

論 文

Levitation법에 의한 고순도 Fe-C-Si 합금중의 흑연결정의 핵생성 및 성장

金永稷, 徐守正

Nucleation and Growth of Graphite Crystal of Levitation Melted High Purity Fe-C-Si Alloys

Young-Jig Kim, Su-Jeong Shur

Abstract

This paper describes a study of the nucleation and growth of graphite crystal of levitation melted high purity Fe-C-Si alloys with emphasis on hypereutectic composition. Spherulitic graphite was observed to form at high purity alloy and converted to compacted by changing the starting iron from ultra-pure zone refined iron to 99.95 pct electrolytic iron. Residual C-C clusters might be acting as an effective nucleation site for graphite, and sulphur was the element to prevent graphite from nucleating. The graphite morphology changed from compacted to spherulitic as the sulphur content decreased.

1. 서론

Fe-C-Si합금의 응고조직, 특히 흑연조직은 미량의 불순물 원소의 존재에 의해 현저한 영향을 받는다. 그 때문에 Fe-C-Si합금의 응고조직 형성에 미치는 불순물의 영향을 조사한 연구가 이전부터 다수 행하여져 왔다. 그러나 그 결과는 반드시 일치하지는 않고, 현재까지 불명확한 점이 많이 남아있다. 이와같이 종래의 연구에서 일치하지 않은 결과가 얻어진 이유중의 하나로는, 사용한 원료에는 수 많은 불순물이 함유되어 있으며, 그들이 응고과정중에 미묘하게 상호작용하여 응고조직의 형성에 영향을 미치기 때문이라고 생각할 수 있다. 이러한 관점에서 고순도의 원료를 사용하여 Fe-C-Si합금의 응고조직을 조사한 연구가 얼마간 있다.

J. Keverian¹⁾ 등은 고순도 흑연도가니중에서 진공용해를 행하여 과공정조성의 Fe-C-Si합금용탕에서는 구상흑연이 정출하는 것을 관찰하고, 그 이유는 진공용해에 의해 산소, 유황 등의 흑연구상화 방해원소가 제거되어 용탕이 청정한 상태로

되기 때문이라고 보고하였다. 그러나,眞空脱gas의 효과에 관해서는 이것과 다른 견해가 있다.

H. D. Merchant²⁾는 진공용해한 Fe-C-Si합금에서 구상흑연이 정출하는 것은 흑연구상화 유해 원소가 제거되므로, 용탕중에 殘存하는 흑연구상화 원소가 효과적으로 작용하도록 되었기 때문이라고 해석하고 있다.

한편, J. P. Sadocha와 J. E. Gruzleski³⁾는 고순도철(+99.99%)을 원료로 사용하여, Al₂O₃도가니중에서 진공용해한 후, 30-250℃/min의 냉각속도로 응고시킨 고순도 Fe-C-Si합금에서는 구상흑연이 정출하는 것을 확인하고, 고순도 Fe-C-Si합금 용탕에서 흑연의 성장형태는 구상이라고 보고하고 있다.

이에 대해서, J. D. Verhoeven⁴⁾은 순도가 다른 2종류의 철을 base로 Al₂O₃도가니중에서 진공용해한 후 서냉(6-22℃/min) 혹은 급냉(120-220℃/min)하는 실험을 행하여, Cr이나 Co등과 같은 탄화물 형성원소가 함유되어 있는 용탕을, 그것도 급냉하는 경우에 한해서 구상흑연이 정출하는 것을 확인하고, 흑연의 형성은 미량불순물

성균관대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Sung Kyun Kwan Univ.)

함유량의 차, 진공도 및 냉각속도에 영향을 받는다고 보고하였다. 또, 서냉한 시료에서는 coral흑연이 형성된다는 조직관찰결과로부터 고순도 Fe-C-Si용탕에서 흑연의 성장형태는 coral狀이라고 주장하여, Gruzleski등과는 대립한 결과를 보이고 있다.

최근, R. D. Bhavsar⁵⁾등도, Gruzleski등과 같은 고순도철(99.99%)을 원료로 사용하고, Al₂O₃ 도가니中에서 진공용해한 후 서냉하는 실험을 행한 결과, 흑연은 coral狀으로 되어 있는 것을 확인하여, Gruzleski등과 대립된 결과를 보고하고 있다.

이상과 같이, 고순도의 원료를 사용하고 있음에도 불구하고, 연구자에 따라 相異한 결과가 얻어지게 되는 주된 이유는, 모두가 도가니中에서 진공용해를 행하고 있으므로, 도가니재료에 의한 용탕의 오염에 있다고 생각된다. 이것은, 여러종류의 도가니를 사용하여 진공용해한 Fe-C-Si합금의 조직이 도가니 재료의 재질에 따라 변화한다고 한 佐藤, 金⁶⁾등의 보고에서도 입증된다.

따라서, 흑연결정의 형성에 관한 문제점을 해결하기 위해서는 단순히 고순도의 원료를 사용하는 것만으로는 불충분하며, 용탕오염의 위험이 없는 용해방법을 이용하는 것이 불가결하다는 것을 잘 알 수 있다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 도가니와의 반응에 의한 용탕오염의 위험이 전혀 없고 용해 온도조건을 넓은 범위로 변화시킬 수 있으며, 또한 미량원소의 첨가가 비교적 용이한 levitation melting법의 잇점⁷⁾에 착안하여, 이 방법을 적용하여 고순도 Fe-C-Si합금중에서 형성되는 흑연결정의 핵생성 및 성장에 관해 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

우선, 순도가 다른 2종류의 순철 HP 및 LP를 그림1에 표시한 공정에 의거하여 제조하였다. 순도가 높은 HP철은 東邦亞鉛 제품인 고순도 전해철 Mairon HP(두께 3mm, 폭 25mm, 길이 250mm의 판상)를 40torr의 H₂ 분위기 중, 800℃에서 10분간 가열한 후, 10⁻²torr까지 배기하는 조작을 10회 반복하여 탈가스처리하고, 10⁻⁵torr의 고진공에서 電子beam熔解(32KV, 150mA)하였으며, 이것을 직경 10mm의 환봉으로 압연가공하고, 10⁻⁶torr의 진공도에서 3mm/min의 속도로 3회 浮遊帶熔解

