

熱分析에 의한 C/V黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率 測定

Evaluation of the degree of grahite spheroidization in C/V graphite cast iron by the thermal analysis

栗 熊 勉*

1. 緒 言

C/V黑鉛鑄鐵은 片狀黑鉛鑄鐵과 同等한 鑄鐵性, 熱轉導 및 振動減衰能과 球狀黑鉛鑄鐵에 가까운 強度를 갖고 있다. 따라서 最近C/V黑鉛鑄鐵의 特徵을 살려 一部の 部品에 實用化가 始作되었으며, 向後 더욱 C/V黑鉛鑄鐵의 適用擴大가 期待되고 있다.

그런데 C/V黑鉛鑄鐵에 關해서는 여러가지 意見이 있으나, 著者들은 여러가지의 材質特性和 鑄造性을 堪案해서 C/V黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率로는 日本鑄物協會의 黑鉛球狀化率測定法으로 測定하여 黑鉛球狀化率 30~60%로 定義짓고 있다. 따라서, C/V黑鉛鑄鐵의 優秀한 性質을 얻기위해서는 黑鉛球狀化率을 이範圍內에 管理할 必要가 있다. 그러나 確實하게 C/V黑鉛鑄鐵의 熔湯處理를 하기 위해서는 球狀黑鉛鑄鐵보다 嚴密한 溶湯管理와 熔湯性狀에 부응한 C/V黑鉛化處理가 必要로 하게되며, 材質管理의 徹底를 期하기 위해서는 熔湯處理할때마다 材質判定이 必要하다.

그래서 이번에 C/V黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率을鑄造前의 熔湯狀態에서 computer를 利用한 熱分析에 依해서 精度 좋고, 迅速簡便하게 自動測定이 可能한 方法을 開發實用化했기에 報告하게 되었다.

2. 새로운 C/V黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率 測定法の 必要性

C/V黑鉛鑄鐵熔湯의 黑鉛球狀化率測定에 對해서 우

1986年11月8日 開催된 學術研究發表 및 技術講演大會에서 發表된 內容임.

* 株式會社 中山

선 表1에 여러種類的 簡易球狀化率測定法을 檢討해 왔다. 그結果는 表1에 나타낸바와 같이 어느 方法으로도 確實性, 即 精度가 나쁘기 때문에 C/V黑鉛鑄鐵의 材質判定法으로 適合치 않음을 알수가 있다.

따라서 그림 1과 같은 C/A鑄鐵의 量產開始時는 實際로 顯微鏡觀察을 하여 標準寫眞과 比較해서 黑鉛球狀化

表1 C/A黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率測定에의 各種簡便法의 使用可否檢討結果

簡便球狀化率判定法	種 類	確實性	測定時間	作業性	使用可否
簡便球狀化率判定法	破 面	△	○	○	×
	칠 깊 이	×	○	○	×
	化學成分	△	×	△	×
	超音波速度	△	△	×	×

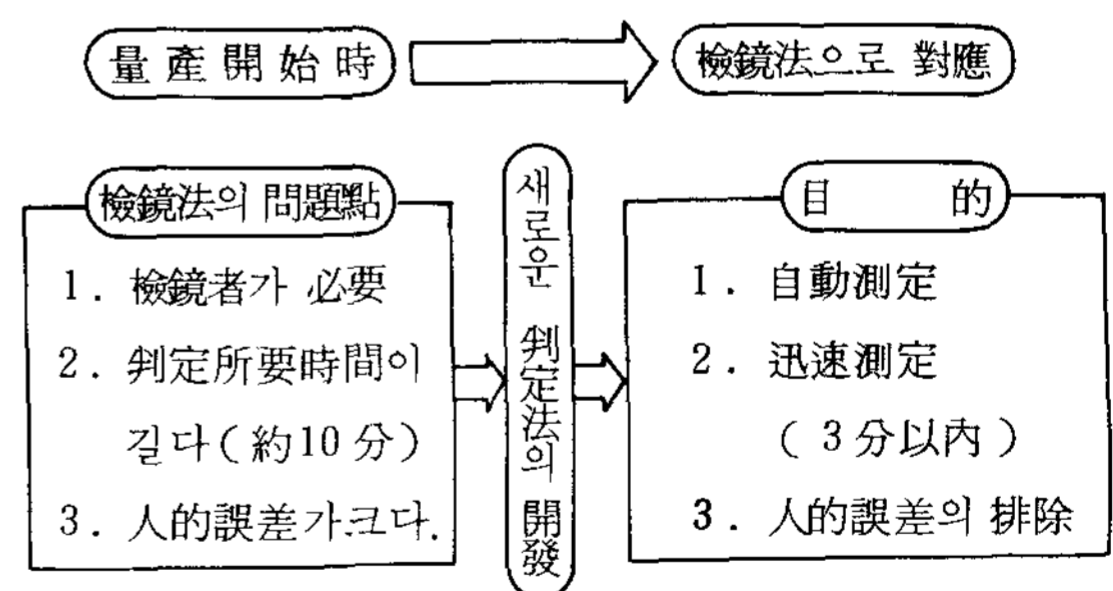


그림 1 C/V黑鉛鑄鐵의 材質判定과 開發의 必要性

率을 判定하는 檢鏡法으로 對應할수가 있었다.

그러나 이檢鏡法은 確實性이 있는 反面 檢鏡者를 必要로 하며, 判定所要時間도 約 10分程度로 길다. 또한檢鏡法은 官能的인 檢査이기 때문에 人的誤差가 크다는 問題點이 있다. 이러한 緣由에서 C/V黑鉛鑄鐵의 安定된 製造管理를 實施하기 위해서는 새로운 黑鉛球狀化率判定方

法の 開發이 必要하게 되었다.

그래서 새로운 判定方法에는 自動的으로 迅速하게 判定이 되고 同時에 人的誤差를 排除할수 있는 點에 重點을 두고 開發에 着手했다.

그런데, 20 年前서부터 片狀黑鉛鑄鐵의 爐前簡易成分分析으로서 黑鉛球狀化處理를 實施하면 處理前의 熔湯과 冷却曲線에 變化가 생기는것이 實驗的으로 感知되었던 點에서 冷却曲線의 形狀의特徵에 着手하면 黑鉛球狀化率이 判定되지 않은가 생각되어 開發을 推進하였다.

3. 實驗方法

C/V 黑鉛鑄鐵의 熱分析法을 利用한 새로운 黑鉛球狀化率測定方法의 開發은 表 2에 나타낸 step로 實施했다.

