

論 文

흑심가단주철의 제 1 단 흑연화에 미치는 Se, CaCO₃ 및 CaO 첨가의 영향

이호종 * 나형용 **

The effects of Se, CaCO₃ and CaO addition on the 1st stage
graphitization of malleable cast iron

Ho-Jong Lee, Hyung-Yong Ra

ABSTRACT

The effects of Se, CaCO₃ and CaO addition on the first stage graphitization of malleable iron were evaluated.

The results obtained in this work were as follows.

1. Many gas bubbles were found in the white cast iron under Se, CaCO₃ addition.
2. Nodular graphite were formed by annealing of the white cast iron with remained gas bubbles.
3. When specimens were annealed, bubbles provided the nucleation sites that were needed in graphite precipitation, so the nucleation rate of graphite was increased.
4. The remained gas bubbles and defects were more effective for the graphitization than metallic compounds.

1. 서 론

흑심가단주철은 백주철을 900 ℃ 이상의 온도에서 장시간 소둔하여 유리 Fe₃C를 분해시키는 제 1 단 흑연화 열처리와 공석온도 구역에서 pearlite 중의 Fe₃C를 분해하는 제 2 단 흑연화 열처리 과정을 거쳐서 제조된다.¹⁾ 이와 같이 흑심가단주철은 백주철을 고온에서 장시간 가열하여 흑연을 석출시켜야 되는 열처리 공정이 필요하므로 흑심가단주철을 제조할 때에는 많은 열 에너지 소모 등 문제점이 야기되어 왔다.

한편, 백주철 조직중의 carbide가 분해되어 흑연화되는 속도는 용탕의 조성, 용탕의 냉각 속도, 용탕의 주입온도 및 가열속도등이 영향을 미친다고 발표되었으며,^{1~2)} 흑연화의 구동력은 불안정상인 carbide로부터 안전상인 흑연으로 석출됨으로써 전 계의 자유

에너지가 감소하는데 기인된다³⁾고 알려져 있다. 이와 같이 흑연화 기구는 흑연의 핵생성 및 성장으로 구분되며 흑연화 속도는 흑연의 핵생성 속도에 지배된다고 발표³⁾되었다. 그러나 주철의 응고시 흑연의 핵생성에 관한 연구결과는 발표^{4~5)}되어 있으나, 응고 후 소둔 과정에 있어서의 핵생성에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 흑연의 핵이 백주철 내의 crack, pin hole, inclusion 등과 같은 특정 부위에 석출되는 경향이 있다⁶⁾는 점에 착안하여 백주철 조성의 용탕에 비등점이 낮은 Se 및 저온에서 분해반응이 일어나는 CaCO₃를 각각 첨가하여 용탕중에 gas bubble을 생성시키고, 또한 금속 산화물인 CaO를 첨가하여 용탕중에 잔류시켜서 흑연의 핵생성에 미치는 영향을 고찰함으로써 흑연의 핵생성 기구와 흑심가단주철 제

* 순천대학 재료공학과 (Dept. of Materials Eng., College of Suncheon)

** 서울대학교 공과대학 금속공학과 (Dept. of Metal. Eng., College of Eng., SNU)

조시의 소둔 시간을 단축시킬 수 있는 기초자료를 마련하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 전해철(99.9% Fe), 고순도 탄소(99.9% C) 및 Fe-Si(75%)을 배합 장입하여 50 KVA 고주파 유도로에서 용해하였다. 그리고 본 실험에서 사용한 첨가제의 화학 조성과 크기를 Table.1에 나타내었다. 사용된 첨가제중 CaO는 대기에서 쉽게 수화반응을 하기 때문에 수분을 제거하기 위하여 180℃에서 2시간 건조하여 사용하였다. 그리고 이들

Table 1. Chemical composition and size of materials

addition material	%	size
Se		3 mm φ
CaCO ₃	99.999	200 ~ 250 mesh
CaO	98.0	200 ~ 250 mesh

첨가제를 각각 5 kg용 마그네시아 도가니에 넣고 1,500℃로 용해된 용탕을 출탕하면서 전치 첨가법으로 용탕을 처리한 후, 13 mm φ × 10 mm 석영관에 주입하였다. 제조된 시료의 화학 조성을 습식 분석과 spectrometer로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 제조된 시료의 상부에서 20 mm되는 횡단면을 절단하여 siliconite 관상로에서 열처리하였으며, 산화 및

Table 2. Chemical composition of specimens.

element specimen	(wt %)				
	C	Si	Se	Ca	S
Se addition	2.48	1.08	0.11	-	0.0039
no addition	2.50	1.09	-	-	0.0040
CaCO ₃ addition	2.45	1.07	-	0.38	0.0033
CaO addition	2.49	1.05		0.47	0.0042

탈탄을 방지하기 위하여 Ar 가스를 노심관내에 열처리가 끝날 때까지 계속 유출시켰다. 그리고 시편은 950℃, 1,140℃로 유지시킨 siliconite 관상로의 상부로

부터 삽입하여 일정시간 열처리하였으며, water tank에 넣어 급냉시켰다. 그리고 광학 현미경과 SEM으로 시편의 열처리 조직을 관찰하였으며, EPMA로 Se와 Ca의 농도 분포를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 첨가원소에 따른 gas bubble의 형성

(1) Se에 의한 gas bubble의 형성

Se은 용점이 217℃이며 비등점이 685℃인 저융점의 금속⁷⁾이다. 따라서 Se을 주철용탕에 첨가하면 즉시 기화하여 gas bubble을 생성한다. 용탕중에 생성된 gas bubble은 부상하여 일부는 용탕의 표면에 유출되고 일부는 용탕중에 잔류하게 된다. 이 과정에서 잔류 Se의 일부는 용탕 중에 용해되거나 용탕중의 다른 원소와 반응하여 Se화합물을 형성한다. 즉 Se의 존재 형태는 1) gas bubble, 2) 용해된 Se, 3) Se화합물의 3종류로 고려된다.

Gas bubble이 용탕 중에서 부상할 때 부상속도 (u)는 stoke의 법칙에 따라 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$u = \frac{2\gamma^2}{9\eta} (\rho_0 - \rho) \cdot g$$

γ : gas bubble의 반경

ρ : gas bubble의 밀도

ρ₀ : melt의 밀도

η : melt의 점성

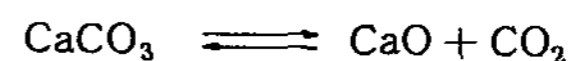
g : 중력 가속도

윗 식을 사용하면 직경이 1~10 μm인 gas bubble의 부상속도는 2.4~40 cm/hr로 계산된다. 이와 같이 작은 gas bubble은 주철 용탕중에 비교적 오랫동안 잔류할 수 있다.

Photo.1은 Se처리한 주철의 주방상태 조직을 광학 현미경으로 관찰한 조직사진으로 gas bubble이 구형의 하얀 부분으로 관찰되었다

(2) CaCO₃의 첨가에 의한 gas bubble의 형성

CaCO₃가 용탕에 첨가되면 다음과 같은 분해반응이 일어난다.



$$\Delta G(\text{Joule/mole}) = 168400 - 144T$$

즉 윗 식의 평형 상태는 896 °C에서 이루어지므로 CaCO₃는 1,500 °C의 용탕내에서는 CO₂ gas bubble 과 CaO로 분해된다. 그리고 CaCO₃의 입자가 미세할 수록 CaCO₃ 입자는 Stoke 법칙에 따라 용탕 내부에 체류하는 시간이 길어지고, 용탕과의 접촉면적이 넓어지기 때문에 분해속도가 증가하여 많은 gas bubble 발생 할 것이다.

