

CV 黑鉛鑄鐵의 組織 및 性質에 미치는 Cu 添加의 影響

朴 興 日* · 金 明 鎬

금속 및 재료 공학과

(1985. 4. 30. 접수)

〈要 約〉

Mg-REM 系 合金을 CV 黑鉛化劑로 添加한 CV 黑鉛鑄鐵의 組織과 그 性質에 미치는 合金元素로서의 Cu 添加影響을 調査하였다.

Cu 의 添加量이 2.0%까지 增加함에 따라 다음과 같은 結果를 얻었다 :

첫째, Cu 添加量이 增加할수록 熔湯中の S 含量이 減少하였으며 殘留 Mg 의 回收率은 增加하였고, 黑鉛 組織은 CV 黑鉛狀에서 球狀黑鉛狀으로 轉이하는 傾向을 나타내었다.

둘째, Cu 添加量이 1.2% 以上되면 基地組織은 완전히 pearlite 化하며, 多量의 free carbide 가 析出함을 알 수 있었다.

셋째, Cu 添加量이 增加함에 따라 常溫 및 高溫引張性質은 向上되었다.

Effects of Copper Addition on the Structure and Properties of Compacted Vermicular Graphite Cast Iron.

Park, Heung-Il · Kim, Myung-Ho

Dept. of Metallurgy and Materials Science

(Received April 30, 1985)

〈Abstract〉

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

With the increase of copper content up to 2.0 wt. %, 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 pearlite 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.

I. 序 論

鑄鐵은 熔湯處理法과 凝固條件, 化學成分의 相異 및 合金元素의 添加等에 따라 黑鉛形狀과 基地組織

* 대학원 재료공학과

은 크게 影響을 받을 뿐만아니라, 鑄鐵의 機械的, 物理的性質 역시 이 黑鉛形狀과 基地組織에 의존된다는 것은 周知의 事實이다.

그런데 球狀黑鉛鑄鐵의 製造工程에서 흔히 經驗할 수 있는 不完全 球狀黑鉛形態를 가지는 鑄鐵이

鑄造성은 灰鑄鐵에 가깝고, 強度의인 面은 球狀黑鉛鑄鐵에 近接하는 등의 特徵이 注目되어 1979년부터 Compacted Vermicular Graphite Cast Iron (CV 黑鉛鑄鐵)이라고 命名되어 鑄鐵의 新素材로 脚光을 받고 있다.⁽¹¹⁻¹²⁾

이러한 CV 黑鉛鑄鐵의 安定的인 製法確立에 대하여 現在까지 많은 研究가 進行되고 있으며⁽¹³⁾, 自動車部品, 並用機械部品 및 産業用 機械의 素材 등에 그 活用範圍가 점차 擴大되고 있다.⁽¹²⁻¹⁴⁾

그러나 CV 黑鉛鑄鐵은 黑鉛形態上的 特徵 및 CV 黑鉛化劑의 化學成分 때문에 基地組織이 ferrite 化하기가 매우 쉽고 比較的 強度 및 硬도가 낮아지는 傾向이 있다.⁽¹⁵⁾ 따라서 CV 黑鉛鑄鐵도 鑄鐵의 特性을 충분히 發揮하면서 擴範圍한 工學的인 要求를 충족시키기 위해서는 높은 強度와 硬度, 耐摩耗性 및 耐腐蝕性등을 前記의 鑄鐵材料로서의 特性을 극대화시킬 필요가 있다.

이러한 目的을 달성시키기 위한 하나의 方法으로 合金元素를 添加하여 鑄鐵의 基地組織을 強化하고 있으며, 이들 중 特別히 Cu는 單獨 또는 其他元素와 함께 灰鑄鐵이나 球狀黑鉛鑄鐵에 添加하면 基地組織의 pearlite 化 및 이의 微細化를 促進하여 上記한 공학적인 요구를 만족시킨다고 보고 되고 있다.⁽¹⁷⁻²¹⁾ 그러나 CV 黑鉛鑄鐵에 대한 Cu 添加 影響을 調査한 研究는 거의 없다.