表 2 熱分析을 利用한 新判定法의 開發 STEP

STEP	目 標	實 施 內 容
第 1 STEP	回歸式의 算出	黑鉛球狀化率과 冷却曲線上의 特異點과의 關係를 逐次選擇法의 重回歸分析을 行하고 回歸式을 求한다.
第 2 STEP	精度의 向上 < 第 1 次 >	冷却曲線을 複數의 TYPE로 層別하여 重回歸分析을 行하고 回歸式을 求한다.
第 3 STEP	精度의 向上 < 第 2 次 >	黑鉛球狀化率과 元湯이 化學成分 및 處理後의 冷却曲線과의 關係를 重回歸分析에 依해 回歸式을 求한다.
第 4 STEP	實用性 確認	第 3 STEP에서 얻어진 回歸式이 實際 量產 LINE에 있어서 實用化 할수가 있는지 確認한다.
第 5 STEP	熱分析 裝置 開發	熱分析 DATA의 收集에서 演算 處理까지의 一連의 測定을 自動으로, 簡便하게 實施할수 있는 裝置의 開發

第 1 step의 實驗方法으로는 우선 一般的으로 使用되고 있는 alumel - chromel 熱電對를 포함한 $\phi 30 \times 50$ 의 Shell-Cup 를 使用하여 CE-Meter 로 熱分析 da-

ta 即 冷却曲線으로 부터 冷却曲線上의 特異點을 測定하였다.

다음에는 Shell-Cup 의 試料에 對해서 檢鏡法으로는 黑鉛球狀化率을 測定했다. 또한 黑鉛球狀化率은 熱電對先端 近傍에서 日本鑄物協會의 黑鉛球狀化率 測定法에 依해서 測定하였다. 그리고 冷却曲線으로 부터 測定한 特異點의 data 와 黑鉛球狀化率과의 關係를 My-Computer 를 利用하여, 逐次選擇法에 依한 重回歸分析을 實施해서, 冷却曲線의 特異點으로 부터 黑鉛球狀化率을 求하는 回歸式을 算出했다.

第 2 및 第 3 step에서는 第 1 step의 結果를 base로 하여, 熱分析法과 檢鏡法과의 誤差를 實用할수 있는 精度인 $\pm 5\%$ 以內로 하기 위해 黑鉛球狀化率과 相關이 높다고 생각되는 冷却過程 및 化學成分等の 因子로 classification을 하여 解析을 實施했다.

또한, 第 1 step에서 第 3 step까지는 實驗室의規模의 實驗이었으며, 試料는 球狀黑鉛鑄鐵의 return材 및 Steel scrap 를 主原料로 하여, 20 kw高周波誘導爐로 熔製하였다. 元湯成分은 3.7~3.9% C, 1.6~1.8% Si, 0.2~0.3% Mn, 0.01~0.015% S로 하였다.

CV 黑鉛化處理는 Ca 系의 處理劑를 使用했으며 그 添量은 1 inch Y-Block 에 있어서 適正한 CV 黑鉛이 얻어지는 添加量 0.8%보다 많은 1.4%로 上注法으로 處理했다. 注湯溫度는 1400℃一定, Shell-Cup 에 注込하는量 即 注湯量은 Shell-Cup 한개분 에 約 250g 로 하였다. 그리고 球狀黑鉛 및 CV 黑鉛 및 片狀黑鉛鑄鐵의 試料는 fading을 利用해서 採取했다.

第 4 step에서는 第 3 step에서 얻은 回歸式이 實用化할수가 있는지 없는지 實際의 量產 Line에서 確認實驗을 實施했다.

더욱 第 5 step에서는 第 4 step에서 確立된 黑鉛球狀化率測定方法의 熱分析 data의 收集으로부터 演算處理까지 一連의 測定을 自動的으로 簡便迅速하게 實施할수 있는 測定裝置의 開發을 實施했다.

4. 實驗結果와 考察

4-1, 第 1 step(重回歸分析)

一般的으로 使用되고 있는 CE-Meter 로 測定한代表

적인 冷却曲線과 黑鉛形狀과의 關係를 그림 2에 表示했다. 黑鉛形狀의 差易에 따라 冷却曲線의 共晶反應附近이 微妙하게 變化하고 있음을 알수가 있다.

여기서 이 冷却曲線上의 微妙한 變化를 定量的으로 把握키 위해 이번엔 그림 3에 表示한바와 같이 失晶反應附近에 있어서의 溫度 및 時間에 關한 8個의 因子를 다루어 Data를 測定했다.

