

|||||  
**論 文**  
 |||||

## 내마모 CV흑연주철의 합금설계

박흥일\*, 김우열\*, 배차현\*\*, 김명호\*\*\*

### A Study on the Complementary Alloying Design of Wear Resistant CV Graphite Cast Irons

Heung-Il Park\*, Woo-Yeol Kim\*, Cha-Hum Bae\*\* and Myung-Ho Kim\*\*\*

#### Abstract

The effects of alloying elements on the structure and mechanical properties of compacted/vermicular graphite cast irons containing copper, tin and molybdenum for producing pearlite matrix, and also containing phosphorus and boron for increasing wear resistance, were investigated.

The Brinell hardness and ultimate tensile strength of the specimens with the range of compositions, [1.5% Cu-0.05% Sn-(0.2-0.4)% Mo-(0.2-0.6)% P-(0.035-0.070)% B], was found to fall within in the following range, depending on their composition; Brinell hardness of BHN 250-315, ultimate tensile strength of 28.1-40.3kg/mm<sup>2</sup>. It was also found within this experiment that CV graphite cast irons possessing higher amount of phosphide eutectic exhibit better wear resistance, but the wear resistance became deteriorate when the area fraction of phosphide eutectics exceed more than 10%. From these experimental results, it could be concluded that the CV graphite cast iron containing 1.5% Cu, 0.05% Sn, 0.4% Mo, 0.2% P and 0.035% B showed good mechanical and wear resistance properties.

(Received May 14, 1993)

#### 1. 서 론

주철의 흑연형상을 편상에서 CV상으로 바꾸면 내열피로성이 향상될 뿐만 아니라, 인장강도도 30-50kg/mm<sup>2</sup> 수준으로 높게 향상되기 때문에<sup>1~4)</sup> 내마모성을 보증할 수 있는 경질상의 공정인화물을 기지조직내에 적당히 분포시키면 고강도와 내마모성을 요구하는 실린더 라이너용 주철소재로서의 활용 가능성은 매우 높다.

저자들은 인(P) 및 보론(B)이 첨가된 CV흑연주철의 안정적인 제조를 위한 앞선 연구에서<sup>5,6)</sup> 인은 CV흑연조직이 생성될 수 있는 마그네슘당량값(Mg-Equivalent)을 낮추고, 보론은 마그네슘당량값을 높임을 알았다. 그리고 기지조직

의 펄라이트화 및 미세화를 위하여 구리(Cu), 주석(Sn) 및 몰리브덴(Mo)을 복합 첨가하고, 공정인화물의 생성량 및 공정인화물 자체의 정도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 P 및 B를 복합첨가한 결과, P, B 및 Mo의 첨가량을 변화시켜 공정인화물의 생성량을 조절할 수 있음을 알았으며, 특히 B는 공정인화물을 구성하는 탄화물의 생성량에, 그리고 Mo는 공정인화물을 구성하는 인화물의 생성량에 큰 영향이 있음을 알았다.

본 실험에서는 펄라이트기지 내마모 고강도 CV흑연주철의 안정적인 제조를 위한 합금설계의 유효성을 검토하기 위하여 저자들의 앞선 연구결과를 바탕으로 Table 1의 합금조성을 목표로 시

\* 부산공업대학교 생산가공공학과(Dept. of Production and Welding Eng., Pusan National University of Technology)

\*\* 부산공업대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Pusan National University of Technology)

\*\*\* 인하대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Inha University)

료를 제작하여 흑연조직과 공정인화물의 미세조직에 미치는 P, B 및 Mo의 첨가량 영향을 고찰하였으며, 이들 미세조직이 강도와 내마모성에 미치는 영향도 검토하였다.

## 2. 실험방법

P, B 및 Mo을 제외한 화학성분들이 일정한 합금조성 범위에 내에 들어가도록(Table 1 참조) 선철과 합금철을 적량 배합하고, 유도용해로(25kgs, 3kHz)에 장입하여 대기중에서 용해하였다. 합금철을 첨가하여 성분조성이 끝난 용탕을 1500°C로 승온하여 출탕하였다.

CV흑연화는 Fe-Si-4.5% Mg의 흑연구상화제를 소량 첨가하는 샌드위치법으로 처리하였으며, 흑연구상화제의 반응이 종료된 직후 Ca-Si을 처리 용탕량의 중량비율로 0.1% 후접종하고 CO<sub>2</sub>형을 사용하여 두께 35mm, 길이 200mm 크기의 Y-block을 주조하였다. 이 때 용탕온도는

1400°C 전후 이었다.

시편의 화학성분은 분광분석하였으며, Y-block에서 채취한 시편으로 미세조직 관찰, 경도시험, 인장시험 및 내마모시험(OGOSHI high speed wear testing machine, OAT-U)을 하였다. 그리고 흑연조직 및 공정인화물 면적을 측정은 Particle analyzer(Luzex 450)를 이용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 흑연조직 및 기지조직

본 연구에서 검토된 시편의 화학조성은 Table 2와 같으며, 화학조성의 특징은 공정인화물을 생성시키기 위한 P와 공정인화물 자체의 경도향상을 위하여 B가 첨가되어 있으며, 기지조직의 강화를 위하여 Cu, Sn, Mo이 복합 첨가되어 있는 점이다.

Photo 1은 P, B 및 Mo의 복합첨가량에 따른 대표적인 흑연조직, 공정세포 크기 및 공정인화

Table 1. Outline of complementary alloying design(wt.%)

Specimen Groups Elements	A	B	C	D	Alloying element effects <sup>1) 8)</sup>
C	3.85				* Graphitizer
Si	1.70				* Reduce the eutectic carbon content (graphitizer) * Ferrite promoter * Reduce chill and carbide * Negative effect on pearlite strengthening
Mn	0.70				* Strong pearlite promoter * Moderately refines pearlite
Cu	1.50				* Strong pearlite promoter * Weakly refines pearlite with Mo * Offset chilling tendencies without promoting free ferrite
Sn	0.05				* Excellent pearlite promoter
P	0.2,0.4,0.6				* Phosphide former * Reduce the eutectic carbon content(graphitizer)
Mo	0.20	0.40			* Refine the pearlite without increasing chill * Increase the amount of phosphide * Increase the eutectic cell count
B	0.035	0.070	0.035	0.070	* Strong carbide promoter * Increase the amount and hardness of phosphide eutectic
Mg	0.010-0.017				* CV graphitizer