따라서 본 研究에서는 Cu 添加量이 따라 다른 熔湯에 比較的 安定的인 CV 黑鉛組織을 얻을 수 있다고 알려진 Mg-REM(Rare Earth Metal) 合金을 全試驗熔湯에 대하여 一定量 處理한 後 化學成分의 變化, 黑鉛組織의 變化, 基地組織의 變化 및 機械的 性質 등을 調査하여 CV 黑鉛鑄鐵의 組織 및 性質에 미치는 Cu 添加影響을 檢討하였다.

II. 實驗方法

Cu 를 제외한 他 化學成分이 一定한 成分範圍內

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	0.650	
Electrolytic Iron		0.015	0.013	0.05	0.008	—	
Fe-Si			75.0				
Electrolytic Copper							> 99.9

에 들어가도록 原料鉄과 合金鐵을 配合하고(Table. 1, Table. 2), 高周波誘導熔解爐(3KHZ, 25kgs)에 裝入하여 大氣中에서 熔解하였다. 裝入原料의 成分調整을 위한 預備熔解는 하지 않았다. 이때 使用된 熔解爐의 耐火物은 magnesia 로서기이다.

湯溫이 1,500~1,550°C 가 될 때까지 裝入材를 迅速하게 熔解·昇溫시킨후 Fe-Si를 裝入하고, Cu 는 出湯直前に 處理熔湯의 重量比率로 각각 0.0%에서 2.0%까지 0.2% 간격으로 添加하였다. 계속해서 미리 豫熱시켜 準備한 ladle에서 Mg-REM 合金(Table.3) 및 Ca-Si의 一定量을 Fig.1의 接種方法으로 同時에 處理하였다.

接種處理 後 25mm×400mm 寸의 坩堝(傾斜注込)과 冷却速度에 따른 影響, 을 調査할수있을 樣

Table 1. Materials balance(kgs)

Material	Amounts
Pig Iron	23.0
Electrolytic Iron	2.0
Fe-Si	0.25
Ca-Si	0.95
Electrolytic Copper	0.2~2.0%
Inoculant	0.6%

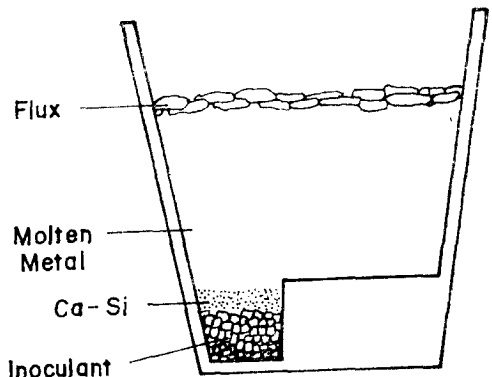


Fig.1. Schematic diagram of inoculation ladle (Alumina lining)

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

Fe	Si	Mg	Ca	Ce	REM
Balance	40.0	4.4	1.75	8.7	8.7

아 보기 위하여 Fig. 2의 step block 을 生砂鑄型으로 동시에 鑄造하였다. 이 때의 鑄造溫度는 1,400°C 前後였다.

化學成分은 金型으로 鑄造하여 光學分析하였고 黑

Fig. 5는 Cu添加量에 따른 殘留 Mg 回收率과 S의 分析值 變化를 나타낸다.

Cu의 回收率은 Cu添加量이 增加함에 따라 完滿하게 減少하였고, Cu가 1.6% 添加될 경우 約 85%의 回收率을 보였다.