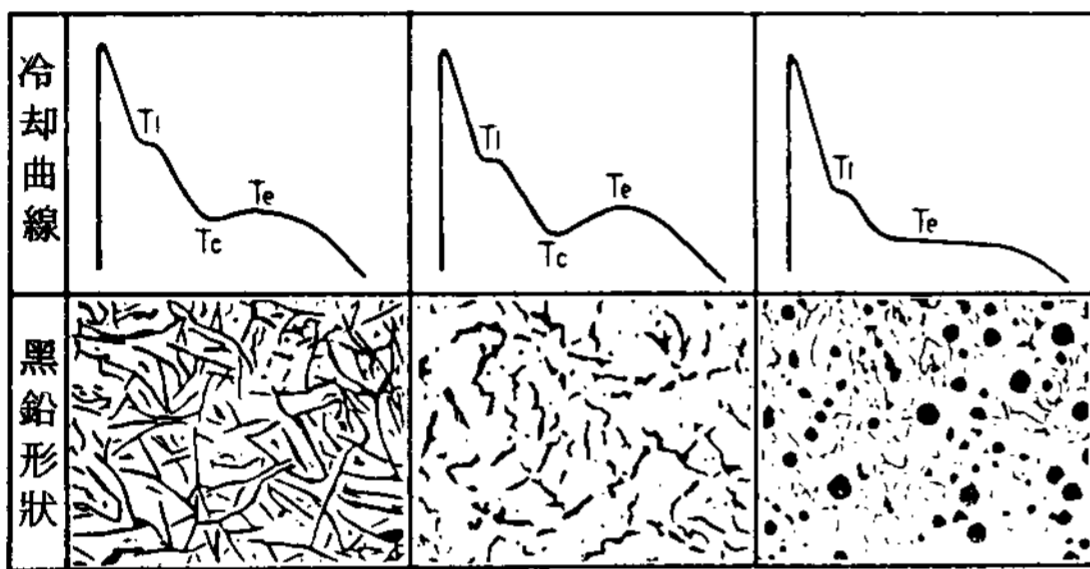


그림 2 冷却曲線과 黑鉛形狀과의 關係

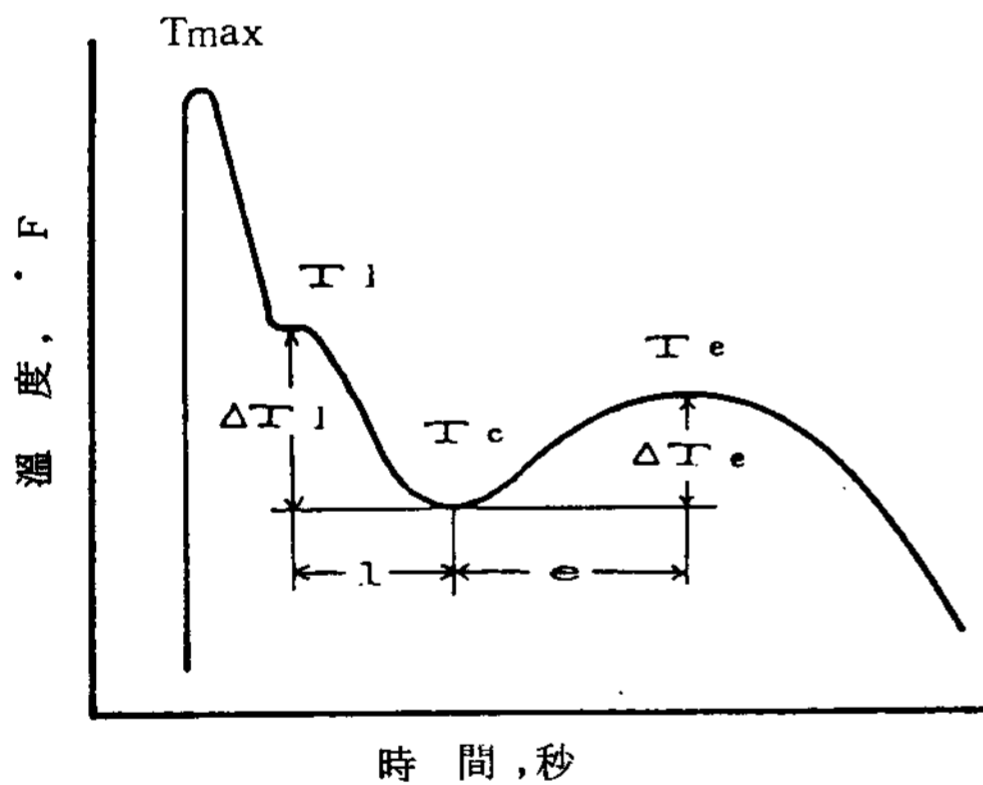


그림 3 冷却曲線의 模式圖와 特性值

- Tmax : 最高到達溫度
- T1 : 初晶溫度
- Tc : 共晶過冷最底溫度
- Te : 共晶最高溫度
- ΔT_1 : $T_1 - T_c$
- ΔT_e : $T_e - T_c$
- l : T1에서 Tc까지의 時間
- e : Tc에서 Te까지의 時間

冷却曲線上의 8個의 因子의 測定 data와 檢鏡法으로 測定한 黑鉛球狀化率과의 關係를 My-Computer를 利用하여 逐次選擇法에 依한 重回歸分析을 實施한

結果, 黑鉛球狀化率과 相關도가 높은 因子는 共晶過冷最底溫度 (Tc)와 共晶最高溫度 (Te)였으므로 Tc 및 Te를 使用해서 黑鉛球狀化率을 求하는 回歸式을 算出했다. 이 回歸式으로부터 求한 黑鉛球狀化率과 檢鏡法으로 求한 黑鉛球狀化率과의 關係를 圖 4에 表示하였다. 熱分析法과 檢鏡法의 사이에는 直線關係가 있으나 兩者에는 約±15%의 誤差가 있기 때문에 이때로는 實用할수가 없다.

4-2 第2 Step (冷却曲線層別에 依한 精度 向上)

精度는 向上시키기 위해 第1 step에서 얻어진 冷却曲線을 더욱 詳細히 比較檢討한 結果, 冷却線上의

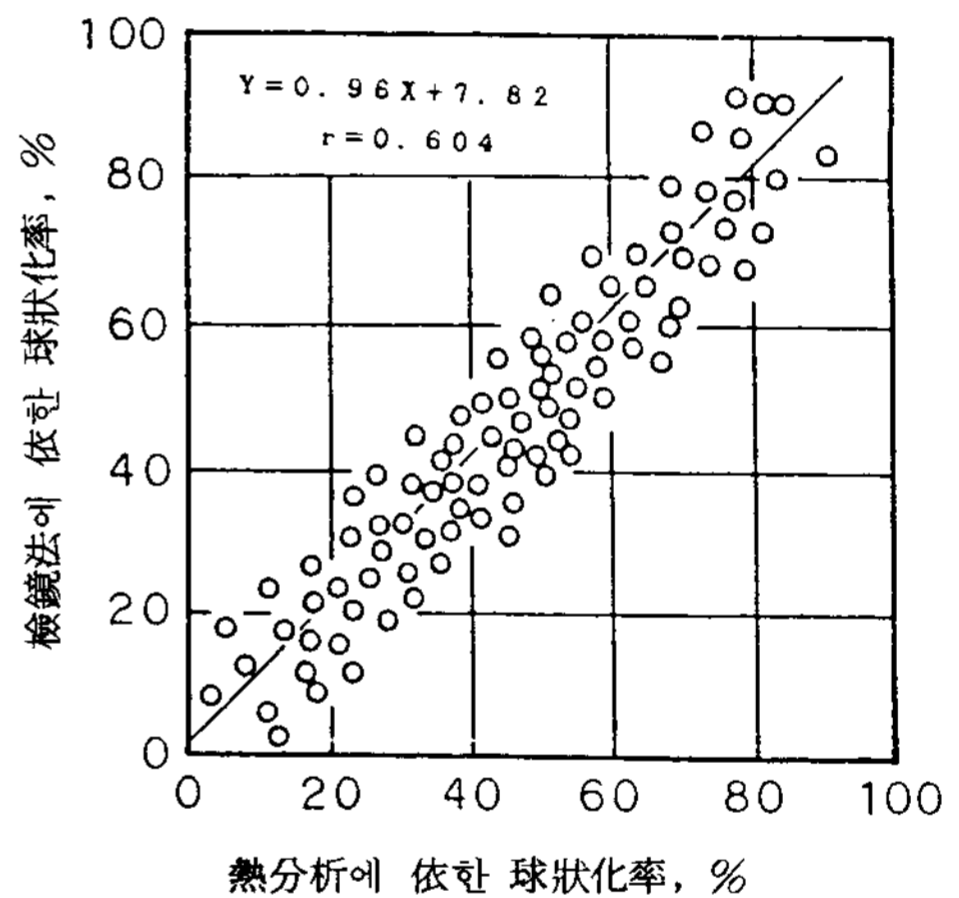


그림 4 熱分析法과 檢鏡法에 依한 球狀化率의 比較 (第1 Step)