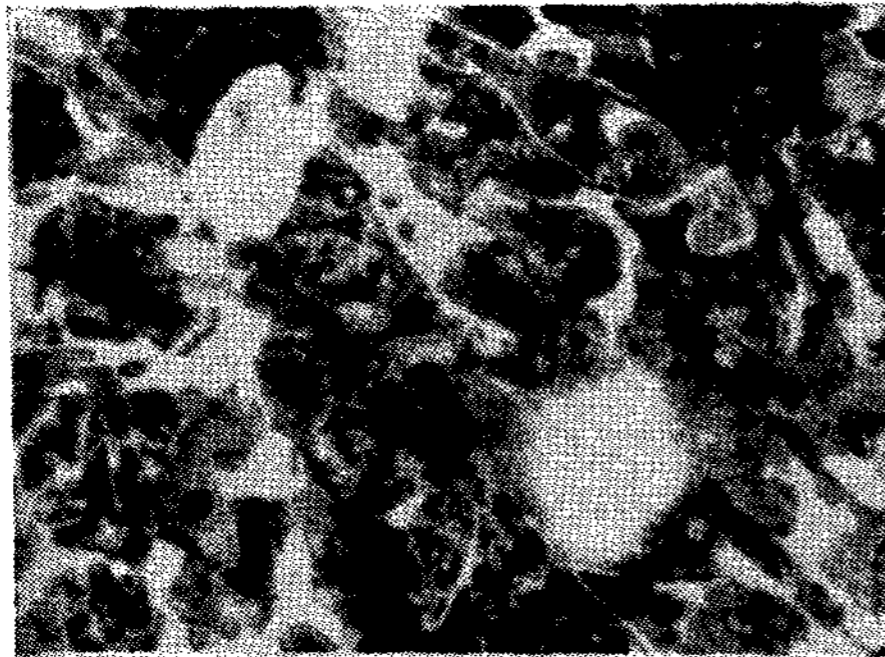


Photo.1 The gas bubble remained in the white cast iron under polarized light.(x 400)

3-2 . 흑연조직의 관찰

Photo.2는 백주철의 주방상태 조직사진으로, Photo.2-a)는 용탕을 bubble 처리하지 않은 조직사진이며, Photo.2-b)는 Se 으로 처리한 것으로 gas bubble 이 잔류되어 있다. 그리고 Photo.3 ~ Photo.5는 백주철을 950 °C에서 일정시간 열처리하여 수냉시킨 조직사진이다.

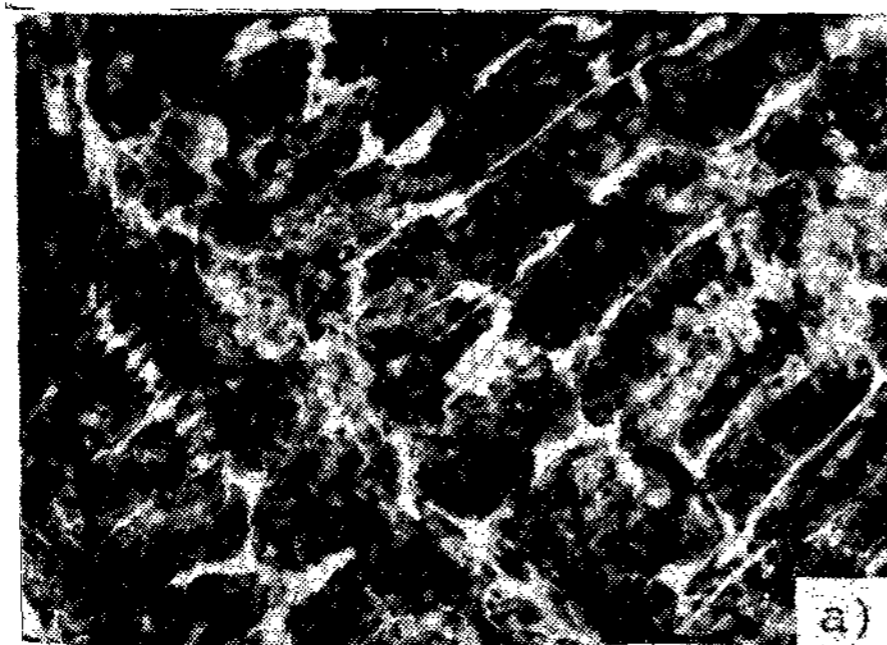


Photo.2 Photographs of as cast structure.(x50)

Photo.3은 950 °C에서 30분간 열처리한 조직을 나타낸 것으로 cementite의 분해로 생성된 미세한 temper carbon을 볼 수 있다. Photo.3의 a) 및 c)는 각각 Se 과 CaCO₃로 처리한 경우로서, 미세한

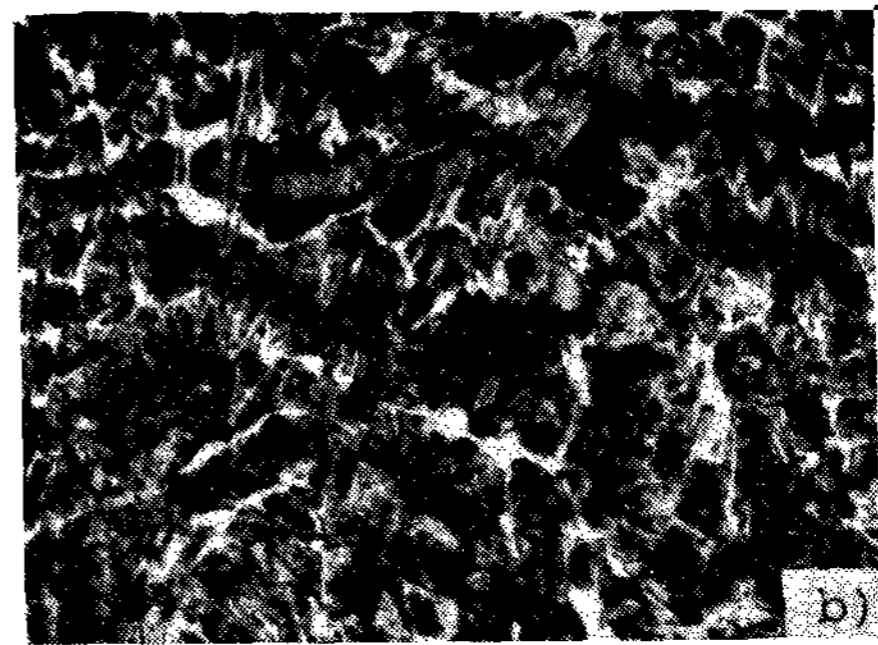
temper carbon 과 함께 구형의 흑연이 석출된 것을 나타내었고, photo.3의 b) 및 d)는 용탕처리하지 않은 경우와 CaO로 처리한 경우로서, 시편 전면에 미세한 temper carbon이 석출되었다.

Photo.4는 950 °C에서 60분간 열처리한 조직사진으로 temper carbon의 성장을 보이고 있다. 즉 photo.4-a)의 경우에 많은 cementite가 잔류하여 흑연의 석출이 적게 나타나는 한편, photo.4-c)는 구상의 흑연과 불규칙한 흑연이 혼합되어 나타났으며 photo.4의 b)와 d)에서는 불규칙한 형상의 흑연이 나타났음을 알 수 있다.

