

|||||  
論 文  
|||||

# 내마모 CV흑연주철의 공정인화물 형성에 미치는 합금원소 및 냉각속도의 영향

박 흥 일\*, 김 명 호\*\*

## The Effects of Alloying Elements and Cooling Rates on the Formation of Phosphide Eutectics of Wear Resistance CV Graphite Cast Irons

Heung-Il Park\*, Myung-Ho Kim\*\*

### Abstract

The effects of the alloying elements and cooling rates on the formation of phosphide eutectics of compacted vermicular graphite cast irons containing copper, tin, molybdenum for producing pearlitic matrix, and also containing phosphorus and boron for increasing wear resistance, were investigated.

The liquidus phosphide eutectic was found to solidify as a pseudo-binary phosphide eutectic, but with increasing of the cooling rate non-equilibrium phosphide eutectic with needle type carbide could be formed. However, the liquidus phosphide eutectic containing both phosphorus and carbide-forming boron was found to solidify always as a non-equilibrium phosphide eutectic with coarse carbide, independent from the cooling rate. It was also confirmed that the tiny isolated phase observed by SEM was gamma iron solid solution with phosphorus, silicon, molybdenum and the matrix containing these tiny islands was phosphide phase containing manganese and molybdenum. The addition of copper was found to decrease the tendency of forming ledeburitic carbides in the phosphide eutectic.

### 1. 서 론

최근 선박의 거대화 및 고속화 추세로 디젤엔진의 효율을 높이려는 노력이 끊임없이 이루어지고 있다. 이러한 디젤엔진의 열효율을 증가시키기 위한 최근의 설계기술은 실린더의 작동압력을 높이고 있어 디젤엔진의 재질은 더 가혹한 기계적 및 열적부하에 견딜 수 있어야 한다<sup>1)</sup>. 따라서 현재보다 더 높은 열효율을 갖는 디젤엔진을 설계·제작하려면 널리 실용화되고 있는 편상흑연주철제 실린더 라이너 보다도 강도와 내마모성이 우수한 소재개발이 요구된다.

그런데 주철의 흑연형상을 편상에서 CV흑연상으로 개선하면 내열피로성이 향상될 뿐만아니라 인장강도가 30-50kg/mm<sup>2</sup> 수준으로 높게 향상되기 때문에<sup>2, 3)</sup>, 고강도와 내마모성을 요구하는 선박용 실린더 라이너 소재로서의 활용가능성은 매우 높다<sup>4)</sup>고 할 수 있다. 그러나 CV흑연주철은 흑연조직의 특성 및 CV흑연화제에 함유되어 있는 화학성분의 영향으로 기지조직이 ferrite화 하기 쉬우므로<sup>5)</sup> 기지조직을 pearlite화 시켜야 하며, 내마모성의 중요한 조직요소<sup>6)</sup>가 되는 경질상인 공정인화물(phosphide eutectic)을 형성시켜야 한다.

이에따라 본 연구에서는 기지조직의 pearlite화 및 미세화를 위하여 구리(Cu), 주석(Sn) 및 몰리

\*창원기능대학(Changwon Industrial Masters' College)

\*\*울산대학교(University of Ulsan)

Table 1. Chemical analyses of specimens, wt.%

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	B	Cu	Sn	Mo	Mg
CV-P	3.84	1.52	0.62	0.20	0.009	-	-	-	-	0.011
CV-PB	3.90	1.43	0.61	0.19	0.011	0.033	-	-	-	0.016
CV-PBA	3.90	1.60	0.66	0.20	0.014	0.037	1.51	0.06	0.20	0.016

브덴(Mo)을 복합첨가하고 공정인화물 자체의 경도향상을 위하여 인(P)과 보론(B)을 첨가한 고강도 : 내마모 CV흑연주철을 제조함에 있어 공정인화물 형성에 미치는 이들 합금원소와 냉각속도의 영향, 그리고 공정인화물을 구성하는 공정조성상에 대한 이들 합금원소의 편석경향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