熱分析法에 依한 球狀化率, %
檢鏡法에 依한 球狀化率, %

特異點의 出現에 여러가지 型이 있는 것을 알게 되었다. 圖 5와 같이 初晶溫度 (T1), Tc, Te가 모두 나타났을때, 그 中の 두가지만 나타났을때, 혹은 하나만 나타났을때 등 여러가지가 있다. 그래서 이번에는 그림 5에 表示한바와 같이 冷却曲線을 네개의 type에 層別하고, 層別한 冷却曲線의 type 마다 各己 逐次選擇法에 依한 重回歸分析을 實施하여 黑鉛球狀化率을 求하는 回歸式을 算出하였다. 이 回歸式에서 求한 黑鉛球狀化率과의 關係는 그림 6에 表示한바와 같이 되었고, 兩者間의 精度는 第1 step보다

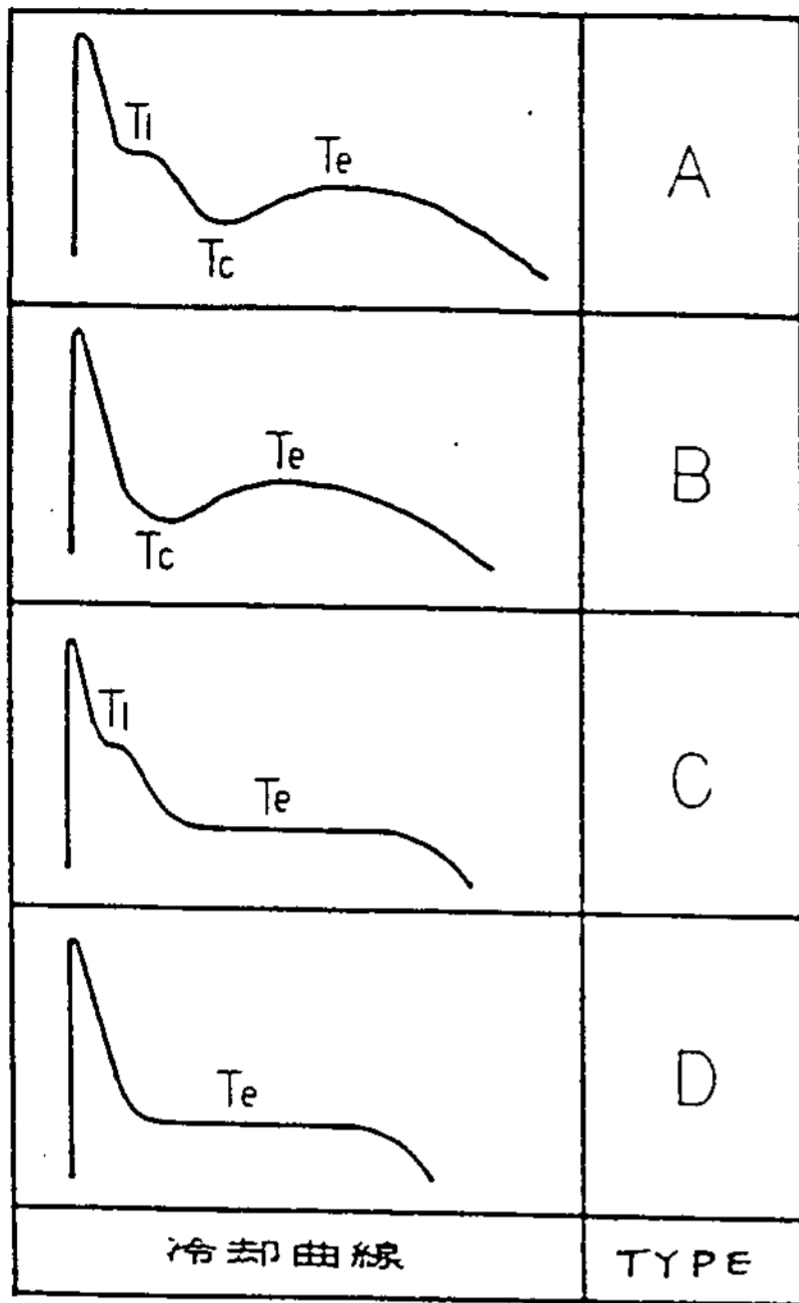


그림 5 第 1 STEP에서 얻어진 冷却曲線의 TYPE

向上하였으나 아직도 $\pm 10\%$ 程度の 誤差가 생겨 實用할수있는 精度에 到達치 못했다.

4-3 第 3 Step (元湯成分을 加味한 精度向上)

그런데 이번에 利用한 熱分析法은 本來 熔湯의 化學成分을 簡易하게 測定한다는 見地에서, 冷却曲線은 黑鉛形

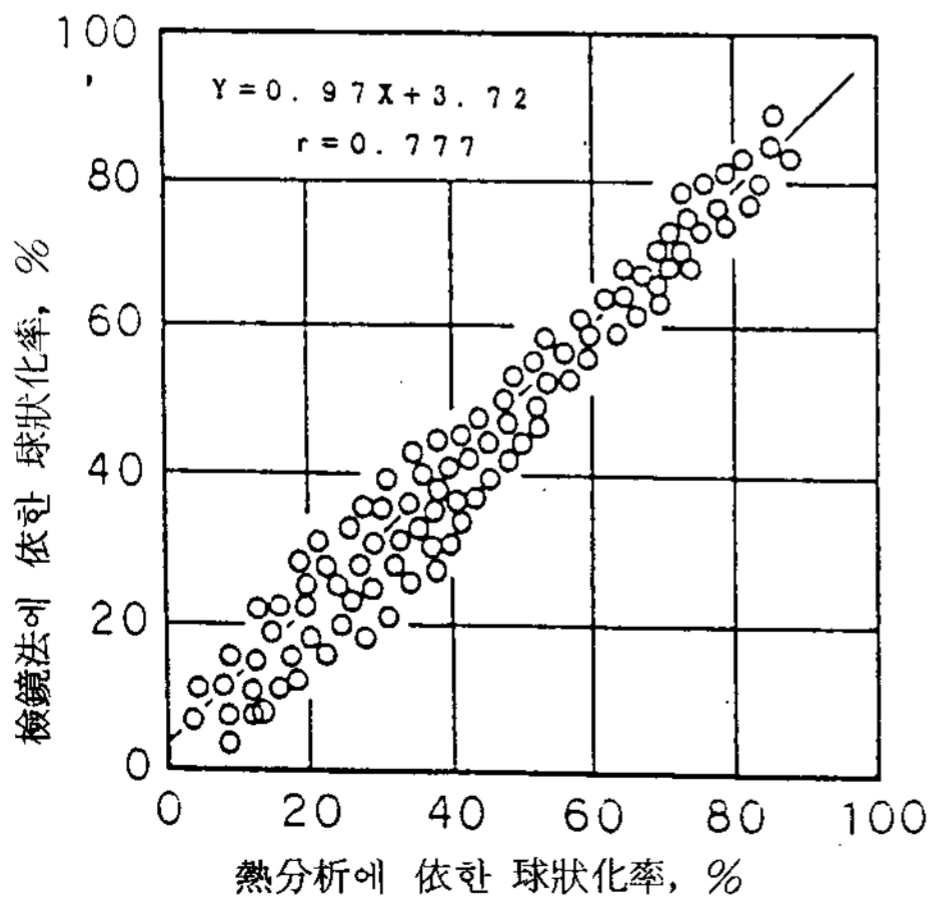


그림 6 熱分析法과 檢鏡法에 의한 球狀化率의 比較 (第 2 STEP)

