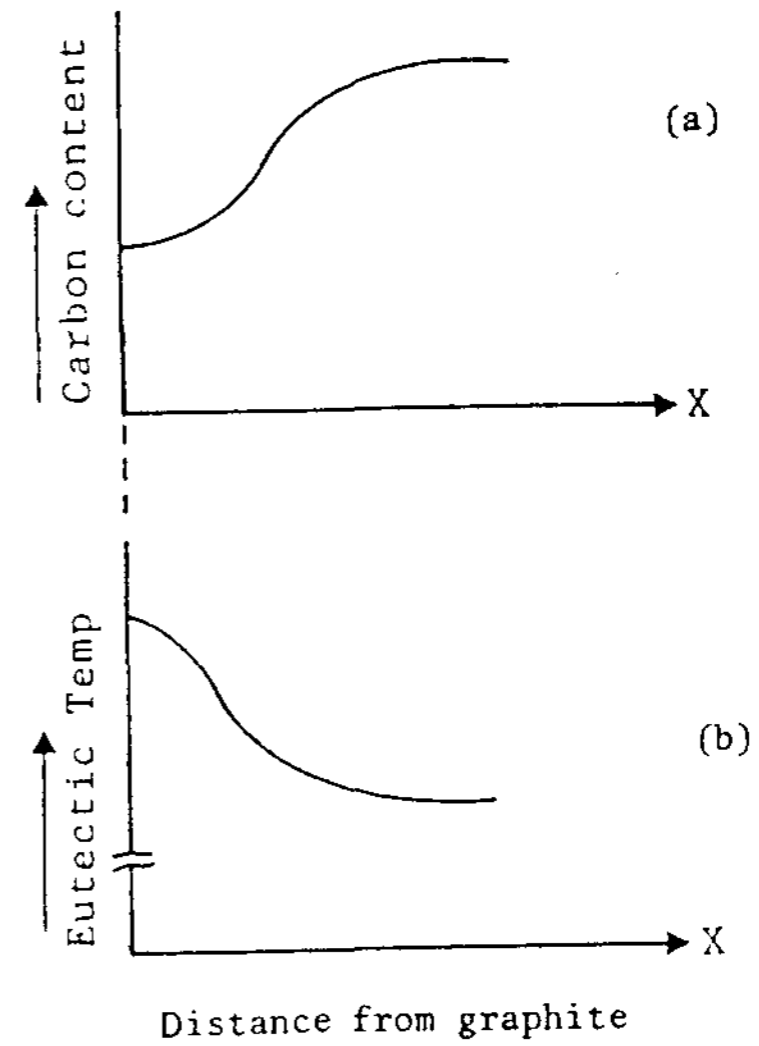


Fig. 4 Schematic interpretation of saturated carbon content in the matrix around CV graphite particle, due to the high Si-content

을 접합하고 austenite 영역(1,000 °C)에서 장시간 항온열처리한 결과 Fig. 5(b)와 같은 탄소농도 분포곡선을 얻었다. 즉 Si 농도가 높은 시편으로 부터 Si 농도가 낮은 시편으로 탄소가 확산되었다. 이는 Fig. 5 (c)에서 t = 0으로 표시한 바와 같이 탄소의 chemical potential에 큰 차이가 있기 때문이라고 고찰하였다. 즉 Si 함량이 많은 시편은 탄소의 chemical potential이 높으므로 탄소의 chemical potential이 낮은 쪽으로 탄소가 확산되어 양측의 탄소 chemical potential이 동등하게 될때까지 up-hill diffusion이 일어난다고 말하였다. 따라서 Fig. 4(a)와 같은 탄소농도를 유지할 때에도 흑연으로부터 탄소는 austenite shell을 통하여 확산될 수 있을 것으로 생각한다.