목적하는 화학조성을 갖는 용탕을 준비하기 위

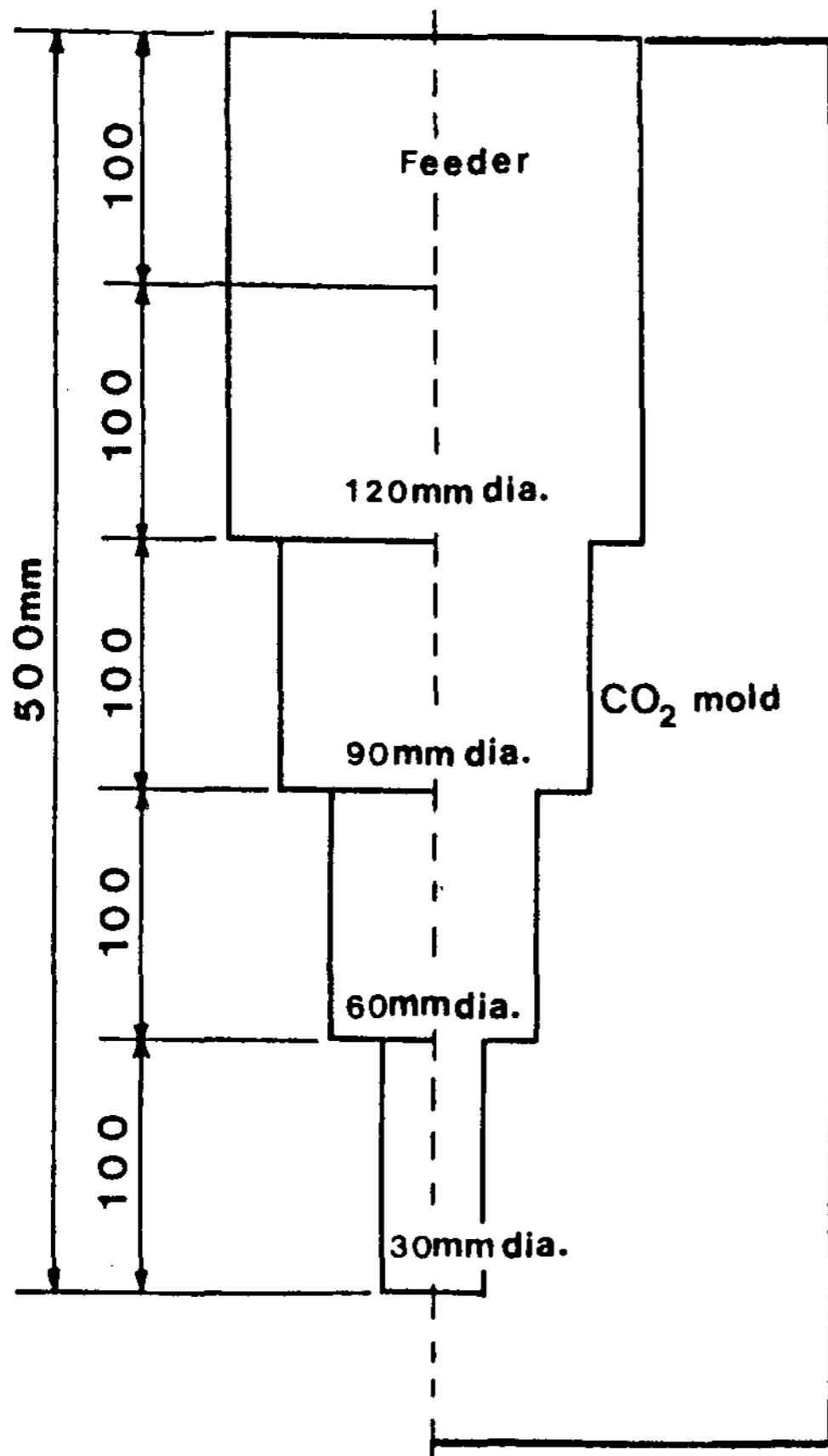


Fig. 1 Dimensional profile of the rounded step-block(CO<sub>2</sub> mold).

하여 원료선(sorel metal), 합금철(Fe-Mn, Fe-Si, Fe-B, Fe-P, Fe-Mo) 및 구리등을 유도용해로(3KHz, 25kgs)에 장입하고 대기중에서 용해하였다.

CV흑연화 처리는 Fe-45%Si-4.5%Mg계 흑연구상화제를 소량첨가하는 sandwich 법으로 하였으며, 이 때 처리온도는 1500°C 전후이었다. 흑연구상화제의 반응이 종료된 직후 Ca-Si을 처리용탕의 중량비율로 0.2% 후접종하고, 1350-1400°C에서 계단상 원주형 시편(Fig. 1)을 CO<sub>2</sub> 주형에 주조하였으며, 이 때 지름 0.5mm의 Pt-Pt13%Rh 열전대를 이용하여 각계단 중심부에서의 냉각속도를 측정하였다. 시편의 화학조성은 Table 1과 같으며, 이들 시편에 첨가된 특정 합금 원소에 따라 CV-P, CV-PB 및 CV-PBA로 구분하였다.

Fig. 1에 나타낸 계단상 원주형 주조시편의 중심부를 지름 25mm 크기로 가공하고 각 계단의 중심부에서 소시편을 채취하여 시편지름에 따른, 즉 냉각속도 변화에 따른 공정인화물의 미세조직변화를 고찰하였으며, 또한 대표적인 공정인화물에 대한 합금원소의 편석경향도 조사하였다.

그리고 공정인화물의 응고양상을 고찰하기 위하여 인만이 첨가된 CV-P 시편과 인과 보론이 첨가된 CV-PB 시편의 지름 60mm부에서 채취한 소시편(지름 25mm, 높이 10mm)을 970°C로 노온을 안정시킨 열처리로에 넣고 10분간 유지시켜 결정립계에 편석된 공정인화물만이 용해될 수 있도록 한 다음, 각각의 시편을 공냉 및 수냉처리하여 공정인화물 형성에 미치는 냉각속도의 영향을 고찰하였다.

## 3. 공정인화물의 미세조직에 미치는 합금원소 및 냉각속도의 영향

Fig. 2는 계단상 원주형 주조시편의 지름변화에 따른 냉각곡선을 나타낸 것이다. 각 지름의 중심부가 응고하는 시간은 지름이 30mm인 경우 0.3분, 지름이 60mm인 경우 3분, 지름이 90mm인 경우 14

분, 그리고 지름이 120mm인 경우에는 21분 정도 소요되었으며, 한편 주입온도로부터 공정인화물의 응고가 충분히 종료되는 900°C까지의 냉각속도는 지름이 30mm인 경우 80°C/min, 지름이 60mm인 경우 20°C/min., 지름이 90mm인 경우 11°C/min. 그리고 지름이 120mm인 경우에는 10°C/min. 정도 이었다.

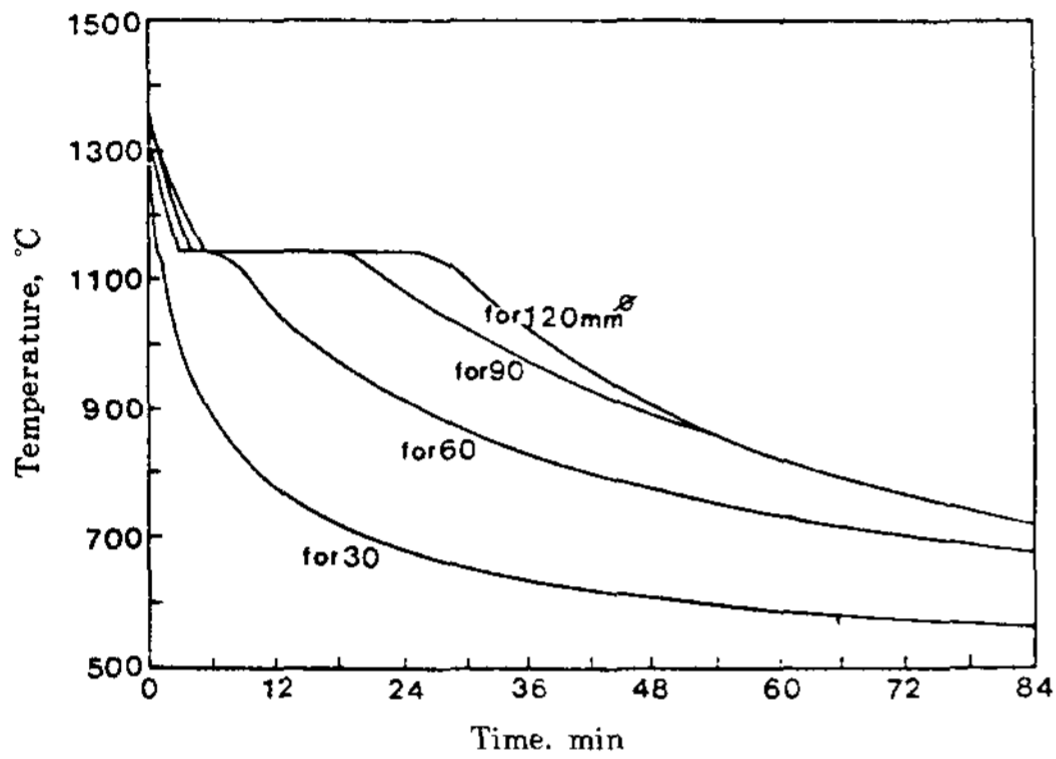


Fig. 2 Cooling curves of the rounded stepblock.

