

Gray Cast Iron의 접종이론에 대한 고찰

김 영 홍
금속 공학과

<요 약>

Meehanite cast iron이 출현 이후 Molten iron에 미량의 어떤 물질을 주입 식진 증가하여 응고조직을 개선하는 접종기술은 오늘날 대부분의 주물공장에서 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 Molten iron 중의 미량 첨가물의 서동과 응고 과정의 변화에 미치는 영향을 정확히 규명한다는 것은 대단히 어려움으로 아직까지 접종기구에 대한 경신이 없다.

본고는 Gray Cast Iron에 대한 접종이론에 대하여 연구 발표된 문헌들을 정리 고찰하여 본 것이다.

The inoculation theory of gray cast iron

Kim, Young Hong
Dept. of Metallurgical Engineering

<Abstract>

Today, since the development of Meehanite cast iron, the inoculation technique, which improves the solidified structure by adding small amount of certain material to the molten iron just before pouring, is widely employed at most of foundry.

However, it is extremely difficult to determine the effect of inoculant on the solidifying process and its role in the molten iron, namely, how this small amount of inoculant significantly improves the cast iron structure.

For this reason, there is still no commonly accepted inoculation theory.

In this paper comparisons are made between the existing inoculation theories for gray cast iron

1. 서 론

주철은 구조라기가 쉽고 견고하며 공작(工作)이 용이한 뿐더러 저렴한 가격으로 생산되므로 가동기구로부터 각종 기계주철에 이르기 까지 광범위하게 사용되고 있다. 옛날엔 주철 주물이라 하면 내외부에 결함이 없이 표면이 깨끗하고 기계 가공이 용이하면 우수한 주물로 생각하였으므로 당시의 주철의 강도는 인장강도가 10kg/mm² 정도의 것으로 강도가 큰 재료가 필요한 곳에 사용될 수가 없었

다. 그러나 기계문명의 발달과 더불어 기계적 성질이 우수한 주철이 요구되기 시작하였고 특히 금세기 들어와서는 내연기관의 발달은 이러한 우수한 주철의 개발에 의하여 촉진되었다고 하여도 과언은 아닐 것이다. 강력주철(強力鑄鐵)에 대한 연구는 18세기 이후부터 산발적으로 진행되었으나⁽¹⁾ 본격적인 주목할 만큼의 큰 성과는 20세기에 와서 이룩되었다. 강력주철의 연구는 주철의 조직상태를 개선하는 데에 바탕을 두어서 주철의 matrix를 개선하는 연구와 matrix에 석출하고 있는 흑연의 형상과 분포상태를 개선하는 것으로 내벌된다.

즉 보통주철은 흑연이 조대한 편상(片狀)으로 발달해 있는데 반하여 Lanz process⁽²⁾, Emmel process⁽³⁾, Corsalli process⁽⁴⁾, Piwowsky process⁽⁵⁾, 등에 의한 주철 및 특수원소나 합금을 첨가 집종(Inoculation)한 Meehanite Cast iron⁽⁶⁾ 등으로 대표되는 고급주철은 공통적으로 반곡상(彎曲狀)의 소그립 편상흑연(graphite flake)으로 되어 있고 Morrogh⁽⁷⁾(8)에 의하여 개발된 경이적인 Nodular cast iron은 명칭 그대로 흑연이 작은 입상(粒狀)으로 석출하고 있는 것으로서 어떻게 하면 흑연의 량을 적게 하고 그 크기를 작게 하면서 균일하게 분포시킬 것인가에 대하여 끊임 없이 연구해 온 것이다. 한편 matrix의 개질도 연한 ferrite도 부터 보다 강력한 fine pearlite matrix로 전환시키거나 박력에 따라 Cr, Ni, Mo 등의 특수원소 및 합금을 첨가하여 그 matrix를 Austenite⁽⁹⁾로 한다던지 Bainte⁽¹⁰⁾, 또는 Martensite⁽¹¹⁾로 하는 등의 강도(強度)뿐만 아니라 다양한 기계적 성질을 얻을 수 있게 되었다.

오늘날의 우수한 주철이 있기 까지의 연구과정에서 가장 괄목할만한 것은 집종기술의 개진이다. molten iron에 소량의 금속이나 합금들을 주입(pouring) 하기 전에 첨가하여 응고조직의 개선의 도모라는 것이 주철의 집종이다. white iron 또는 mottled iron 용탕(溶湯)에 CaSi를 첨가하여 gray cast iron으로 만든 강력한 주철인 Meehanite에서나 gray cast iron에 구상화원소(球狀化元素)로서 Ce 카리를 함유 조제제(造製劑)로서의 Ferro-Silicon에 의한 조제에서부터 시작된 Nodular cast iron의 출현에서 그 수 있는 바와 같이 집종기술은 이 주철의 제조상 중요한 조차인 것이다. 특히 Meehanite process cast iron 제조상 중요한 조차인 이 집종법은 1922년 A. F. Meehan이 특허 취득한 이후 지금은 세계각국에서 채용되고 있으며⁽¹²⁾ 이 집종에 관한 특허는 유효기간을 경과하여 대부분의 주물공장에서 실시되고 있다고 하나도 과언이 아니다. 그러나 비록 이러한 집종방법은 보편화 되어 있으나 어떻게 하여 더량의 집종제를 첨가함으로써 백산화(白銹化)를 억제하는 물론 미세한 eutectic graphite의 발생을 억제하고 균일한 graphite flake를 증가시키며 matrix를 pearlite화 하는 등의 조직변화를 이끄는 가에 대해서는 아직까지 정설(定說)이 없다. 필자는 현재까지 비교적 많은 연구가 진행된 gray cast iron의 집종에 관한

문헌을 고찰 정리하여 주물공장에서 행하는 집종조직에 대한 이해를 돕고자 한다.

II. 집종제(Inoculant)의 종류와 집종효과

집종이부는 고찰하기 위해서는 먼저 집종제의 종류에 따라 집종효과가 어떻게 다른가를 알 필요가 있다. 현재 집종제로 생각되고 있는 것은 다음과 같이 구분 할수 있다.⁽¹³⁾

1. 흑연화 집종제(Graphitizing Inoculant)

대표적인 흑연화 집종제로서는 Si가 가장 많이 이용되며 흑연, Ti, Zr, 등도 많이 사용된다. 또한 이러한 원소들이 합금으로서 Fe-Si, Ca-Si, Si-Ti, Si-Zr, Si-C등이 있으며 Al도 효과가 있다.

