

論 文

구상흑연주철의 공석변태에 미치는
합금원소 및 냉각속도의 영향

유 성 곤*

The Effect of Alloying Elements and Cooling Rate on the
Eutectoid Transformation of Ductile Cast Iron

Sung-Kon Yu*

Abstract

In the stable eutectoid transformation of austenite in ductile cast iron, ferrite forms around the graphite spheroid. As carbon diffuses through the ferrite ring, the graphite spheroid must enlarge and the ferrite ring must deform plastically to accomodate this growth. A model has been proposed to clarify this mechanism.

The alloying effects of molybdenum, nickel and copper were studied in a series of heats cast into a range of casting section sizes. Regression analysis was used to illustrate the effects of alloying and cooling rate on the microstructure of ductile cast iron.

1. 서 언

Mo, Ni, Cu 등이 합금원소로써 구상흑연주철에 첨가되어 널리 사용되고 있지만 주방상태 구상흑연주철의 기지조직에 이들 합금원소가 미치는 영향에 대해서는 아직 상당한 논란이 있다.

따라서 본 연구는 Mo(0~0.6%), Ni(0.5~1.0%), Cu(0.5~1.0%)를 함유하는 구상흑연주철의 주방상태 기지조직을 관찰하여 diffusion model을 통해 합금원소 및 냉각속도가 공석변태에 미치는 영향을 해석하였다.

2. 실험방법

2-1. 용 해

50Kg 고주파 유도로에 선철과 강고철을 장입용해 했으며 특히 산화와 슬래그 생성을 극소화하기 위해 강고철과 합금원소는 슬래그를 제거시킨 후 용탕에 첨가하였다.

Table 1. Composition of Charge Materials

Charge materials	Chemical composition			
	%C	%Si	%Mn	Other
Sorel	4.35	0.18	0.009	0.025% P 0.015% S
Steel	0.20	0.10	0.40	
Ferro-Mn	6.79	0.57	75.18	
Ferro-Mo	0.03			63.76% Mo
77%FeSi		77		0.95% Ca
5%MgFeSi		46.24		6.06% Mg
Cu				100% Cu
Ni				100% Ni

본 연구에 사용된 장입원료의 화학조성은 Table 1.과 같다.

용탕을 1510°C까지 가열 시킨후 원탕의 탄소당량분석을 위한 eutectometer sample을 채취했으며 이 단계에서 원탕의 일정한 탄소당량을 유지하기 위해 C 또는 Fe-Si을 미량 첨가하였다. 이 용탕을 1565°C까지 가열시켜 화학분석용 시편을 채

*계명대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Kei-Myung University)

취한후 Mg처리를 하였다. Mg처리후의 Mg회수율은 약 30~40%였다. Fe-75%Si을 0.6% 첨가하여 후접종시킨후 1400~1300°C의 온도에서 생형주형에 주입하였다. 최종성분의 목표탄소당량은 4.50~4.55 (3.65% C, 2.60% Si)이었으며 한 용탕으로 2set의 시편용 봉상을 제조하였는데 그 크기는 다음과 같다.

첫번째	13mmφ × 127
set	25mmφ × 178
	38mmφ × 229
두번째	38mmφ × 229
set	51mmφ × 229
	64mmφ × 229

2-2. 기지 조직관찰

시편을 연마하여 5% 나이탈 용액으로 부식시킨 후, 조직을 관찰하였다. grid point intersection법을 사용하여 기지조직의 각 상의 량을 측정하였다.¹⁾

2-3. 냉각속도 측정

생형주형에 열전대를 부착시켜 공석변태가 일어나는 온도영역(760~705°C)에 봉상시편이 응고시 머무르는 시간을 측정하였다.

2-4. 합금첨가 방법

Heat series 1과 2에서는 Mo, Ni, Cu의 첨가영향을 조사했고 heat series 1과 2의 결과를 보고 heat series 3에서 Mo-Ni-Cu의 첨가영향을 연구했다.