**Table 2.** Chemical compositions of specimens(wt.%)

Specimen groups		C	Si	Mn	P	S	Cu	Sn	Mo	B	Mg
A	1	3.92	1.71	0.69	0.224	0.016	1.44	0.06	0.20	0.034	0.014
	2	3.92	1.71	0.69	0.396	0.013	1.42	0.06	0.20	0.033	0.012
	3	3.87	1.72	0.70	0.635	0.014	1.40	0.06	0.19	0.032	0.010
B	4	3.89	1.77	0.66	0.231	0.017	1.44	0.06	0.19	0.066	0.017
	5	3.83	1.78	0.69	0.429	0.019	1.44	0.06	0.20	0.065	0.017
	6	3.77	1.81	0.70	0.639	0.017	1.43	0.06	0.20	0.064	0.016
C	7	3.81	1.70	0.69	0.234	0.019	1.45	0.06	0.38	0.033	0.016
	8	3.77	1.68	0.68	0.449	0.022	1.42	0.06	0.38	0.032	0.017
	9	3.78	1.71	0.70	0.645	0.018	1.44	0.06	0.40	0.031	0.015
D	10	3.78	1.74	0.68	0.239	0.018	1.46	0.06	0.41	0.072	0.016
	11	3.78	1.74	0.68	0.395	0.016	1.43	0.06	0.42	0.068	0.015
	12	3.78	1.69	0.68	0.636	0.015	1.42	0.06	0.40	0.062	0.015

물의 조직변화를 나타낸다. 이들 원소중 B는 0.005~2.20% 정도만 첨가되어도 구상흑연주철 제조시 흑연구상화에 강력한 저해효과를 나타낸다고 알려져 있어<sup>7)</sup>, CV흑연조직을 얻기 위한 잔류 마그네슘량의 관리에 상당한 어려움이 예상되었다. 그러나 본 연구의 경우 잔류 마그네슘량이 비교적 낮은 0.010~0.017% 범위에서 양호한 CV흑연조직을 얻을 수 있었다. 이는 앞선 연구의 결과<sup>5)</sup>에서 P이 첨가되면 CV흑연조직을 나타내는 마그네슘 당량값이 낮아지고, B이 첨가되면 CV흑연조직을 나타내는 마그네슘 당량값이 높아짐에 기인한 것으로 보인다.

한편 Mo 및 B의 첨가량이 일정할 경우에는 P의 첨가량이 증가될수록, 그리고 P의 첨가량이 일정할 경우에는 Mo 및 B의 첨가량이 증가할수록 흑연조직은 균집되는 경향이 심하였으며, 공정세포의 크기도 작아짐을 보였다. 그리고 P, B 및 Mo의 첨가량이 증가할수록 공정인화물은 망상으로 분포하였다.

이는 P가 함유된 주철용탕에 Mo과 B가 단독 또는 복합 첨가되면, P 및 Mo은 공정인화물을 구성하는 인화물(phosphides)의 생성을 촉진시키고, 특히 B은 공정인화물을 구성하는 탄화물(carbides)의 생성을 촉진시켜 공정세포 경계에 생성되는 공정인화물량이 증가됨<sup>6)</sup>에 기인한 것으로 볼 수 있다.

### 3.2 흑연 및 공정인화물의 면적을

Fig. 1은 흑연 면적률 및 공정인화물 면적률에 미치는 P, B 및 Mo의 영향을 나타낸 것이다. 이에 이하면 P의 첨가량이 0.2%, 0.4%, 0.6%로 증가하면 흑연 및 공정인화물 면적률은 모두 증가하였으며, P의 함량이 일정할 경우 B이 0.035%에서 0.070%로 증가하면 공정인화물의 면적률은 증가하나 흑연의 면적률은 감소하였다.

이와같이 P의 첨가량이 증가할수록 흑연의 면적률이 증가한 것은 P가 흑연화를 조장하였기 때문으로 볼 수 있다. 그리고 P의 함량이 일정할 경우 B의 첨가량이 증가할수록 공정인화물의 면적률은 증가하고 흑연면적률은 급감하고 있는 것은 기지조직에 거의 고용되지 못하는 B가 다량의 Fe<sub>3</sub>(CB)를 생성시키고<sup>6)</sup>, 그 결과 탄소의 소모량이 증가하였기 때문으로 여겨진다.

또한 P의 함량이 일정한 시편에서 B가 0.035% 첨가된 경우, Mo의 첨가량이 0.2%에서 0.4%로 증가하면 흑연과 공정인화물의 면적률은 모두 증가하였다. 그리고 B가 0.070% 첨가된 경우는 Mo이 0.2%에서 0.4%로 증가하면 공정인화물의 면적률은 증가하나 흑연의 면적률은 오히려 감소하였다.

이와같은 P의 함량이 동일할 경우 Mo의 첨가량이 증가할수록 공정인화물의 면적률이 증가함은 Mo은 인화물에 편석되어 공정인화물 내의 P의 고용도를 낮추기 때문이다<sup>8)</sup>. P의 함량이 동