Photo. 1은 계단상 원주형 주조시편의 합금원소 첨가 및 시편지름에 따른 기지조직의 변화를 나타내며, Photo. 2는 이들 시편의 공정인화물의 조직 변화를 나타낸다. Photo. 1에서 인만이 단독첨가된 시편(CV-P)보다 인과 보론이 복합 첨가된 시편(CV-PB)에서 공정세포사이에 형성된 공정인화물의 면적율이 증가함을 알 수 있으며, 또한 구리, 주석 및 몰리브덴이 첨가된 시편(CV-PBA)은 기지조직이 완전한 pearlite 조직을 보이면서 인과 보론이 복합첨가된 시편(CV-PB)에서 관찰되는 ledeburite를 이룬 공정탄화물의 형성이 훨씬 억제되고 있음을 알 수 있다.

Photo. 2의 인만이 첨가된 주조시편(CV-P)에 있어 시편의 지름이 30mm에서 120mm로 증가하면, 공정인화물의 면적이 넓어 짐을 알 수 있다. 이는 응고속도가 느려질수록 공정세포는 크게 성장하므로, 이에따라 결정립계에 배출되는 액상의 인화물량이 많아지기 때문으로 여겨진다. 이러한 CV-P 시편의 경우 공정세포 경계에 생성된 공정인화물은 마치  $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>P의 2원공정물로 응고한 것 같이 보이며, 이는 주철중에 함유되어 있는 규소(Si)가

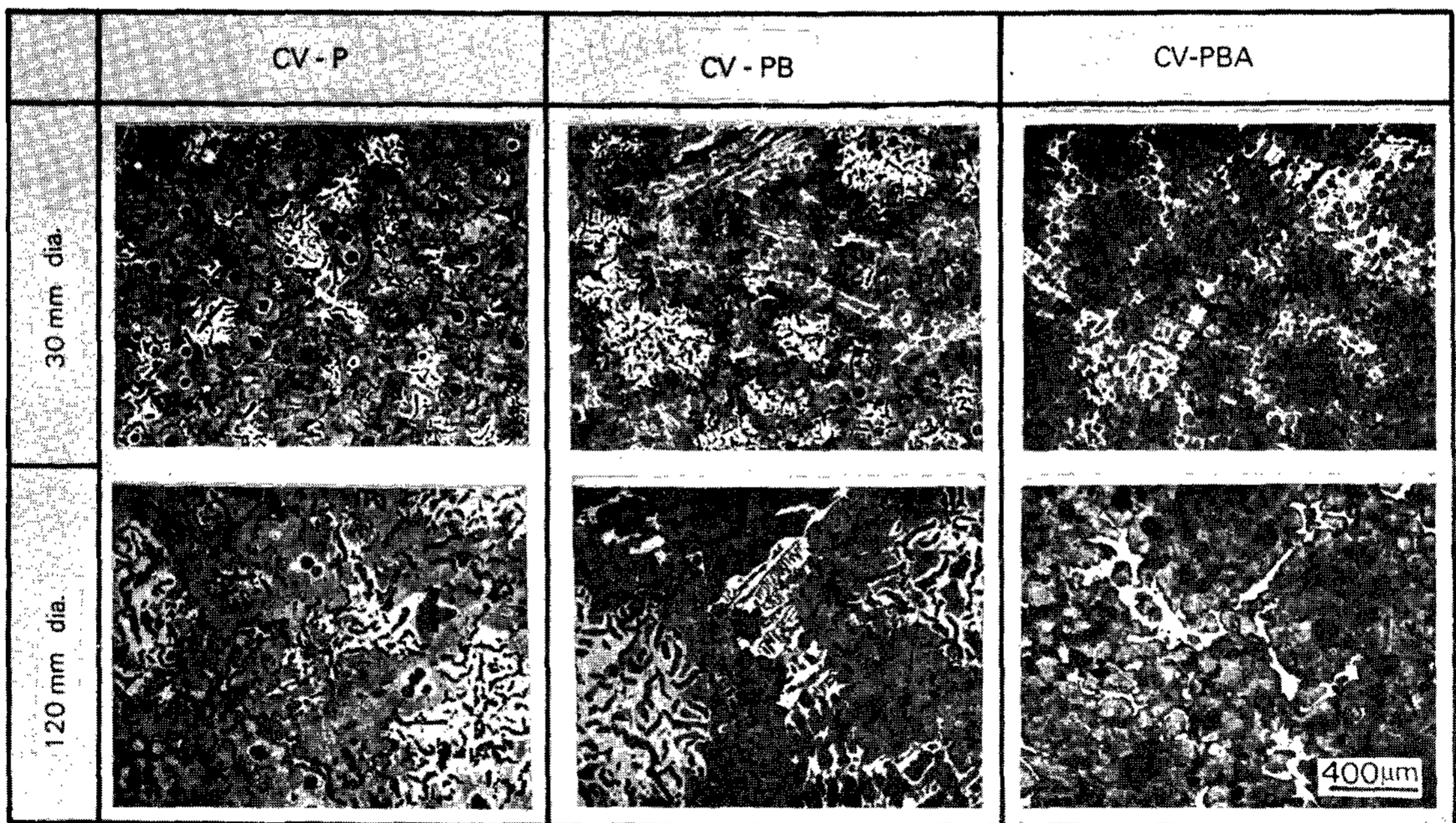


Photo. 1 Microstructure changes of matrix structure with the alloying elements and the section size of specimens(etched in 4% nital).