Heat Series 1	Mo(%)	Ni(%)	Cu(%)
	0.0	0.0	0.0
	0.1	0.0	0.0
	0.2	0.0	0.0
	0.4	0.0	0.0
	0.6	0.0	0.0
Heat Series 2	0.2	0.0	0.0
	0.2	1.0	0.0
	0.2	0.0	1.0
Heat Series 3	0.0	0.5	0.5
	0.0	0.5	1.0
	0.0	1.0	0.5
	0.0	1.0	1.0

0.2	0.5	0.5
0.2	0.5	1.0
0.2	1.0	0.5
0.2	1.0	1.0
0.4	0.5	0.5
0.4	0.5	1.0
0.4	1.0	0.5
0.4	1.0	1.0

2-5. Regression 방법

MINITAB(Penn. State Univ.에서 개발된 통계 패키지)을 사용하여 그 결과를 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 화학분석

이 실험에 사용된 용탕의 화학성분 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 용탕의 평균 Mn 및 Mg의 량은 각각 0.47%, 0.056%였다.

Table 2. Chemical Composition of Heats Poured (Wt.%)

Heat No.	Chemical Composition						
	C	Si	Mn	Mo	Cu	Ni	Mg
1	3.77	2.57	.43	.00	.02	.06	.063
2	3.60	2.65	.46	.10	.10	.06	0.049
3	3.63	2.53	.45	.19	.02	.06	.056
4	3.66	2.69	.49	.36	.02	.06	.054
5	3.71	2.58	.52	.60	.02	.06	.050
6	3.72	2.60	.48	.19	.02	1.00	.057
7	3.66	2.75	.50	.18	1.00	.06	.055
8	3.52	2.55	.47	.18	.49	.50	.047
9	3.51	2.52	.44	.19	.99	.52	.058
10	3.67	2.63	.47	.20	.53	1.03	.057
11	3.50	2.66	.42	.18	.94	.96	.050
12	3.70	2.57	.46	.35	.43	.50	.049
13	3.64	2.52	.46	.36	.95	.50	.049
14	3.58	2.56	.46	.36	.49	.98	.059
15	3.56	2.62	.46	.36	.98	1.00	.054
16	3.66	2.59	.46	.00	.45	.49	.071
17	3.59	2.61	.48	.00	.96	.49	.052
18	3.65	2.60	.45	.00	.42	.94	.065
19	3.56	2.47	.47	.00	.95	.97	.055

3-2. 냉각속도의 측정

5종류의 봉상시편은 그 크기가 다르기 때문에 냉각속도가 다르다. 시편이 응고하면서 통상공석 변태 온도구간(760~705°C)을 통과한 시간을 측정 한 결과는 다음과 같았다.

시편크기(mm,Dia.) 760~705°C 통과시간(sec)

13	60
25	270
38	720

51

1080

64

1620

3-3. 합금원소 및 냉각속도(시편크기)가 기지조직에 미치는 영향

합금원소 및 냉각속도가 주방상태의 기지조직에 미치는 영향을 Table 3에 나타내었다.

특히 Sample No 1.(Mo, Ni, Cu를 첨가하지 않은 경우)의 조직사진을 정리하면 Table 4와 같다.