Fig. 5의 殘留 Mg 回收率과 S量의 關係에서 熔湯中の Cu含量, 즉 Cu添加量이 增加할수록 일정량의 Mg-REM 合金을 接種시켰는 데도 불구하고 Mg 回收率은 Cu가 0.0% 添加되면 約 30%에서, 1.6%

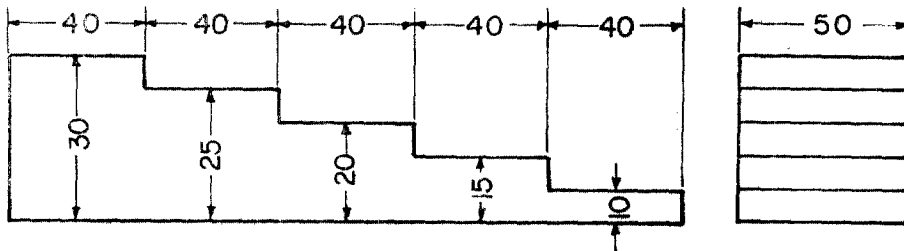


Fig. 2. Dimensional profile of the step block.

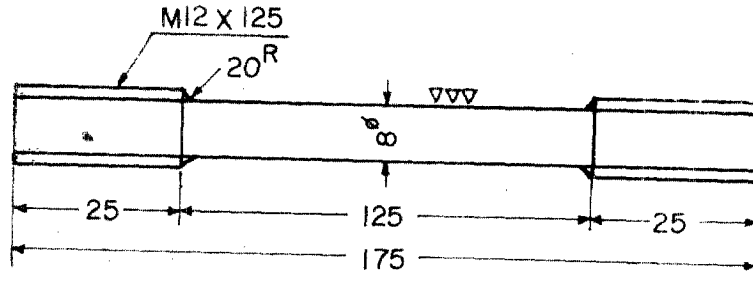


Fig. 3. Dimensional profile of the tensile specimen.

鉛組織 및 基地組織의 變化를 檢討하기 위하여 光學顯微鏡, 走査電子顯微鏡(SEM) 그리고 EDS(Energy-Dispersive X-Ray Spectrometer) 및 WDS(Wavelength-Dispersive Spectrometer) 觀察을 試圖하였다. 또한 黑鉛粒子數, 黑鉛粒의 平均面積 및 基地組織의 pearlite 面積率 등을 定量 TV 畫像解析裝置로 調査하였고, Fig. 3의 引張試驗片을 丸棒으로 부터 加工하여 常溫 및 400°C 까지의 高溫引張試驗을 하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 化學成分의 變化

Table. 4는 본 實驗에 使用된 試料의 化學成分 分析值이며, Fig. 4는 Cu添加量 對 Cu 分析值 關係를,

添加되면 約 55%로 增加推移를 보였다.

이렇게 S量의 減少와 殘留 Mg의 回收率이 增加하는 傾向은 熔湯中の S가 出湯 直前, 즉 接種處理前의 熔湯에 添加된 Cu와 結合하여 Cu₂S로 的 脫黃反應을 일으킴으로^{22)~23)} Cu添加量이 增加할수록 Fig. 5에 같이 S量의 減少 傾向을 나타낸 것으로 생각된다. 즉 溫度에 따른 硫化物의 生成自由 energy 變化關係를 考察하여 보면^{24)~26)} Cu가 添加되는 熔湯溫度에서 Cu₂S의 生成自由 energy가 FeS의 生成自由 energy보다 負를 나타내므로 添加된 Cu는 Fe 熔湯中の S와 反應하여 Cu₂S로 的 脫黃反應을 일으킬 것이다. 그러므로 熔湯中の S量 減少 結果는 一定量의 Mg-REM 合金이 接種될 때, 合金中の Mg이 硫化物로 消費되는 量이 적어지므로 殘留 Mg의 回收率이 增加한 것으로 여겨진다.