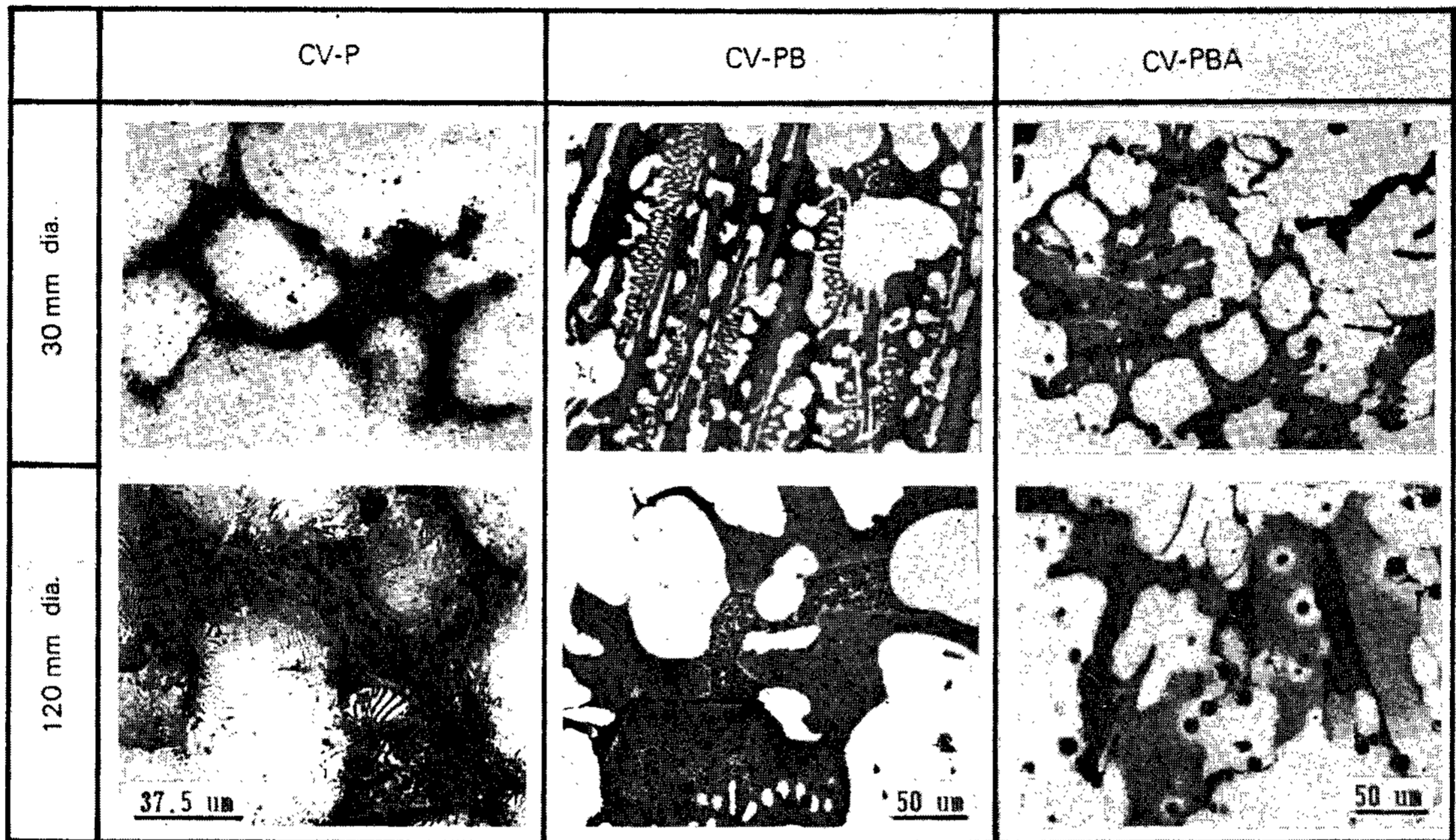


Photo. 2 Microstructure changes of phosphide eutectic with the alloying elements and the section size of specimens(etched in Murakami etchant).

공정인화물중의 cementite를 분해한 결과<sup>6)</sup>라고 생각된다. 즉 정출한 안정상 3원공정인화물( $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P) 중의 cementite가 분해되어 생성된 탄소(C)는 기존에 정출한 흑연에 흡수되기 때문에<sup>7)</sup> 소위 의2원공정인화물 조직(pseudo-binary phosphide eutectic)을 나타낸 것으로 여겨진다. 또한 인과 보론이 복합첨가된 주조시편(CV-PB)에 있어 지름변화에 따른 공정인화물의 조직의 변화를 관찰하면 ledeburite를 이룬 공정탄화물은 냉각속도가 느려질수록 조대한 탄화물로 변하고 있으며, 냉각속도가 느려질수록 탄화물 사이에 존재하는 인화물의 양도 증가함을 알 수 있다. 이는 탄화물 안정화 원소인 보론이 첨가되므로서<sup>8, 9)</sup> 냉각속도가 느려지더라도 이들 탄화물과 인화물은 분해되지 않고 조대화 되었기 때문으로 여겨진다. 한편 인, 보론, 구리, 주석 및 몰리브덴등이 복합첨가된 주조시편(CV-PBA)의 지름변화에 따른 공정인화물의 조직변화를 관찰하면 냉각속도가 느려질수록 보론만이 첨가되었을때 관찰할 수 있는 ledeburite를 이룬 공정탄화물의 생성이 상당히 억제되고 있음을 알 수 있다. 이는 기지조직을 강화할 목적으로 첨가된 구리가 Fe-graphite의 공정온도는 높이

고, Fe-cementite의 공정온도는 낮추어 free cementite의 정출을 억제하였기 때문<sup>10)</sup>으로 여겨진다.

그리고 냉각속도에 따른 공정인화물의 응고양상을 고찰하기 위하여 계단상 원주형 주조시편의 지름 60mm 중심부에서 채취한 CV-P 및 CV-PB 시편를 970°C로 10분간 가열한 후 공냉 및 수냉하였을 때 공정인화물의 미세조직에 미치는 냉각속도의 영향을 비교한 SEM 사진이 Photo. 3에 나타나 있다. 이에 의하면 인만이 첨가된 주조시편(CV-P)에서 의2원공정으로 관찰된 공정인화물 조직은 공냉·수냉 정도로 냉각속도가 빨라질수록 공정인화물내의  $\gamma$ Fe 고용체는 미세화되면서 rod상의 pearlite(Photo. 4 참조)로 변태함과 동시에 새로운 침상탄화물(needle-like carbide)이 정출하는 준안정상의 공정인화물 조직으로 응고하였다. 이로 미루어 볼 때 3원공정인화물의 공정반응은 냉각속도에 아주 민감하여, 냉각속도에 따라 안정상 또는 준안정상의 공정인화물 조직으로 응고할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 인과 보론이 복합첨가된 시편(CV-PB)의 경우에 공냉 또는 수냉 정도로 냉각속도가 빨라지면 인화물내에 정출하는  $\gamma$ Fe 고용체는 역시 미세화되었으나, 인만이 첨가된 시편에서와