2. 탄화물 안정화 집종제 (Carbide Stabilizing Inoculant)

이것은 cementite를 안정화 하는 작용을 갖는 원소로서 주로 matrix 조직의 pearlite화를 목적으로 한다. 예는 물론 Mn, Cr, Mo, V 등으로 보통은 Si, Ti, Zr을 병용(併用)하여 과도한 chill화 경향은 억제 시키도록 한다.

3. 복합 집종제 (Complex Inoculant)

흑연화 집종제와 탄화물 안정화 집종제를 조합시켜 것으로 예는 물론 Si-Cr, Si-Mo, Si-Mn-Cr, Si-Mo, Si-Mn-Cr, Si-Cr-Mo, Si-Mn-Cr-Zr 등이 있다. 이상의 대표적 집종제의 성분과 그 효과는 Table 1.⁽¹⁴⁾과 같다.

이중에서 Fe-Si, Ca-Si가 가장 보통으로 사용되는데 이 두가지 집종제와 비교한 Table 2⁽¹⁴⁾에서 알수 있듯이 Ca-Si의 효과가 특히 뛰어나다. 즉 Meehanite cast iron 제조에 사용되는 집종제가 이 Ca-Si인 것이다. 그런데 여기서 주목할만한 사실은 Si를 주성분으로 하는 집종제에 Ca이나 Al을도 첨가하고 있는 집종제의 효과가 가장 크다는 점이다.

따라서 집종제를 구성하고 있는 Si와 같은 주요 구성원소 이외의 미량 원소가 집종효과에 커다란 영향을 미치는 것으로 생각되어 이점에 관한 연구 결과들을 고찰해보기로 한다.

III. 집종제 구성 주요원소 이외의 미량원소가 집종효과에 미치는 영향

집종제 중의 미량 원소가 집종효과에 어떠한 영향을 미치는 것은 구명하기 위한 연구로서 carbon

(Table 1) The kinds and compositions of inoculant

Inoculant Name	Composition					Remarks	
	Si(%)	Ca(%)	Mn(%)	Cr(%)	Others (%)		
Graphitizing Inoculant	Si	>98				There are two kinds; low Al(0.45%) and high Al(2.2%). The effect of high Al is greater than that of low Al.	
	Fe-Si 45%	43~47			Bal, Fe		
	Fe-Si 75%	73~78			Bal, Fe		
	Graphite					C 90~100	
	Ca		100			The inoculation effect is the greatest	
	Ca-Si	60~65	30~35				
	Ca-Ti-Si	45~50	5~8			Ti 9~11	
	Si-Mn-Zr	60~65		5~7		Zr 5~7	
	Si-Zr	39~43				Zr 12~15	
	Ni-Si	30				Ni 60	
Si-C	45~56				C 28~46		
Complex Inoculant	Si-Cr	30			50	These are used to improve the hardness, the wear resistance, the anti-corrosion, and the heat resistance	
	Si-Mo	30			Mo 60		
	Si-Mn-Cr	17~19		8~11	38~42		
	Si-Ti	20~25					Ti 20~27
	Cr-Si-Mn-Zr	14~35		5~10	30~52		Zr 1~6
	Cr-Si-Mn-Ti-Ca	14~16		8~11	38~42		Ti 1

Table (2) Differences of inoculation effects according to inoculant. (after N. C. McClure)

Inoculant	Compositions of cast iron					Mechanical Properties		Chill Depth (mm)	Remarks
	C(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Transverse Strength(kg)	Deflection (mm)		
Fe-Si	2.95	2.00	--	--	--	1199	5.28	23.8~25.7	
Ca-Si	2.94	1.95	--	--	--	1618	9.17	10.3~13.8	
Low Al, Fe-Si	2.85	2.34	0.85	0.115	0.066	1179	5.8	10.3~23.0	Al:0.45%
High Al, Fe-Si	2.90	2.34	--	--	--	1323	7.1	6.5~10.3	Al:2.2%

equivalent 3.70~4.11% (C3.02~3.46%, Si1.85~2.27%, S0.09~0.13%, P0.04~0.06%, Mn0.66~0.90%)의 Cupular iron melt에 Table 3과 같은 우 여기까지의 것중제를 첨가하여 그 효과를 비교한 Wallace¹⁵⁾의 실험이 있다. 일반적으로 Hypo-eutectic composition의 주철의 응고는 일차로 primary austenite를 정출(晶出) dendritic form으로 성장시키고 잔액(殘液)은 점차로 carbon이 많아지

면서 eutectic temp. 까지 냉각되면 eutectic composition이 된다. 이 온도에서 적당히 undercooling되면 다수의 장소에서 eutectic nuclei를 발생 이를 중심으로 공정집단(eutectic colony)이 성장하고 이 성장은 응고가 끝날때 까지 계속된다. 따라서 eutectic colony의 수를 측정하면 자연히 eutectic nuclei의 발생 다소(多少)를 알 수가 있다. 이와 같은 논리에 따라 Table 3의 것중제를 사용한 경우의

eutectic colony의 수를 비교 해본 것이 Fig. 1이다.

Table 3. Composition of Inoculant.

Inoculant	Si(%)	Ca(%)	Al(%)	Mn(%)	Others(%)
Si Metal	98.95	0.01	0.09		
90% FeSi	93.61	0.25	0.66		
85% FeSi, Std.	86.48	0.57	1.35		
85% Fe Si, Ca br	85.61	1.60	1.64		
85% Fe Si, low Al	86.69	0.15	0.55		
85% Fe Si, low Al, Ca br	89.06	0.65	0.44		
85% FeSi, 4%Ca	80.63	4.28	1.37		
75% FeSi, Std.	78.28	0.15	1.16		
75% FeSi, Ca br.	77.07	0.61	1.21		
50% FeSi, Std.	47.51	0.12	0.67		
50% FeSi, 1.6%Ca	48.83	1.60	0.65		
50% FeSi, 7%Ca	53.06	7.20	0.96		
CaSi	63.88	29.12	0.64		
CaMnSi	55.22	13.88	0.67	18.60	
Si-Ca-Ti-Al	52.25	8.97	2.71		8.23Ti
Si-Mn-Zr-Ca	56.10	2.13	5.69	6.89	5.90Zr
Al-Si	76.16		10.44		
Si-Carbide	40.00				
Si-Mn-Al	21.04		18.31	21.50	
Si-Mish Metal	75.37				2.53 Rare Earth