Photo.5는 950 °C에서 800분간 열처리한 조직사진으로 photo.5-a)는 구상흑연과 함께 많은 temper carbon이 보이고 photo.5-c)의 경우에는 photo.5의 b)나 d)의 경우와 달리 구형의 흑연이 많이 나타났다.

이상의 결과를 종합하면 다음과 같다. 즉 Se을 첨가하면 열처리 초기에는 cementite의 분해가 늦지만 800분 동안의 열처리를 통해서 구상흑연을 얻을 수 있었다. CaCO₃를 첨가하는 경우, 구상흑연이 혼합된 조직이 나타나지만, CaO를 첨가하는 경우에는 불규칙한 형상의 흑연이 나타난다.

Photo.6은 1,140 °C에서 4분간 열처리한 조직사진으로 photo.6의 a) 및 c)에서는 구형의 흑연과 함께 γ-grain boundary에서 미세한 temper carbon이 석출된 것을 관찰할 수 있으며, photo.6의 b) 및 d)



a) no addition b) Se addition

에서는 γ-grain boundary에 석출된 temper carbon만을 볼 수 있다.

3-3 고찰

구상흑연주철 제조시 Mg 합금으로 용탕을 처리하는

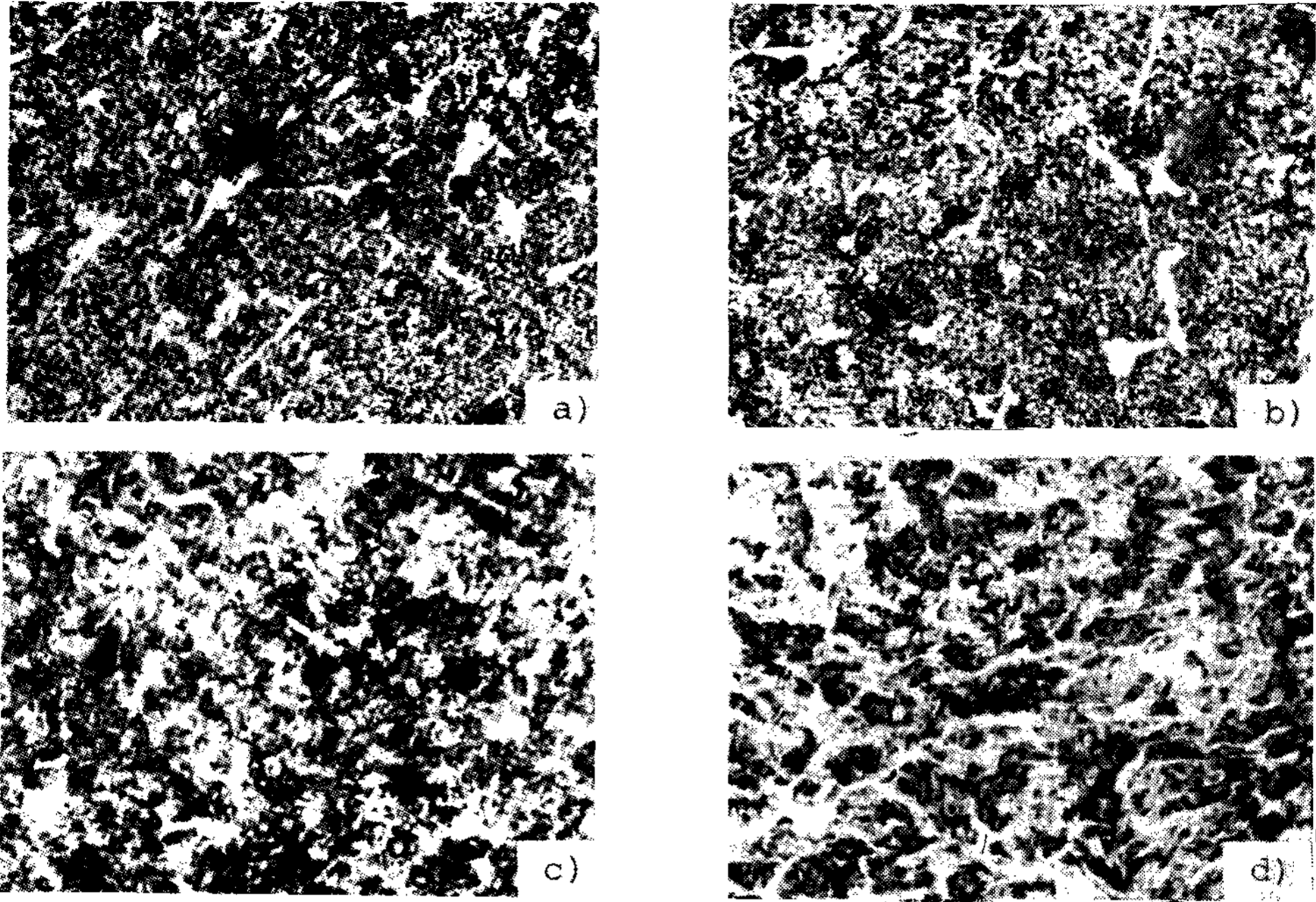


Photo.3 Photographs of decomposed temper carbon in samples, heat-treated at 950 °C for 30 min. (x200)
a) Se addition b) no addition c) CaCO₃ addition d) CaO addition