Table 3. Percentage distribution of constituents in the As-Cast matrix

Sample No.	Section Size(mm·D) 13			Section Size(mm·D) 25			Section Size(mm·D) 38			Section Size(mm·D) 51			Section Size(mm·D) 64		
	P	F	BM	P	F	BM	P	F	BM	P	F	BM	P	F	BM
1	72.5	27.5	0.0	54.7	45.3	0.0	45.5	54.5	0.0	34.7	65.3	0.0	26.8	73.2	0.0
2*	80.1	18.9	0.0	50.1	49.9	0.0	43.5	56.5	0.0	32.1	67.9	0.0	31.8	68.2	0.0
3*	79.1	19.9	0.0	61.8	38.2	0.0	58.6	41.4	0.0	44.2	55.8	0.0	40.0	60.0	0.0
4*	80.3	18.7	0.0	67.5	32.5	0.0	57.7	42.3	0.0	42.2	57.8	0.0	45.0	55.0	0.0
5	76.5	10.3	13.2	74.6	25.4	0.0	63.5	36.5	0.0	56.1	43.9	0.0	47.0	53.0	0.0
6	82.5	17.5	0.0	70.0	30.0	0.0	62.2	37.8	0.0	51.1	48.9	0.0	57.0	43.0	0.0
7	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
8	92.8	7.2	0.0	92.4	7.6	0.0	95.0	5.0	0.0	94.2	5.8	0.0	92.7	7.3	0.0
9	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	95.6	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
10	77.9	3.0	19.1	92.4	7.6	0.0	95.6	4.4	0.0	95.7	4.3	0.0	94.3	5.7	0.0
11	0.0	0.0	100.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
12	38.4	1.6	61.1	90.2	9.8	0.0	92.7	7.3	0.0	91.4	8.6	0.0	90.0	10.0	0.0
13	12.7	0.5	85.7	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
14	10.3	0.0	89.7	94.5	5.5	0.0	94.9	5.1	0.0	96.6	3.4	0.0	96.7	3.3	0.0
15	0.0	0.0	100.0	86.7	0.6	12.7	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
16	91.3	8.7	0.0	92.6	7.4	0.0	95.0	5.0	0.0	95.5	4.5	0.0	95.5	4.5	0.0
17	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
18	92.5	7.5	0.0	93.5	6.5	0.0	95.7	4.3	0.0	93.1	6.9	0.0	95.7	4.3	0.0
19	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0

P : Pearlite, F : Ferrite, BM : Bainite-Martensite

* : 1.0% eutectic carbide in the 13mm D. bar

Table 4. Summary of sample No. 1

Section Size(mm, Dia)	Nodules/mm ²	Nodule size(at × 100, mm)	Ferrite Ring Thickness(not overlapped) (mm)
13	400	2	1.5 × 10 ⁻²
25	200	4	2.0 × 10 ⁻²
38	100	4	3.0 × 10 ⁻²
51	80	8	3.5 × 10 ⁻²
64	75	8	4.0 × 10 ⁻²