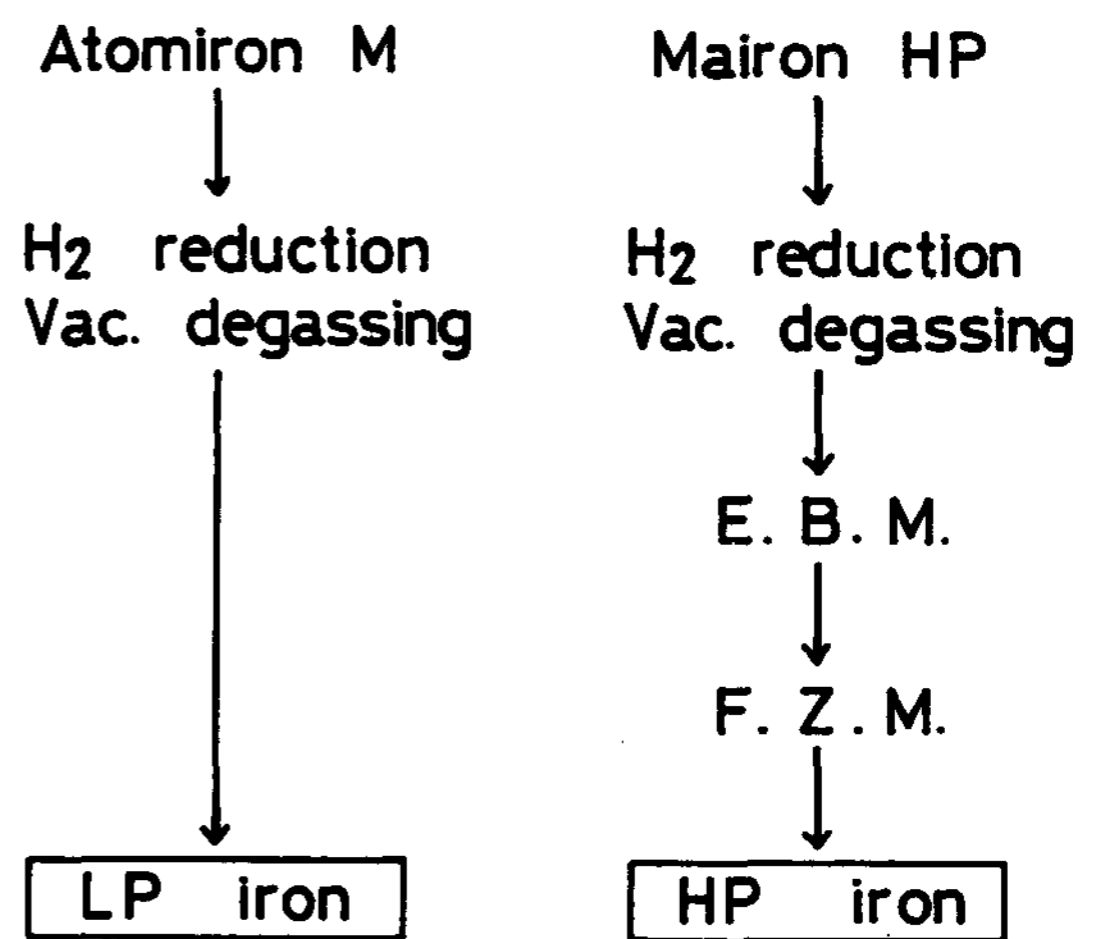


Fig. 1. Preparation of two species starting iron

(8KV, 150mA)한 순철이다. 순도가 약간 떨어지는 LP철은 昭和電工제품인 전해철 Atomiron M을 HP의 경우와 마찬가지로 10회 반복하여 H₂ 환원, 탈가스한 철이다. HP 및 LP철의 불순물 함유량을 약 20종류의 원소에 대해 분석하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. LP철에는 HP철에 비해서 Mn, S, P, Ni, Co 등의 불순물 원소가 수 ppm에서 수십 ppm까지 과다하게 함유되어 있으며, LP철의 순도는 약 99.95%, HP철은 99.995%정도라고 생각된다.

이 LP, HP철을 base로 하고, 반도체용 Si(99.999%)과 분광분석용 흑연(>99.998% C)을 사용하여 과공정조성의 고순도 Fe-C-Si 용해재료를 제조하였다. 각 용해재료로부터 약 5g을 취해 소정의 용해조건에서 levitation용해한 후 Cu주형 또는 830℃로 예열한 흑연주형(직경 8mm)에 주입하여 급냉 및 서냉시료를 제조하였다. 그림 2에 levitation용해장치의 개략도를 나타내었다. 각 시료는 종축으로 분할하여, 반은 조직관찰을 행하고, 나머지 반은 분석에 사용하였다.

흑연 조직관찰은 광학현미경, 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 행하였으며, 주사전자현미경 관찰용 시료는 40% HCl-Methanol용액으로 부식시켰다.

TEM 관찰(JEM 2000 FX)은 다음과 같은 순서에 의해 행하였다. 우선 levitation용해한 시료를 가능한 얇게 절단한 후, 방전가공기를 사용하여 직경 3mm의 disk형으로 만들었다. 이것을 연마

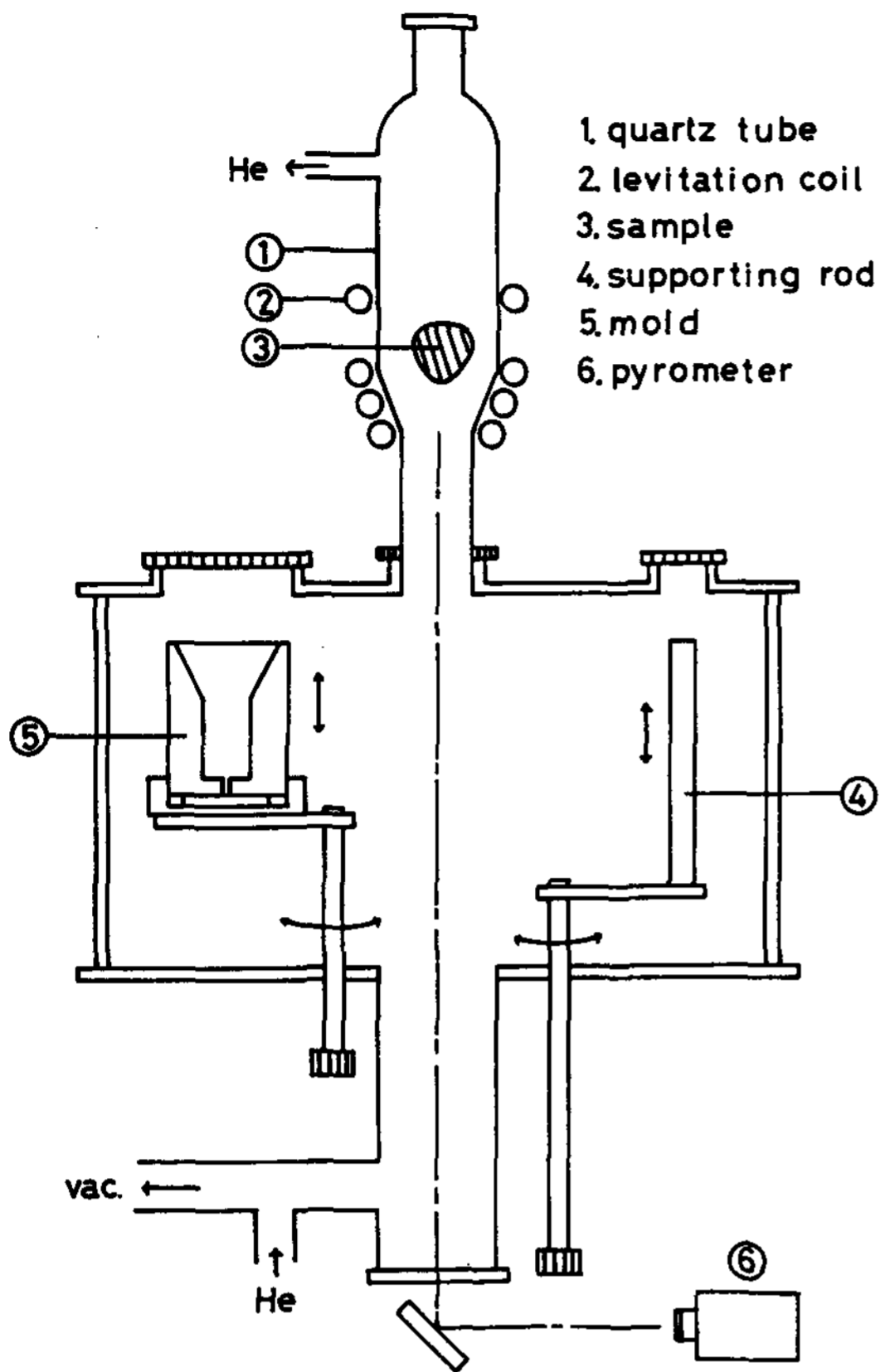


Fig. 2. Experimental arrangement for levitation melting.