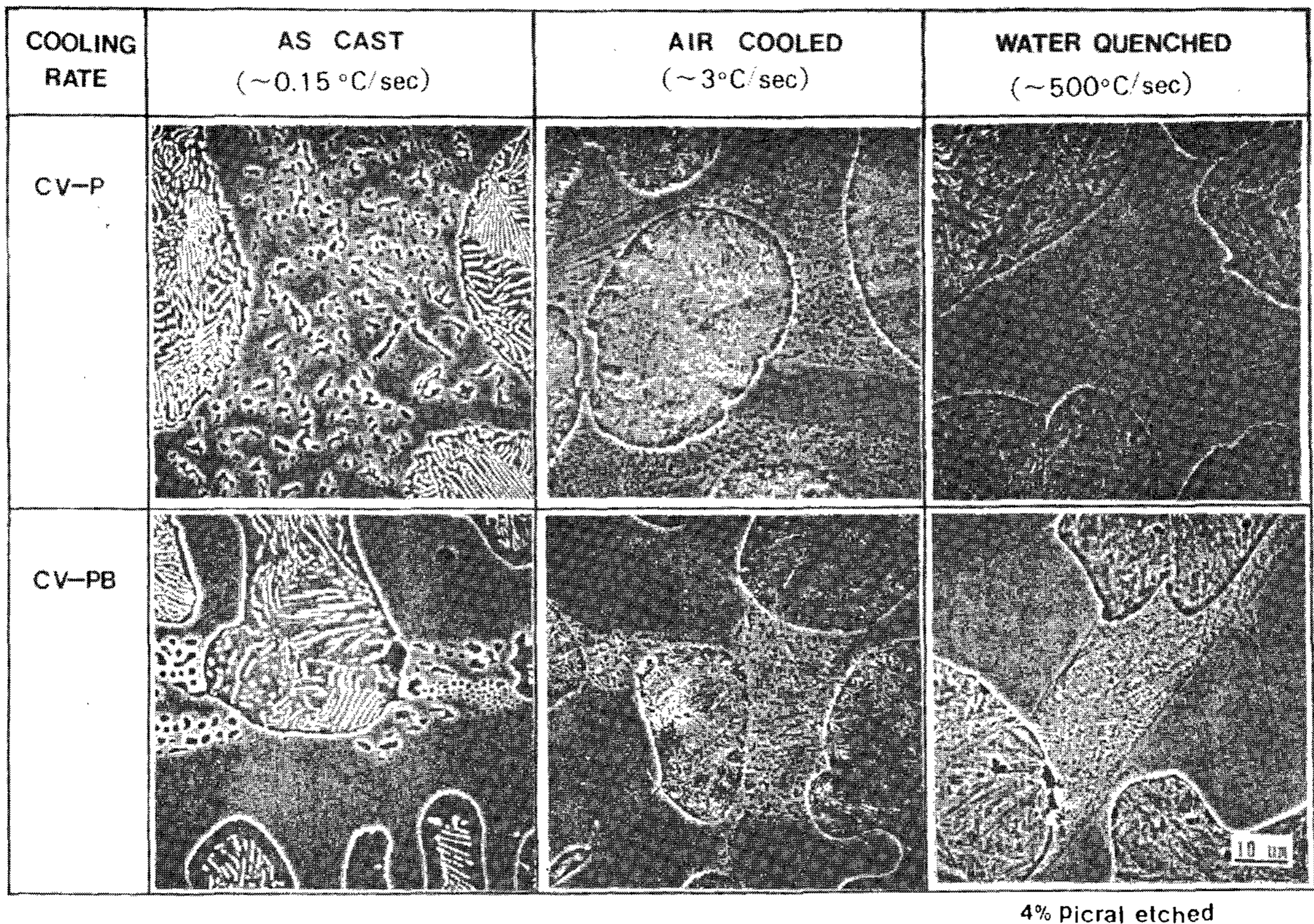


Photo. 3 Microstructure changes of phosphide eutectic with the cooling rates.



Photo. 4 SEM microstructure of the  $\gamma$ Fe solid solution transformed to rod-like pearlite.

는 달리 조대한 탄화물(massive carbide)을 갖는 준안정상의 공정인화물 조직으로 응고하였다. 즉 안정상인  $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>P의 의2원공정형으로, 응고할 수 있는 공정인화물 액상은 냉각속도가 빨라지면 침상의 탄화물을 정출시켜 준안정상인  $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P형의 3원공정인화물로 응고할 수 있으나, 탄화물 생성력이 강력한 합금원소가 첨가된 준안정 공정인화물 액상은 냉각속도의 영향을 거의 받지 않고, 항상 조대한 탄화물이 우선 정출하는 준안정상인  $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P형의 3원공정인화물로 응고함을 알 수 있다.

결국 인을 함유하는 주철에서 생성될 수 있는 공정인화물은 Photo. 5에 정리한 바와 같이 다음의 3가지 조직중의 하나로 응고함을 알 수 있다.

(1)  $\gamma$ Fe 고용체(변태후에는  $\alpha$  고용체 또는 pearlite)가 Fe<sub>3</sub>P 기지속에 미세하게 분산된 안정상의 의2원공정인화물 조직( $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>P).