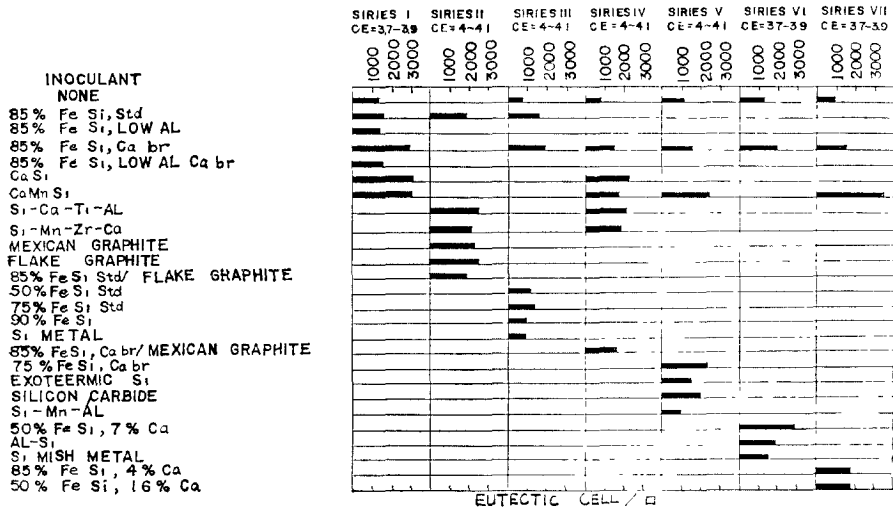


Fig. 1 Change of eutectic cell according to various inoculant

일반으로 우호한 집종이 따라 eutectic colony 수가 증가하고 eutectic colony의 크기가 감소하며 chill화 현상은 감소시켜 인강강도가 커진다는 사실

은 알리져 있다. (16), (17) (18) 가따서 Fig. 1에 부터 50 ~ 90% Si의 Fe-Si계 집종체 중 Ca나 Al 또는 이 양각은 1% 이상 가지고 있는 집종체가 초과되었것

을 일수가 있다. 또한 Fe-Si중 Al이 적은 집중체는 Ca량이 많이 들어 있을수록 효과가 크다. 그리고 CaMnSi, Ca-Si, Si-Al등은 Al 또는 Ca을 상당히 다량으로 함유하고 있으므로 좋은 집중체인 것으로 생각된다. 또한 molten cast iron의 carbon equivalent도 eutectic colony 수에 영향을 미치는 것으로 나타나 있다. 그 일례로 C.E=3.7~3.9일때 Ca-Si 집중에 따라 그 eutectic colony 수가 약 3,100/inch²인데 대하여 C.E=4~4.1%로 높을 때는 2,300/inch²로써 C.E가 낮은 쪽이 그 집중 효과가 현저하고 Ca Mn Si, Si-Al 등의 경우도 같은 경향을 보여주고 있다. 또한 Ferrite량은 C.E=3.7~3.9%에서는 집중했을때나 하지 않았을 때나 거의 변화가 없으나 C.E=4~4.1%로 높은 경우에는 Ferrite화 경향이 강하기 때문에 효과가 나쁜 집중체(예를 들어 Si-Carbide)를 첨가한 것은 Ferrite가 상당히 증가하여 강도가 떨어질 위험이 있다.

이 상과 같이 집중체 중의 Si과 같은 main element 이외의 미량 원소가 eutectic nuclei와 밀접한 관계가 있음을 일수 있다. 그러나 그 nuclei의 본질이 무엇이며 nuclei 생성과 미량 원소들은 어떠한 관계를 가지고 있는가 분명하지 않다. 이 점을 분명히 하기 위해서는 집중체 중의 이들 미량 원소만을 독립적으로 각각 'cast iron'에 첨가하였을 때의 응고 조직의 변화에 관한 연구 결과만 검토해 볼 필요가 있다.

Ⅲ. Si을 포함하지 않은 순금속의 집중 효과와 흑연핵 생성기구

Tannenberger⁽¹⁹⁾는 10⁻³mmHg의 진공중에서 소모 전극법으로 제조한 고순도 Fe-C alloy(C0.3%) 및 Fe-C-Si Alloy (C 3%, Si 0.5% 및 2%)를 ZrO₂ crucible을 사용하여 400mmHg Ar 또는 CO gas 중에서 1,410~1,420°C로 용해하여 Table 4와 같은 순 금속을 0.2%씩 집중시켜 응고 조직의 변화를 조사하였다. 그 결과는 Table 4, 5의 같다.

먼저 pure Fe-C Alloy에 대한 영향을 보면 집중 온도에서 안정한 산화물을 만드는 이러한 element 들은 모두 ledeburite를 증가시킴으로 chill 경향을 나타낸다. 이 중에서도 Ca, Al, Sr은 다른 element 보다는 ledeburite의 증가율이 적다. 다음에 Si 0.5%인 Fe-C-Si Alloy에 대해서는 Ca, Ba, 및 Ca-Al이 chill 경향을 억제하고 eutectic colony는 미세하다. Li, Ti, Zr은 여전히 chill화 경향을 증가시키고 있다. Si이 2%로 보다 많은 Fe-C-Si Alloy에서는 Li을 제외하고서는 모두 chill화 경향을 보이지 않으며 그 집중효과는 Ca-Al이 가장 현저하고 Sr, Be의 작용이 그 다음 같다. 이러한 현상은 냉각곡선에서도 Ti, Zr이 가장 큰 undercooling 현상을 보여주고 undercooling을 가장 억제하는 것은 Ca, Sr, Ba, Al 및 Ca-Al이다 한다 Table 4의 같

Table 4. The change of ledeburite ratio according to inoculant not including Si.

Inoculant	Fe-C Alloy Si=0% C=3.5%	Fe-C-Si Alloy Si=0.5% C=3%	Fe-C-Si Alloy Si=2% C=3%	Free Energy of Oxide Forming F1,000°C (Kcal/gatom ⁰)	Solubility into Iron
Li	97	65	4	-123	unsoluble
Ca	40	0	0	-121	unsoluble
Th	100	8	0	-119	low solubility
Sr	63.5	20.5	0	-109	unsoluble
Be	79	2.5	0	-109	soluble
Ba	91	0	0	-104	unsoluble
Zr	80	85	0	-104	low solubility
Al	41	~1	0	-99	soluble
Ti	90	84	0	-82	soluble
None	~0.5	~1	0		

Table 5. The change of eutectic colony number according to the inoculant not including Si