하고, dimple grinder를 사용하여 두께 30~50 μ m로 만든후, ion-milling하여 제작한 박막을 가속전압 200KV에서 관찰하였다.

또한 화상석 장치(LUZEX500)를 사용하여, 흑연의 수, 분포상태, 평균직경, 면적을, 형상계수 등을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

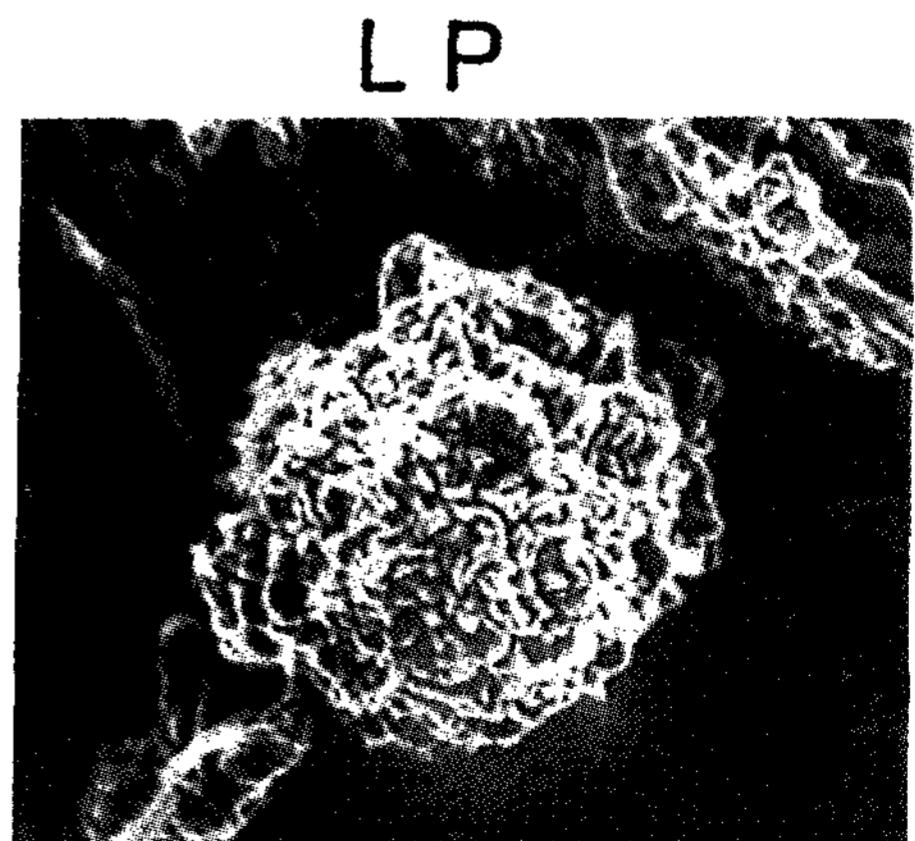
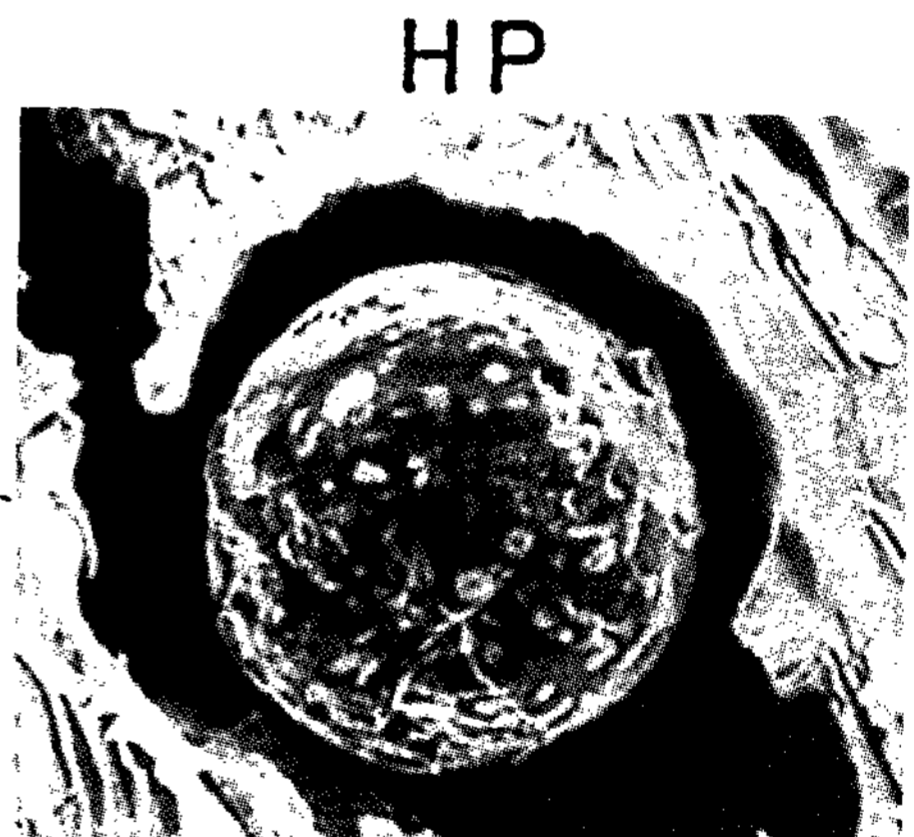
각 시료에 대해 화학분석을 행하였으며, 그 결과중의 한 예를 Table 2.에 나타내었다. C 및 Si는 급냉, 서냉시료 모두 목표조성(Fe-4%C-2.4%Si)에 거의 일치하고 있으며, 유황은 HP시료에서는 약 1ppm, LP시료에는 약 10ppm정도가 함유되어 있었다.

Photo 1은 SEM관찰한 급냉시료의 흑연형상을 나타낸 것으로, HP시료에서는 전형적인 구상흑연이 정출하여 있었으나, 순도가 낮은 LP시료에

Table 1. Chemical analyses for HP and LP iron.

| Element | LP | HP | Element | LP | HP |
|---------|----|----|---------|----|----|
| C | 43 | 17 | Ni | 40 | 1 |
| Si | 36 | 10 | Cr | 2 | <1 |
| Mn | 8 | <1 | Co | 30 | <1 |
| S | 42 | 2 | B | <1 | 1 |
| P | 10 | 1 | Bi | <1 | 1 |
| Cu | 2 | <1 | V | - | 1 |
| Al | 5 | 3 | Ca | 1 | 1 |
| As | <5 | <5 | Pb | 2 | 1 |
| Sb | - | 1 | Zn | 8 | <1 |
| Cd | <1 | <1 | Sn | - | 1 |

(ppm)



5 μ m

Photo 1. SEM micrograph showing graphite morphology.