Photo. 4는 P 함량이 0.12%인 CV 흑연주철을 급속가열한 후, 수냉시킨 경우의 조직사진이다. Photo. 4(a)에서는 eutectic cell boundary에서 부분적으로 용해되었던 곳이 ledeburite 조직으로 변태된 조직을 볼 수 있다. 즉 eutectic cell boundary에는 융점이 낮은 불순물이 편석되어, 이 부분이 먼저 용해된 결과라고 생각한다. 그리고 Photo. 4(b)는 eutectic cell boundary의 확대조직사진으로서 CV 흑연은 austenite shell로 둘러싸여 있으나, 흑연선단부는 용액과 접촉되어 있음을 볼 수 있다. 따라서 P와 같은 불순물이



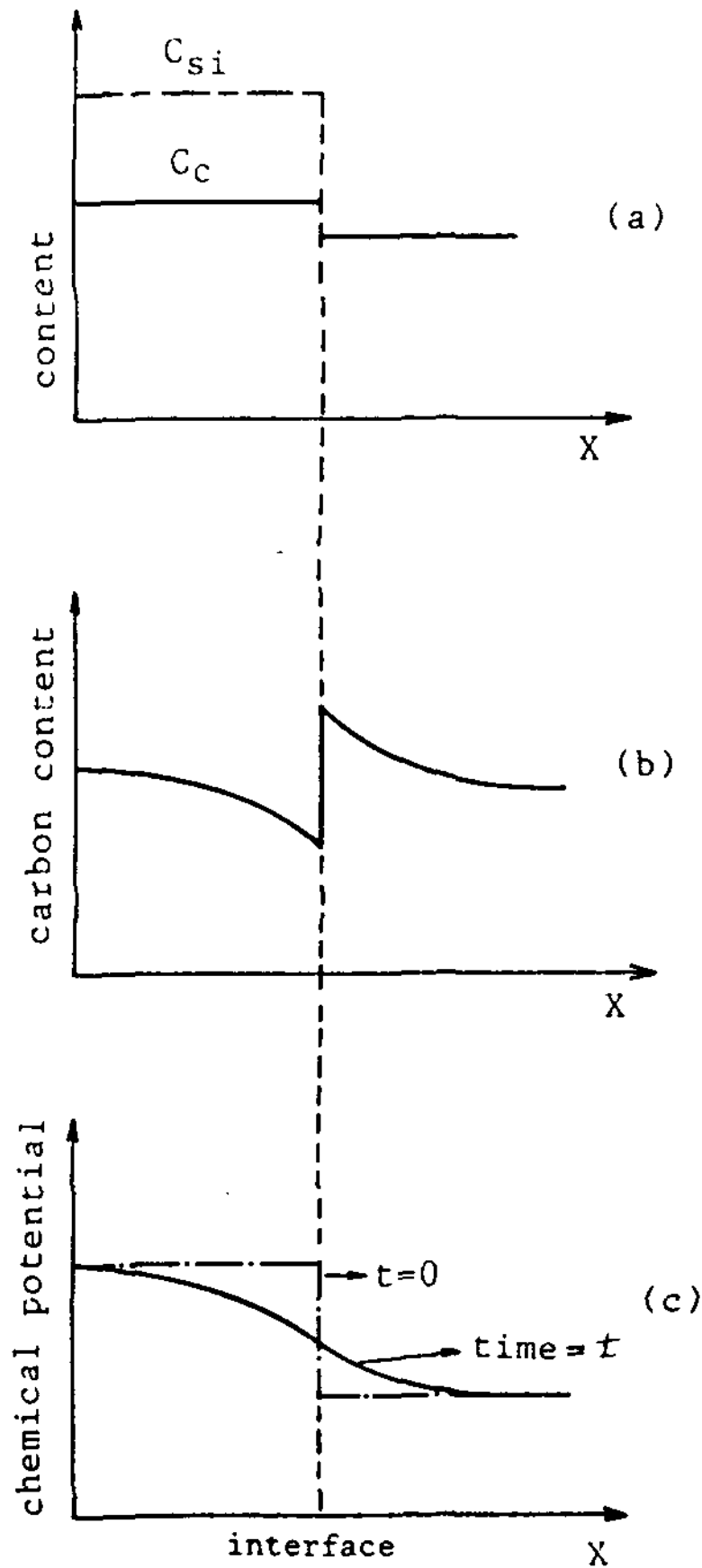
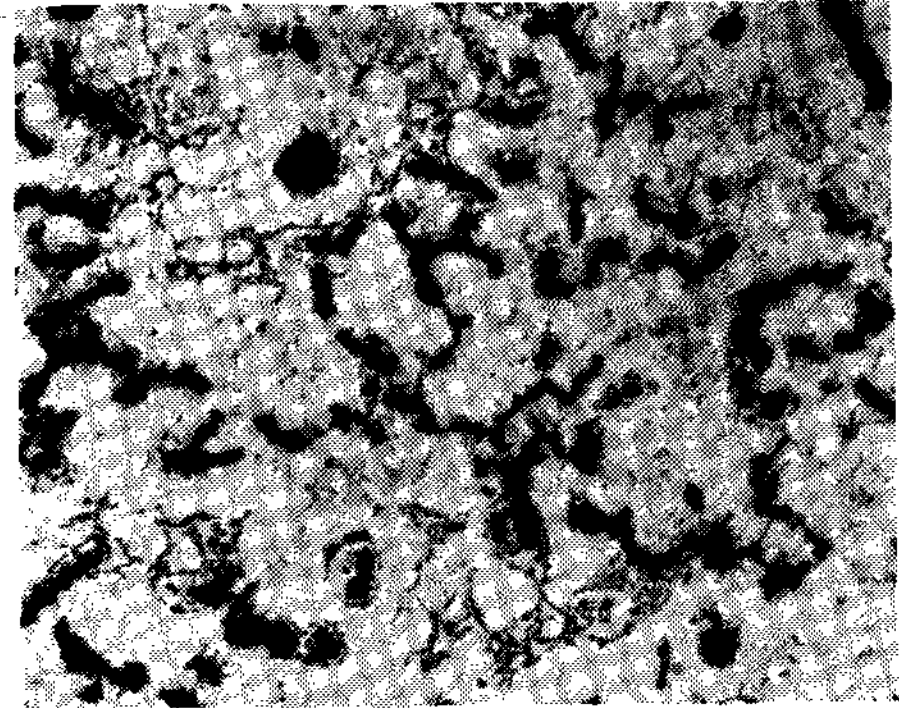
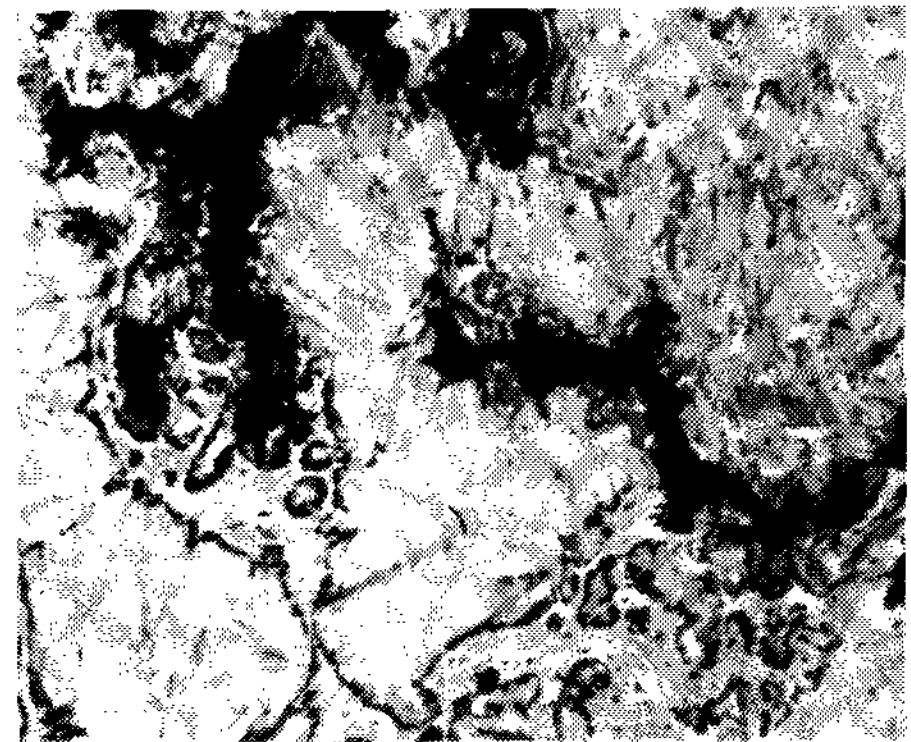