Inoculant	Fe-C Alloy		Fe-C-Si(0.5%)		Fe-C-Si(2%)		Carbide	Melting point of carbide (°C)	Metallic property
	colony number/cm	comparison with no add	colony number/cm	comparison with no add	colony number/cm	comparison with no add			
None	4.2	100	~3	100	7.07	100			
Li	Fe ₃ C	—	Fe ₃ C	—	6.38	90.3	Li ₂ C ₂		Non-metallic
Be	Fe ₃ C	—	6.33	211	8.58	121	Be ₂ C	(2100)	"
Ca	8.55	203	8.22	274	9.94	140	CaC ₂	2300	"
Sr	6.6	157	7.5	250	8.94	126	SrC ₂	>1930	"
Ba	Fe ₃ C	—	7.5	250	7.61	108	BaC ₂	1780	"
Al	7.55	180	5.66	189	7.5	106	Al ₃ C ₄	stable <1400	"
Th	Fe ₃ C	—	6.44	215	6.22	88	ThC ₃ ThC ₂	2660 2625	Metallic
Ca-Al	8.9	212	9.11	303	11.05	157			
Ti	Fe ₃ C	—	Fe ₃ C	—	5.66	80.2	TiC	3150	Metallic
Zr	Fe ₃ C	—	Fe ₃ C	—	4.0	50.6	ZrC	3500	"

용 합금상금속(脫酸性金屬)의 첨가에 따라 ledeburite 수 증가하는 것은 사용된 Fe-C Alloy의 산소 함량이 낮아지기 때문이며 이러한 현상은 과도한 냉각이 없는 undercooling이 그 원인으로 생각된다(20) 21

이와 같은 현상은 2%중의 Si%의 첨가의 경우에 관찰되었다. 그러나 이 실험에서도 Table 5와 같은 Ca이나 Al이 eutectic colony수의 비저항은 2% Si의 첨가로써 증강공고시의 Nuclei 수는 증가시키겠다는 사실을 확인할 수가 없다. 그러나 증강공고시의 nuclei의 발생에 관하여 총배의 규산(矽酸)이나 규산염(矽酸鹽)이 증강공고의 핵(nuclei)이 된다는 설(說)(22)은 Si를 전혀 갖지 않은 시준체의 조하는 인정할 수가 없고 SiO₂는 남자가 다량에 첨가되어도 더욱 감소함으로 보아 이 이론을 인정할 수 없다. 또한 철강 금속의 산화물은 석으로 생각한다는 것도 Table 4에 이르러서 그 가과물 생성 Energy와 점종효과관에 아무런 관계가 없으므로 충분한 설명이 관수 없다. 이에 대하여 Table 5에 따르면 melting point가 낮은 nonmetallic carbide를 만드는 급속 냉각은 eutectic colony의 미세화에 효과적이며 soluble metallic carbide를 만드는 급속은 점종효과를 못 갖는다는 사실을 반증할 수 있다. 더구나 McGrady(23) 등은 gray cast iron의 증강공고(其晶胞

凝)시의 핵 발생에 관한 것으로서 metallic Ca의 ladle 첨가기 유조하다고 하며 CaC₂가 핵으로 작용하는 기능성도 보여주었다. 또한 B. Lux(24)에 의하면 첨가된 점종체중의 Ca이 molten cast iron 중의 C와 반응하여 CaC₂를 형성하는데 이것은 Ca⁺⁺과 C₂⁼⁼의 이온결합체로서 이 C—C 거리가 graphite crystal의 C—C 거리의 약 1/2로 작아짐으로써 1.4±0.2A, 후자가 1.42A) CaC₂ 결정 층의 C₂⁼⁼가 graphite crystal의 일면(一面)으로 되어 graphite 성장(晶出)을 촉진시키는 것이라고 한다.

이와 Vogel(25)도 어떤 조건 하에서는 Fe-C-Al molten iron중에 Al₃C₄가 생성된다는 것을 말하고 있다.

이상의 고찰에 의하면 급속냉각 갖는 시준체와 증강공고시의 핵 발생에 유조한 작용을 하는 것은 이들 시준체 중에 함유되어 있는 Al, Ca 등이 molten iron 중의 C와 반응하여 니트라이드(carbide)를 형성할 수 있고 보통 시준체 중에 다량으로 포함되어 있는 Si이 그 흑화(graftitization) 촉진 효과에 의하여 chill화 현상은 감소시키는 것으로 추정되며 시준체기 갖는 탈산(脫酸), 탈유(脫硫) 작용이 graphite 성장 형태에 상당한 영향을 미친다는 것으로 정리해 볼 수 있겠다. 여기서 보통 시준체에 다량으로 포함되어 있는 Si의 작용이나 효과에 대해 좀더 검토해 볼 필요가 있다고 생각한다.

IV. 점중제 중의 Si의 작용

일반으로 cast iron 중의 Si은 흑연화 경향이 강하며 molten iron 중의 C의 용해도를 감소시키고 C의 활량을 증가시켜 C.E가 4.30을 초과하는 hypereutectic composition의 molten iron에서는 반짝이는 graphite flakes가 melt의 표면에 떠다니는 것을 관찰할 수가 있을 정도다.⁽²⁶⁾ 더욱이 Si은 Fig. 2⁽²⁷⁾에 나타낸 바와 마찬가지로 안정계(安定系) 공정온도를 상승시키고 준안정계(準安定系) 공정온도를 강하시킴에 따라서 급냉(急冷)등에 의한 molten iron의 undercooling시에도 ledeburite(共晶)의 생성을 억제시킬 수가 있다. 그러나 앞서 말한 비와 같은 핵형성능(核形成能)이나 공정의 성장속도에 대한 영향은 현저하지 않은 것으로 생각되고 있다.⁽²⁸⁾

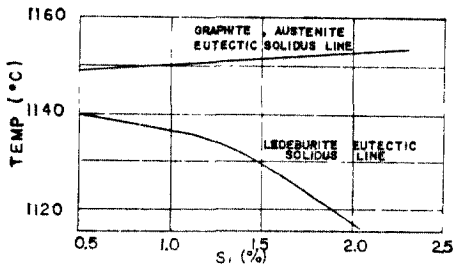


Fig. 2 The effect of Si on the eutectic temperature.

그러나 점중제에 따라 첨가되는 Si은 겨우 0.5% 정도의 소량이며 이 같은 미량 첨가물이 나타내는 놀랄만한 chill 감소 효과를 단산이 합금고타로 기질 명한하는 것은 불가능한 일이다.

이에 대한 설명을 시도한 실험적 결론으로서 다음과 같은 몇가지가 있다.