서는 표면의 요철이 격렬하고, 형상도 구상에서 붕괴한 괴상흑연이 나타났다. 또한, HP시료의 구상흑연은 전부가 단독입자인 것에 반해, LP의 괴상흑연은 주위의 공정coral흑연과 연결되어 있다.

Photo 2는 HP시료에서 형성된 구상흑연의 중심부를 TEM 관찰한 것으로 흑연결정의 내부구조를 연구하는데에 중요한 자료라고 생각된다. 사진으로부터 알 수 있듯이, 흑연결정의 중심부에서는 異物質로 생각되는 것은 관찰되지 않았으며 회절 pattern은 흑연결정구조에 있어서 조밀면의 pattern과 일치하였다. 그외에 C축 주위로 13°, 22°, 28°회전에 상당하는 회절pattern도 관찰되었다. 한편 주변부에서는 층상의 얼룩무늬가 관찰되는데, 이곳에서는 흑연결정의 prism면과 유사한 면의 회절pattern이 얻어졌다⁸⁾.

Fig. 3은 급냉 및 서냉한 HP, LP시료의 화상 해석결과이다.

우선, 윗 그림은 초정흑연의 분포상태를 나타낸 것으로, 횡축은 주형과 접한 부분에서부터 시료 중심 4mm까지의 거리를, 종축은 단위면적당 정출한 초정흑연의 수(N/mm)를 취하였다. 측정치는 각각 시료의 종방향 40個所의 평균치이다. 그림중의 원표시는 급냉시료, 그리고 삼각형표시는 서냉시료의 결과로, 우선 서냉시료에서는 HP, LP시료 모두, 흑연은 주형과 접한 부분에서부터 거의 균일하게 형성되어 있었으나, 급냉시료에서는 外周部에 흑연이 정출해 있지 않은 영역(GFZ ; Graphite Free Zone)이 관찰되었고, 이 GFZ는 순도가 낮은 LP시료에서 넓게 나타났다. 또한, 급냉, 서냉시료 모두 LP에서는 HP에 비해 흑연數가 거의 반으로 감소한 것을 알 수 있다.

초정흑연의 平均粒徑(Dm), 面積率(Fa) 및 形狀係數(SF)를 밑의 표에 표시하였는데, 形狀係數는 흑연의 요철의 정도를 나타낸 것으로, $SF = (PM)^2 / 4\pi A$ 의 관계식으로 부터 구했다. 여기서, (PM)은 화상의 주변길이, A는 면적으로, 화상이 원형인 경우 SF값은 1로 되는데, 측정결과, HP는 0.8, LP는 0.5정도로, photo 1에서도 표시하였듯이, LP의 괴상흑연은 요철이 격렬하다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터, 근소한 순도의 차이밖에 인정되지 않는 HP와 LP시료사이에는, 급냉, 서냉이 어느 경우에서도 응고조직에 현저한 차가 있다는 것이 분명해 졌으며, 이것은 도가니재료로부터의 오염이 배제된 levitation법을 적용함으로

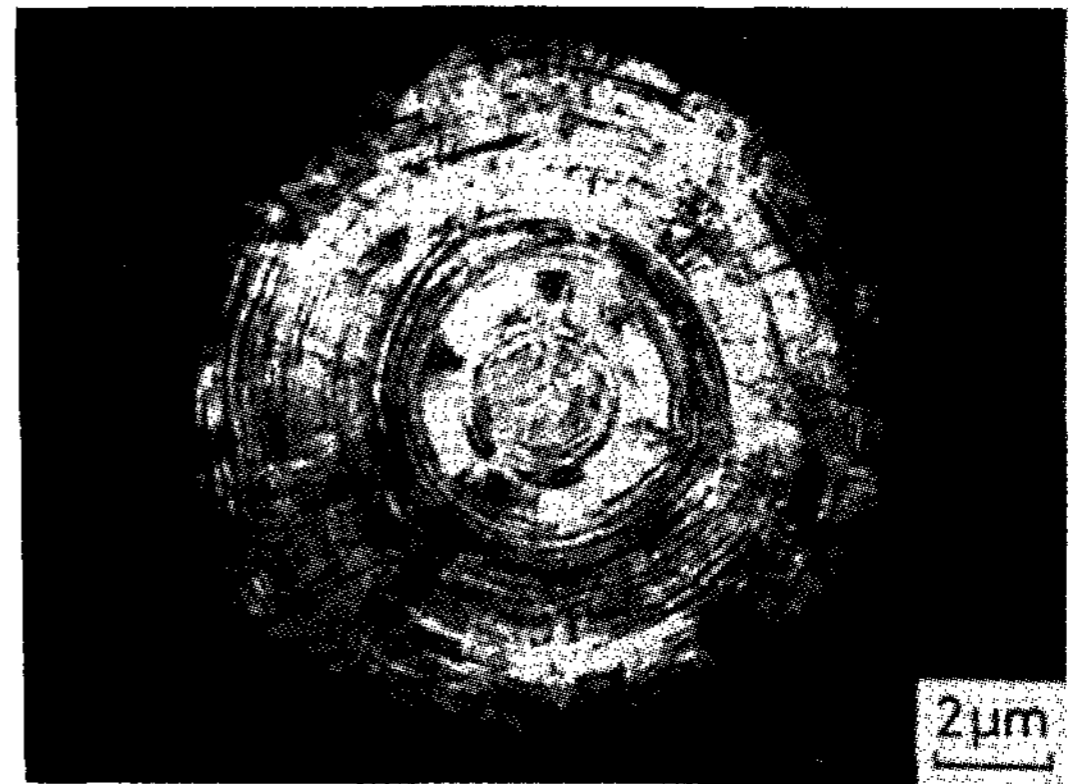
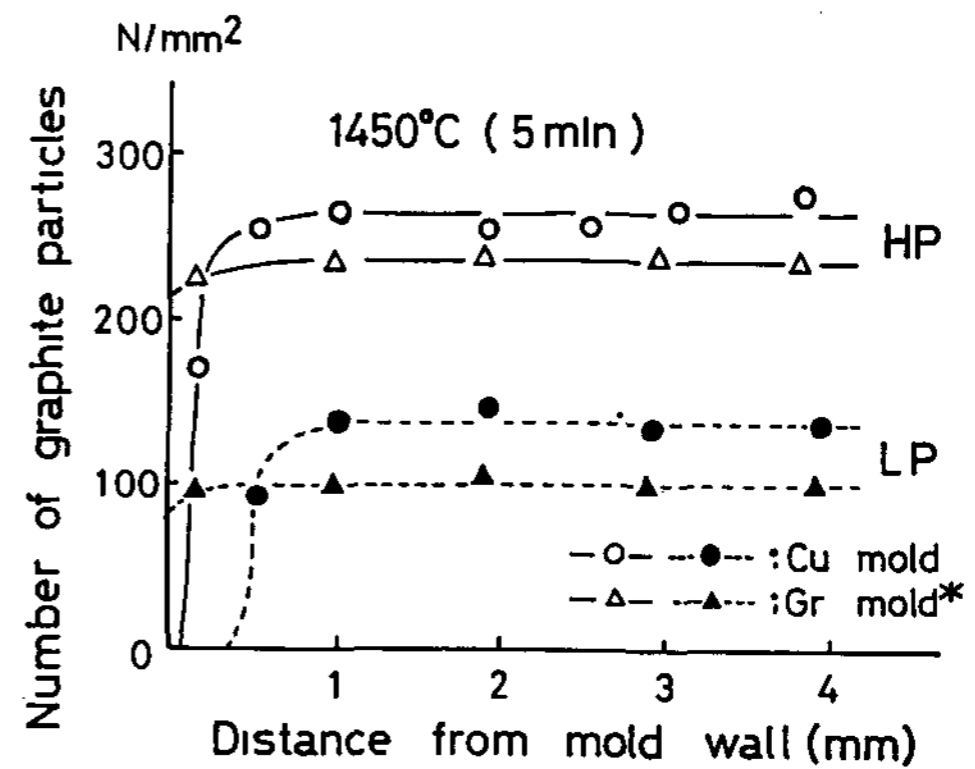