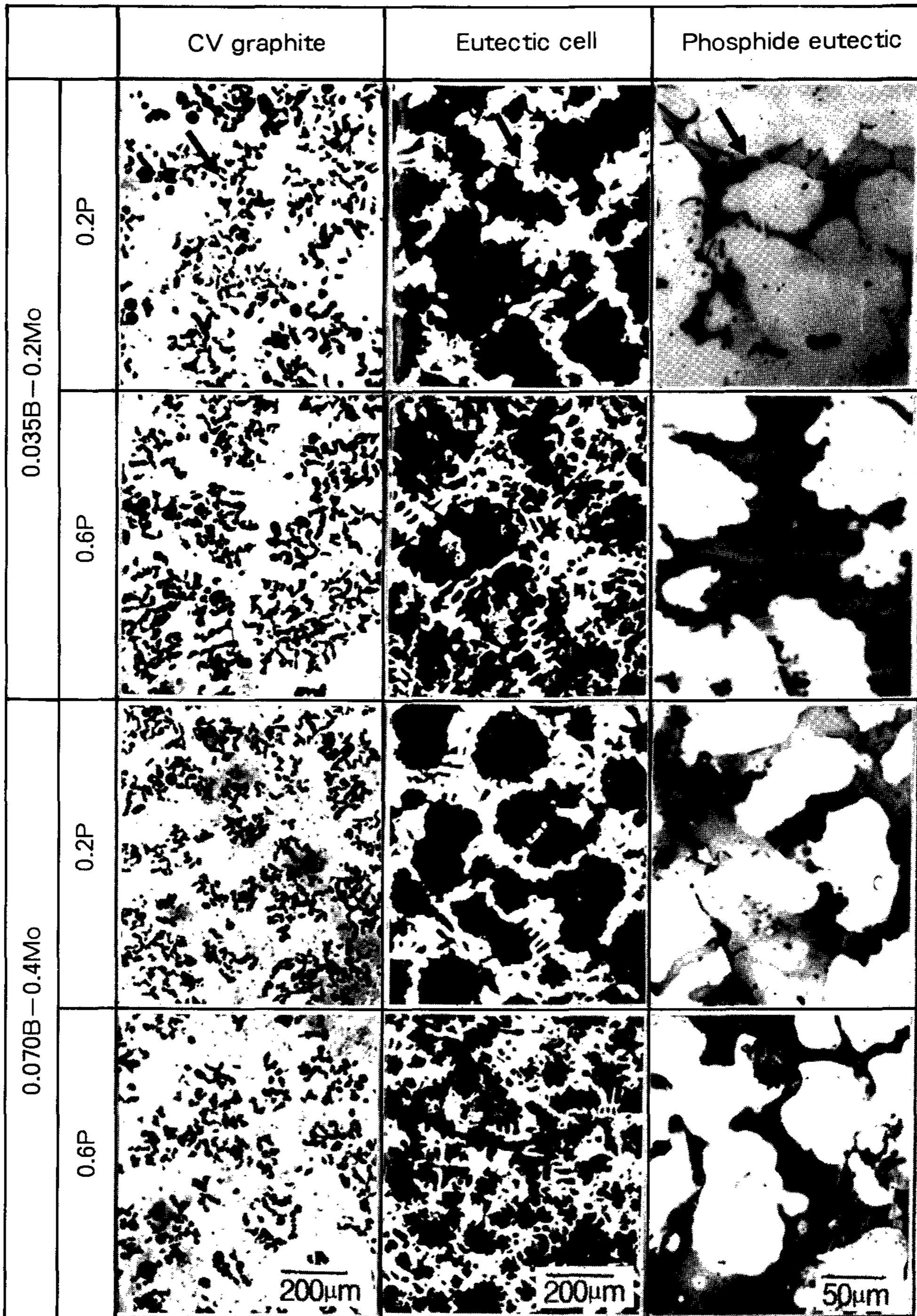


Photo. 1. Changes of graphite structure, eutectic cell size and phosphide eutectic structure with the alloying elements of P, B and Mo

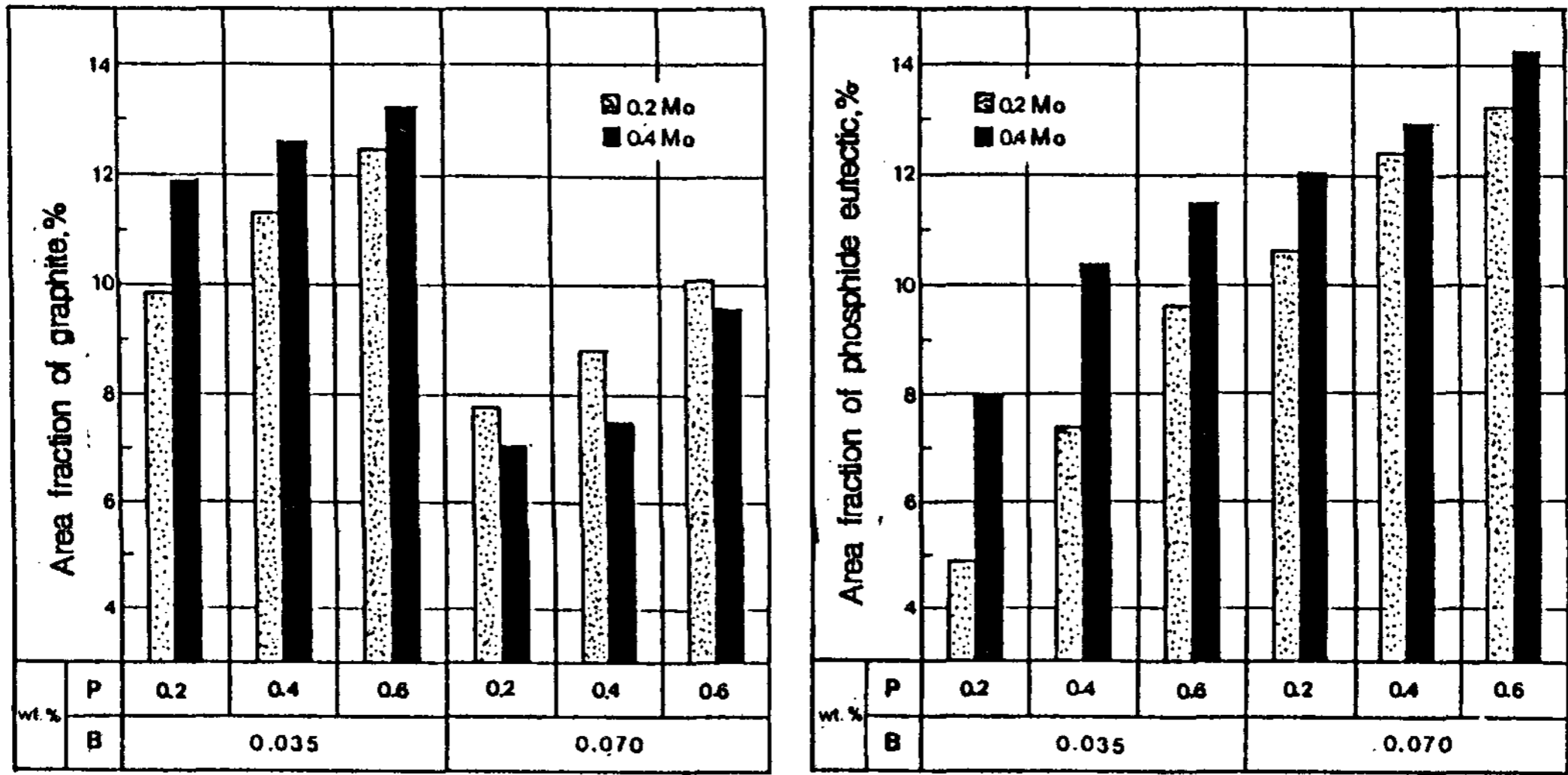


Fig. 1. Effects of alloying elements on the area fraction of graphite and phosphide eutectic