Fig.5. Up-hill diffusion in ternary alloy  
 a) carbon & silicon distribution at  $t=0$ .  
 b) carbon distribution after high temperature annealed.  
 c) chemical potential of carbon versus distance.



(a) X 100



(b) X 400

Photo 4. Microstructure of CV graphite cast iron containing 0.12% phosphor, rapidly heated and water quenched.

편석된 eutectic cell boundary에는 공정온도로 가열되기 전에 액상으로 되며, 이 액상이 CV흑연의 선단 부분과 접촉하여 용해된다고 고찰할 수 있다.

Photo 5는 0.65% P의 CV흑연주철시편을 급속가열하여 거의 용해되었던 경우의 조직이다. 이 사진으로 부터 알 수 있는바와 같이 CV흑연은 거의 소실되었으나, 몇개의 구상흑연이 잔존하고 있음을 볼 수 있다. 즉 P를 0.65% 함유한 CV흑연주철도 P를 0.12% 함유한 시편과 마찬가지로 eutectic cell boundary에서 먼저 용해되나, 이 액상이 CV흑연과 접촉하게 되

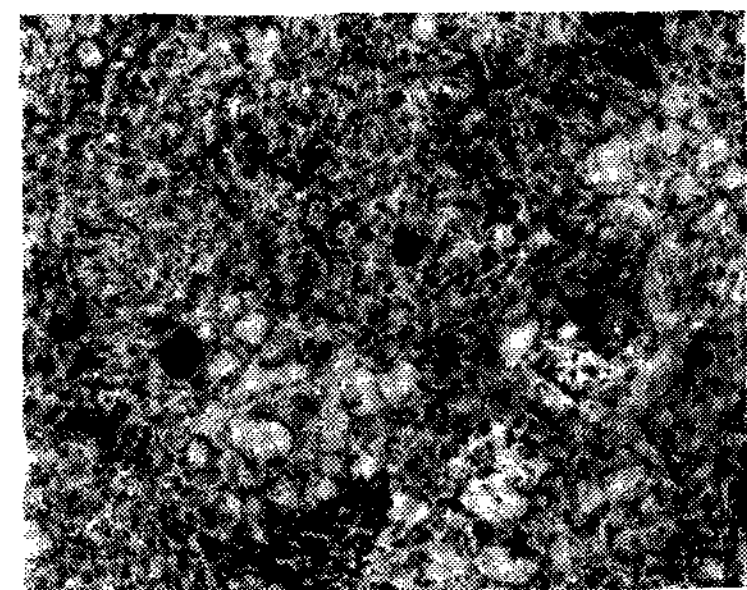
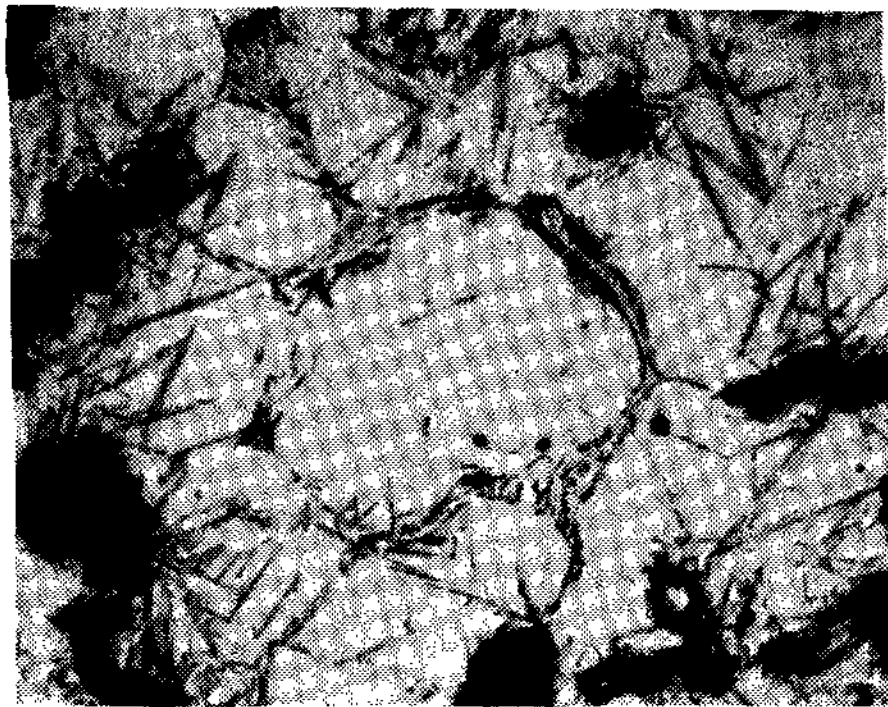


Photo 5. Microstructure of CV graphite cast iron containing 0.65% phosphor, rapidly heated and water quenched (X 100)