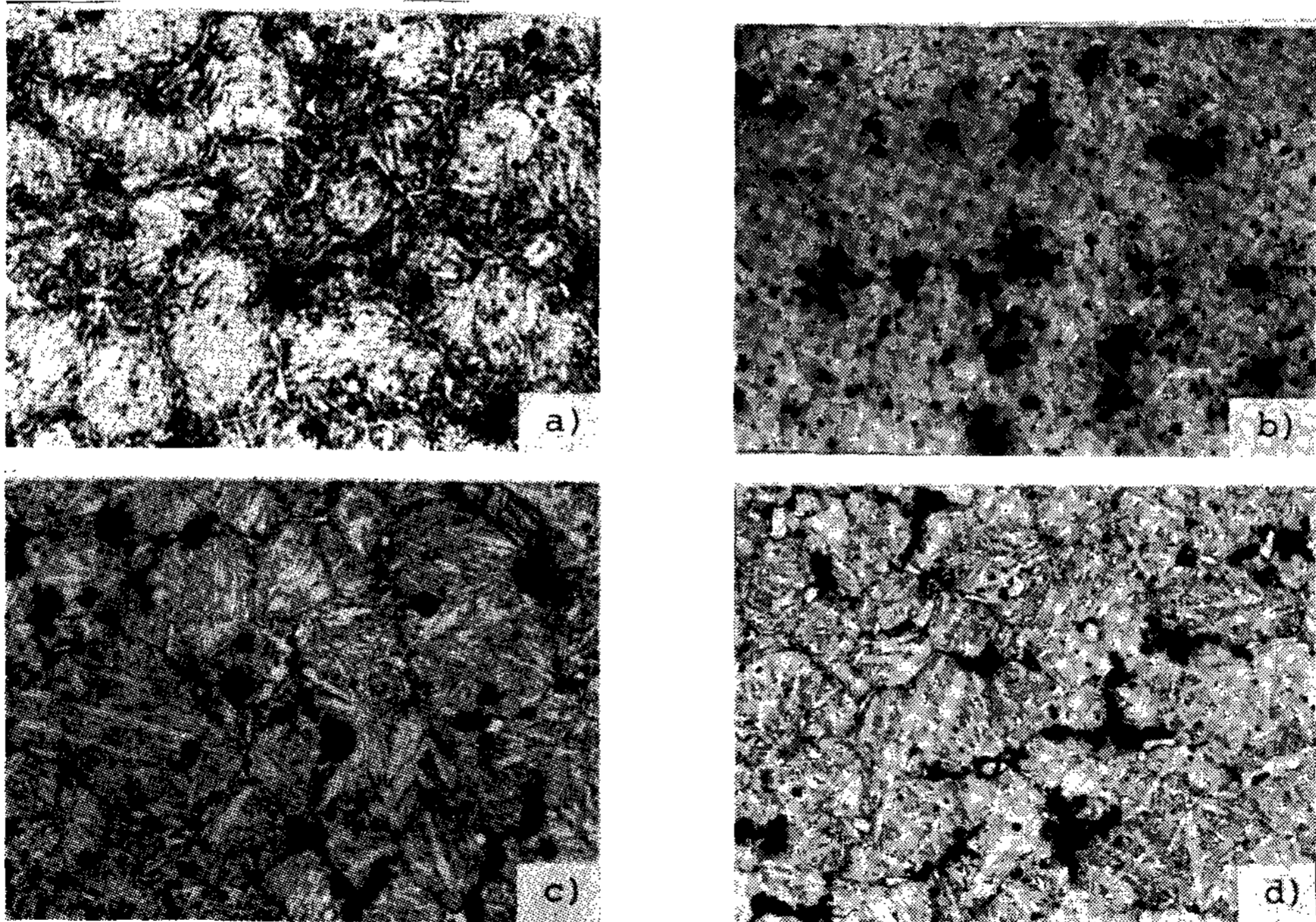


Photo.4 Photographs of decomposed temper carbon in samples, heat-treated at 950 °C for 60 min. (x200)
a) Se addition b) no addition c) CaCO₃ addition d) CaO addition

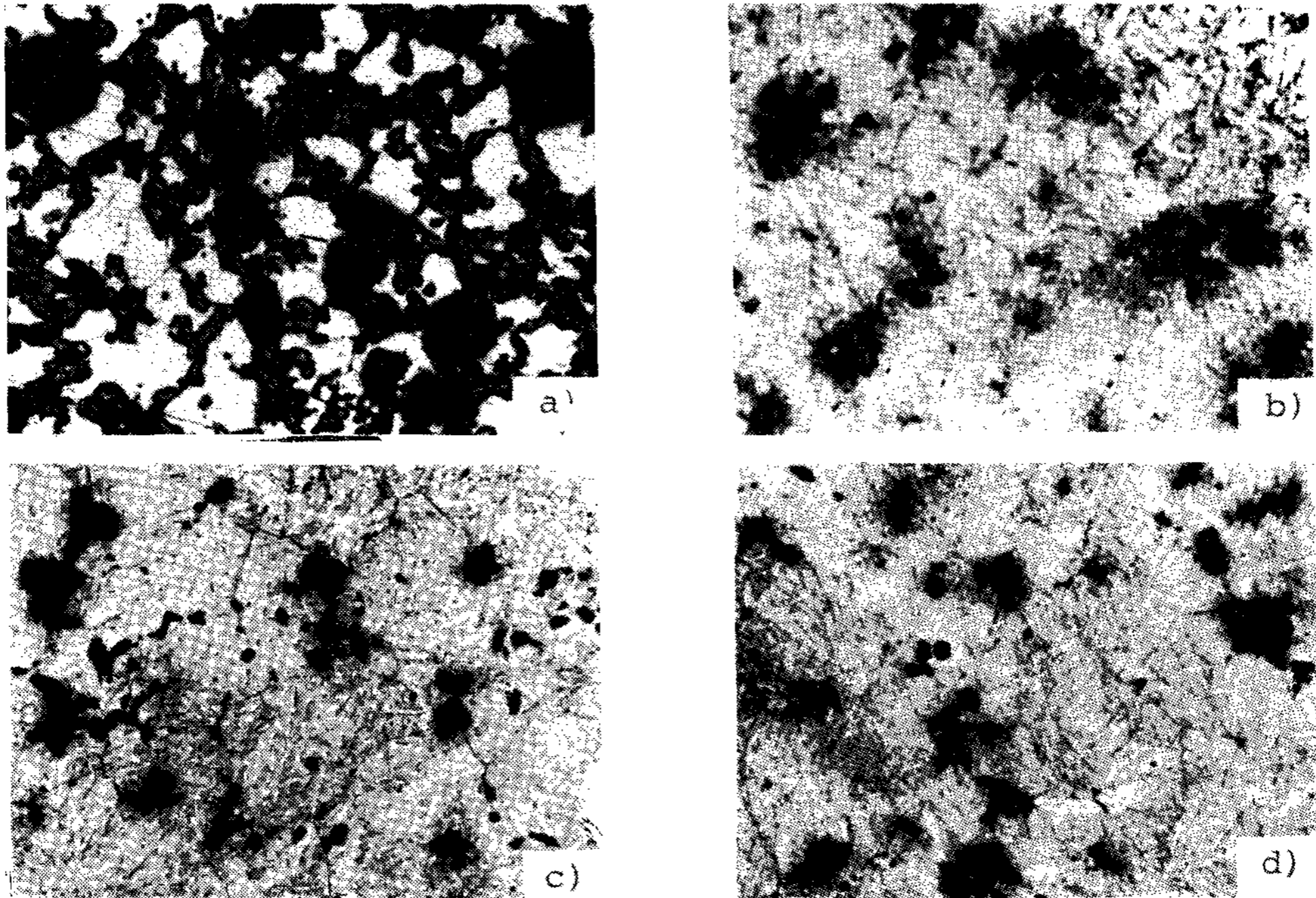


Photo.5 Photographs of decomposed temper carbon in samples,heat-treated at 950 °C for 600 min.(x200)
a) Se addition b) no addition c) CaCO₃ addition d) CaO addition