일한 시편에서 B가 0.035% 첨가된 경우, Mo의 첨가량이 증가할수록 흑연의 면적율이 증가하는 것은 공정인화물에 편석되는 Mo 때문에 공정인화물 내의 P의 용해도가 낮아지므로 이 잉여의 P가 흑연화 효과를 나타내었기 때문으로 여겨진다. 그리고 B의 첨가량이 0.070%로 증가할 경우는 B가 공정인화물내의 탄화물 생성량을 급증시키므로 그만큼 탄소의 소모량이 많아지는 이유와 공정인화물 증가에 따른 P의 소모량이 많아져 흑연화 효과를 나타낼 수 있는 인의 함량이 줄어 들었기 때문으로 여겨진다. 또한 공정인화물을 구성하는 탄화물량이 많아지면 Mo은 이들 탄화물에도 편석되는 양이 그만큼 많아지게 되므로 그 결과 탄화물의 증대에 따른 탄소의 추가적인 소모가 초래되어 P의 함량이 동일할지라도 흑연의 면적율이 감소된 것으로 여겨진다.

### 3.3 인장강도 및 경도

Fig. 2는 P, B 및 Mo의 첨가량, 즉 공정인화물 형성량에 따른 인장강도의 변화를 나타낸다. 본 실험에 사용된 모든 시편의 인장강도는 28.1-40.3kg/mm<sup>2</sup> 범위에 있음을 알 수 있다. 0.2% P-0.035% B-0.4% Mo 시편의 인장강도가 40.3kg/mm<sup>2</sup>으로 가장 높았으며, B 및 Mo의 함량이 일정할 경우 P의 첨가량이 증가할 수록, P, B 및 Mo의 총 첨가량이 증가할수록 인장강도는 감소하였다.

이에 의하면 인장강도는 공정인화물의 형성량에 영향을 미치는 합금원소의 첨가량, 즉 공정인화물의 형성량에 크게 좌우됨을 알 수 있다. 이는 공정인화물량이 증가할수록 공정인화물 내부에 미소 수축기공량이 증가하고, 공정세포 경계에 망상으로 편석된 박막상의 공정인화물에서 인장파단이 개시됨에 기인한 것으로 여겨진다. (Photo 2 참조)

한편 P, B 및 Mo의 첨가량 변화에 따른 주방조직의 브리넬 경도값은 BHN 211-315로 그 변화폭이 심하였다. 0.2% P-0.035% B 기준의 시편에서 Mo첨가량이 0.2%에서 0.4%로 증가하면 경도값은 각각 BHN 280에서 BHN 303으로 높아졌으나, P의 첨가량이 일정하고 B의 첨가량이 0.070%로 높아진 시편에서는 Mo의 첨가량이 0.2%에서 0.4%로 증가하여도 경도값은 BHN 315 수준으로 거의 변화가 없었다. 이는 공정인화물의 형성량이 증가할수록 공정인화물에 편석되는 Mo의 양이 많아져 기지조직에 대한 Mo의 강화 효과가 약화되었기 때문으로 여겨진다.

그리고 B, Mo의 함량이 일정할 경우 P의 첨가량이 0.2%에서 0.6%로 증가하면 브리넬 경도값의 상한은 거의 일정한 반면에 경도값의 하한의 변동폭은 심하였다. 특히 합금원소의 총 첨가량이 가장 많은 시편(0.5% P-0.070% B-0.4% Mo)의 경도값은 BHN 211-260 정도로 낮았다.