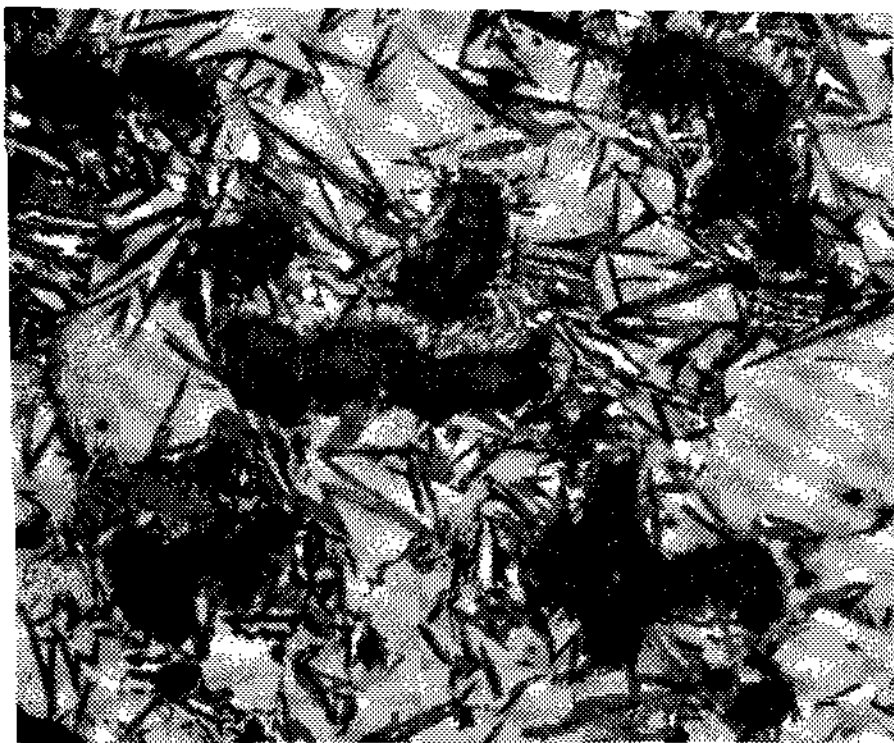
므로 CV흑연은 비교적 빨리 용해되어 소실될 것이다. 그러나 CV흑연주철중에 생성되었던 구상흑연은 austenite shell을 통한 탄소의 확산이 수반되어야 하므로 CV흑연에 비하여 늦게 용해될 것이라고 생각한다.

3-2. 서서히 가열할때의 용해현상

Photo.6은 P가 거의 없는 CV흑연주철시편을 Fig. 2와 같은 salt bath에서 5°C/min의 승온속도로 서서히 가열한 후, 일정온도에서 급냉시킨 경우의 조직사진이다. Photo.6(a)는 1,150°C에서 급냉시킨 경우로서, austenite 입계가 액상으로 변태된것을 나타내고



(a)



(b)

Photo 6. Microstructure of CV graphite cast iron containing little phosphor, water quenched at respective temperatures after heating with low heating rate (X200)  
 (a) water quenched at 1150°C  
 (b) water quenched at 1162°C

있다. Photo.6(b)는 1,162°C에서 급냉시킨 조직으로, CV흑연주위에 austenite shell이 잔류한 상태에서 그 외부가 용해되었음을 나타낸다. 따라서 P가 거의 없는 CV흑연주철을 서서히 가열할 경우에는 CV흑연으로부터 austenite 입계를 따라 탄소확산이 일어나고, austenite 결정입계 부근의 조성이 공정조성으로 되면 액상으로 변태할 것이다. 한편 가열온도가 1,150~1,162°C와 같이 매우 높을 경우에는 탄소의 입내확산도 진행될 수 있다. 따라서 공정온도까지 서서히 가열할 경우에는 austenite 결정입내를 통한 탄소확산이 충분히 이루어질 것이다. 그러므로 3-1항에서 이미 설명한바와 같이 Si 농도가 높은 CV흑연주위는 austenite shell이 잔류된 상태에서 탄소의 확산이 진행되고 탄소의 확산으로 공정조성에 도달된 부분, 즉 austenite shell의 바깥부분이 먼저 용해될 것이라고 생각된다.