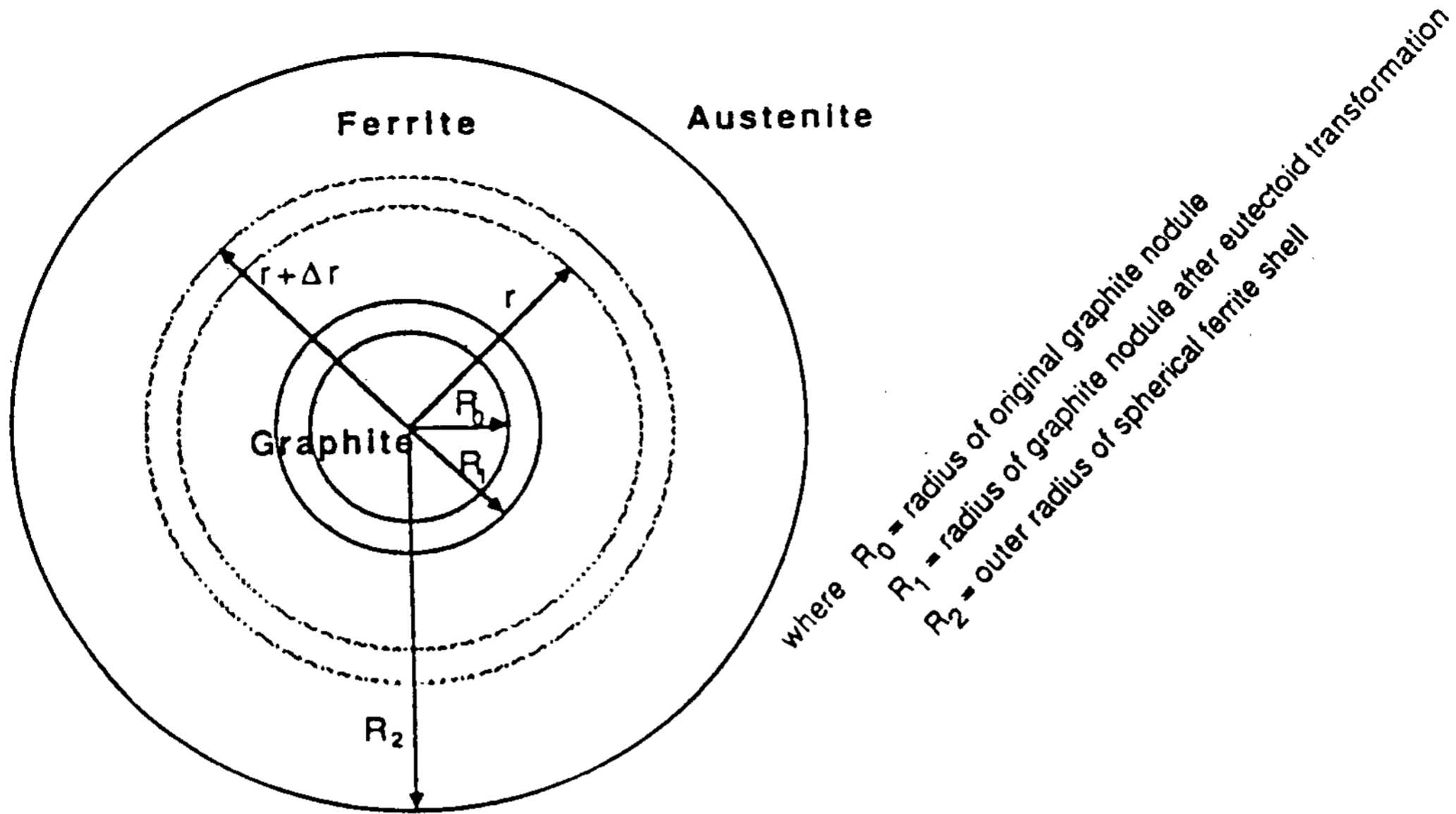


Fig. 1 Sketch illustrating the formation of ferrite around the graphite spheroid during austenite decomposition.

평형공석변태(austenite→ferrite+흑연)에서 austenite가 ferrite와 구상흑연粒으로 분해되는 것은 Fig. 1을 이용하여 나타낼 수 있다.²⁾

Austenite가 분해 되기전 구상흑연粒의 반경을 R_0 , austenite의 탄소함유량을 0.65%, 구상흑연粒의 탄소 함유량을 100%라 가정하자.

Austenite 변태가 어느단계에 이르면 R_2 반경을 가진 ferrite ring이 형성되고 구상흑연粒은 반경 R_1 으로 커진다.

단위시간 dt 동안 Δr 두께의 ferrite ring을 통해 austenite로 부터 구상흑연粒까지 확산하는 탄소의 량(dm/dt)는 다음과 같이 유도할 수 있다.

즉 ferrite내의 탄소용해도는 아주 작기때문에 (0.02% 최고) $4\pi(r^2N)_{r+\Delta r} - 4\pi(r^2N)_r = 0$ 의 관계식이 성립된다. $(N)_r$ 은 구상흑연粒의 중심에서 r 거리만큼 떨어진 곳의 단위면적당 탄소확산량을 뜻한다.