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

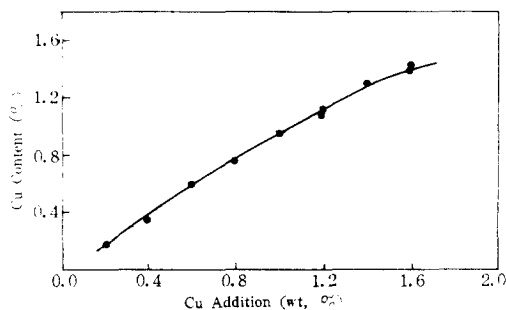


Fig. 4. Relation between Cu addition and Cu contents.

2. 黑鉛組織의 變化

Fig. 6은 Cu添加量에 따른 黑鉛組織의 變化를 나타낸 것이다. Cu가 0.4%까지 添加될 경우 黑鉛形狀 變化는 거의 없었으나, 0.8%를 基點으로 CV 黑鉛狀에서 球狀黑鉛狀으로 變化하는 傾向이 뚜렷 하였다. 즉 Everest가 提案한 黑鉛形能分類圖²⁷⁾와 比較하여 보면 Cu添加量이 增加함에 따라 Fig. 6의 黑鉛形態는 Ⅲ→Ⅳ→Ⅴ로 變化함을 알 수

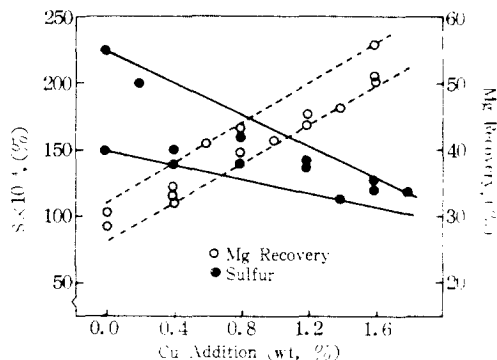


Fig. 5. The effects of Cu addition on the residual S content and the ratio of Mg recovery.

있다.

Fig. 7은 Fig. 6의 組織을 定量 TV 畫像解析을 한 結果이다. Fig. 7에서 보면, Cu添加量이 增加함에 따라 單位面積當(cm^2)의 黑鉛粒數는 減少하여, 黑鉛粒의 平均面積(μm^2)은 增加하였다. 즉 Cu添加量이 增加할수록 黑鉛粒數는 減少하고, 黑鉛粒이 粗大化됨을 나타낸다.

이는 Cu가 黑鉛化 元素로서 鑄鐵凝固時 平衡共

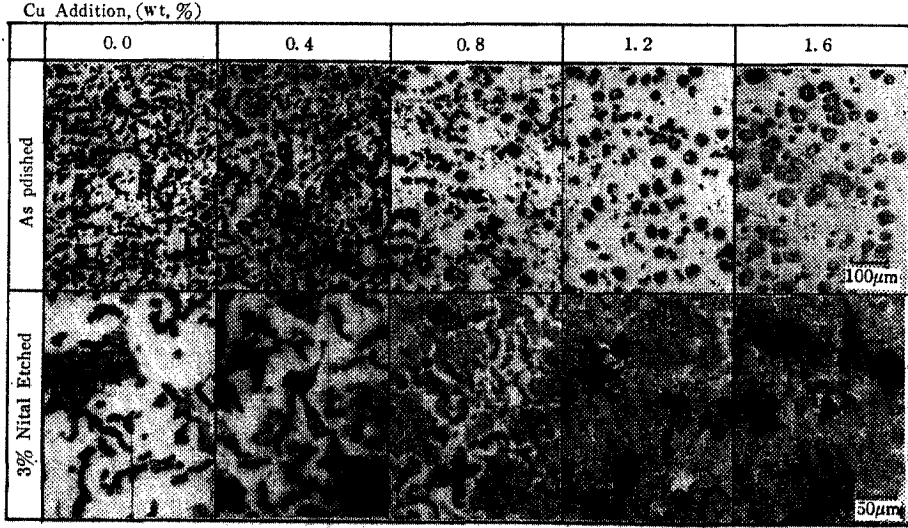


Fig. 6. The variation of graphite structure (as polished) and matrix structure (etched) with the Cu Content.