Photo.7은 0.65% P의 CV흑연주철시편을 서서히 가열하여 1,070°C에서 급냉시킨 경우의 조직으로서, eutectic cell boundary 부근에 정출된 CV흑연은 steadite가 용해된 액상과 접촉되고 있다. 그리고

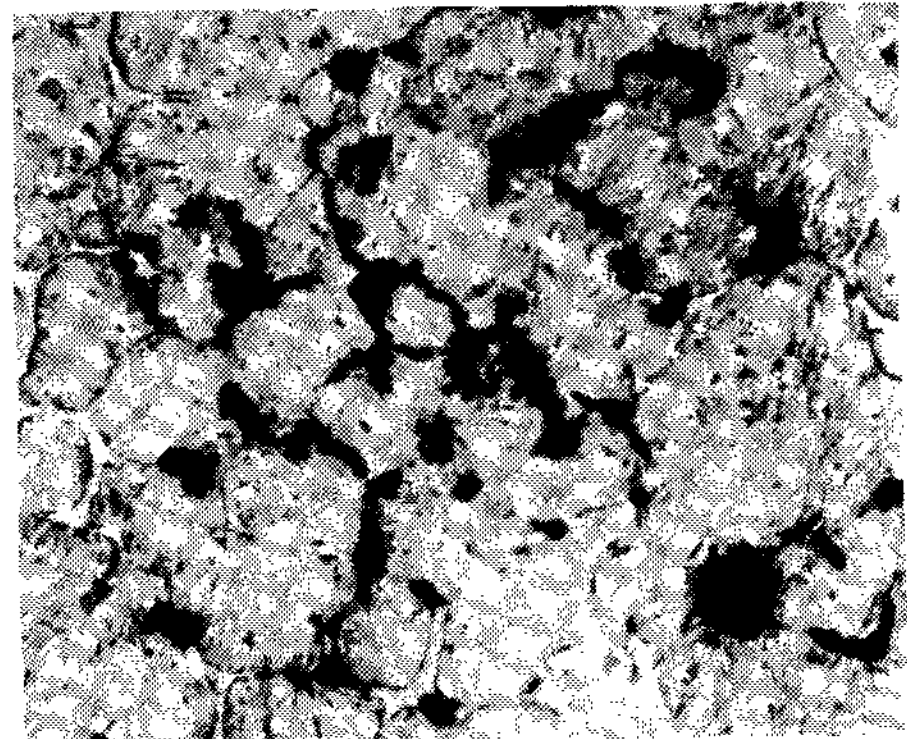


Photo 7. Microstructure of CV graphite cast iron containing 0.65% P, water quenched at 1070°C after heating with low heating rate (X 200)

Photo.8은 동일 시편을 서서히 가열하다가 1,133°C에서 급냉시킨 경우의 조직으로서, 공정온도 보다 상당히 낮은 가열온도임에도 불구하고 거의 모든 CV흑연이 액상과 접촉되어 있음을 알 수 있다. 따라서 steadite와 같이 불순물이 농축된 부위는 CV흑연주철의 공정