주 Lowne, Jr.⁽²⁹⁾는 점중제를 고체 상내에서 침종하지 않고 용융상태에서 침종한 경우에 그 침종효과가 비정리 감소한다는것을 관찰하고서 용융상태의 점중제는 molten iron 중에 신속히 확산하여 농도가 균일화 하고 그 때문에 점중제의 첨가에 따른 별다른 효과를 얻을수가 없고 고체상태의 점중제를 첨가한 경우에는 그것이 molten iron 중에 녹아 들어가는 과정에서 점중제 농도의 국부적 분포일 상태가 여러곳에 생기게 되고 이것이 침종효과의 한가지 요인이 된다고 생각하고 있다. 한편 점중효과는 점중제의 입도(粒度)에 따라 영향을 받는다.

데 너무 지나치게 미세하면 산화(酸化)하거나 미오르기 쉬워 그 효과가 감소한다는등⁽²⁹⁾ 점중온도가 높으면 높을수록 점중량을 증가시키지 않으면 충분한 침종효과를 얻을 수 없다⁽³⁰⁾고도 한다. 이상과 같은 결과는 모두 점중제가 녹아 들어가는 과정에 있어서의 국부적인 불균일 농도 분포와 침종효과가 중요한 관련성이 있음을 시사하는 것이라 하여도 좋을것 같다.

이점에 관하여 점중제로서 첨가한 Fe-Si Alloy particle이 molten iron에 녹아 들어가는 과정을 현미경으로 관찰한 Hurum⁽³¹⁾의 설명은 다음과 같다.

먼저 molten iron 중에 첨가된 고체 점중제 Fe-Si의 표면에 molten iron으로부터 Fe가 확산되어 오면서 Fe-Si Equilibrium diagram⁽³²⁾ 중에 표시된 ε phase를 점중제 입자 표면에 형성한다. 계속해서 Fe의 확산이 점중제 입자속으로 진행되면 ε phase 주위에 Fe농도가 증가한 silico-ferrite층이 생기고 계속해서 그 외측에 silico-austenite도 형성된다.

이와 같은 상태로 되면 점중제 입자 주위의 molten iron 중에는 Fe의 함급화에 따라 Fe가 소모된 만큼 C이 많아지게 되는데 이 C 역시 점차로 입자의 최외측부에 생겨 있는 silico-austenite중으로 확산해 들어 간다. 이와 동시에 침종적 입자 중심으로부터 외측을 향하여 Si의 농도구배가 생겨 있으므로 해서 Si도 외측으로 확산이 진행된다. 그 결과 입자 외측으로 부터 확산되어 들어온 C과 중심에서 외측의 silico-austenite 중심으로 확산해 온 Si간의 반응으로 silico-austenite 중에 Si-Carbide 가 발생 식출되며 이것은 주위의 molten iron으로부터의 C의 지속적인 확산과 함께 그량이 많아 진다.

이와 같은 확산반응으로 점중제 입자의 최외측부에 생긴 silico-austenite층이 마침내 molten iron중으로 녹아들면 그 내부에 이미 식출해 있던 Si-Carbide의 무수한 미립자가 molten iron 중으로 흩어져 들어 간다고 한다. Hurum은 이 carbide 입자가 Mg처리한 Nodular graphite의 핵(核)이 되는 것이라 하였지만 이 fine particle이 molten iron 중에 균일하게 분산된다는 점이라든지 III형의 미량원소의 침종효과에 미치는 현저한 영향등을 고려한다면 molten iron중에 분산된 fine particle을 중심으로 Si과 C이 다른 부분보다 많은 미세영역(微細領域)을 형성하고 그 부근에 유호한 핵(核) 또는 graphite의 핵생성에 알맞는 고체표면이 존재할때 graphite의 식출(晶出)을 촉진하는 것으로 생각하

는 것이 타당할것 같다. 이와같은 점종효과는 이상에서 말한 바와 같이 점종제가 molten iron 중으로 녹아 들어가는 용해과정에서 현기하게 나타난다고 생각됨으로 점종후 적당한 시간내에 molten iron에 주입(pouring)하지않고 장시간 그 상태 대도 놓다 는 것은 바람직한 일이 못된다. 이를 뒷받침 하는 실험의 일례로서 다음과 같은 것이 있다.

즉 C, Si 성분을 달리하는 몇가지의 cupola iron melt에 Ca-Si을 0.25~0.3% 점종한후 주입(pouring)시 까지의 시간을 여러가지로 변화시키면서 사다리꼴 sand mold에 주입 chill test casting한후 chill depth의 변화를 측정한 Fig. 3⁽³³⁾이 있다.

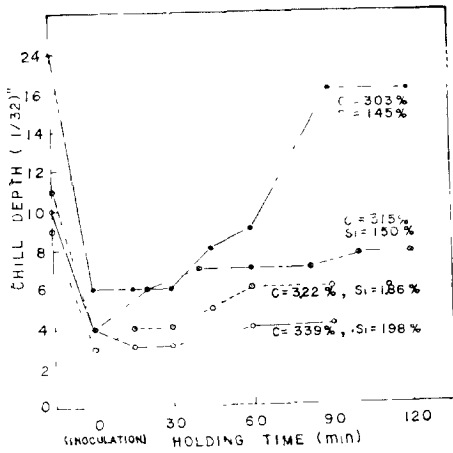


Fig. 3. Holding time of molten iron after inoculation and chill depth.

Fig. 3에 의하면 점종 직후의 chill depth는 점종 전의 것 보다 1/2 이하로 감소 되지만 holding time이 길어지면서 점차로 chill depth는 증가하니 이 경향은 C, Si량이 지은 경우 일수록 작기하다.

또한 岡林⁽³⁴⁾은 3.09% C, 1.7% Si의 molten iron에 Ca-Si 또는 Fe-Si을 여러가지 양(量)으로 점종하고 holding time을 바꾸면서 10mm 직경의 green sand mold에 pouring하여 점종효과의 시간에 따른 변화들 조사하였는데 점종 전에는 완전한 ledeburite 조직인 chill casting을 보여 주지만 점종에 따라 gray cast iron으로 되고 점종 후의 시간의 경과에 따라 다시금 ledeburite가 침출(晶出)하는 것을 볼 수 있었다고 한다. 이 gray cast iron조직의 가속 시간과 점종량, 점종제, 점종후 holding temperature와의 관계는 Fig. 4와 같다.