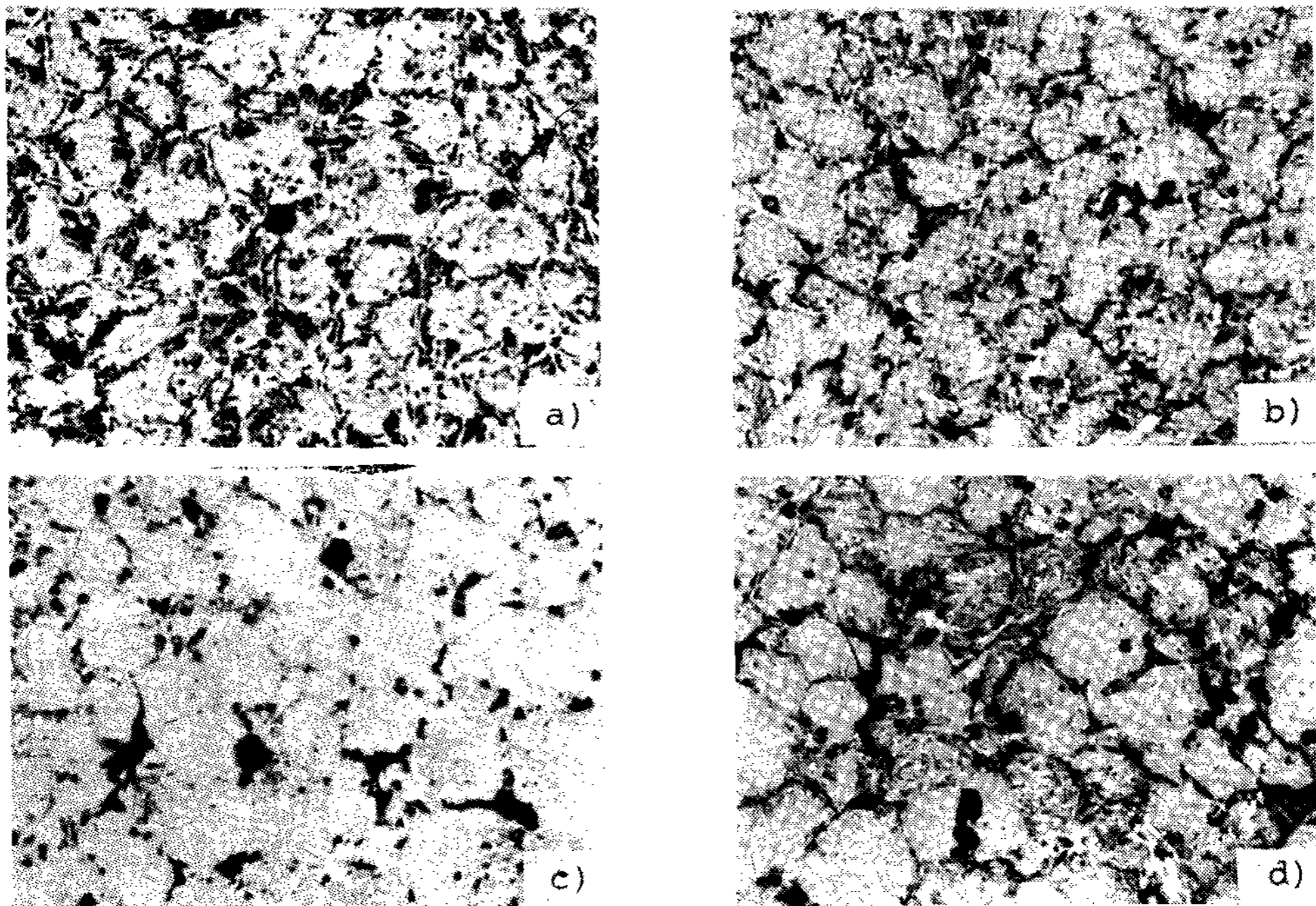


photo.6 Photographs of decomposed temper carbon in samples,heat-treated at 1140 °C for 4 min.
a) Se addition b) no addition c) CaCO₃ addition d) CaO addition

경우, 용탕 중에 Se이 있으면 Mg 과 반응하여 화합물을 형성하기 때문에 흑연 구상화제의 유효량을 감소시키므로 Se은 흑연의 구상화를 저해하는 원소이며, 그 허용량은 0.05%로 알려져 있다⁸⁾. 그리고 백주철에 용해된 Se은 cementite 안정화 작용을 강하게 하여 흑연화를 저해하는 원소라고 알려져 있으며, 이는 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있다. 즉 photo.3-a) 및 photo.4-a)에서도 cementite가 많이 잔류되어 있음을 확인할 수 있다.

한편, 흑연 구상화제를 첨가하지 않고 Se을 단독으로 첨가할 때에는 흑연구상화를 촉진시킨다는 보고^{9)~10)}도 있다. 그러나 Se의 단독 첨가에 의한 흑연구상화 작용에 대하여는 서로 상이한 주장이 있다. 즉 Gaber¹⁰⁾는 Se을 첨가시키면 용탕 중에 Selenide가 형성되어서 구상흑연의 핵으로 작용하여 구상흑연을 정출시키므로 흑연의 중심부에 핵생성 site를 제공하는 이 물질이 존재한다고 주장하였다. 그러나 張 등¹¹⁾은 Se첨가로 인해 생긴 gas bubble이 흑연의 핵생성 site로 작용하여 구상흑연을 정출시킨다는 phase boundary 이론을 주장하였다. 이에 본 실험에서는 Se을 단독 첨가하여서 Se의 존재 형태를 기포, 용해된 Se 및 Se 화합물의 3종류로 구분하여 핵생성에 미치는 인자를 고찰하였다.

Photo.7은 Se을 첨가한 시편을 950°C에서 800분간 열처리한 후, 생성된 흑연 주위를 SEM으로 관찰하고 Se 분포를 EPMA로 분석한 결과이다. 구상흑연

의 중심부에는 기지보다 낮은 Se 분포를 나타내었으나, 흑연 주위에는 Se 분포가 매우 높게 나타났다. 따라서 Se첨가로 인하여 생성된 gas bubble내에 흑연이 적었음을 알 수 있다.

Photo.8은 Se 화합물이라고 고찰되는 부분을 분석한 것으로 흑연이 석출되지 않았다. 따라서 Se을 첨가하였을 때 흑연화에 미치는 주된 인자는 Se 화합물 보다는 잔류된 gas bubble이 우선적으로 작용한다고 고찰할 수 있다.

Photo.9는 CaO를 첨가한 시편을 950°C에서 800분간 열처리하고 흑연 주위의 Ca 분포를 EPMA로 분석한 것이다. 석출된 커다란 흑연 중심부에는 기지조직과 비슷한 Ca 분포가 나타났으나, A부분은 Ca농도가 높게 나타나서 CaO 화합물로 고려된다.

Photo.10은 A부분을 다시 관찰한 것으로 CaO 화합물 주위에 흑연이 약간 석출된 것을 볼 수 있다. 따라서 CaO 화합물은 흑연의 핵생성 site로 작용하지만 그 영향력이 약하다고 고찰된다. 그러나 오히려 CaO 화합물이 잔류하지 않은 외부에서 흑연의 석출이 많았음을 볼때, 이는 주방상태의 조직에 나타난 수축결함, austenite-cementite의 경계, 공석변태에 수반되는 결함 또는 전위와 같은 결정 결함 등이 존재할 때 흑연의 석출을 조장한 것으로 고찰된다. 이와 같은 현상은 미소균열을 갖는 백주철에서의 흑연석출이 거의 incubation time을 거치지 않고 이루어지며 균열이 없는 경우에는 4시간 이상의