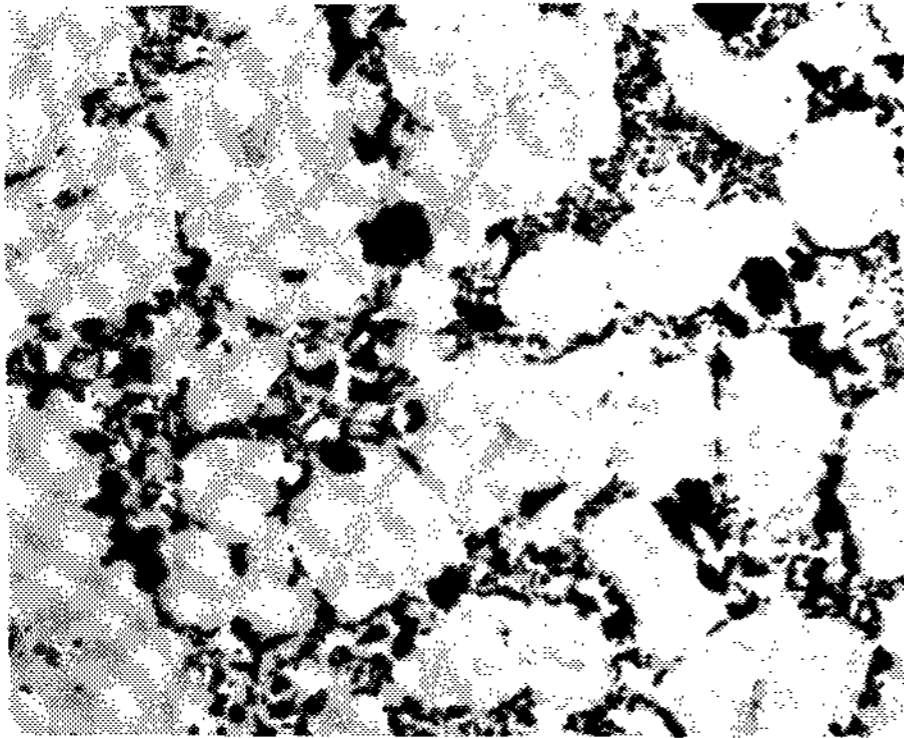


Photo 8. Microstructure of CV graphite cast iron containing 0.65%P, water quenched at 1133°C after heating with low heating rate (X200)

온도 보다 낮은 온도에서 이미 용해되고, 이 액상이 austenite grain boundary 를 따라 흑연쪽으로 이동되어 CV 흑연의 용해를 촉진하게 될것으로 생각된다.

한편 CV 흑연주철의 시편을 서서히 가열할 경우, P 의 거동을 조사하기 위하여 1,120 °C에서 급냉한 시편을 X-선 분석한 결과 Photo.9에 나타낸바와 같이 CV 흑연 부위에 P의 편석이 있었음을 확인하였다. 즉 P

함량이 많은 액상이 austenite grain boundary 를 통하여 CV 흑연 쪽으로 이동된다는것을 알 수 있다.그러므로 P 함량이 많은 CV 흑연주철은 액상을 통한 탄소의 입계확산에 의하여 용해된다고 고찰한다.

#### 4. 결 론

CV 흑연주철의 용해현상을 규명하기 위하여 P의 함량이 다른 시편을 제조하고, 급속가열 또는 완속가열방법으로 공정온도 부근까지 가열한 후 급냉시켜 조직변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) P가 거의 없는 CV 흑연주철은 가열속도에 관계없이 CV 흑연주위에 austenite shell 이 형성되고, 그 외부에서 먼저 용해된다.

2) P의 함량이 0.12 %이상인 CV 흑연주철을 급속가열할 경우에는 eutectic cell boundary 가 먼저 용해하고, 이 액상과 CV 흑연이 접촉된 부위에서 용해되기 시작한다.

3) P 함량이 많은 CV 흑연주철을 서서히 가열하면 공정온도 보다 낮은 온도에서 용해된 steadite 용액이 austenite 결정입계를 따라 CV 흑연으로 이동하고, CV 흑연의 용해를 촉진한다.