$$(r^2N)_{r+\Delta r} = (r^2N)_r \text{ 즉 } r^2N = \text{일정} = k \text{이다.}$$

구상흑연粒이 반경 R_0 에서 R_1 으로 성장하기 위해 필요한 탄소확산량은 Fick의 제 1 법칙(ferrite 내에서 D 는 일정하다고 가정)에 의해

$$dm = (4\pi r^2) (N) (dt)$$

$$\text{즉 } r^2N = dm / (4\pi) (dt) = k, [N = D(dc/dr)]$$

$$= (r^2) (D) (dc/dr)$$

$$dc/dr = (k/D) (1/r^2)$$

$$dc = (k/D) (1/r^2) dr \text{ 양변을 적분하면}$$

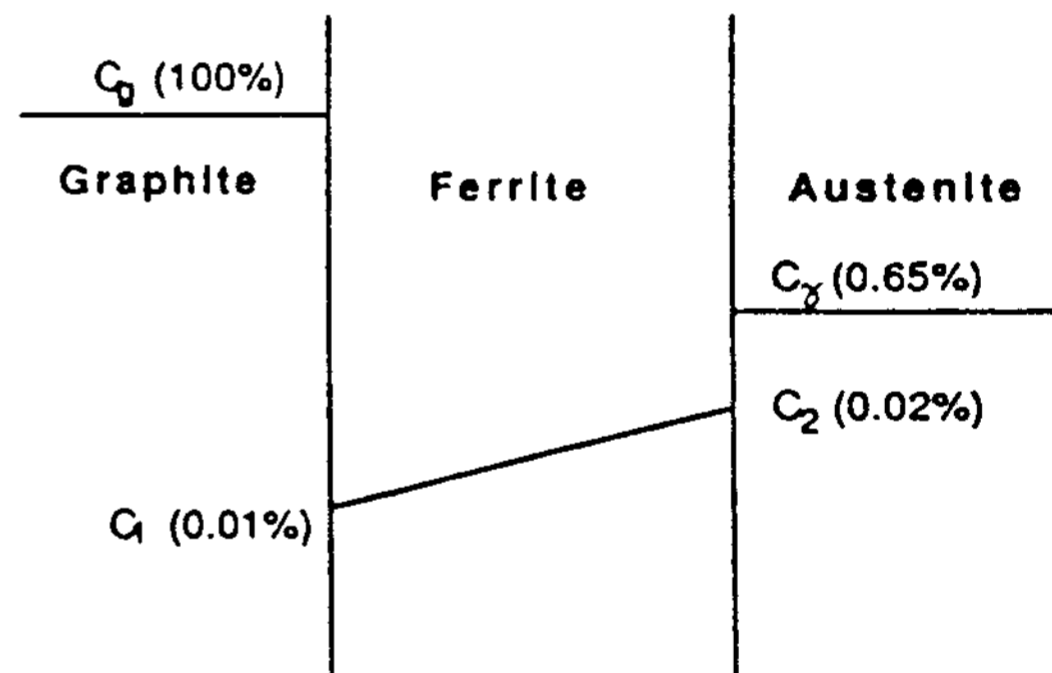


Fig. 2 Carbon concentration profile in graphite nodule, ferrite and austenite

$$C_1 - C_2 = (k/D) (1/R_2 - 1/R_1) = [dm / (4\pi) (D) (dt)] [1/R_2 - 1/R_1]$$

$$\text{즉 } dm/dt = (4\pi D) (C_1 - C_2) [1 / (1/R_2 - 1/R_1)] \tag{1}$$

여기서 C_1 및 C_2 는 구상흑연粒 및 austenite와 평형을 이루는 ferrite 내의 탄소용해를 뜻하며 그 농도구배는 Fig. 2와 같다. 이 (1)식은 ferrite ring이 서로 겹쳐지기 전까지에 한해서 유효하다.

(1)식에 의한 탄소확산에 의해 Fig. 1에 나타난 변태단계에서 구상흑연粒 및 ferrite ring의 부피 증가는 다음과 같이 나타낼수 있다.

$$V_g = 4.187 \times (R_1^3 - R_0^3) \tag{2}$$

$$V_f = 4.187 \times (R_2^3 - R_1^3) \tag{3}$$

Table 5. Data calculated from Eq.(4) illustrating the relative change in graphite spheroid diameter with the development of ferrite during austenite decomposition