狀만이 아니고, 化學成分에도 影響을 받으리라고 推測되었기에 第 3 step에서는 이點을 考慮해서 精度向上을 圖謀하기로 했다. 우선 元湯의 化學成分을 CE Meter 로 測定하여, 다음에 處理한 熔湯의 熱分析 data를 採取했다.

그結果, 冷却曲線의 type에 따라서는 元湯의 化學成分도 黑鉛球狀化率에 影響을 미치게되는 것을 알게 되었기에, 그런 type의 回歸式에는 元湯의 化學成分을 因子에 包含시켰다.

元湯의 化學成分을 加味한 熱分析法에 의한 黑鉛球狀化率과 檢鏡法에 의한 黑鉛球狀化率의 關係는 그림 7과 같이 되며, 兩者의 誤差는 $\pm 5\%$ 에 이르렀다.

以上에서, 冷却成分을 加味함으로서 熱分析法으로 C/V 黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率을 求하는 測定法의 實用化에 전망이 섰다.

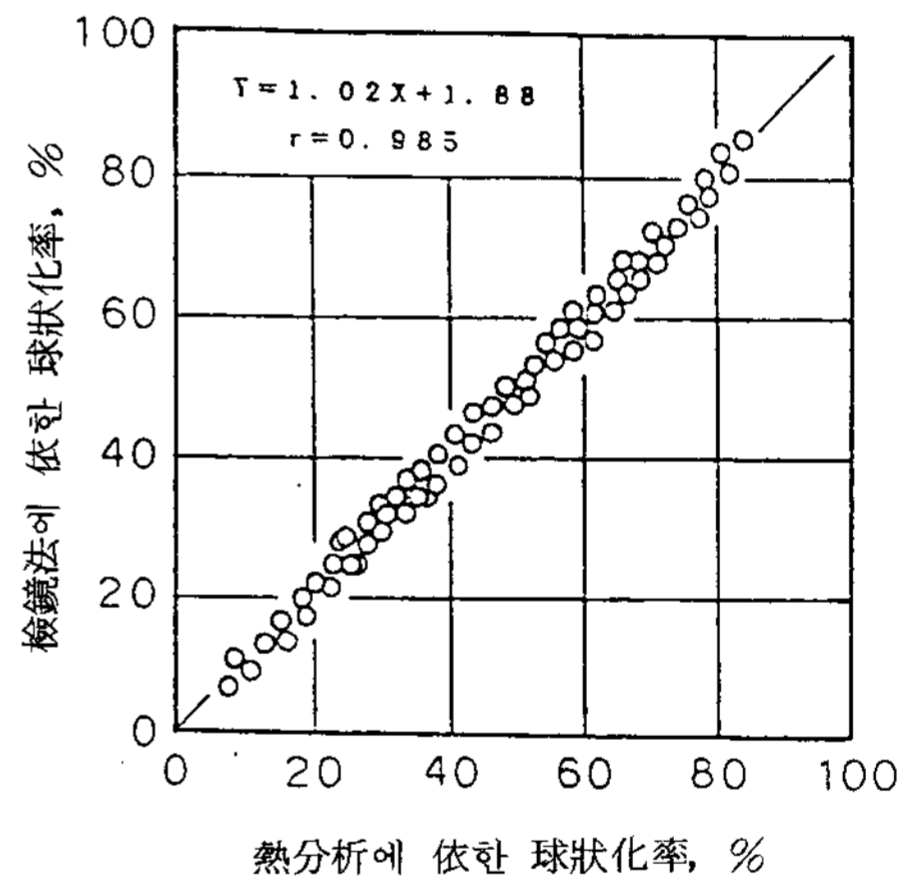


그림 7 熱分析法과 檢鏡法과의 球狀化率의 比較 (第 3 STEP)

그러나 以上에서 實施해온 實驗은 實驗室의 規模이 었기에 이關係가 實際의 量產 line에 있어서도 適用될수가 있는지 없는지 確認할 必要가 있다.

4-4 第 4 Step (實用性確認)

以上の 實驗室的으로 求해진 關係가 實際의 量產 Line에 있어서 實證하고 實用할 수 있음을 確認하기 위해 實驗을 實施했다.

當社에서는 C/V 黑鉛鑄鐵의 製造를 cupola와 低周波誘導爐의 二重熔解로, C/V化處理를 900 kg로 實施하고 있다. 이 確認實驗에서는 여러가지 熔湯性狀에

서의 C/V黑鉛鑄鐵熔湯을 얻기 위해 C/V黑鉛化處理劑를 0.6~1.2%까지 여러가지로變化시켜, 또한 Fading을 利用하여 處理直後로부터 3分間隔으로 試料를 採取하여, C/V黑鉛만이 아니고 片狀黑鉛 및 球狀黑鉛鑄鐵熔湯까지 擴大해서 調査했다. 實驗은 10日間 實施했고, 試料數는 60에 이르렀다.

量產 line에 있어서의 確認實驗의 結果를 그림8에 表示하였다. 그림中的 點線은 95%信賴限界를 나타낸 것이다. 그림8에서 第3 step에서 얻어진 回歸式은 量產 line의 熔湯에 있어서도 ±5%以上內의 精度를 얻을수가 있음이 確認되었다.