Photo 2. TEM micrograph for central zone of graphite prepared by high purity Fe-C-Si alloys.



| | Dm(μm) | | Fa (%) | | S.F. | |
|----------|--------|------|--------|-----|------|-----|
| | HP | LP | HP | LP | HP | LP |
| Cu mold | 11.0 | 11.3 | 2.7 | 1.9 | 0.8 | 0.5 |
| Gr mold* | 10.7 | 11.5 | 2.3 | 1.5 | 0.8 | 0.5 |

(Dm : mean diameter, Fa : fractional area, S.F. : shape factor)
(Gr mold* : graphite mold (830°C))

Fig. 3. Image analysis for graphite morphology.

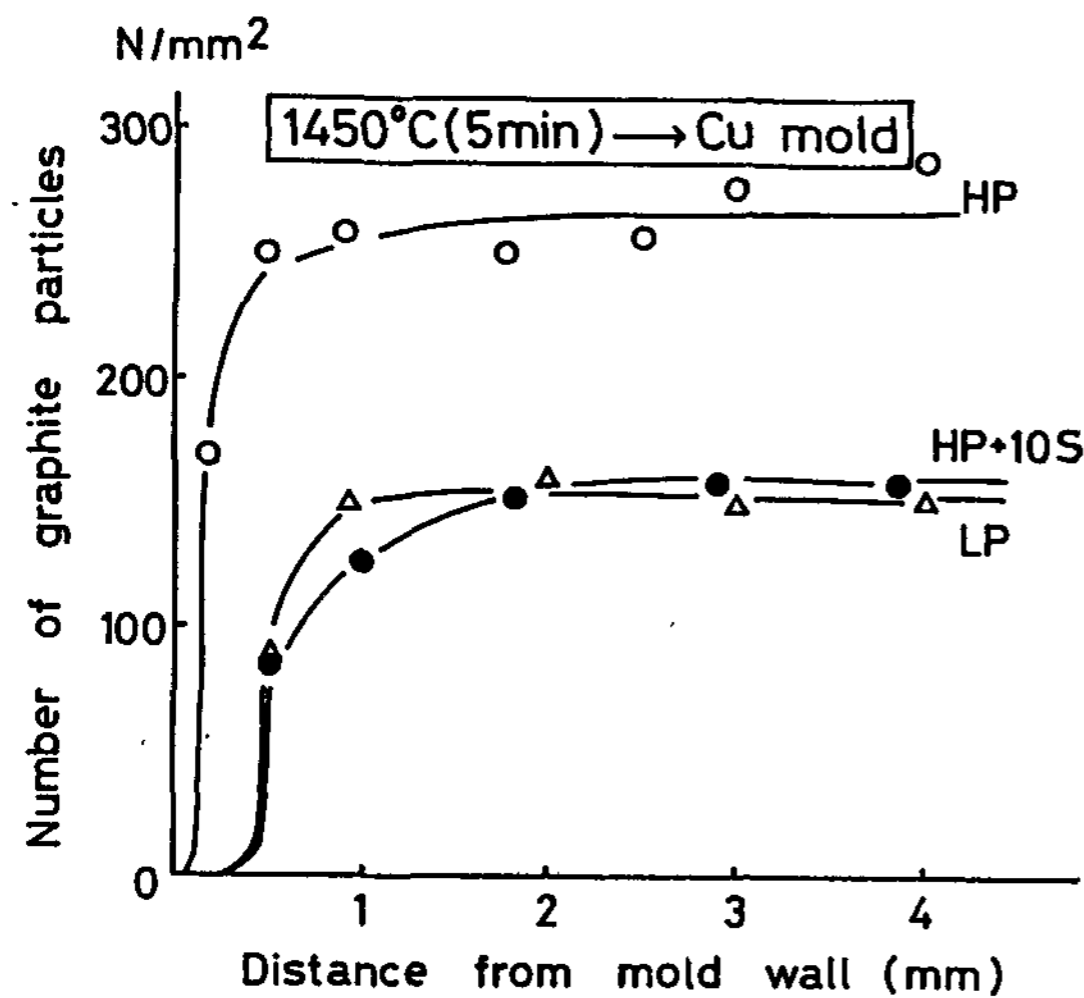
써, 처음으로 얻어진 결과라고 사려된다. 이와같은 실험결과에 근거하여, HP와 LP시료의 조직 차이가 어떤 불순물에 기인하는 가를 조사하고자, 응고조직에 미치는 불순물의 영향을 살펴보기로 하였다.

Table 1에서 알 수 있는 바와같이, LP철과 HP철에는 여러종류의 불순물원소가 수 ppm에서 수십

ppm까지 다른 농도로 함유되어 있다. 따라서, HP와 LP시료사이에서 확인된 조직의 차이가 그와같은 순도차에 기인한다는 것은 추정할 수가 있으나, 중요한 것은 여러종류의 불순물원소중에서 어떤 원소에 의해서 조직의 차이가 유발되었는지를 규명하는 것이다. 이와같은 목적에서, 함유량의 차이가 비교적 크고, 대표적인 표면활성화 원소인 유황에 초점을 맞추어, 표준시료인 HP에 유황을 첨가함에 따라 흑연조직이 어떻게 변화하는가를 살펴보았다.

Fig. 4는 HP용해재료에 10ppm의 유황을 첨가(HP+10S)한 후, 1450°C에서 5분간 levitation 용해하고 Cu주형에 급냉한 시료의 흑연조직관찰 결과로, HP+10S와 LP에서의 흑연의 형상, 분포형태등 모든 측정결과가 매우 유사하다는 것을 알 수 있으며, 이 결과로부터, HP와 LP의 흑연조직의 차이는 10ppm정도의 유황함량 차이에 기인한다고 생각할 수 있다.