Original Graphite Spheroid Diameter	Graphite Diameter After Transformation	Diameter of Ferrite Ring	Thickness of Ferrite Ring	Ratio of Ferrite Ring to Spheroid Diameter
1.000	1.000	1.000	.000	.000
1.000	1.017	1.500	.242	.237
1.000	1.049	2.000	.476	.454
1.000	1.162	3.000	.919	.791
1.000	1.334	4.000	1.333	.999
1.000	1.548	5.000	1.726	1.115
1.000	2.836	10.000	3.582	1.263
1.000	5.601	20.000	7.200	1.285

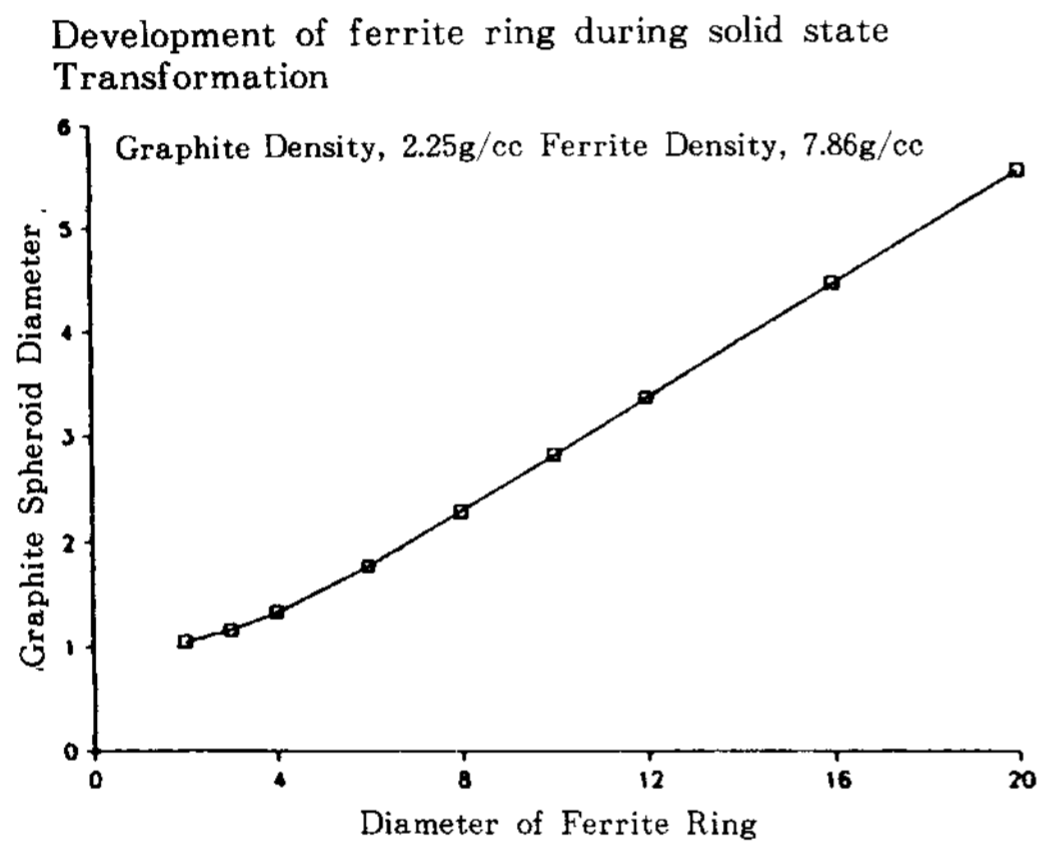


Fig. 3 Increase in the graphite spheroid diameter during the development of ferrite, based upon Equation 4).

흑연 및 ferrite의 밀도를 각각 2.25g/cm³, 7.86g/cm³으로 하고 austenite 및 ferrite내의 탄소함유량을 각각 0.65%, 0.015%라 가정하면 $V_f/V_g=45.15$ 가 된다. 이것을 식 (1)과 (2)에 대입하면

$$R_1^3 = (R_2^2 + 45.15 \times R_2^3) / 46.15 \quad (4) \text{로 된다.}$$

따라서 평형공석변태에 의해 austenite가 분해하면 R_0, R_1, R_2 사이의 관계는 ferrite ring이 서로 겹쳐지기 전까지는 식 (4)를 따르게 될것이다.