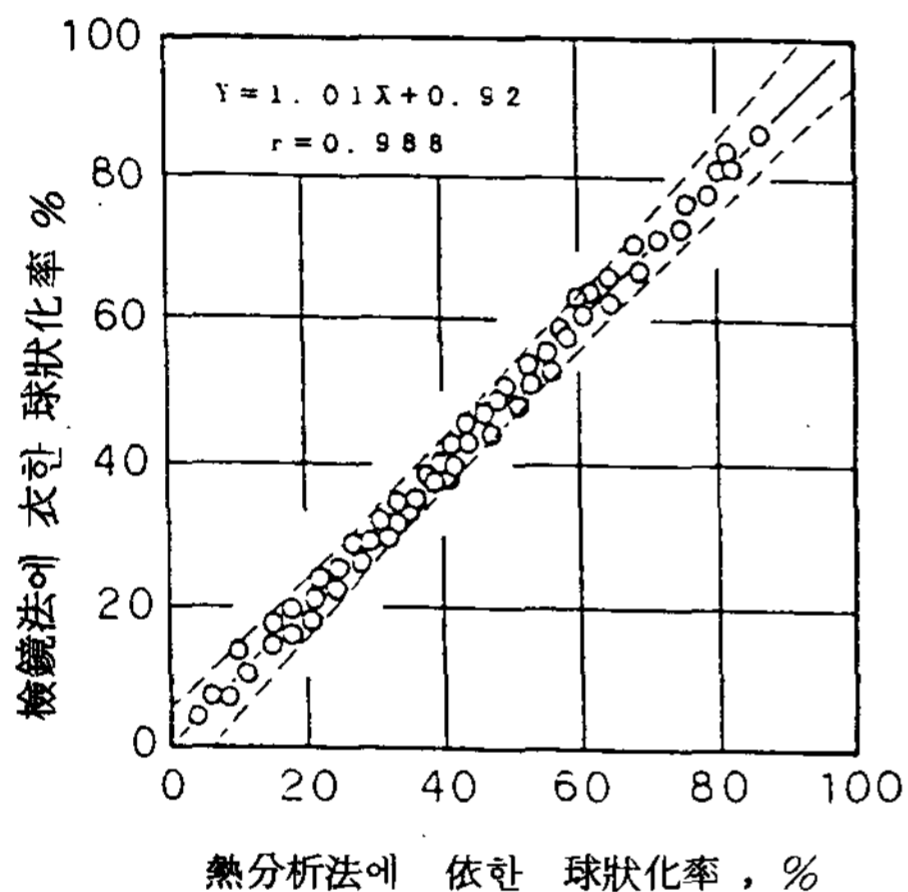


그림 8 熱分析法과 檢鏡法과의 球狀化率의 比較
量產 LINE에서의 確認結果

그런데, 이 確認實驗에서는 熱分析試料의 sampling을 極히 注意깊게 實施했고, 注湯溫度는 1400℃로 一定, Shell-Cup에의 注湯量을 250g, 一定하게 實施했다. 그러나 實際의 量產 line에서 本方法을 適用할 경우, 注湯溫度 및 注湯量이 不均一하게 될 경우가 豫想된다. 그래서 다음에 注湯溫度 및 注湯量이 黑鉛球狀化率에 미치는 影響에 對해서 檢討

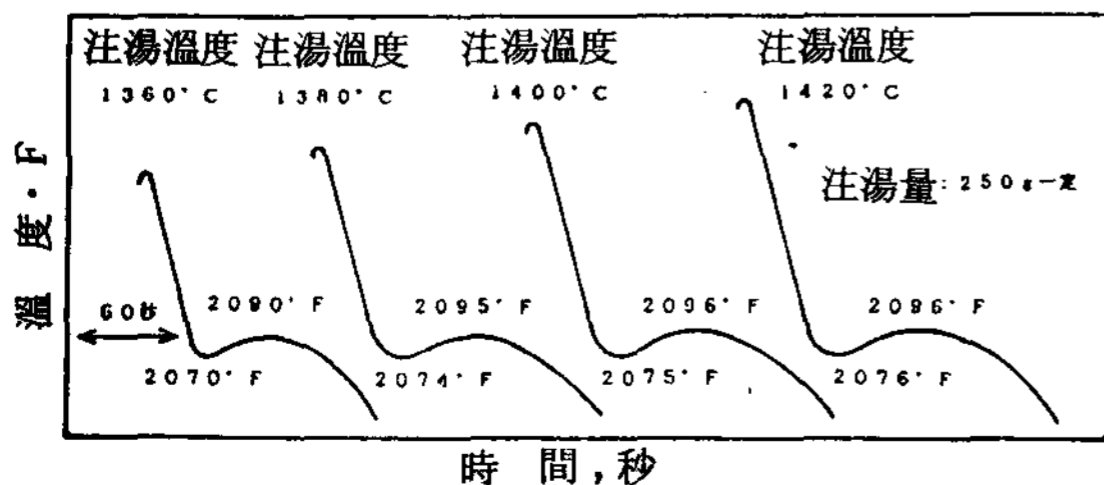


그림 9 冷却曲線에 미치는 注湯溫度의 影響

했다. 注湯溫度는 1360~1420℃에 變化시켰을때의 冷却曲線을 그림 9에, 注湯量을 220~250g에 變化시켰을때 冷却曲線을 그림 10에 나타냈다. 注湯溫度가 높아질수록 혹은 注湯量이 많아질수록, 共晶過冷最低溫度 및 共晶最高溫度는 上昇되는 傾向이 있다. 따라서 注湯溫度 및 注湯量이 不均一하면 黑鉛球狀化率은 變化하나, 本實驗에 있어서의 不均一性 範圍內일것같으면, 黑鉛球狀化率은 注湯溫度에 關係서는 4%의 誤差, 注湯量에 關係서는 5%의 誤差內이다.

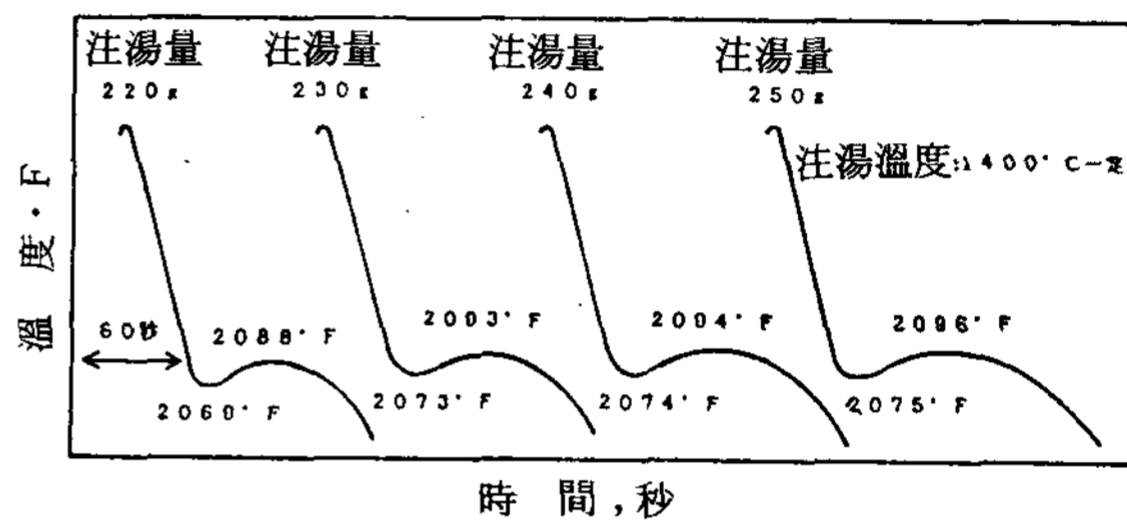


그림 10 冷却曲線에 미치는 注湯量의 影響

그런데 實際로 量產 line에서 考慮하지 않으면 안될 注湯溫度 및 注湯量의 不均衡範圍는, 注湯溫度가 1380~1420℃, 注湯量이 230~250g로 實驗에서 確認한 範圍보다는 작고 ±5%以內의 精度는 十分 確保되었다.