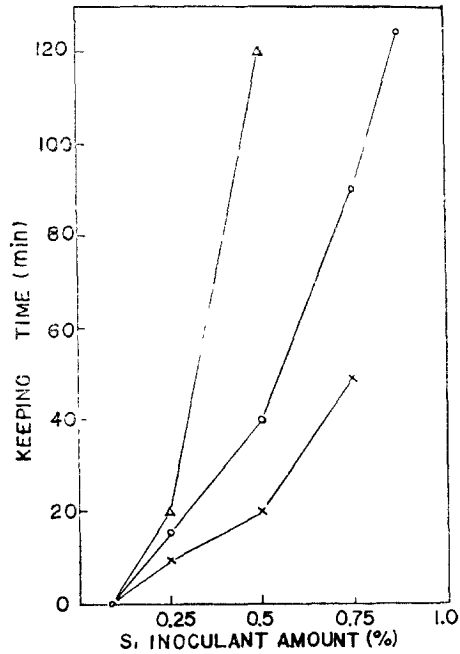


Fig. 4. Keeping time of gray iron structure and inoculant amount.

Fig. 4에 의하면 Si으로서 그 점종량의 0.1%까지는 그만이 충분하지 못함으로 이은 점종제의 효과는 거의 나타나지 않지만 점종량의 증가의 단계 점종효과는 증대 할과 동시에 점종효과의 지수시간도 증가한다. 그리고 점종후의 molten iron의 holding temperature가 낮은수두 그 조과의 지수시간은 감소하며 gray iron structure를 나타내는 시간이 단축 된다. 또한 Fe-Si와 Ca-Si 두가지 점종제의 효과는 Si으로서의 점종량을 동일하게 하여 비교해 보면 Ca-Si쪽이 미세하고 균일한 graphite flakes를 보여서 양호 한 분말 아니다 점종조율이 지속시간이 길다는 점 남고 인해 Ca-Si 점종제가 훨씬 우수하다고 한다. 이와 같은 점종효과의 시간에 따른 변화는 점종직후의 molten iron 중에 생기는 핵부적 농도 불균일이 시간의 경과와 더불어 이와함께에 기인힘으로 특히 더량외 molten iron을 처리하는 경우에 문제가 된다. 이러한 시간의 경과에 따른 점종효과의 감소는 역작용에 의한 수리로서 20% 정도 BaSi을 혼합한 Fe-Si을 점종제에 기인할 그 점종조율이 상당히 개선 된다는 것이 Lownie, Jr.⁽³⁵⁾에 의하여 보고되고 있다.

V. 응고과정에 미치는 접종제의 영향

cast iron의 응고조직 중 graphite의 양, 크기, 형상이나 분포상태는 그 기계적 성질을 크게 좌우하며 이러한 것은 응고과정 중에 형성되는 것으로서 화가상분이나 undercooling, superheating, 갑종 및 응고시의 냉각속도에 크게 지배된다는 사실은 이미 널리 알려져 있다.

gray cast iron에서 나타나는 graphite flake의 크기나 형상의 기준은 AFS와 ASTM에서 공통으로 채택한 분류도에 따라 구별이 되는데 크기는 No. 1에서 No. 8 까지, 형상은 A~E type 다섯 종류로 분류하고 있다. (6) Type D와 Type E는 전형적인 공정조직으로 탄소량이 2.5% 전후의 cast iron이 응고과정 후 비교적 빠른 속도로 냉각 될 때 나타난다. 비록 graphite flake의 크기가 미세하지만 primary

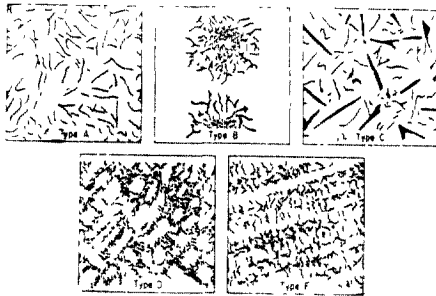


Fig. 5. Graphite-flake types. Type A—uniform distribution, random orientation; Type B—rosette groupings, random orientation; Type C—superimposed flake sizes, random orientation; Type D—interdendritic segregation, random orientation; Type E—interdendritic segregation, preferred orientation. (Prepared jointly by ASTM and AFS)

austenite의 경계에 eutectic graphite가 식출해 있고 그 graphite의 밀도가 커서 강도가 약하므로 gray iron에 낀 나란직한 조직이 아니다. 그러나 대부분의 보통주철에서 냉각속도가 보다 적을때는 이 공정형의 graphite가 완전히 분리 됨으로 D type이나 E type은 나타나지 않는다. gray cast iron에서 가장 나란직한 조직은 미세하고 분포상태가 균일하며 방향성이 전혀 없는 A type류이다. B type은 rosette pattern으로도 불리워 chilled cast iron의 가운데 부분의 mottled 부분에 나타나는 것

이 보통이다. 이 조직이 나타나는 냉각속도가 흑열화가 일어날 수 있는 최대 속도다.

C type과 같은 조직은 항상 hypereutectic조성의 주철에서 나타나긴 쉬운 것으로 조대(粗大)한 kish graphite가 보이는 것이 특징이다.

이와 같은 응고조직이 형성 되기까지의 응고과정을 검토하는 방법으로서의 온도 용융상태로부터 Furnace cooling을 하면서 여기까지 응고단계로부터 수중(水中)에 급냉하여 응고의 진행상황은 냉각곡선과 더불어 관찰하는 방법이 이용 된다. hypoeutectic 조성이 gray iron의 경우 냉각곡선 상에 제1단계의 전전이 primary austenite의 기출(晶出)과 더불어 발생하고 계속적인 냉각이 진행되면서 eutectic temperature의 이하의 온도까지 undercooling되며 제2단계의 전전이 공정의 출현과 함께 발생한 후 온도가 약간 상승한 후 응고가 완료될 때까지 일정한 온도로 유지되다가 응고가 완료된 후 온도는 계속 하강한다.

이와 같은 gray iron의 응고과정에 접종이 미치는 영향을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험의 일례를 곁들여 보는 것이 유익한 것으로 생각된다. C%가 다른 서가지의 Fe-C melt에 Ca-Si 및 metallic Si을 Si오도서 0.6%씩 첨가하여 냉각곡선을 측정 비교한 결과(37)가 있다. (Fig. 6)

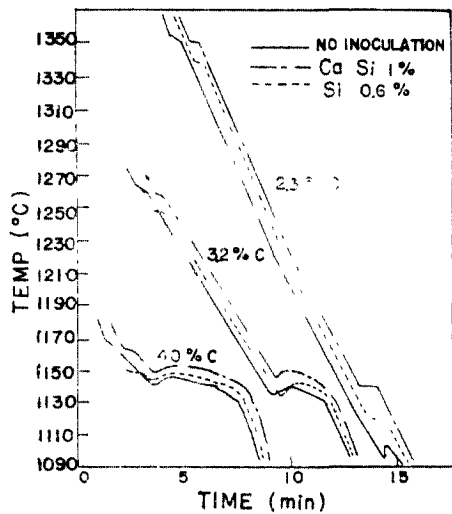


Fig. 6 The inoculation effects and cooling curves.