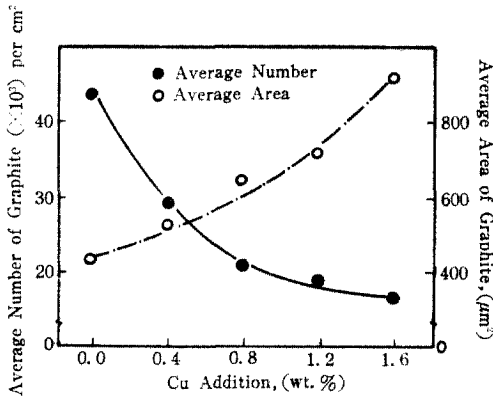


Fig. 7. Effects of Cu addition on the number of graphite and the area of graphite.

晶溫度(anstentite-graphite)와 準安定共晶溫度(austenite-cementite)의 溫度間隔을 넓히는 元素이기 때문이다¹⁸⁾고 생각된다.

또한 Cu의 添加量에 따른 黑鉛粒의 球狀化 現象은 Fig. 5에 나타난 바와 같이 Cu 添加量이 增加할수록 殘留 S 量이 減少하는 現象과, 이에 따라 Fig. 8에 나타난 바와 같이 Cu 添加量이 增加할수록 Mg 當量[Mg-equivalent (%) = $\text{Mg}(\%) - \frac{3}{4}\text{S}(\%)$]²⁶⁾이 增加하는 傾向에 기인한다고 생각된다. 이는 安定된 CV 黑鉛鑄鐵을 製造함에 있어 熔湯中の S 含量이 黑鉛形態 變化에 대하여 상당히 制限的인 要素로 作用한다는 報告²⁹⁾와 잘 일치됨을 알 수 있었다.

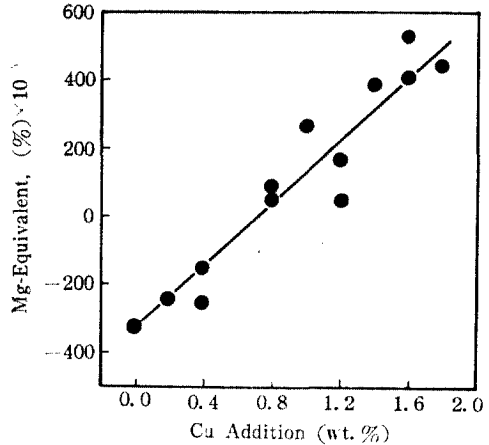


Fig. 8. Relation between Cu addition and Mg-equivalent.

Fig. 9는 Cu 添加量이 각각 0.4, 0.8 및 1.2%인 熔湯으로 鑄造한 step block에서 관찰된 黑鉛組織의 變化를 나타낸 것이다. 그 結果에 의하면 冷却速度에 따른 黑鉛形狀의 두께 감수성은 거의 없음을 알 수 있었다. 이는 Cu가 黑鉛化 및 pearlite 化의 促進效果를 나타내기 때문에 두께감수성을 낮춘다는 報告¹⁹⁾³⁰⁾와도 잘 일치한다.