(2) 안정상의 의2원공정인화물로 응고할 수 있

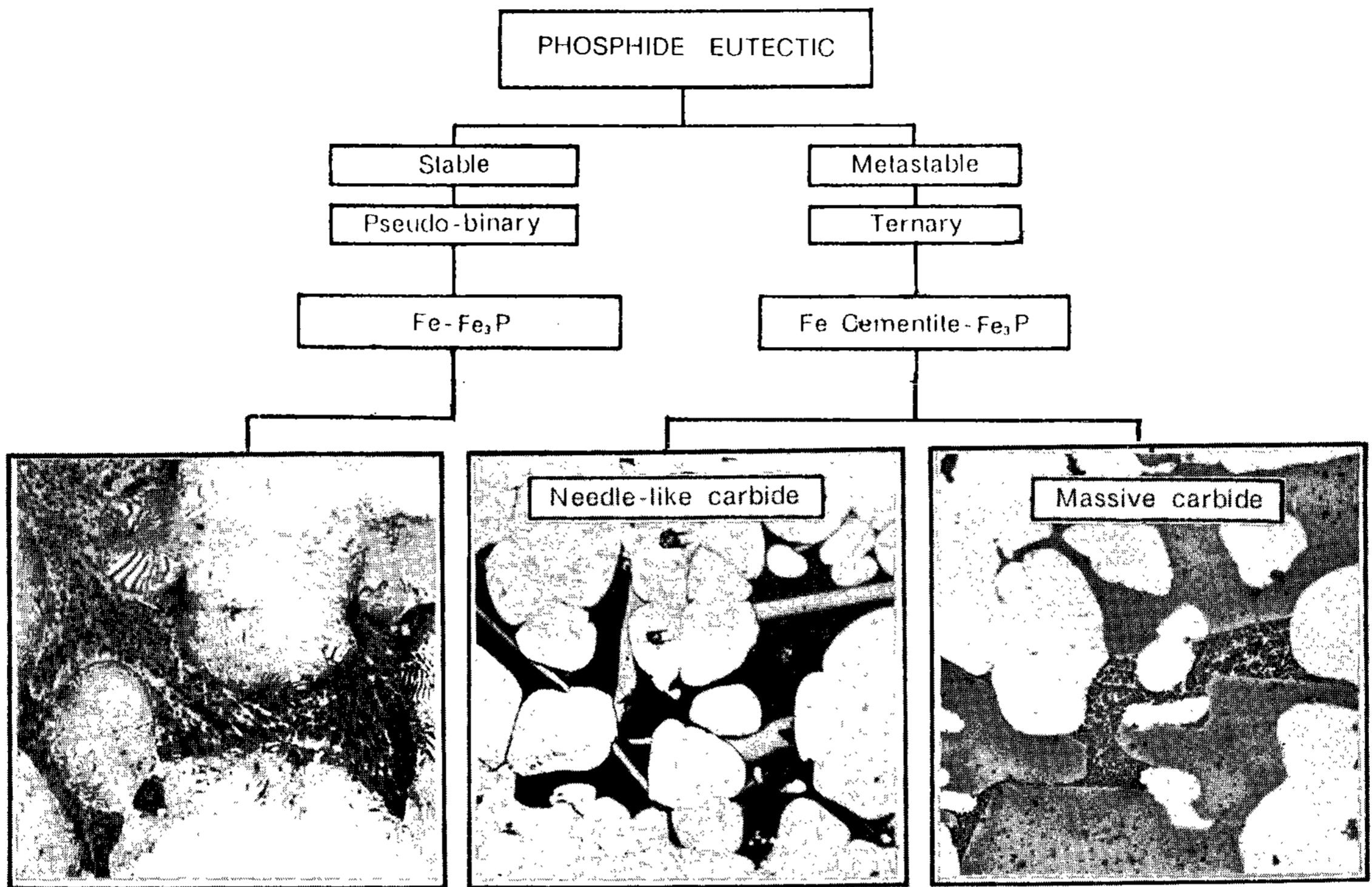


Photo. 5 Microstructure changes of phosphide eutectic with the alloying elements and the cooling rates(etched in Murakami etchant).

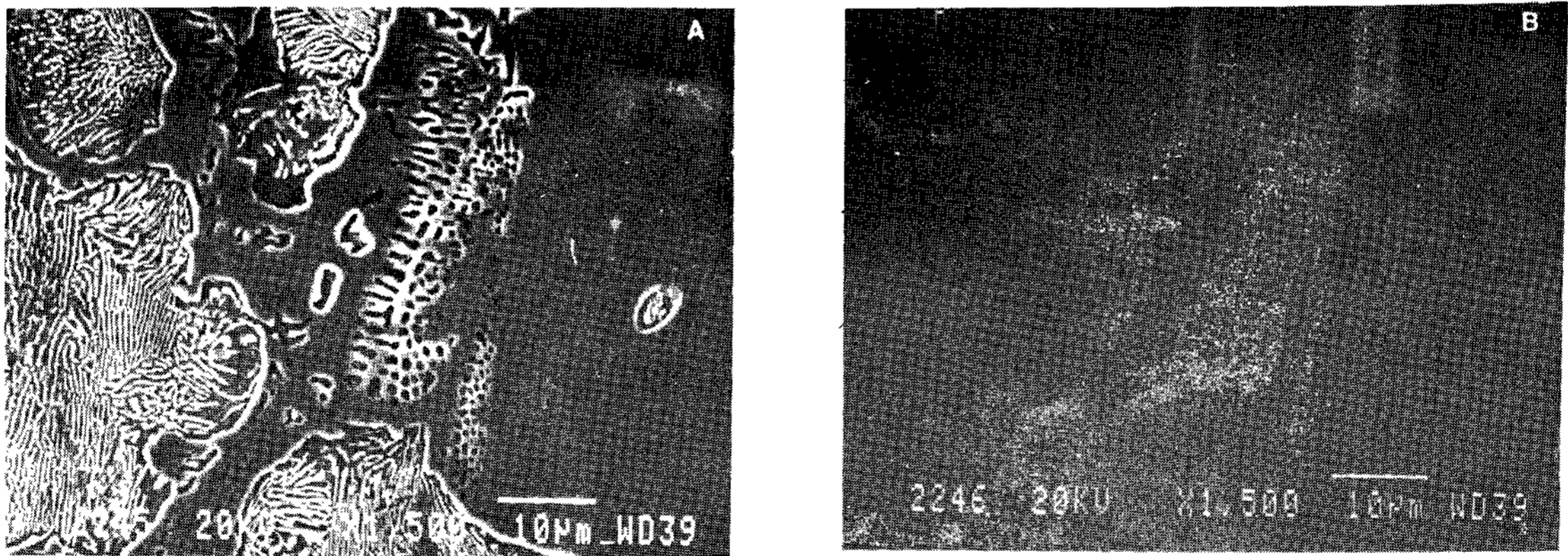


Photo. 6 X-ray mapping for phosphorus of phosphide eutectic obtained from CV-PBA specimen(etched in 4% picral).

는 공정조성이 냉각속도의 영향으로 침상탄화물† (needle-like carbide)을 정출시킨 준안정상의 3원 공정인화물 조직( $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P).

(3) 탄화물 안정화 원소가 첨가될 경우, 조대한 탄화물(massive carbide)이 우선 정출하는 준안정상의 3원공정인화물 조직( $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P).

### 4. 공정인화물에 대한 합금원소의 편석 경향 고찰

Photo. 6 및 Photo. 7은 CV-PBA 시료에서 관찰된 대표적인 공정인화물의 미세조직에 대한 합금원소의 편석경향을 고찰하기 위하여 SEM을 이용한 X-ray mapping 및 point analysis한 결과이다.