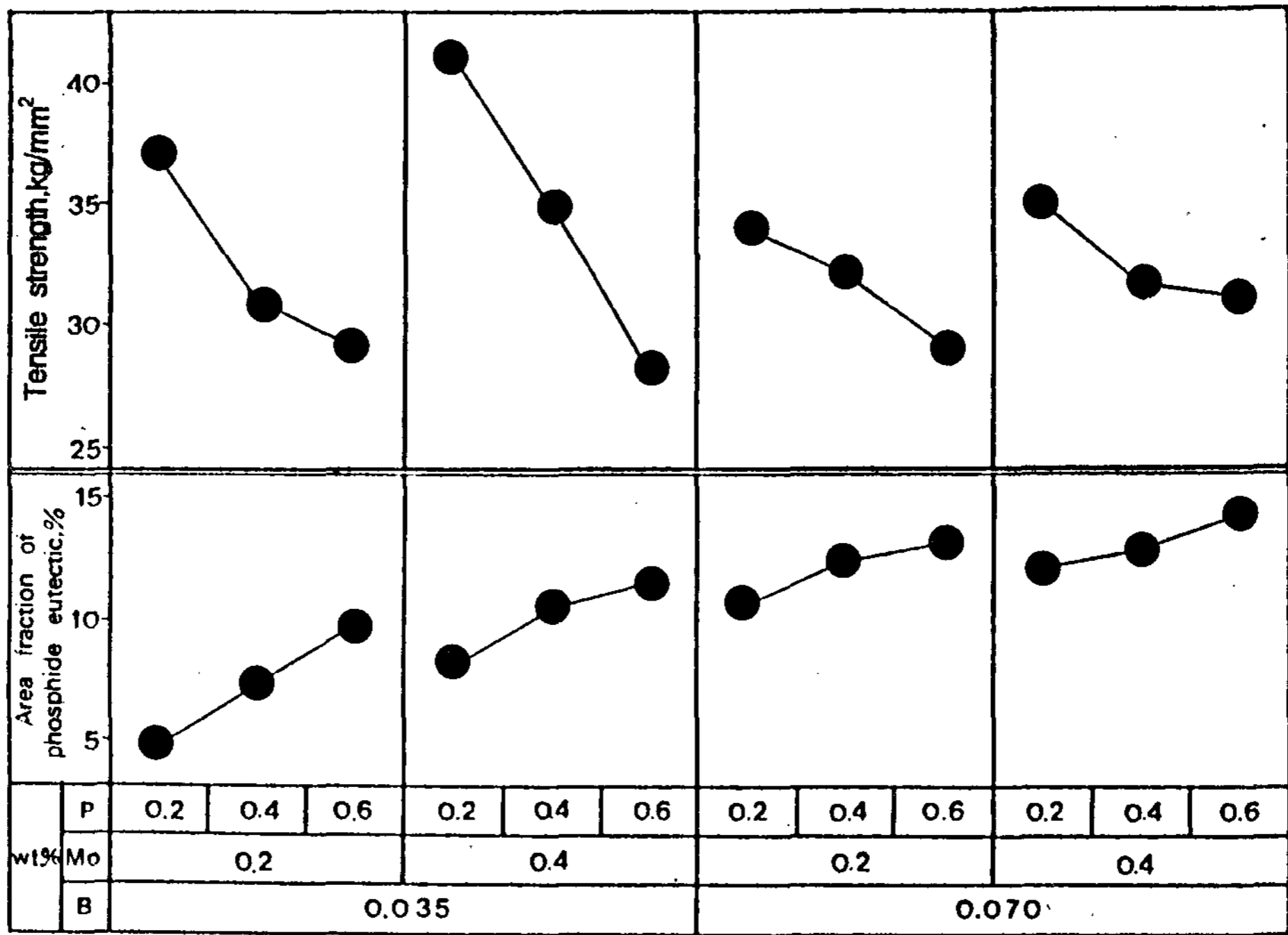


Fig. 2. Relation between the amounts of phosphide eutectic and tensile strength

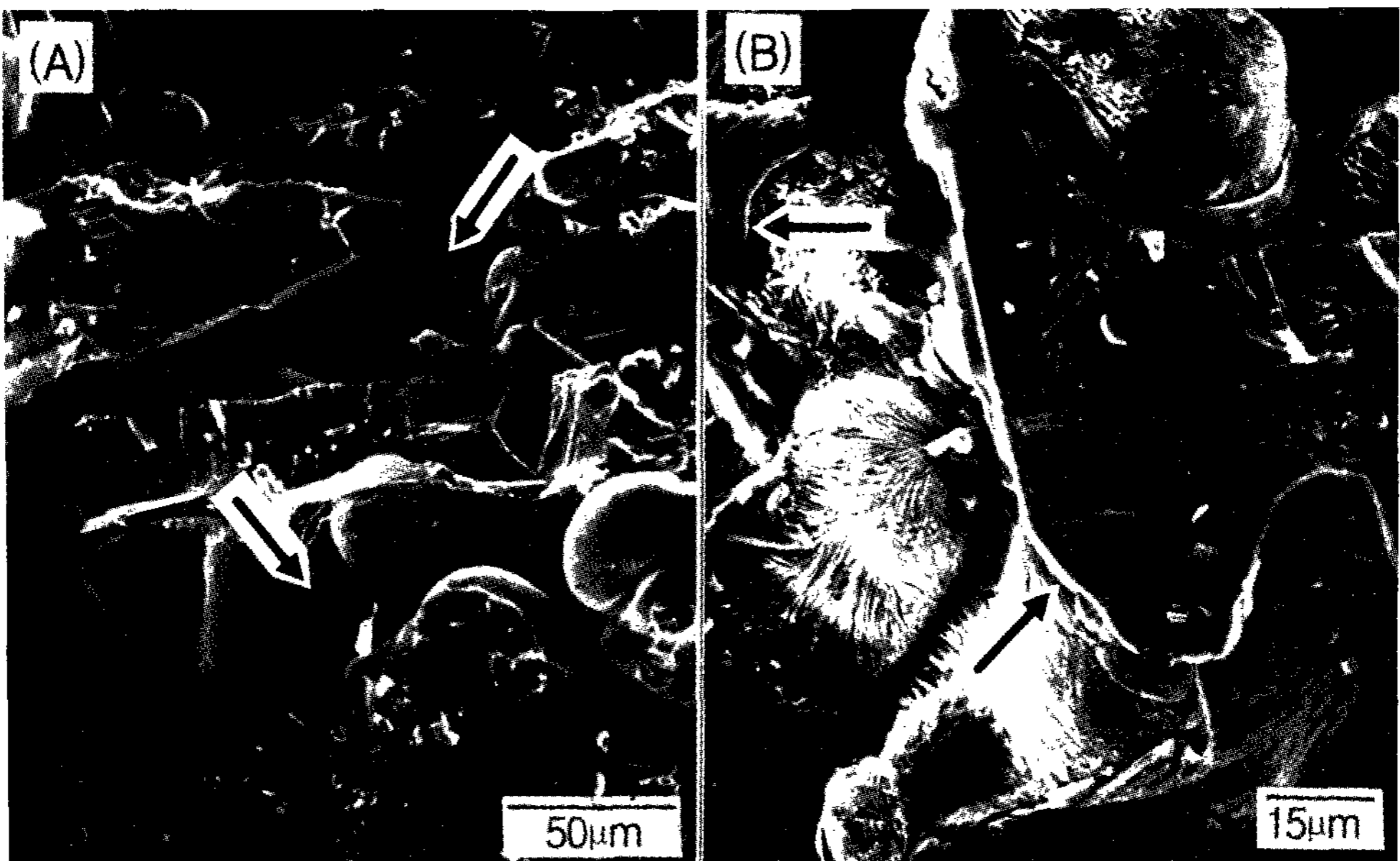


Photo. 2. Typical shrinkage porosity(A) and phosphide eutectic film(B) observed on the surface of tensile test fracture for the specimen group D

이와같이 B 및 Mo의 첨가량이 일정할 경우 P의 첨가량이 증가할수록 경도값의 상한과 하한폭이 커지는 이유는 P의 첨가량에 따라 공정인화물의 형성량이 급증하고, 이들 공정인화물이 공정세포 경계에 망상으로 편석되면 강도면에서 취약할 뿐만 아니라 공정인화물 형성량이 많아질수록 응고시 공정인화물 내의 미소수축기공(microshrinkage porosity)의 생성량이 증가함에 기인한 것으로 여겨진다.