3. 基地組織의 變化

Fig. 10은 Cu 添加量의 增加에 따른 pearlite 面積

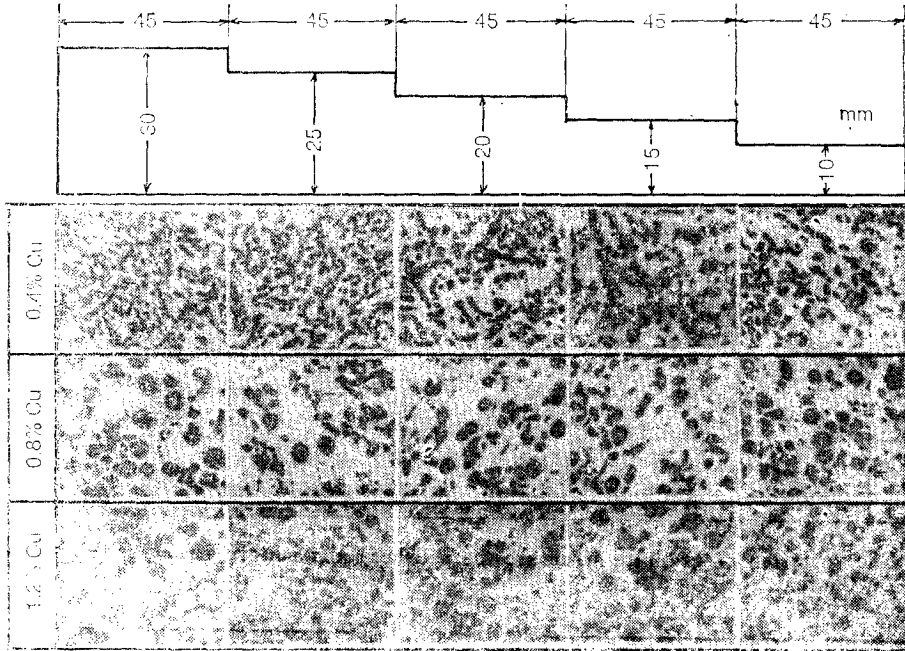


Fig. 9. Graphite structure of the step block.

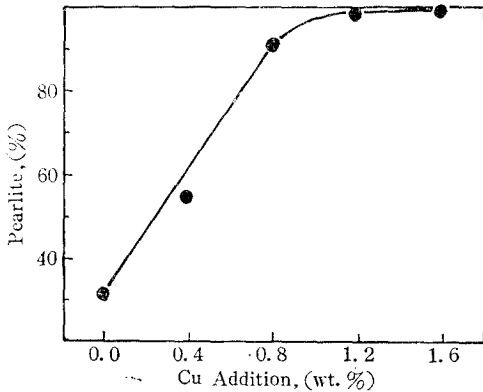


Fig. 10. The effects of Cu addition on the area fraction of pearlite.

率의 變化關係를 나타낸 것이다. 이 때의 pearlite 面積率은 Fig. 6의 基地組織을 TV 畫像解析裝置로 定量化한 것이다.

이 結果에 의하면 Cu 添加量이 增加함에 따라 pearlite 面積率은 거의 直線的으로 增加하고, Cu 가 1.2% 以上 添加되면 100% pearlite 를 나타내었다. Cu 가 pearlite 比率을 增加시키는 鑄放狀態의 共析變態點에서 Cu 는 共析 cementite 의 安定化

元素로 作用하기 때문에 pearlite 促進效를 나타 낸 것으로 생각된다.

그러나 Cu 가 1.2% 以上 添加되면 多量의 free carbide 가 混存함을 알 수 있었다. 이러한 free carbide 部를 SEM 으로 관찰한 것이 Fig. 11이며, Fig. 12 및 Fig. 13은 각각 EDS 分析 및 WDS 觀察로 pearlite 部와 free carbide 部를 比較관찰한 것이다. 이를 그림에서 보면 Mn, Cr 등은 free carbide 析出部分에, Cu, Si 등은 pearlite 基地部分에 높은 分布를 나타내었다. 이로부터 더욱이 볼



Fig. 11. SEM view of the free carbide

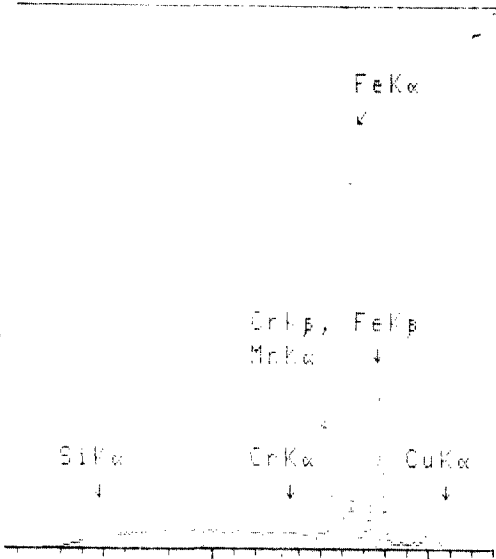


Fig. 12. EDS Analysis of a pearlite(dot) and a free carbide(bar).