속 접종되지 않은 것은 C%의 감소와 함께 공정

응고 온도가 지하하며 그 때문에 graphite는 과냉 상태(過冷狀態)에서 정출하는 eutectic, 또는 interdendritic graphite, 심한 경우에는 ledeburite가 응고조직으로 나타나게 된다. 여기에 점종을 한 경우 공정 응고온도는 상승하며 ledeburite는 없어지고 graphite flake 조직으로 된다. 이 경향은 Si 보다 Ca-Si 쪽이 현저하다.

또한 고탄소(高炭素) 시료에서 보다는 저탄소 쪽이 점종에 의한 효과가 현저할 수 있다. 이와 같이 저탄소에 대한 점종효과가 뛰어난 점으로 부터 steel scrap 배합량을 많이 하는 강인주철(強韌鑄鐵) 제조 시에 점종이 중요시 되는 이유 인을 용이하게 알 수 있다.

다우엔 gray iron의 냉각속도에 미치는 점종효과와 영향에 대하여 고찰해 보고자 한다. 최근의 기계부품은 경량화(輕量化) 경향에 따라 된 수 있는 한 무게가 얇은 주물로 만들려고 한다. 그러나 무게가 얇어 질수록 응고 시의 냉각속도가 커져서 white cast iron으로 되어 기계가공이 곤란하던지 eutectic graphite나 mottled structure도 되어 기계적 강도가 나빠지는 것이 문제가 된다. 이와 같은 냉각속도의 조직과의 관계에 대하여 Lowrie, Jr.⁽³⁸⁾는 다음과 같은 그림으로 아기 쉽게 설명하고 있다.

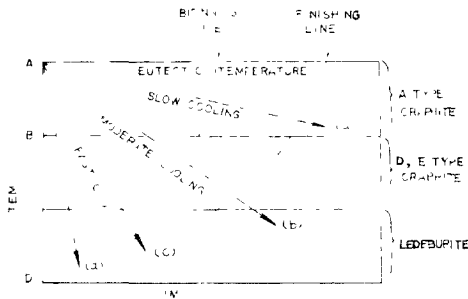


Fig. 7. Relationship between cooling rate and the structure.

Fig. 7은 Equilibrium eutectic temperature 이하에 새끼의 온도구간을 생각하여 위에서 부터 Type A graphite, Type D and Type E graphite, Ledeburite 순으로 그 정출 온도범위를 구분하였으며 냉각속도에 따른 그때의 응고조직을 비교한 것이다. 응고는 핵의 발생과 성장에 따라 진행되는 까닭에 그 온도에 따라 각각 응고가 시작하기 까지의 시간과 응고계시로부터 응고완료시 까지는 시간이 필요하므로 이를 점선으로 표시하고 있다.

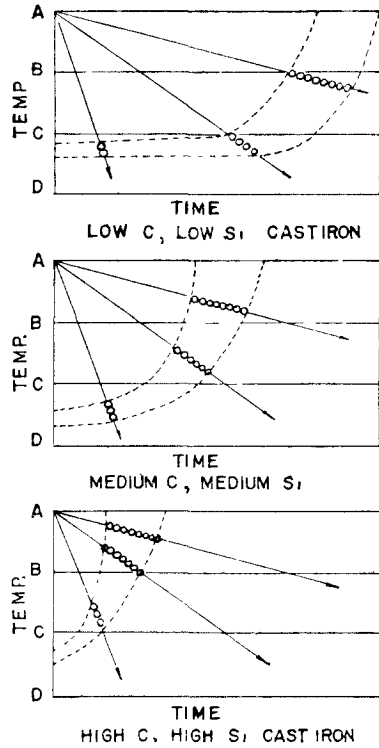


Fig. 8. Effect of composition to the relationship between cooling rate and the structure

(a)이 slow cooling인 경우엔 Type A graphite가 생기며 (b)의 moderate cooling에 가서는 Type D 및 Type E graphite가 (c)의 급냉에서는 mottled cast iron이나 white iron으로 된다는 것이다. 여기서 cast iron의 화학 성분 중 C 및 Si 함이 변하면 응고계시선과 완료선이 Fig. 8과 같이 변화한다. 주 저탄소로 갈수록 primary austenite은 나타나고 이에 반하여 냉각하기 쉬운 O₂와 S는 더 이상으로 잔액중에 결핵 농축되므로 이로 인한 냉각속도의 과냉도(過冷度)는 심해진 뿐더러⁽³⁹⁾ low Si인수록 graphite의 사출 경향이 감소하는 까닭에 공정 응고 계시선과 완료선이 장시간 쪽으로 늘어나는 것은 당연한 현상일 것이다.

따라서 이와 같은 경우에는 slow cooling을 해도 Type D나 Type E graphite는 생기기 쉬우며 중 정도의 냉각속에서도 chilling이 되고 된다. 이와 반대로 high C, high Si의 경우엔 공정응고의 핵생성이나 성장이 모두 용이함으로 응고구간선은 나시

간 속으로 변화한다. 따라서 이와 같은 cast iron 은 서냉은 물론 중 정도의 냉각속도에서도 Type A graphite가 되며 급냉하여도 white iron은 인된다. 그러나 이와 같은 high C, high Si 주철이 비록 급냉에 따라 chilling이 인된다고 하여도 그 조직 중의 graphite량이나 형상으로 나비암아 기계적 성질이 나빠지기 쉽다.