그러나 이 결과는, 하나의 용해, 냉각조건에서 얻어진 것이므로 아직 그것을 단정할 수는 없다. 이런 이유로 HP, HP+10S 및 LP시료를 Table 3에 나타낸 여러 조건하에서 용해한 시료에 대해



| | Dm(μm) | Fa(%) | S.F. |
|----------|--------|-------|------|
| HP | 11.0 | 2.7 | 0.80 |
| HP + 10S | 11.8 | 2.1 | 0.55 |
| LP | 11.3 | 1.9 | 0.50 |

Fig. 4. Image analysis of graphite in HP, HP+10S and LP sample.

| 1450°C (5min) | | Cu mold | | | Gr mold (830°C) | | |
|---------------|----|---------|------|--------|-----------------|------|--------|
| | | C | Si | S | C | Si | S |
| Hypereutectic | HP | 4.06 | 2.45 | 0.0001 | 4.08 | 2.48 | 0.0001 |
| | LP | 4.01 | 2.27 | 0.0008 | 4.23 | 2.20 | 0.0008 |

Table 2. Chemical composition of HP and LP sample

| | |
|--|-----------|
| 1650°C (5min) → 1450°C (5min) → Cu* | HP |
| 1800°C (5min) → 1450°C (5min) → Cu* | HP + 10S |
| | LP |
| 1450°C (5min) → Gr*(830°C) | C ~ 4.0% |
| 1650°C (5min) → 1450°C (5min) → Gr*(830°C) | Si ~ 2.4% |

(Cu*: Cu mold, Gr*: graphite mold)

Table 3. Additional experiment with variation of melting and casting condition

서 흑연조직을 비교 검토하였다.

Fig 5.에 실험결과의 하나의 예로써, 고온용해한 급냉시료의 흑연분포도를 나타내었다. 고온용해에 의해 모든 시료에서 흑연의 수가 감소하는 것이 확인되었으며, 또한 1450°C에서 용해한 경우와 마찬가지로, 유황첨가에 의해 흑연의 수는 감소하였다. 그러나, 실험조건을 변화시켜도 HP+10S와 LP시료의 측정결과는 매우 유사하였다.

이상의 결과로부터 알 수 있듯이, HP시료에 10ppm의 유황을 첨가함으로써, 어떤 경우에서도 LP시료의 응고조직을 재현할 수가 있었다. 즉, HP와 LP시료사이의 흑연조직의 차이는 10ppm 정도의 유황함유량의 차에 기인한다는 것이 분명하게 되었다. 이결과를 확인하기 위해서 이들 시료에 대해 유황분석을 행하였다. 분석은 현재 미량의 유황 분석방법중에서 가장 精度가 높은 환원증류 methylene blue 吸光度法으로 행하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 각 분석치는 6회 반복한 결과의 평균치로 편차는 ±1ppm이었다. 분석결과를 보면, 1450°C에서 5분간 유지한 HP시료에는 1ppm, HP+10S와 LP시료에는 9ppm과 8ppm의 유황이 함유되어 있으나, 1800°C에서 고온용해함으로써 HP+10S, LP시료에서는 2ppm까지 감소하였다. 이것은 大野⁹⁾가

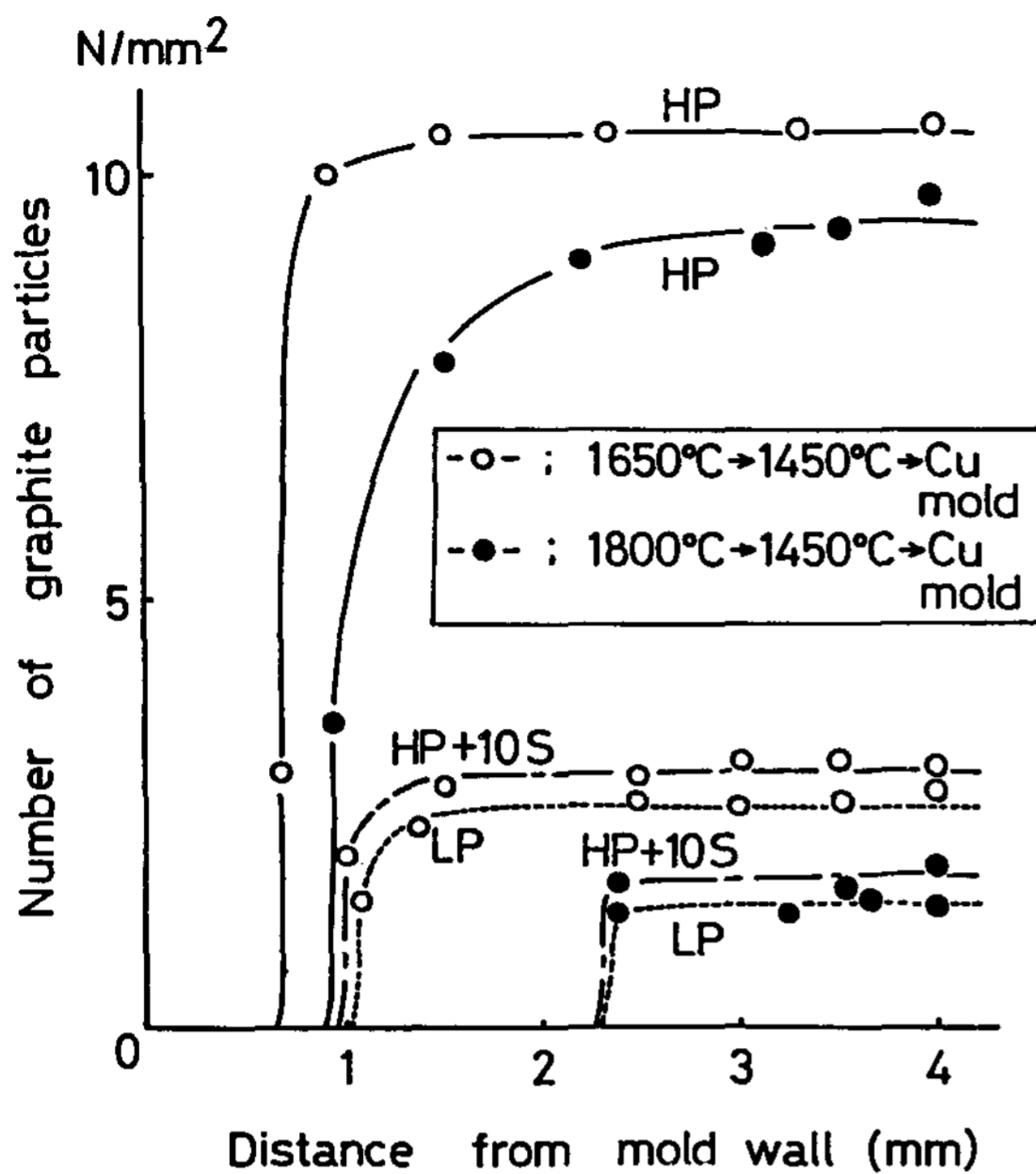


Fig. 5. Effect of melting temperature on graphite formation

Table 4. Chemical analyses of sulfur of HP, HP+10S and LP sample(all number ppm by weight)

| | HP | HP+10S | LP |
|-------------------|----|--------|----|
| 1450°C→Cu* | 1 | 9 | 8 |
| 1650°C→1450°C→Cu* | 1 | 3 | 4 |
| 1800°C→1450°C→Cu* | 1 | 2 | 2 |
| 1450°C→Gr* | 1 | 8 | 8 |
| 1650°C→1450°C→Gr* | 1 | 3 | 3 |

Cu* : Cu mold Gr* : graphite mold (830°C)

보고한 바와 같이, 주로 SiS, CS₂의 형태로 탈황이 일어났기 때문이라고 사려된다.