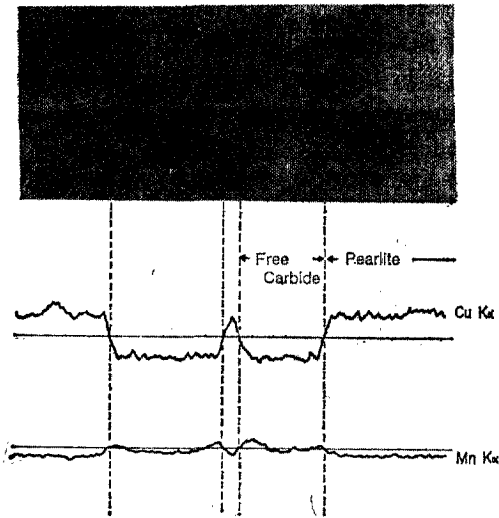


Fig. 13. Elemental Cu, Mn X-ray map and corresponding line scanning pattern.

때 Cu는 共析 cementite에는 固溶되나 ledeburite의 共晶 cementite(free carbide)에는 固溶되지 않음을 알 수 있다.

K. P. Cooper³²⁾ 등에 의하면 REM은 carbide의 生成傾向이 심하기 때문에 REM의 適定 按量은 熔湯에 含有되어 있는 S量에 좌우된다고 하였다. 그런데 본 實驗에 사용된 CV 黑鉛化劑(Table. 3)에는 多量의 REM이 含有되어 있다. 그리고 본 實驗

의 경우 熔湯에 添加된 Cu는 Fig. 5의 結果와 같이 脫黃作用을 하여 熔湯中の S 含量을 低減시킨다. 따라서 후에 添加된 CV 黑鉛化劑中の REM은 S와 의 反應으로 인한 消耗가 현저히 적어질 것이므로 熔湯中에 과잉으로 殘存하게 될 것이다. 그 結果 이 과잉의 REM이 free carbide의 生成을 促進시킨 것으로 여겨진다. 그러므로 Mg-REM 合金을 사용한 CV 黑鉛化 處理時에는 carbide析出을 調整하는 Mn, Cr 등의 熔湯內 과잉 混入에도 세심한 注意가 있어야 될 것으로 생각된다.

4. 機械的 性質

Cu 添加量에 따른 引張強度의 變化關係를 Fig. 14에 나타내었으며, 또한 Fig. 15는 Cu가 각각 0.4% 및 1.6% 添加된 試片의 高溫引張試驗 結果이다. 이들 Fig.에서 알 수 있는 바와 같이 Cu 添加量이 增加함에 따라 常溫 및 高溫引張強度가 增加하는 理由

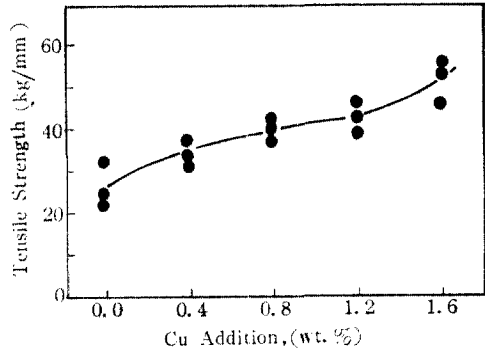


Fig. 14. The effects of Cu addition on the tensile strength.