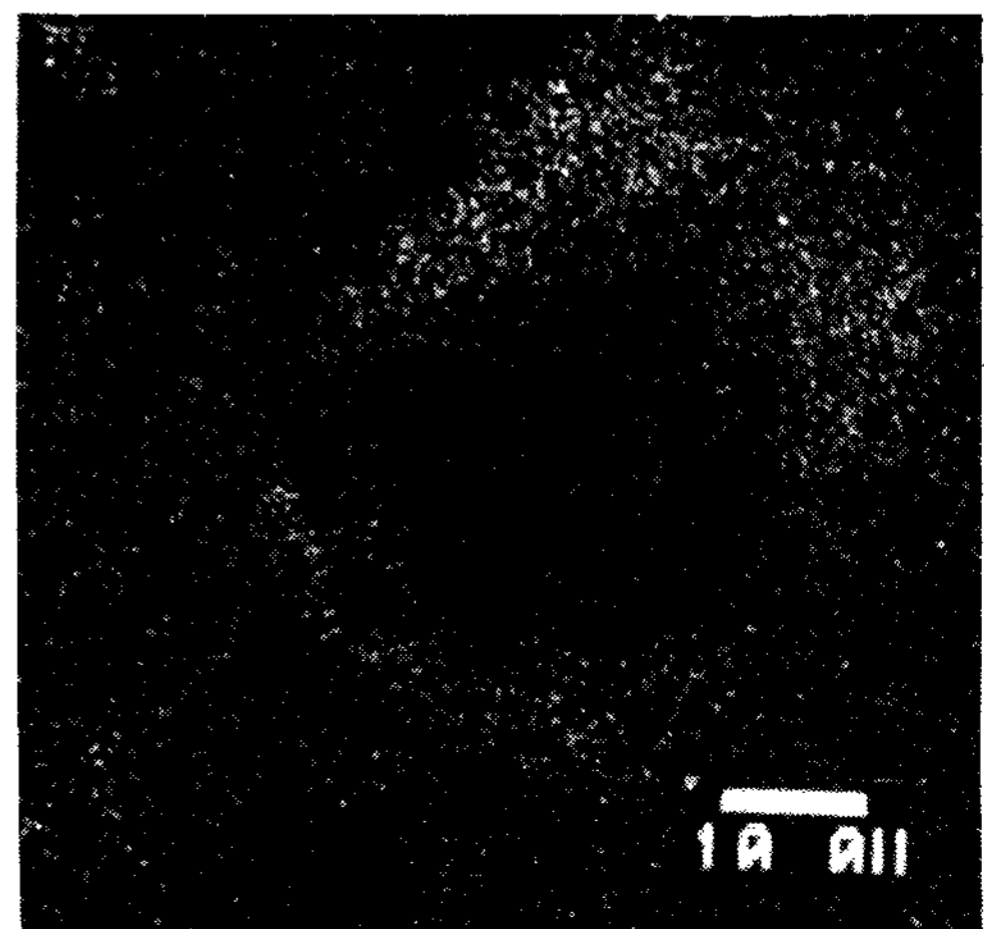
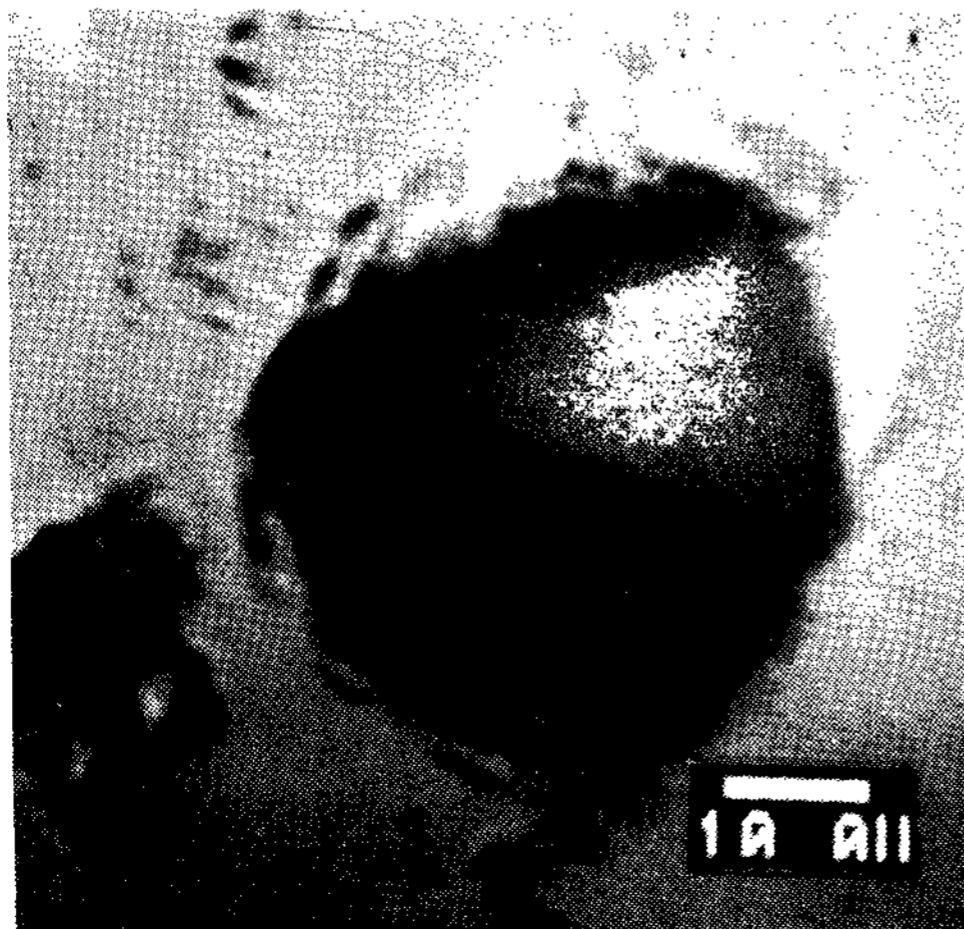


Photo.7 EPMA of graphite nodule in specimen added Se. a) photomicrograph b) Se image