3.4 마모특성

본 시험에 사용된 마모시험기는 OGOSHI Type 고속 만능 마모시험기이며, 이 마모시험기의 원리는 평판상의 고정 마모시험편에 링상의 상대재를 slip시켜 마모손실량을 측정하며, 마모시험중 상대재와 마모시험편간의 접촉압력이 항상 일정하게 유지되도록 한 신속 마모시험기이다.

상대재는 SCM4를 850°C에서 유냉한후 200°C에서 템프링하여 경도가 HR<sub>c</sub> 50이 되도록 하였으며, 마모시험편은 Y-block에서 채취하여 소정의 치수로 가공하였다(Fig. 3 참조). 마모시험편은 일정하중(6.3kgf)의 무운활 상태에서 마찰거리를 600m로 일정하게 하고, 마찰속도는 각각 0.62, 0.94, 1.97, 2.88 및 4.39m/sec로 변화시켰다.

Fig. 4는 P, B, Mo의 첨가량과 마찰속도 변화에 따른 마모손실량의 변화를 나타낸 것이다. 이에 의하면 주어진 각각의 마찰속도하에서 B, Mo

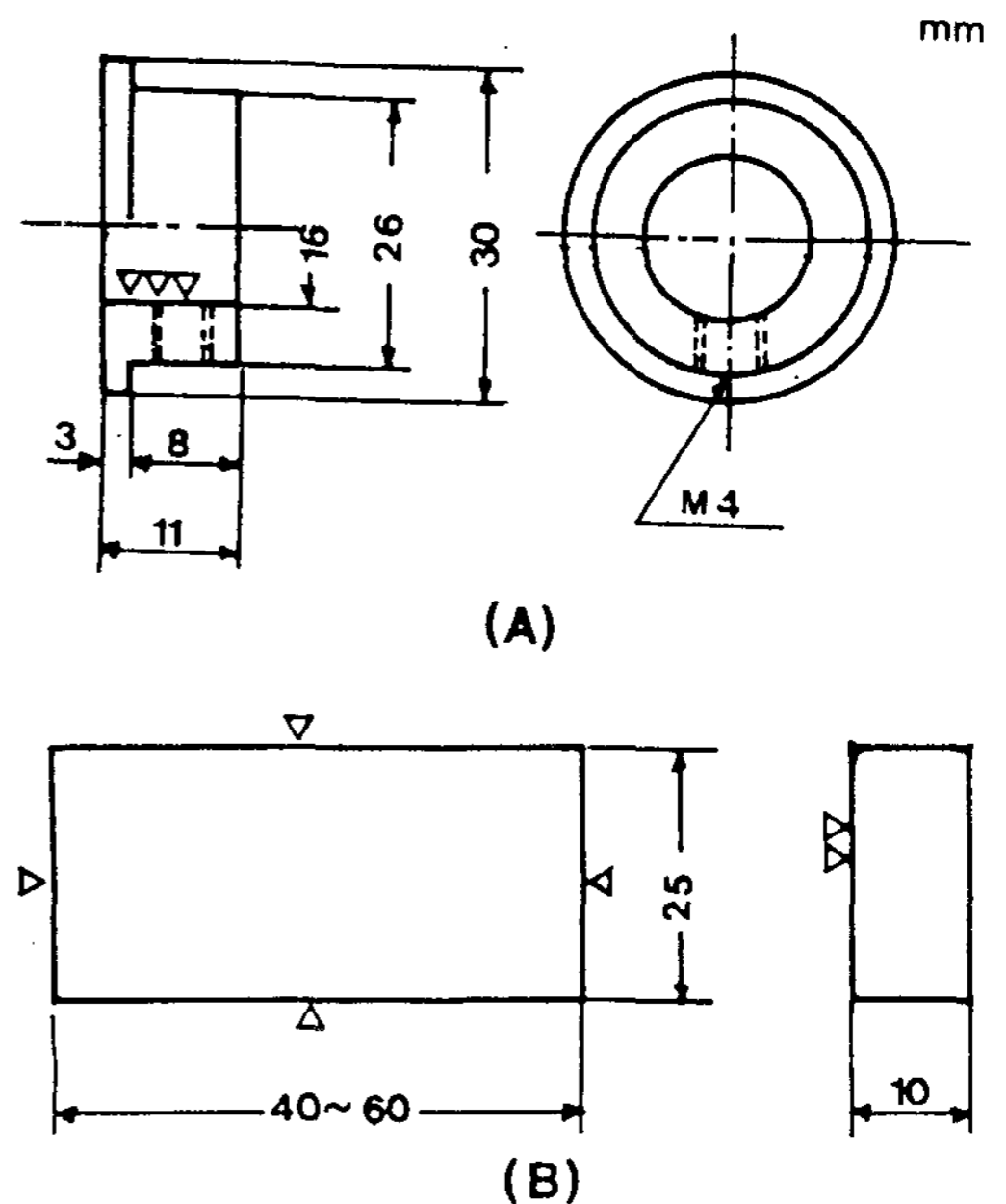


Fig. 3. Dimensional profile of the revolving disc of SCM4(A) and test piece(B) for wear test

의 함량이 적은 시편은 P의 첨가량이 많을수록, 그리고 B, Mo의 함량이 많은 시편은 P의 첨가량이 적을수록 마모손실량은 감소하였다. 또한 마찰속도를 0.62, 0.94, 1.98, 2.28, 4.69m/sec로 증가시킬 때, 각 시편의 마모손실량은 마찰속도가 1.98m/sec될 때 까지는 점차 감소하다가 마찰속도가 1.98m/sec 이상되면 다시 증가하였다.