Photo 3은 급냉시료의 흑연형상을 SEM으로 조사한 결과이다. 우선, 1450°C에서 5분간 유지한 HP에서는 전형적인 구상흑연이 형성되어 있으나, HP+10S 및 LP에서는 표면의 요철이 격렬하고, 형태는 구상으로 부터 붕괴된 피상흑연으로 변화하였다. 또한, 고온용해를 하면 탈황이 일어

나고, 이와함께 흑연은 점차 등글게 되어간다. 그리고, 1800°C 고온용해한 경우, 모든 시료에서는 구상의 흑연이 정출하였다. 특히, 1650°C 고온용해한 HP 및 1800°C 고온용해한 HP, HP+10S 시료에서는 鵝卵狀의 흑연이 형성되고, 표면에는 특징적인 줄무늬 모양이 관찰되었다. 이와같은 줄무늬 모양이 있는 鵝卵狀의 흑연을 관찰한 예는 아직까지 보고되어 있지 않다. 이 줄무늬 모양이 무엇을 의미하는가 하는 것은 현재 검토중에 있으나 구상흑연의 성장기구와 관련하여 흥미있는 현상이라고 생각된다.

한편, Fe-C-Si합금의 흑연조직에 미치는 불순물원소, 그 중에서도 대표적인 표면활성화 원소인 유황의 작용에 관해서는 많은 연구결과가 보고되어 있으나, 유황이 흑연결정의 핵생성을 방해하는가 아니면 성장을 방해하는가 하는 기본적인 점에 관해서도 아직 명확하지 않은 상태이다. 이 점에 관하여, 본 연구에서는 미량원소의 첨가가 비교적 용이한 levitation법의 잇점에 착안하여, 표 5에 정리한 바와 같이 HP용해재료에 유황을 100, 200, 400, 600, 900ppm첨가하는 실험을 행하여 흑연결정의 핵생성 및 성장에 미치는 유황의 영향에 관해 계통적으로 조사하였으며, 그 결과의 일부를 Fig. 6,7에 나타내었다.

Fig. 6은 levitation용해한 시료에서, 초정흑연의 수와 평균직경과의 관계를 plot한 것으로, 그림중의 백색원은 용해조건을 변화시킨 경우 HP 시료에서의 측정결과로 이것을 연결하여 실선으로 나타내었다. 그림으로 부터 알 수 있듯이, 흑

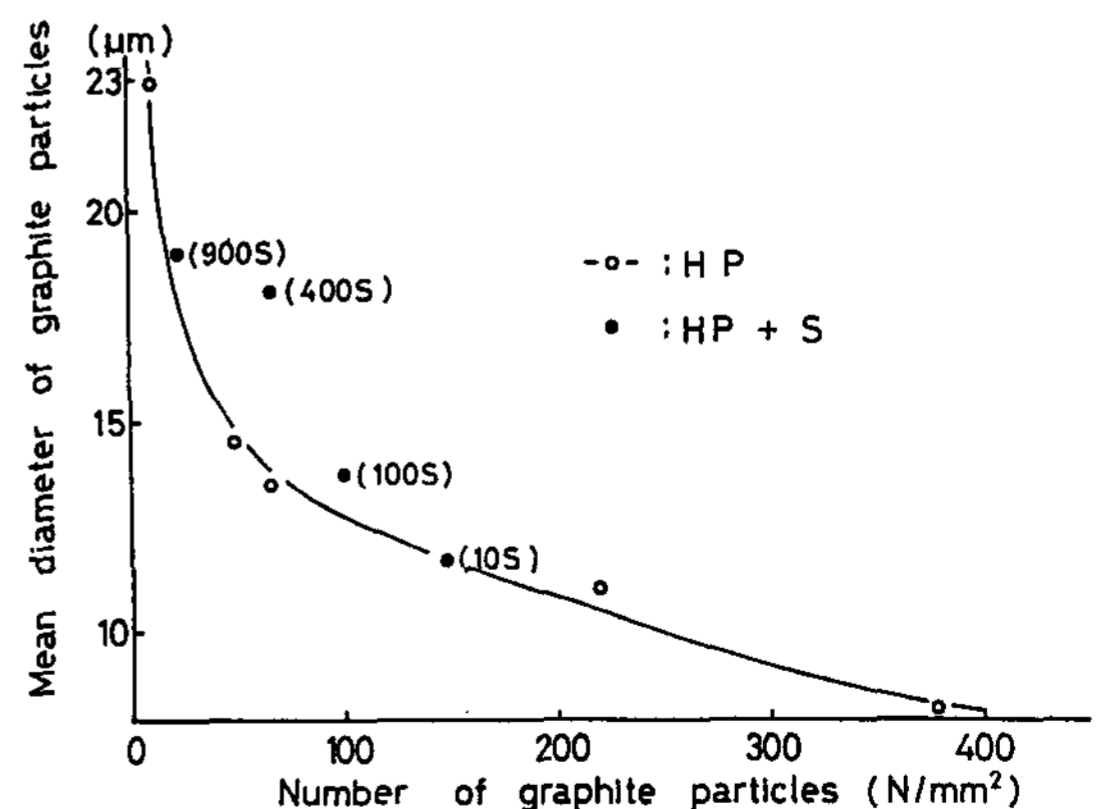


Fig. 6. Relation of number of graphite particle with mean diameter of graphite crystal.