인성분에 대한 X-ray mapping 결과를 보면 (Photo. 6 참조), 시편을 4% picral로 부식하고 SEM으로 관찰할 경우 미세한 island 상으로 보이는 곳과 이들 미세 island 상을 품고 있거나 인접하고 있는 기지에서는 인성분이 mapping 되었으나, carbide 및 pearlite 기지에서는 인성분이 mapping 되지 않고 있다. 또한 공정인화물을 구성하고 있는 각 공정조성상에 대한 합금 원소의 편석

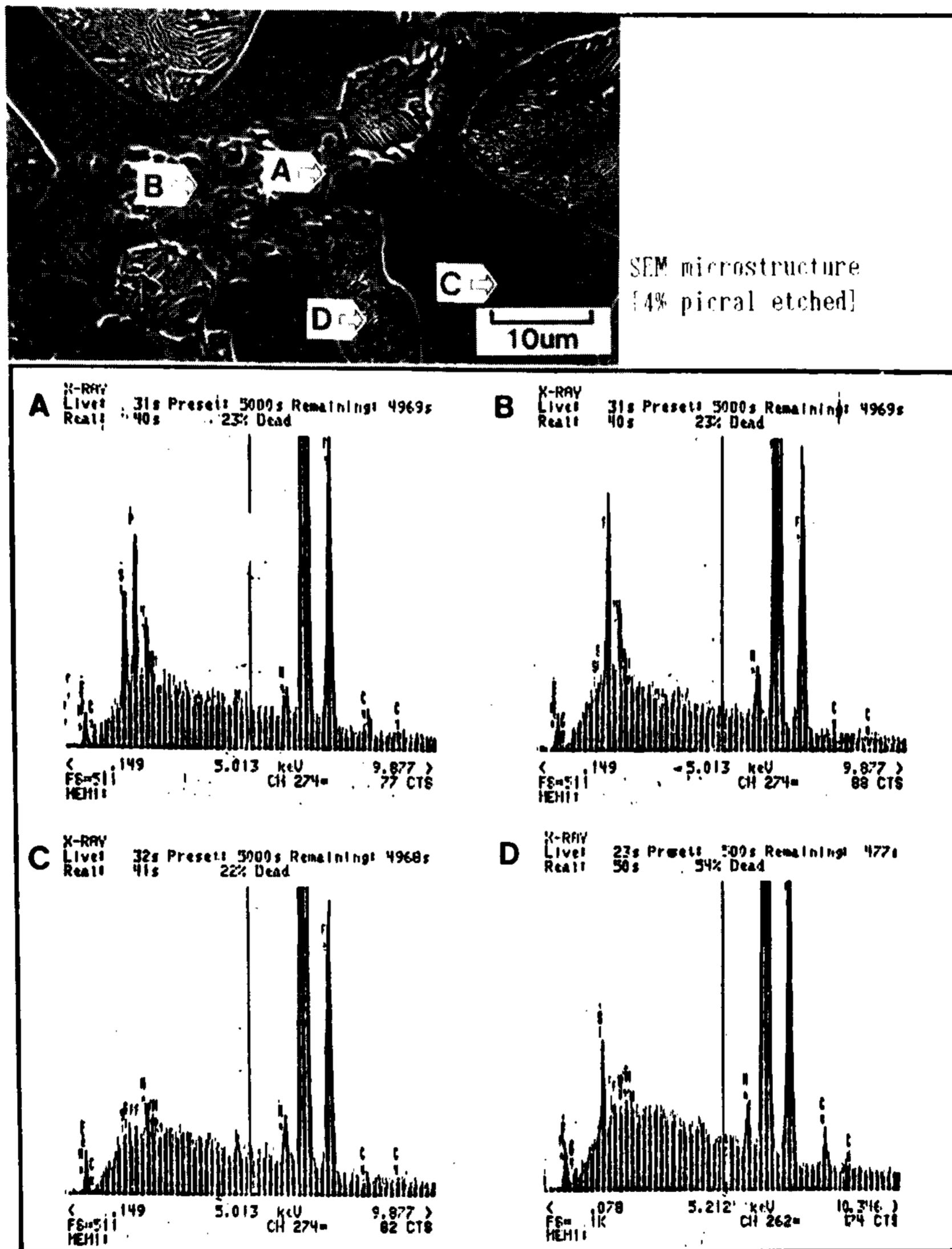


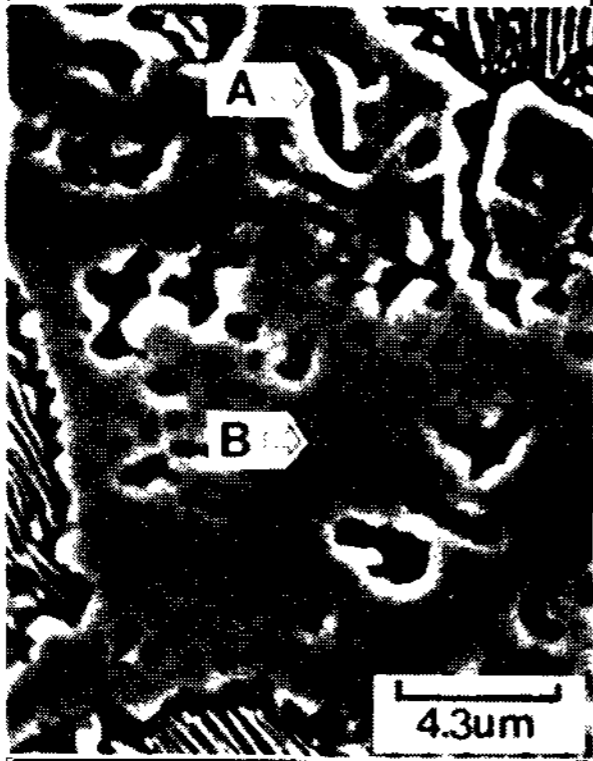
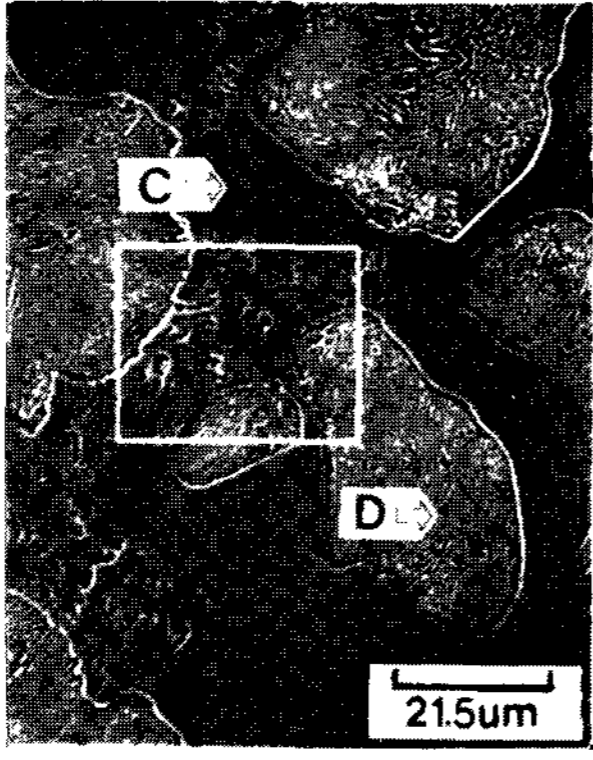
Photo. 7 EDX microanalysis for phosphorus of phosphide eutectic obtained from CV-PBA specimen(etched in 4% picral).