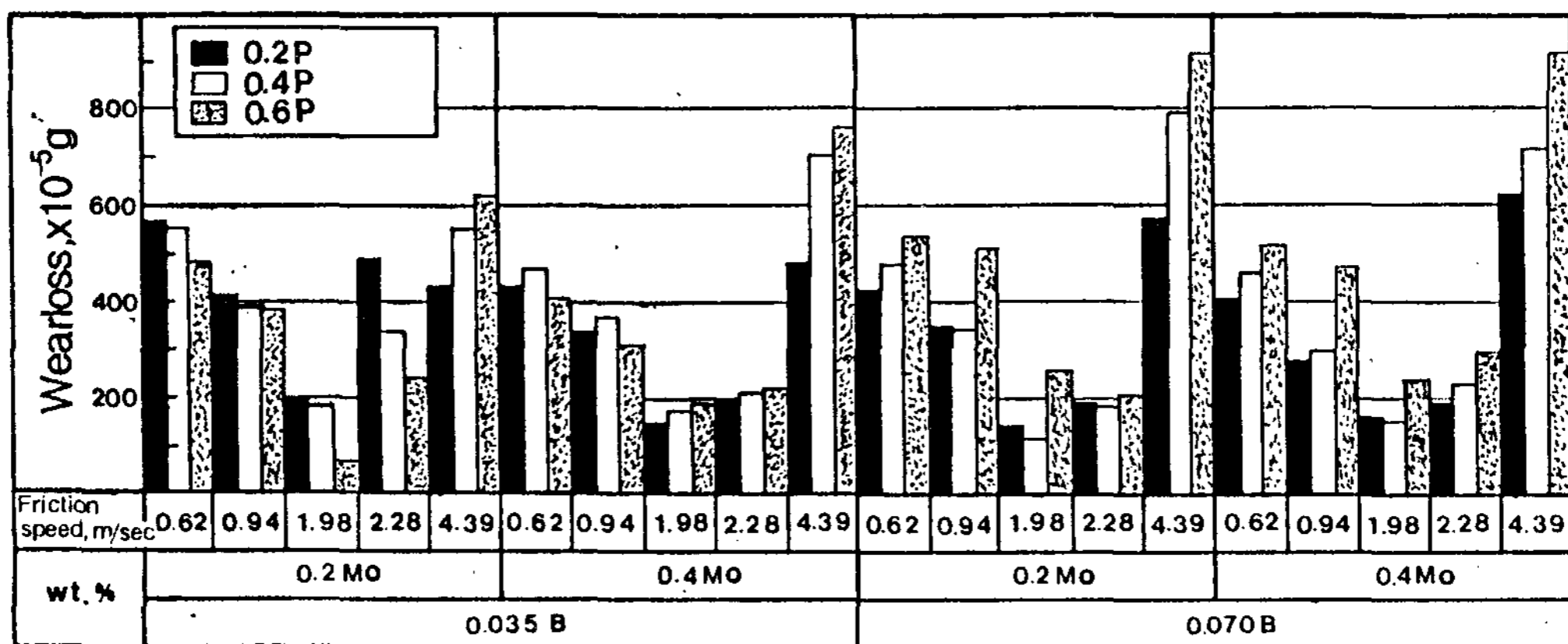


Fig. 4. Effect of alloying elements and friction speed on the wearloss of the specimens

Fig. 5는 내마모성에 미치는 공정인화물량의 영향을 알아보기 위하여 주어진 마찰속도하에서 각 시편들이 함유하고 있는 공정인화물의 면적율에 따른 마모손실량 관계를 도시한 것이다. 이에 의하면 일정한 마찰속도하에서 마모손실량은 각 시편에 함유된 공정인화물의 면적율에 따라 크게 변화하였으며, 특히 마찰속도가 2.88m/sec 이하일 경우 공정인화물의 면적율이 증가할수록 내마모성은 향상되었으나, 공정인화물의 면적율이 10% 이상 과다하게 형성되면 오히려 내마모성이 저하하였다.

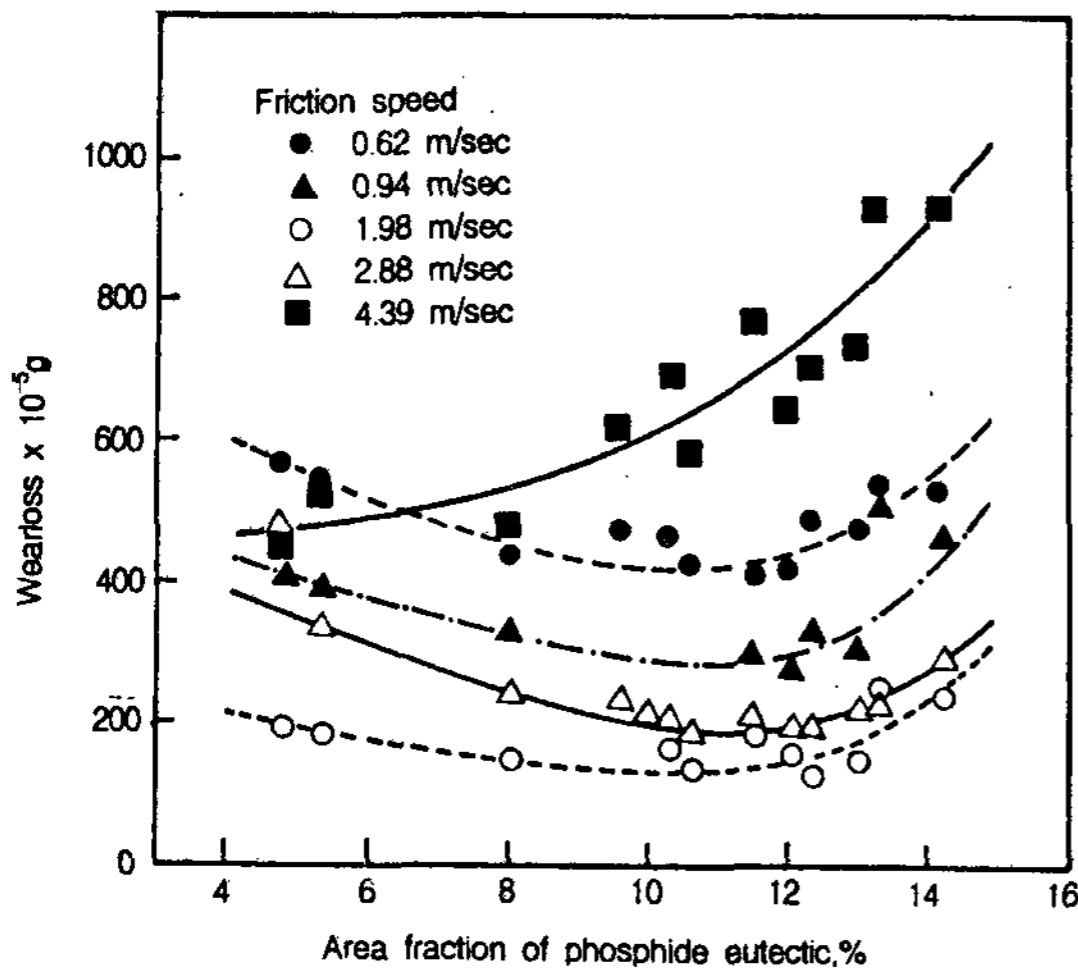


Fig. 5. Relation between the amounts of wearloss and area fraction of phosphide eutectic for various friction speeds.