일반적으로 주철의 탄소량(C.E)은 어디까지 기계적 성질과 밀접한 관계가 있음^{(10),(11)}은 잘 알려져 있는 사실이다. hypereutectic gray iron의 경우 나타나는 조대(粗大)한 Type A graphite나 Type C의 것은 재료의 결함이나 파기가 조대한 graphite 주변에서 일어나기 쉽고 matrix의 연속성은 해침으로 될수 있는한 탄소단(C.E)이 적은 것이 좋다. 그러나 그 반면에 C, E가 적으면 냉각속도가 빠른 경우에 생기기 쉬운 Type D나 Type E graphite는 앞서 말한 바와 같이 조직상의 취약성을 면할수 없는 것이다. 이와 같이 low C 및 low Si의 C.E가 적은 주철이 냉각속도가 비교적 빨리진다 하더라도 high C, Si의 경우 차급 냉각속도보다 빠른 온도에서 시작되고 보다 짧은 시간이 응고기 완료 될 필요가 있으며 그로 인하여 그 조직은 미세하고 균일 분포를 보이는 Type A graphite로 개선 되면서 기계적 성질도 충분히 나아지게 될 것이다. 바로 이와 같이 응고조직에 미치는 주가 대한 조직이 결정인 것이며 이러한 조직의 변화는 냉각속도계서부터 돌켜 취한 응고력은 세탄화탄소나 산(脫酸) 산소(脫硫)에 저는 과다의 억제, eutectic colony의 발달과 같은 carbide의 감소 등도 주가 영역은 molten iron 영역에 급냉 발생시킴 등의 급냉제의 과다에 기인하는 것 같다.

Ⅵ. 결 론

이상으로 gray cast iron에 대한 급냉각수에 대한 이론과 일부 결과값을 간단히 요약해 보면 다음과 같다.

(1) 공정응고시의 핵발생에 유효한 작용을 하는 것은 급냉제 중에 함유 되어 있는 Al, Ca 등의 element가 molten iron 중의 C과 반응하여 carbide를 형성 핵물질을 만든다

(2) 급냉제 중에 다량으로 들어 있는 Si이 molten iron 중으로의 용해과정에서 Si, C이 rich한 국부적

인농도 구배를 갖는 미소영역(微小領域)을 분산 발생시키고 그 부근에 유효핵 또는 graphite의 핵 발생에 알맞는 그체 포텐이 존재할때 graphite의 crystallization은 촉진한다.

(3) 급냉제의 적가후 molten iron의 holding time이 길어질수록 holding temperature가 높을수록 급냉효과는 감소한다.

(4) 이와 같은 급냉 효과에 따라 주철의 조직을 개선하고 기계적 성질은 월등히 향상시킬수 있다.

References

1. 임영하, 구상흑연주철 열처리에 관한 고찰, 대한 금속학회지, vol. 2, 31 (1964)
2. DIFFENTHOLER, A., Stahl u. Eisen, 40, 1141 (1920)
3. EMMEL, K., Foundry Trade. J. 32, 255 (1925)
4. CORSALLI, Giess. Zeit. 23, 203 (1926)
5. PIWOWARSKY, E., Foundry Trade J. 35 (1927)
6. MEEHAN, A.F., The Iron Age. 77, 1559 (1926)
7. MORROGH, J.H., Production of Nodular Graphite Structure in Gray Cast Irons, Trans. AFS, 56, pp. 72~90 (1948)
8. MORROGH, J.H., GRANT, J.W., Nodular Cast Irons, Foundry, Nov. (1948)
9. HEINE, R.W., LOPER, C.R. Jr., ROSENTHAL, P.C., Principles of Metal Castings, pp. 605~610, McGraw Hill, New York (1967)
10. COHEN, M., CHIPMAN, J., The Acicular Structure in Ni-Mo Cast Iron, Trans ASM, p. 1255 Dec. (1942)
11. FLINN, R.A., REESE, D., The Development and Control of Engineering Cast Iron, Trans. AFS vol. 50, March (1950)
12. 青木猪三雄, 鑄鐵の性質と加工, pp. 50~51, 地人書館, 東京 (1961)
13. 井川克也, 日本金屬學會會報 3, 477 (1964)
14. 中村勝郎, 鑄鐵の材質 p. 154 コロナ社, 東京 (1962)
15. WALLACE, J.F., MATTER, D., FILK-

- INS, W.C., STUHRKE, W.F., Trans. AFS., **70**, 882 (1962)
16. DAWSON, J.V., OLDFIELD, W. BCIRA Journal, No 4 (1969)
17. FILKINS, W.C., WALLACE, J.F., MATTER D., Chill Testing of Gray Iron, Foundry, **89**, 62, Dec (1961)
18. WARCHANT, H.D., WALLACE J.F. AFS. Trans., **69**, 249 (1961)
19. LUX, B., TANNENBLRGER, H., AFS. Trans., **70**, 129 (1962)
20. 本間正午, 稿本雅彦, 日本全國學會誌, **17**, 371 (1953)
21. 本間正午, 박원규, 50년의 잊어거의 증언 50년 50인사, 50년 50인사, 50년 50인사, **3**, 11 (1965)
22. BEHL, O.V. Arch. Eisenhutt., **7**, 431 (1933/1934)
23. McGRADY, D.D., LANGENBERG, C.L., HARREY, D.J., WOMOCHEL, H.L., AFS. Trans., **68**, 569 (1960)
24. LUX, B., Modern Castings, **45**, 222 (1964)
25. VOGEL, R., MADER, H., Arch. Eisenhutt., **9**, 333 (1935/36)
26. HEINE, R.W., LORIG, C.R., Jr., ROSENTHAL, P.C., Principles of Metal Castings, pp. 587~581 Mc Graw Hill, New York (1967)
27. OLDFIELD, W., BCIRA. Journal, **10**, 17 (1962)
28. BOYLES J.W., BCIRA. Journal, **10**, 9 (1962)
29. 牛田正幸, 50年, 鑄物, **28**, 3 (1953)
30. 本間正午, 50年, 鑄物, **26**, 11 (1954)
31. HURUM, F., AFS. Trans., **65**, 66 (1957)
32. HANSEN, M., ANDERKO, K., Constitution of Binary Alloys p. 713 (1958)
33. 本間正午, 50年, 鑄物, **31**, 20 (1959)
34. 本間正午, 50年, 鑄物, **29**, 11 (1957)
35. LOWNIE, H.W. Jr., Theories of Gray Cast Iron Inoculation, Trans. AFS. vol. 54 (1946)
36. AFS., Cast Metals Handbook, 4th ed. (1957)
37. 五十嵐勇, 50年, 鑄物, **27**, 137 (1955).
38. LOWNIE, H.W. Jr., Theories of Gray Cast Iron Inoculation, Trans. AFS., **54**, 837 (1946)
39. 本間正午, 稿本雅彦, 日本全國學會誌, **16**, 547 (1952)
40. BARLOW, T.E., LORIG, C.H., Gray Cast Iron, Tensile Strength, Brinell Hardness and Composition Relationships, Trans. AFS., vol. 54 (1946)
41. MAHIN, W.E., LOWNIE, H.W., Jr., "Microstructure Related to Properties of Cast Iron", Trans. AFS., vol. 54 (1946)