따라서 R_0, R_2 에 임의의 값을 대입하면 R_1 을 얻을 수 있으며 그중 몇개의 값을 Table 5에 실었으며 R_1 및 R_2 의 관계도를 Fig. 3에 실었다. 본 실험에서 얻은 Table 4의 데이터들은 식 (4)와 일치하지 않았다.

그 이유는 다음과 같다고 생각된다.

첫째, 본 실험의 시편들은 응고시 평형 및 준평형공석변태를 동시에 했음.

둘째, 최종기지조직에서 ferrite ring이 서로 겹쳐져 있었음.

따라서 위의 두가지 이유로 말미암아 austenite가 전부 ferrite로 변하지 못하고 일부는 pearlite로 변했다.

2~3가지 합금 상호첨가 작용에 관한 사항도 고려했으나 그 영향이 적기때문에 제외시켰다.²⁾

MINITAB을 이용한 분석결과는 아래와 같다.

시편크기 직경(mm, Dia)	Regression Equation
13	%Ferrite = 21.9 - 14.3(%Mo) - 4.3(%Ni) - 17.3(%Cu) (5)
25	%Ferrite = 39.3 - 14.1(%Mo) - 9.8(%Ni) - 32.5(%Cu) (6)
38	%Ferrite = 45.1 - 10.2(%Mo) - 13.0(%Ni) - 38.5(%Cu) (7)
51	%Ferrite = 55.9 - 11.7(%Mo) - 16.1(%Ni) - 48.2(%Cu) (8)
64	%Ferrite = 59.1 - 9.7(%Mo) - 19.2(%Ni) - 50.0(%Cu) (9)

위의 (5)~(9)식에서 알수 있듯이 시편크기(냉각속도)도 중요한 역할을 하므로 시편크기(D)와 합금원소를 변수로 해서 regression equation을 구하면 식 (10)과 같다.

$$\% \text{Ferrite} = 15.6 - 11.9(\% \text{Mo}) - 13.6(\% \text{Cu}) + 0.7$$

$$(\text{mm, Dia}) - 0.3(\% \text{Ni}) (\text{mm, Dia}) - 0.6$$

$$(\% \text{Cu}) (\text{mm, Dia}) \quad (10)$$

Ferrite 생성을 저지시키는데 Cu가 가장 큰 영향을 끼쳤으며 Mo 및 Ni은 Cu에 의해 그 영향이 상당히 적었다.