경향을 검토하기 위하여 X-ray point analysis를 하여 보면(Photo. 7 참조), 미세 island 상에서는 인, 규소가 높게 편석되어 있으며, 미세 island를 품고 있는 기지에서는 인, 망간, 몰리브덴의 편석 경향이 강함을 알 수 있다. 그리고 carbide에는 망간, 몰리브덴이, pearlite 기지에는 구리, 규소성분이 편석경향이 타 성분원소에 비하여 비교적 높음을 알 수 있다. 이러한 공정인화물의 구성조직에 대한 합금원소의 편석경향을 각 공정조성상과 대응시켜 요약 정리하여 보면 Table 2와 같다. 즉 4% picral로 부식된 공정 인화물의 SEM 사진에서 관찰되는 미세 island상은 인, 규소, 몰리브덴 등이 고용된  $\gamma$ Fe 고용체(변태후에는  $\alpha$  고용체 또는 pearlite)이며, 그리고 이들 미세 island 상을 품고 있는 기지는 망간, 몰리브덴등이 함유된  $Fe_3P$  형의 인화물(phosphides)임을 확인할 수 있었다.

여기서 규소는 pearlite 기지 뿐만아니라 미세 island 상으로 관찰된  $\gamma$ Fe 고용체에서 편석되어 있으며, 특히 미세 island 상으로 관찰되는  $\gamma$ Fe 고용체에서는 인, 규소가 동시에 편석되는 경향을 보였다. 이러한 편석 경향은 Fe-C-Si-P의 4원계에서  $\gamma$ Fe 고용체가 변태하여 생성된 ferrite는 규소를 함유하여 silico-ferrite<sup>11)</sup>를 형성하며, 또한 인은 포석 변태시 austenite에서 보다 ferrite에 대한 용해도가 높아지기 때문<sup>12)</sup>으로 여겨진다.

### 5. 결 론

기지조직의 pearlite화 및 미세화를 위하여 구리, 주석 및 몰리브덴을 복합 첨가하고 공정인화물 자체의 경도향상을 위하여 인과 보론을 첨가한 고강도·내마모 CV흑연주철을 제조함에 있어 공정인

Typical microstructure of phosphide eutectic [SEM, 4% Picral etched]	Phases	Highly segregated element						Constituent
		P	Si	Mn	Mo	B	Cu	
	A	*	*		*			$\gamma$ -solid solution $\Leftrightarrow$ $\alpha$ -solid solution Fe(C,P), Fe(C,Si) Fe(C,Mo)
	B	*		*	*			Phosphide Fe, P(Mo), Fe, P(Mn)
	C			*	*	[*]		Carbide Fe, C(Mn), Fe, (Mo) Fe, C(B)
	D		*	*			*	Pearlite Fe(C,Si), Fe(C,Mn) Fe(C,Cu)

[\*] Expected

Table 2. Microsegregation of alloying elements in the phosphide eutectic.



화물 형성에 미치는 이들 합금원소와 냉각속도의 영향, 그리고 공정인화물을 구성하는 공정 조성상에 대한 이들 합금원소의 편석 경향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 인만이 첨가된 경우는 안정상의  $\gamma$ 2원공정인화물( $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>P)로 응고 하나, 냉각속도가 빨라지면 침상 탄화물을 정출시켜 준안정상의 3원공정인화물( $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P)로 응고한다. 그러나 보론이 인과 함께 복합첨가된 경우 공정인화물 액상은 응고속도에 영향없이 항상 조대한 탄화물이 정출하는 준안정상의 3원공정인화물( $\gamma$ Fe-Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>3</sub>P)로 응고함을 알 수 있었다.

(2) 공정인화물의 SEM사진(4%picral 부식)에서 관찰되는 미세 island상은 인, 규소, 몰리브덴 등이 고용된  $\gamma$ Fe 고용체(변태후에는  $\alpha$ 고용체 또는 pearlite)이며, 그리고 이들 미세 island 상을 품고 있는 기지는 망간, 몰리브덴등이 함유된 인화물상(phosphide phase)임을 확인할 수 있었다.

(3) 인, 보론 및 몰리브덴의 첨가량에 따라서 공정인화물의 생성량을 조정할 수 있고, 특히 보론은 공정인화물을 구성하는 탄화물의 생성량에, 그리고 몰리브덴은 인화물의 생성량에 영향이 있음을 알 수 있었다.

(4) 구리는 보론만이 첨가되었을 때 나타날 수 있는 ledeburite를 구성하는 공정 탄화물 생성을

억제함을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- 1) 丸田, 日本船舶機關學會誌, 19(1984) 227-234
- 2) W. Faifhurst, Foundry Trade J., 155(1983) 104-123
- 3) V. S. R. Murty and S. Seshan, Foundry Trade J., 159(1985) 132-140
- 4) B. J. Taylor and T. S. Eyre, TRIBOLOGY International, (Apr. 1979) 56-67
- 5) 堀江, 鑄鍛造と熱處理, 421(1982) 1-9
- 6) 丸山, 鑄物, 40(1968) 193-194
- 7) I. Minkoff, The physical metallurgy of cast iron, John Wiley & Sons Ltd., (1983) 37
- 8) 草川, 特殊鑄鐵鑄物, 日刊工業新聞社, 東京(1981) 176-178
- 9) 田中, 鑄物, 59(1987) 676-681
- 10) J. F. Janowak and R. B. Gundlach, AFS trans., 164(1982) 847-863
- 11) 大平, 普通鑄鐵鑄物, 日刊工業新聞社, 東京(1981) 29-30
- 12) R. Vogel, Arch. Eisenhuttenwesen, 3(1929) 369