以上과 같이 하여, 이번에 開發한 熱分析法을 利用한 黑鉛球狀化率測定의 解析手順을 綜合하여 그림11에 表示했다.

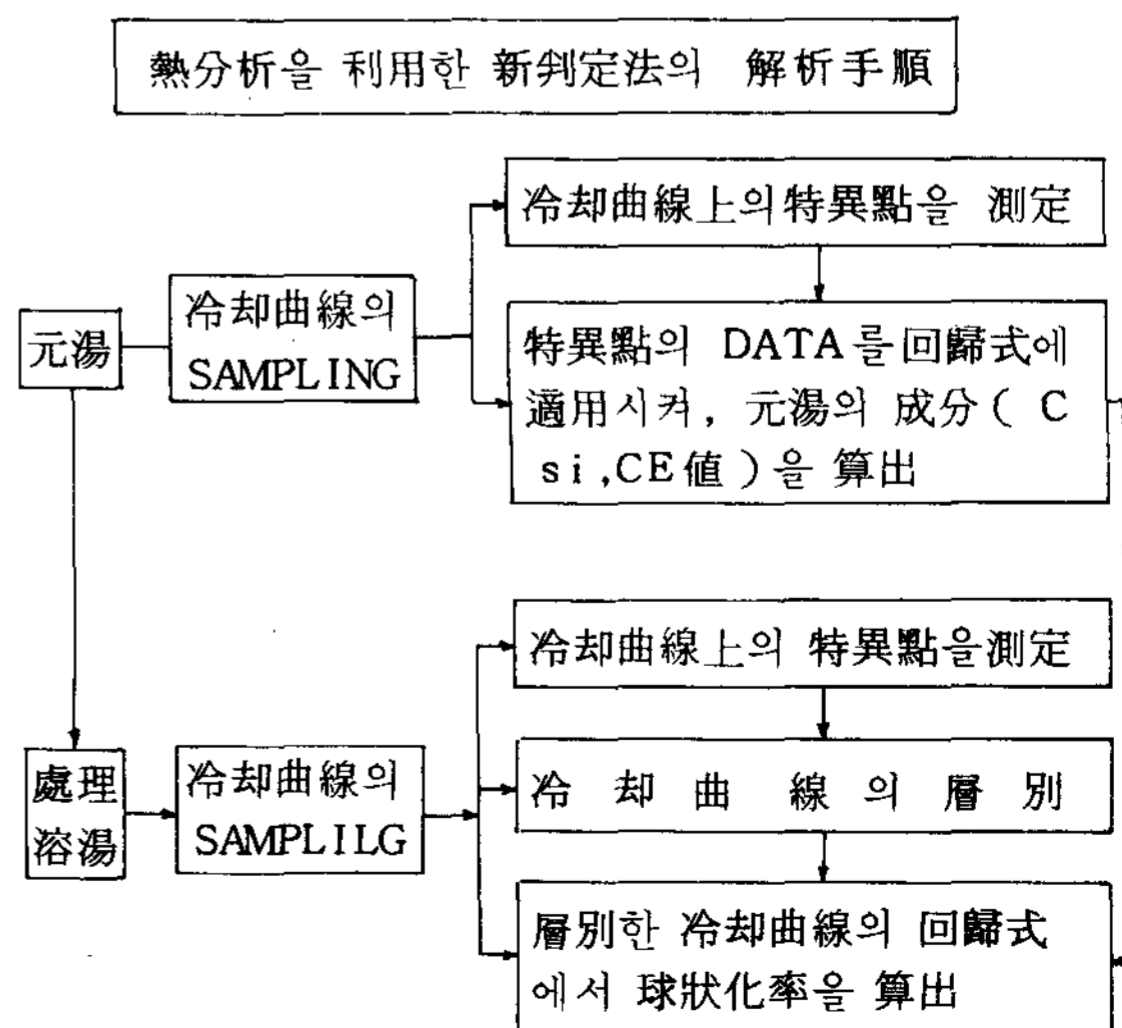


그림 11 熱分析을 利用한 黑鉛球狀化率 測定 手順

우선 元湯의 冷却曲線을 sampling 해서 元湯의 化學成分으로 C, Si 및 CE 值를 算出한다. 다음에 處理한 熔湯의 冷却曲線을 sampling 해서 冷却曲線의 特異點을 測定한다. 그結果를 base 로 하여 冷却曲線을 層別하여, 層別한 冷却曲線의 回歸式에 測定 data 를 代入하여 黑鉛球狀化率을 算出한다. 以上の 解析은 手計算으로도 可能하나, 대단히 煩雜하기 때문에 實際로 熔解現場에서 實用化하기 위해서는 自動이면서도 簡便迅速하게 演算할 수 있는 裝置의 開發이 必要로 하였다.

및 A/D 變換器로 data 를 收集하여 그 data 의 解析과 演算處理를 Personal - Computer 로 實施하여 求해진 黑鉛球狀化率은 monitor 혹은 printer 에 表示된다.

實際로 開發한 熱分析裝置 및 測定結果를 그림 14 및 그림 15 에 나타냈다. 이 裝置를 使用해서 C/V 黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率을 測定했을 경우 3 分以內에 黑鉛球狀化率의 程度를 알수가 있었고, 鑄型 (casting mould) 에 注湯하기 前에 處理熔湯의 材質을 確實히 判斷할수가 있고, CV 黑鉛鑄鐵의 信賴性높은 生産을 可能케 했다.

機 能

爐前에서 熔湯을 sampling 하게 되면 熱分析 data 의 收集에서 演算處理, 黑鉛球狀化率의 測定까지를 personal computer 에 의해 無人 - 全自動測定한다.

開發의 目的

1. 熔湯處理後 3 分以內에 黑鉛球狀化率을測定한다.
2. 黑鉛球狀化率의 測定은 機器化, 自動化에 의해 極力 사람의 손과 人的誤差를 排除한다.

그림 12 熱分析裝置의 開發構想

4 - 5 第 5 Step (自動測定裝置의 開發)

그림 12 에서 表示한바와 같이 試料熔湯의 sampling 만 하면 無人으로 自動的으로 分析할수있는 自動計測器의 開發을 Personal - Computer 을 利用해서 推進했다.