어떤 일정한 양만큼 ferrite 생성을 저지시키기 위해 Mo 및 Ni의 경우 Cu에 비해 약 3~5배 더 첨가시켜야 한다. 그렇지만 많은 양의 Mo 및 Ni을 첨가시켰을 경우 bainite 및 martensite 조직이 초래되었으며 13mm 직경의 경우 특히 그 정도가 현저하였다. Mo가 ferrite 생성을 도우는 합금원소로 보고되어 있지만³⁾ 본 실험결과 Mo 첨가량이 증가할수록 pearlite량이 많아짐을 알수 있다. CCT 곡선을 보면 Mo 첨가로 인해 ferrite, pearlite, bainite 변태구역이 오른쪽으로 이동하는데 이로 말미암아 ferrite 보다는 pearlite 생성이 지연되어 보다 조밀한 pearlite 조직이 배출된다. 그렇지만 일정한 냉각조건하에서 Mo가 첨가되면 ferrite량이 감소함을 본 실험을 통해 알수 있다. 1143°C에서 0.8% Mo는 austenite내에서 탄소가 확산하는데 별 영향을 미치지 않는것으로 보고되어 있다.⁴⁾ ferrite 내의 탄소확산에 관한 자료도 별로 보고되어 있지 않으며 다만 Mo 첨가로 인해 ferrite내 탄소확산속도가 감소된다는 것만 알려져 있을 뿐이다.⁵⁾ 따라서 위의 사실이 ferrite 생성에 큰 영향을 미칠것 같지만 사실 Mo는 구상흑연주철이 응고할때 ferrite가 생기는 구상흑연粒 주위보다는 austenite입자경계쪽으로 편석되기 때문에 ferrite 생성을 저지시키는데 큰 영향을 미치지 못한다. Ni은 austenite 분해온도를 현저하게 저하시킨다.⁶⁾ ferrite 생성은 온도저하와 더불어 감소하므로 Ni 첨가로 인해 ferrite 생성이 감소됨을 알수 있는데 그 영향은 역시 적은편이다. 예를 들면 1.0%Ni-0.2% Mo를 첨가했을 경우 ferrite 감소량은 현저하지 않았다. Cu도 Ni과 마찬가지로 austenite 안정화원소이어서 ferrite로의 변태를 감소시킨다. 그렇지만 이 영향은 Ni에 비해 상당히 적으며 pearlite 변태온도를 내리는 데는 거의 영향이 없는 것으로 보고되어 있다. 따라서 Cu는 ferrite 생성을 저지시키는데 있어서 또 다른 메카니즘에 의존함을 알수 있다. Cu는 주물이 응고될때 구상흑연粒의 주위로 편석되어가 탄소원자가 구상흑연粒으로 확산되어 갈때 장애벽을 만든다.⁷⁾ 또한 공정온도

에서 austenite 분해온도에 이르는 동안에도 탄소원자가 구상흑연粒에 흡착되는것을 방해하여 austenite 분해온도에 이르렀을 경우 austenite는 이미 탄소가 과포화되어 있다.

이 2가지 영향으로 pearlite 생성이 촉진되고 반면 ferrite 생성은 저지된다. 본 실험에서 1.0%Cu를 첨가했을 경우 100% pearlite 기지조직이 관찰되었으며 0.5% Cu의 경우 거의 90% 이상의 pearlite가 생성되었다.

4. 결 언

본 연구는 합금원소 및 냉각속도가 구상흑연주철의 주방상태 기지조직에 어떤 영향을 미치는가에 관해 연구하였고 평형공석변태를 확산모델을 사용하여 해석하였다.

즉 평형공석변태시 austenite 내의 탄소는 ferrite ring을 거쳐 구상흑연粒으로 확산되어 감에 따라 구상흑연粒의 크기가 증가되고 이로 말미암아 구상흑연粒 주위의 ferrite ring이 소성변형을 일으키고 또한 그 부피가 증가되는 것이다. 본 실험에 사용된 시편들은 응고시 평형공석변태를 거치지 않았기 때문에 확산모델과 일치하지 않았다. Cu가 첨가될수록, 냉각속도가 빠를수록 pearlite 생성이 증가하였다.

5. 문 헌

1. Van Vlack : "Physical Ceramics For Engineers." Addison-Wesley, 1964, Chap. 7
2. S. K. Yu : The Effect of Copper, Nickel and Molybdenum on the Microstructure of Ductile Irons., Ph. D Thesis, The University of Wisconsin-Madison(1986)
3. Molybdenum-High Strength Gray Iron, CLIMAX
4. J. L. Ham, R. M. Parke, and A. J. Herzig : "The Effect of Molybdenum on the Rate of Diffusion of Carbon in Austenite," ASM Transactions, Vol 31(1943)
5. M. J. Lalich : The Eutectoid Transformation in Hypereutectic Ductile Cast Irons., Ph. D Thesis, The University of Wisconsin-Madison (1972)

6. R. Barton : "The Influence of Alloying Elements in Cast Iron." Jnl. of BCIRA, Vol. 8, pp. 567-580(1960)

7. A. Desy : "Copper in Cast Iron-Principal Considerations." AFS Transactions, Vol. 67, pp. 321-328(1959)