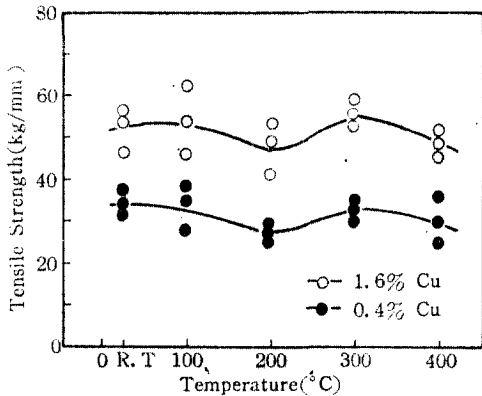


Fig. 15. The effects of Cu addition and temperature on the tensile properties.

는 Fig. 6 및 Fig. 9에서와 같이 Cu添加량이 증가함에 따라 CV黑鉛狀이 球狀黑鉛化하는 傾向과 pearlite 面積率이 增加하기 때문에 여겨진다. 또한 Cu添加량이 增加할수록 pearlite의 lamellar spacing이 微細化하는 傾向²¹⁾에도 기인한다고 여겨진다.

Ⅶ. 結 論

Cu를 각각 0.0%에서 2.0%까지 添加한 熔湯에 일정한 Mg-REM 合金을 處理하고 Cu添加 影響을 檢討한 結果는 다음과 같다.

1) Cu添加량이 增加함에 따라 熔湯中の S含量이 減少하였으며, 또한 球狀化 元素인 殘留 Mg의 回收率은 增加하였다.

2) Cu添加량이 增加할수록 위 1)의 結果 推移에 따라 黑鉛組織은 CV黑鉛狀에서 球狀黑鉛狀으로 變化하는 傾向을 나타내었다.

3) Cu添加량이 1.2% 以上되면 基地組織은 완전히 pearlite化하였고, 또한 多量의 free carbide가 析出하기 시작하였다.

4) Cu添加량이 增加할수록 常溫 및 高溫引張性質은 向上되었다.

參 考 文 獻

- 1) H. 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, 鑄物, 51, 12, 733, (1979)
- 7) C. R. Loper, R. W. Heine, C. C. Wang, AFS trans, 84, 203~214, (1976)
- 8) 張, 鑄鍛造と熱處理, 413, 1~11, (1982)
- 9) 堀江, 鑄物, 149, 7, 393~399, (1977)
- 10) E. R. Evans 外, 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, 鑄物, 47, 6, 394, (1975)
- 16) 堀江, 鑄鍛造と熱處理, 421, 1~9, (1982)
- 17) W. Fairhurst, K. Röhrig, Foundry Trade, 155, 3267, 104-123, (1983)
- 18) J. Dilewijns, CH. Defrancq, Giesserei-Praxis, 17, 309, (1967)
- 19) I. L. May 外, Copper in Iron and Steel, John Wiley and Sons Ltd., 303~327, (1982)
- 20) 李海蒼, 金屬學會誌, 20, 4, 350~354, (1982)
- 21) 許甫寧, 金屬學會誌, 20, 9, 770~774, (1982)
- 22) D. Fyfe 外, Proc. 4th Int. Congress on Metallic Corrosion, 39, NACE Houston, (1972)
- 23) D. M. Buck, Proc. ASTM, 19, 224, (1919)
- 24) J. P. Coughlin, Contribution to the data on theoretical metallurgy, VII, U. S. Bureau of mines bull., 542, (1954)
- 25) J. F. Elliot 外, 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 外, AFS trans, 79, 594~595, (1971)
- 29) K. J. Best, Foundry M & T, 110, 11, 72~115, (1982)
- 30) H. T. Angus, Cast Iron; Physical and Engineering Properties, Butterworths & Co Ltd., 178, (1976)
- 31) G. I. Sil'man *, Russian Casting production, 10, 412, (1975) (Ref. 19)에서 引用)
- 32) K. P. Cooper 外, AFS trans, 86, 267~272, (1978)