이는 P, B, Mo의 복합 첨가량에 따라 공정인화물의 생성량이 증가하며, 공정인화물의 체적이 증가하면 망상의 공정인화물이 공정세포의 경계부에 넓게 편석됨과 동시에 공정인화물 자체의 미세 수축기공의 발생율이 높아져(Photo 1, Photo 2 참조) 공정인화물 자체의 강도적인 불연속성을 초래함은 물론, 공정세포 경계에 편석되는 망상의 공정인화물 역시 마찰에 의한 마모가 진행됨에 따라 상대재와 접촉할 수 있는 면적이 커지게 되고, 그 결과 강도적인 전단력을 극복할 수 없게 되므로서 기계적인 파괴마모 현상이 촉진되기 때문에 마모손실량이 증가한 것으로 여겨진다.

본 실험의 경우 공정인화물의 면적율이 10%

정도일 때 내마모성이 가장 우수하게 나타났다. 그러나 Fig. 5에 의하면 마찰속도가 4.39m/sec로 높아지면 공정인화물의 면적율이 10%이하라 할지라도 공정인화물량이 증가할수록 마모손실량은 급증함을 알 수 있다. 이는 공정인화물의 면적율이 낮아도 마찰속도가 증가하면 그 만큼 단위면적당의 공정인화물이 받게되는 기계적인 전단력이 커지기 때문으로 여겨진다.

따라서 주철의 내마모성을 향상시킴에 있어 경질상인 공정인화물의 역할이 아무리 중요하다 하여도 기지조직의 건전성이 확보되지 못하면 오히려 내마모성이 저하되는 결과를 초래하게 될 것이므로 이러한 공정인화물의 조직적인 취약성을 최소화하면서 공정인화물 자체가 가지는 내마모특성을 충분히 발휘되도록 하려면 기지조직내에 적정량의 공정인화물이 형성되도록 하면서, 이들 공정인화물 자체의 경도를 높이는 방안이 강구되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 내마모 CV 흑연주철의 제조를 위한 합금설계의 유효성을 확인하기 위하여 [1.5% Cu-0.05% Sn-(0.2-0.4)% Mo-(0.2-0.6)% P-(0.035-0.070)% B-(0.010-0.017)% Mg] 합금 조성 범위의 합인 CV 흑연주철의 미세조직과 기계적 성질을 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 본 연구의 합금조성 범위에서 모든 시편은 양호한 CV 흑연조직과 펄라이트 기지조직을 보였으며, 인장강도는 28.1-40.3kg/mm<sup>2</sup>, 경도값은 BHN 250-315이었다.

2. 인장강도는 B 및 Mo의 함량이 일정할 경우 P의 첨가량이 증가할 수록, P, B 및 Mo의 총 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 그리고 0.2% P-0.035% B 기준의 시편에서 Mo 첨가량이 증가하면 경도값은 높아지며, P의 첨가량이 일정하고 B의 첨가량이 0.070%로 증가하면 Mo의 첨가량이 증가하여도 경도값은 거의 변화가 없었다.

3. P의 첨가량이 증가하면 흑연 및 공정인화물 면적율은 모두 증가하였으며, P의 첨가량이 일정할 경우 B의 첨가량이 증가하면 공정인화물의 면적율은 증가하나 흑연의 면적율은 감소하였



다. 또한 P의 첨가량이 일정한 시편에서 B가 0.035% 첨가된 경우, Mo의 첨가량이 증가하면 흑연과 공정인화물의 면적율은 모두 증가하였으나, B가 0.070% 첨가된 경우는 Mo의 첨가량이 증가하면 공정인화물의 면적율은 증가하고 흑연의 면적율은 오히려 감소하였다.

4. 일정한 마찰속도하에서 B, Mo의 첨가량이 적은 시편은 P의 첨가량이 많을수록, 그리고 B, Mo의 함량이 많은 시편은 P의 첨가량이 적을수록 마모손실량은 감소하였다. 마찰속도를 각각 0.62, 0.94, 1.98, 2.28, 4.39m/sec로 증가시킬 때, 각 시편의 마모손실량은 마찰속도가 1.98m/sec될 때까지는 점차 감소하다가 마찰속도가 1.98m/sec이상 되면 다시 증가하였다.

5. 마찰속도가 2.88m/sec이하일 경우 공정인화물의 면적율이 증가할수록 내마모성은 향상되었으나, 공정인화물의 면적율이 10% 이상 과다하게 형성되면 오히려 내마모성이 저하되었으며, 마찰속도가 4.39m/sec로 높아지면 공정인화물의 면적율이 10% 이하라 할지라도 공정인화물량이

증가할수록 마모손실량은 급증하였다.

### 참 고 문 헌

- 1) W. Fairhurst and K. Roehring, Foundry Trade J., 155(1983) 104-123
- 2) 鑄鐵材料, E.Nechtelberger(이진형譯), 한국주조공학회(1990,8)
- 3) 박홍일, 김명호, 한국주조공학회지, 6, 4 (1986)277-283
- 4) 津田, 鑄物, 55, 6(1983) 339-342
- 5) 박홍일, 김명호, 한국조조공학회지, 9, 5 (1989)389-395
- 6) 박홍일, 김영홍, 김명호, 한국주조공학회지, 9, 4(1989)311-319
- 7) P.A.Green, A.J.Thomas, AFS trans., 87 (1972) 572
- 8) J. F. Janowak, R. B. Grundlich, AFS trans., 90(1982) 847-863