開發한 熱分析裝置의 構成은 그림 13 에 表示했듯이 sensor 의 일부인 Shell - Cup 에 熔湯을 注入하면 溫度計

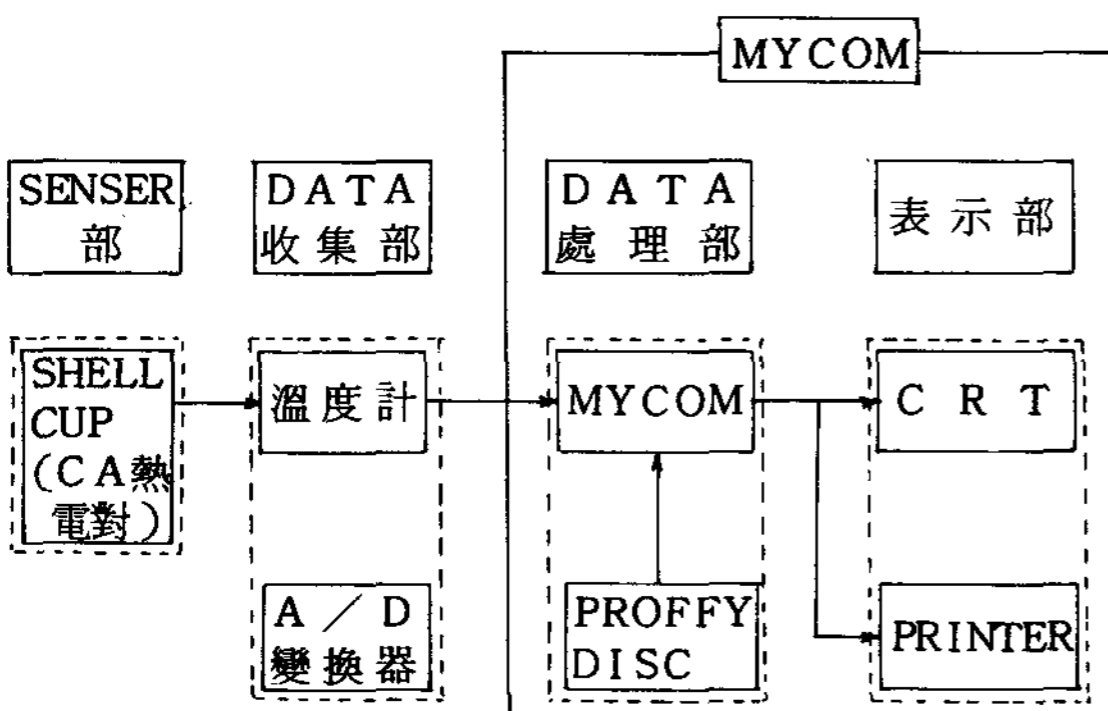


그림 13 裝置의 構成

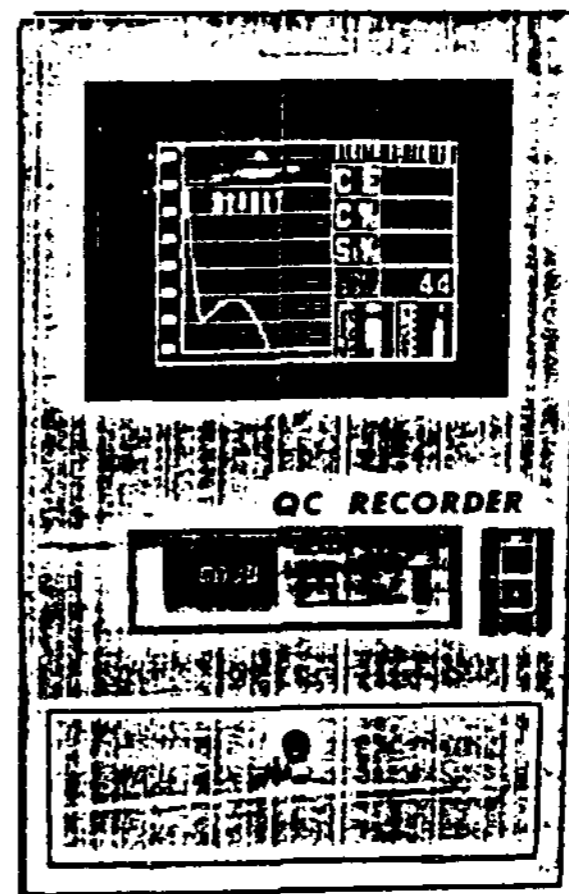


그림 14 熱分析裝置

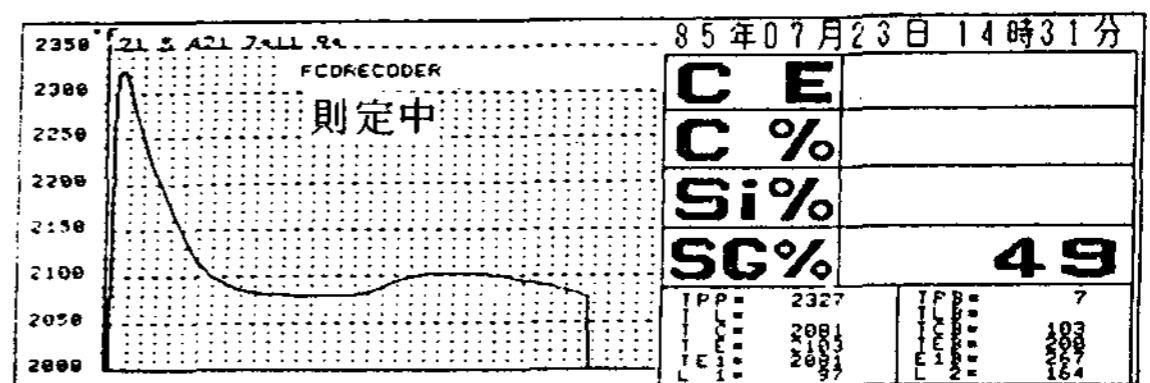


그림 15 熱分析裝置에 의한 測定 結果

5. 結 言

以上과 같이 冷却曲線의 層別과 元湯의 成分을 加味함으로써 熱分析法으로 C/V 黑鉛鑄鐵의 黑鉛球狀化率을 精度있게 測定할수가 있게 되었다. 또한 personal computer 를 利用함으로써 누구든지 簡便迅速하게 黑鉛球狀化率을 無人·自動測定 할수가 있게 되었다. 이러한 測定法과 測定裝置의 實用化에 따라서 高度의 嚴密한 熔湯管理와 熔湯處理技術을 必要로하는 C/V 黑鉛鑄鐵의 信賴性높은 生産이 可能케 되었다.