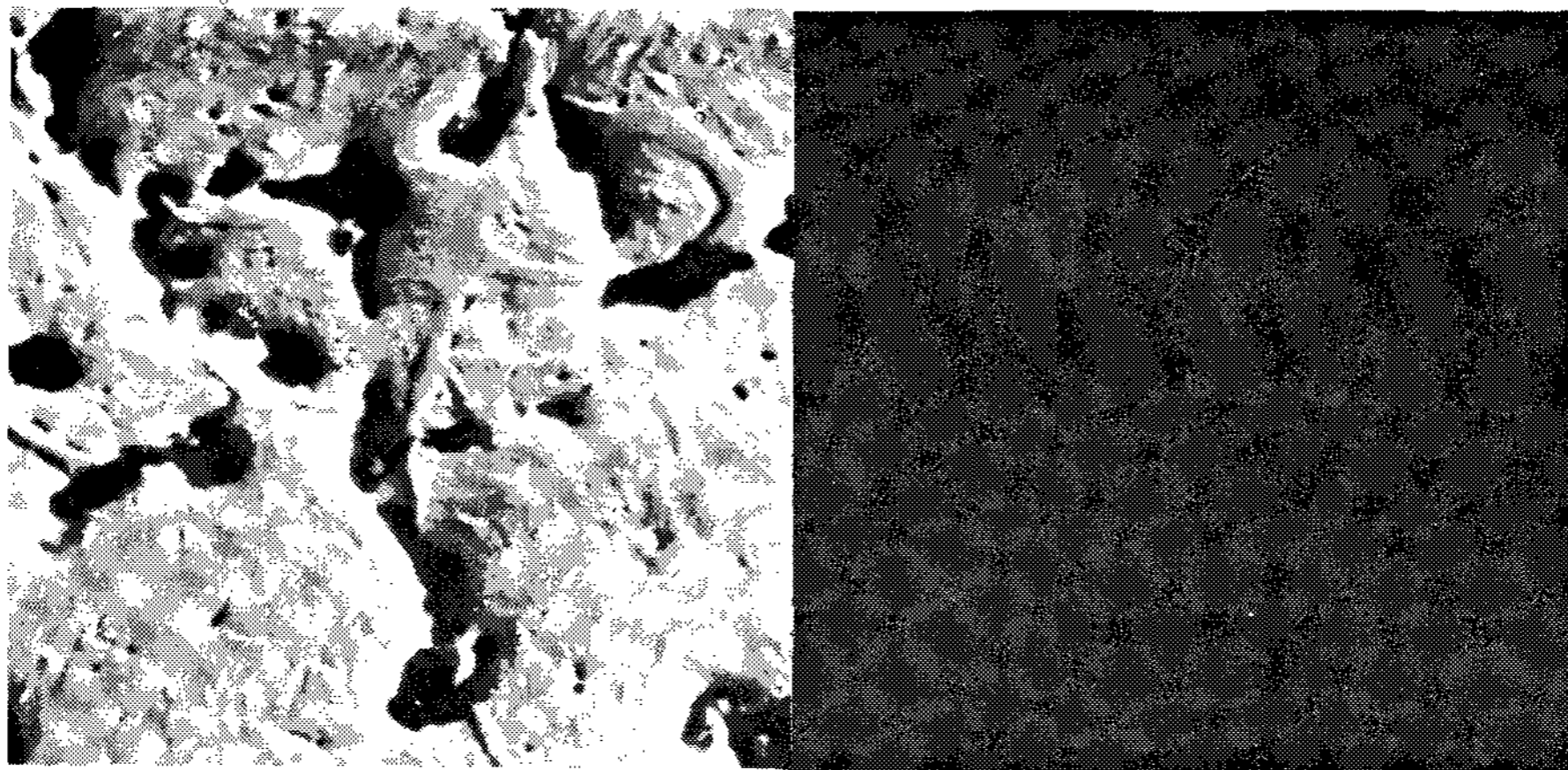


Photo 9. X-ray image of P in CV graphite cast iron containing 0.65%P, water quenched at 1120°C after heating with low heating rate (X 1000)

## 참 고 문 헌

- 1) 鈴木, 加山 : 鑄物, 50(1978) 229
- 2) 나형용 : 대한금속학회지, 10(1972) 182
- 3) 尾崎, 岡田, 三宅, 羅 : 鑄物, 47(1975) 415
- 4) 임창희, 나형용 : 대한금속학회지, 20(1982) 1090
- 5) 임창희, 나형용 : 대한금속학회지, 22(1984) 1105
- 6) 絲藤, 川野, 井山, 西 : 鑄物, 56(1984) 329
- 7) 大出, 井川 : 鑄物 55(1983) 88
- 8) E.N.Pan, K.Ogi and C.R.Loper Jr. : AFS Trans. vol. 90(1982) 509
- 9) E. Nechteberger, H.Puhr, J.B.Vonnesselrode and A.Nakaysu : Proc. 49th Intern. Foundry Congress, Chicago, 14(1982).
- 10) C.R.Loper Jr., P.C.Lin, T.Kimura and E.N.Pan : AFS Trans. vol. 89(1981) 65
- 11) G.F.Ruff and J.F.Wallace : AFS Trans. vol. 85 (1977) 167
- 12) K.P.Cooper and C.R.Loper Jr. : AFS Trans. vol. 86(1978) 267
- 13) J.Y.Su, C.T.Chow and J.F.Wallace : AFS Trans. vol. 90(1982) 565
- 14) 林, 藤原, 田中 : 鑄物, 56(1984) 752
- 15) D.M.Stefanscu, C.R.Loper Jr., R.C.Voigt and I. G.Chen : AFS Trans. vol. 90(1982) 333
- 16) G.Jolly : The Solidification of Metals, I.S.I(1968) 242
- 17) T.Wada, H.Wada, J.F.Elliatt and J.Chipman : Metall. Trans, 3(1972) 1657
- 18) D.A.Porter and D.E.Eastering : Phase Transformation in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold (1981) 97