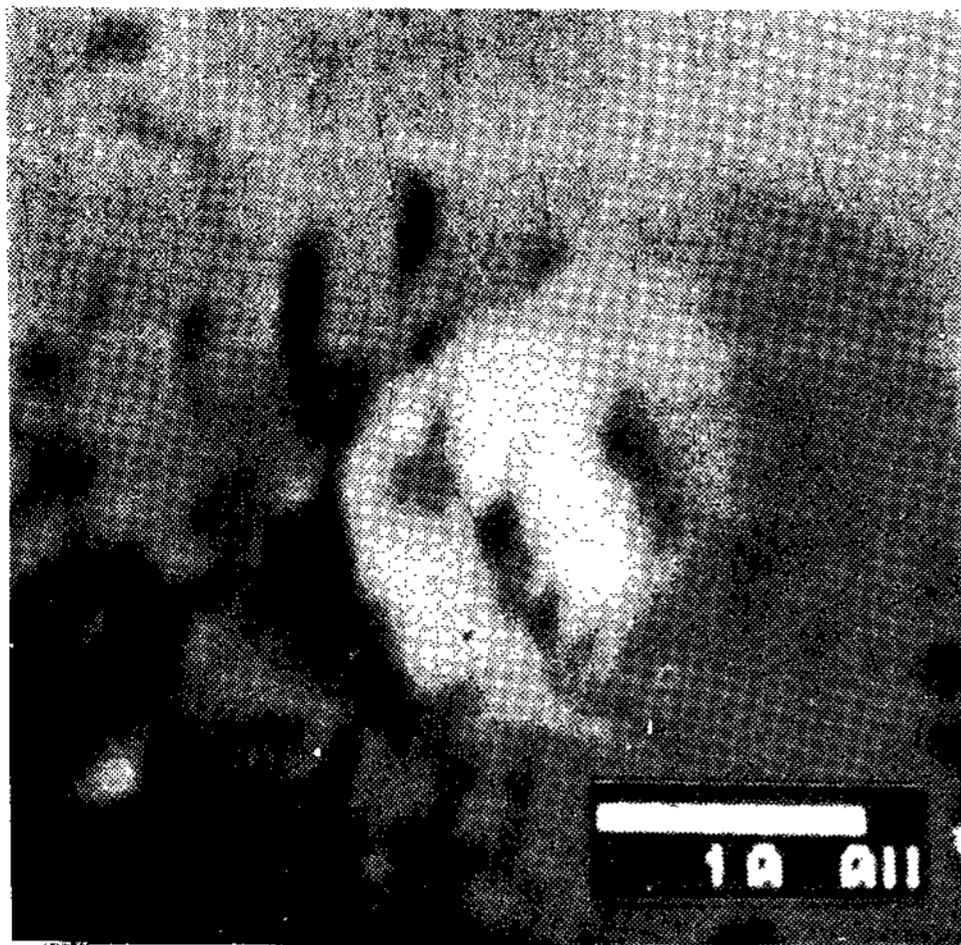
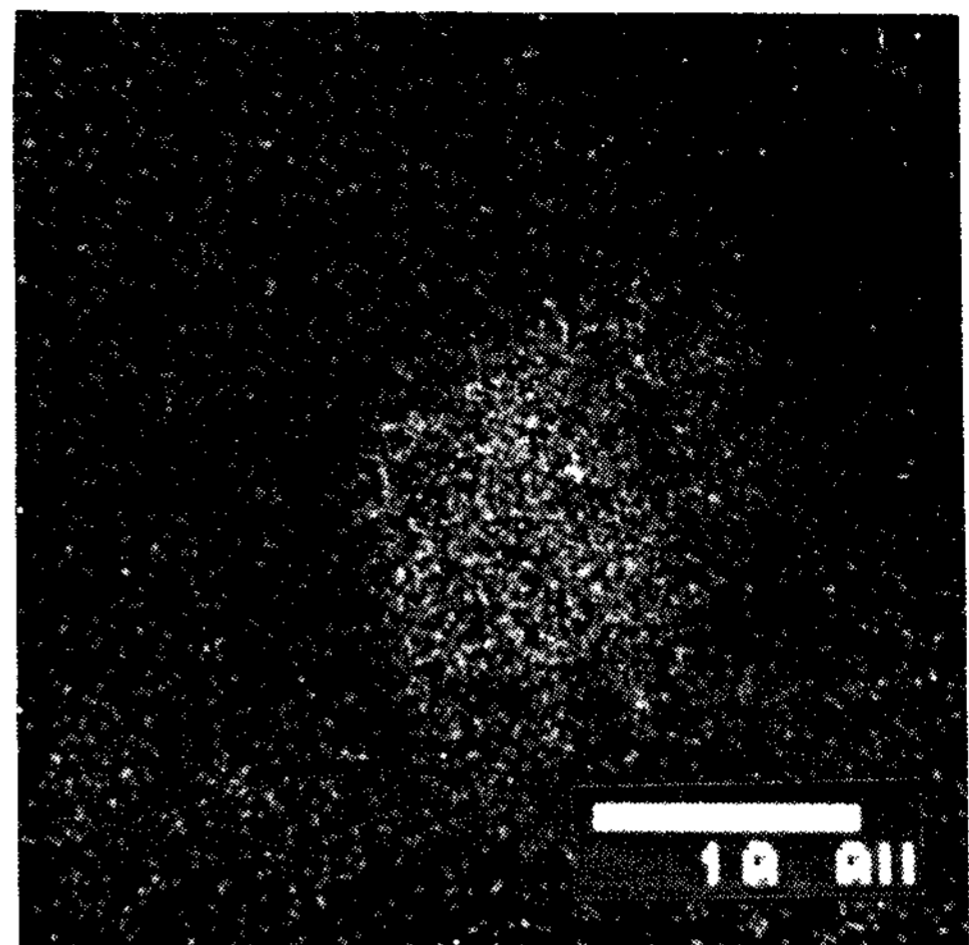


Photo.8 EPMA of Se compound in specimen



a) photomicrograph b) Se image

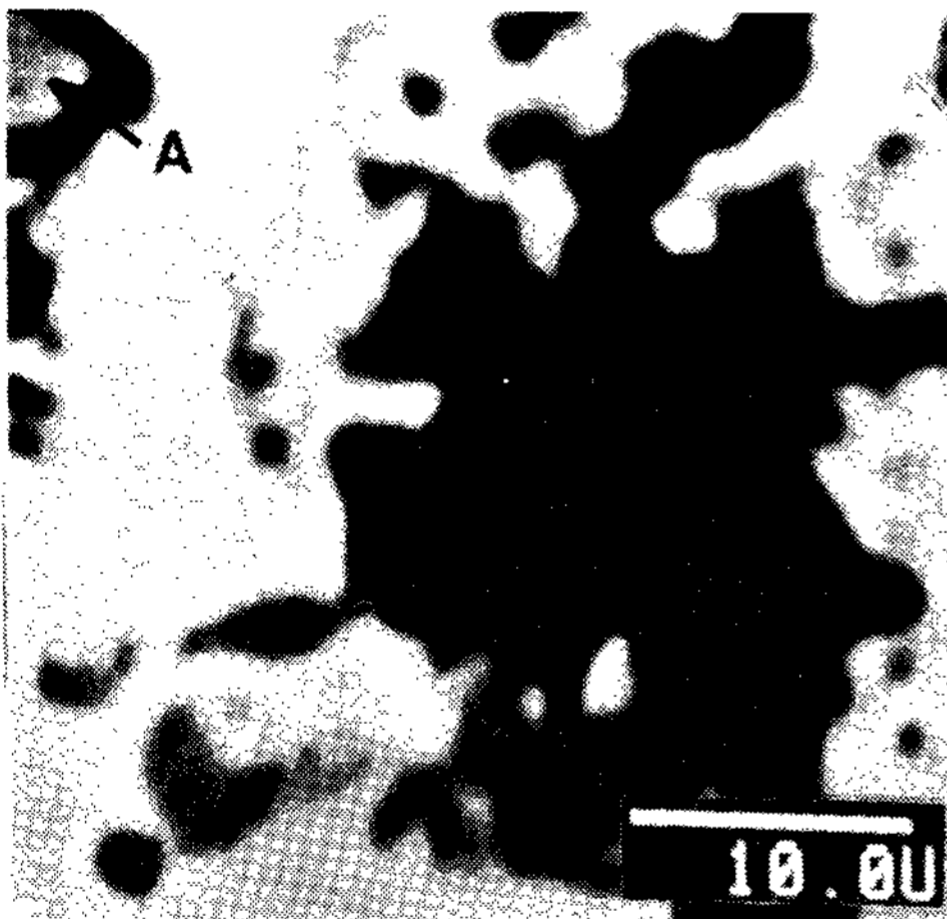
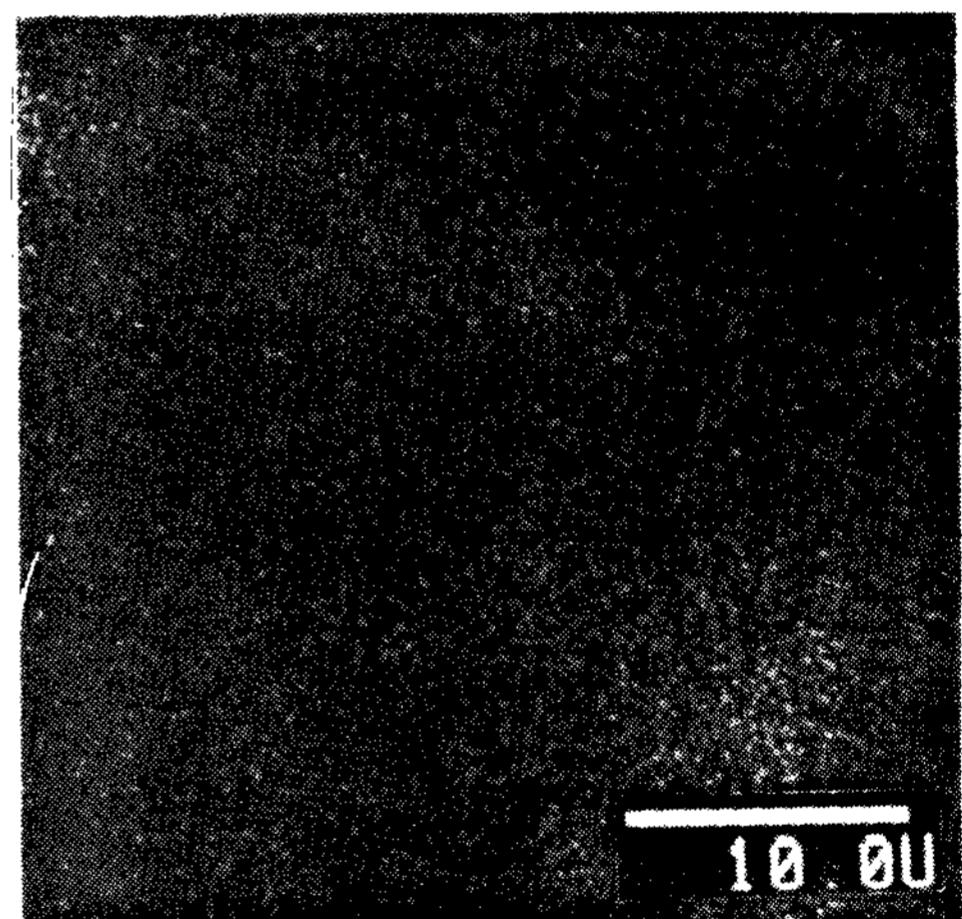


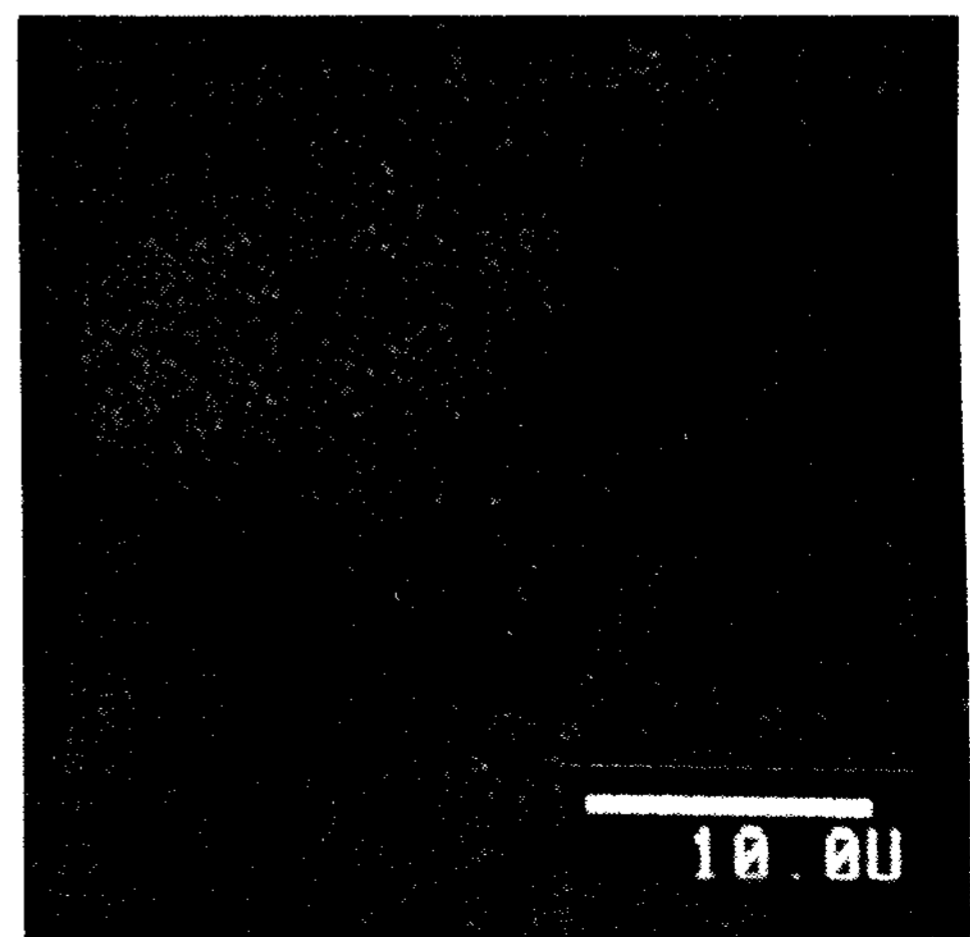
Photo.9 EPMA of temper carbon in the Specimen added CaO.



a) photomicrograph b) Ca image



photo.10 EPMA of Ca compound in the specimen.



a) photomicrograph b) Ca image

incubation time 이 필요하다는 연구 결과⁶⁾와 잘 일치하는 현상이라고 생각한다.

즉, 백주철을 흑연화 열처리할 때 기지내에 잔류된 gas bubble 이나 결함이 흑연의 핵생성에 우선적으로 역할하며 CaO 화합물 등은 핵생성 site 로 작용하지만 그 영향력이 약하다고 고찰된다. 따라서 흑연화를 촉진시키기 위해서는 백주철내에 흑연의 석출을 조장하는 gas bubble 이나 결함을 많이 형성해 주어야 한다. 또한 흑연의 핵은 잔류된 결함 부위에서 우선적으로 생성되므로 흑연의 형태는 결함들의 형태에 따라 결정된다고 고찰된다.

4. 결 론

백주철 조성의 용탕에 Se, CaCO₃ 및 CaO를 첨가하여 백주철 시편을 만들고 제 1 단 흑연화 열처리를 시행하고 석출된 temper carbon 을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Se, CaCO₃ 를 첨가한 백주철에는 많은 gas bubble 이 잔류하였다.
2. 흑연화 열처리를 할 때 잔존된 gas bubble 은 흑연 석출에 필요한 핵생성 site 를 제공하여 흑연의 핵생성을 촉진시킨다.
3. Gas bubble 이 잔류한 백주철을 흑연화 열처리하면 구상 흑연이 석출된다.
4. 흑연의 핵생성은 금속간 화합물 보다 gas bubble 이나 결함주위에 우선적으로 일어난다.

参 考 文 献

- 1) 特殊鑄鐵鑄物 : 日刊工業新聞社(1981) 113
- 2) C.R.Loper and N.Takizawa : Transations, AFS Vol.72(1964) 520
- 3) P.F.Wieser, C.E.Bates and J.F.Wallace : Mechanism of graphite formation in Fe-Si-C allpys. Malleable Founders Society, Cleveland, Ohio(1967)
- 4) S.Yamamoto, Y.Kawano et al : Metal Science. Vol.9(1975) 360
- 5) R.J.Warrick : AFS Cast Metals Research Journal Vol. 2 (1966) 97
- 6) 鑄鐵組織のすべて : 新日本鑄鍛造協會(1980) 153
- 7) N.N.Greenwood and A.Earnshaw : Chemistry of the elements. Pergnmon Press (1984) 882
- 8) 球狀黑鉛鑄鐵の 理論と實際 : 日本金屬學會 (1965) 132
- 9) A .De Sy : Foundry, 81(1953) 100
- 10) S.Garber : J. Iron and Steel Inst. 181 (1955) 291
- 11) 張 博, 山本 悟, 川野 豊 et al : 日本金屬學會誌 49(1976) 269