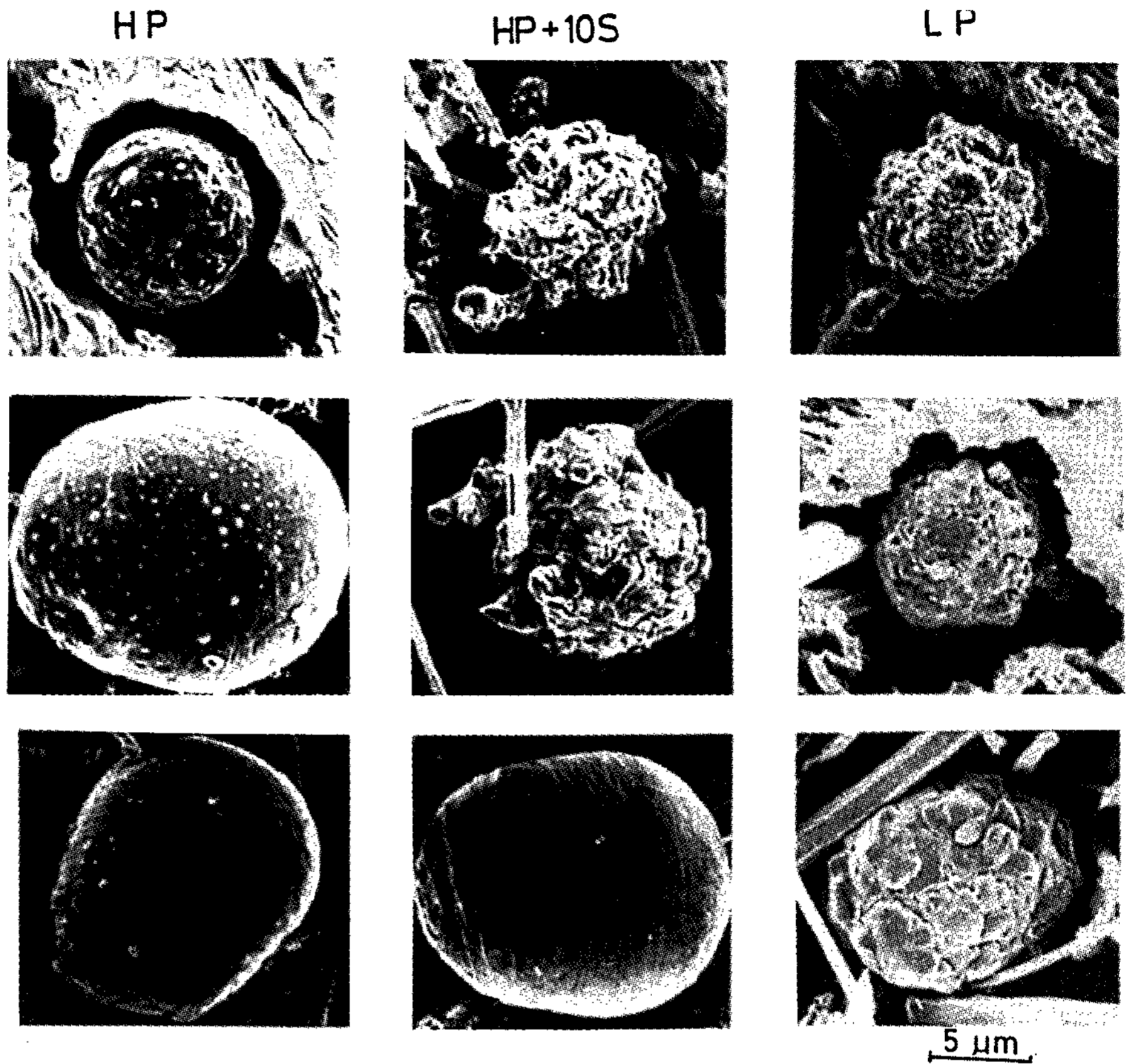


Photo 3. SEM micrograph of graphite formed at various experimental condition

색원인 유황첨가시료(숫자는 유황첨가량 ; ppm)의 측정결과는 실선에 접하거나 혹은 실선보다 윗쪽에 분포하고 있다. 만일, 유황이 흑연의 성장을 방해한다고 가정하면, 유황첨가시료에 관한 측정치는 적어도 실선보다 아랫쪽에 분포해야만 할 것이므로, 이 결과로부터 유황이 흑연의 성장을 방해한다고 생각하기 어렵다.

또 Fig. 7은 유황함유량에 따른 단위면적당 정출된 흑연수의 변화를 나타낸 것으로, 유황함유량의 증가에 따라 흑연수는 감소함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터, 유황은 흑연결정의 핵생성을 방해하는 작용을 한다고 생각하는 것이 타당하다.

그러면 여기서, 흑연결정의 핵생성에 관해 간단히 고찰해 보기로 한다.

흑연의 핵생성에 관해서는 다수의 연구가 행해져 왔으며, 흑연은 불균질핵생성에 의해 생성한다고 생각되고 있으나, 어떤 물질이 핵생성에 있어

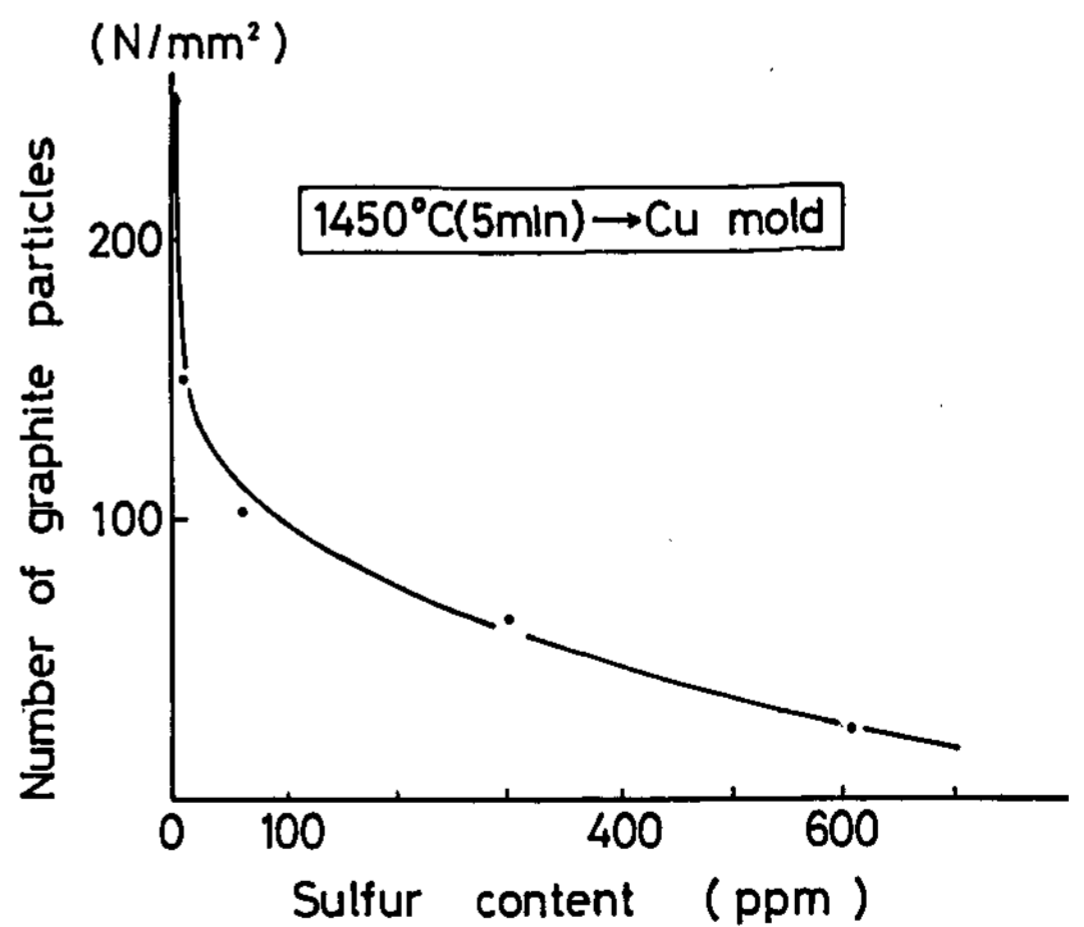


Fig. 7. Effect of sulfur content on number of graphite particle.

서 유효한 site로 작용하는가에 관해서는, 산화

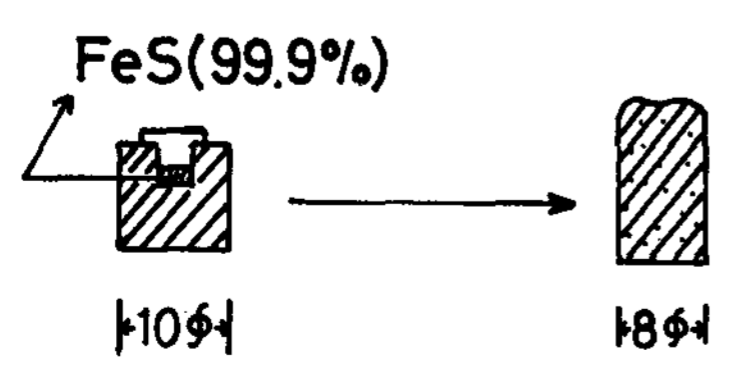
물¹⁰⁾, 탄화물¹¹⁾, 황화물¹²⁾, 질화물¹³⁾ 및 未熔解黑鉛說¹⁴⁾ 등이 보고되어 있다. 예를들어, Li¹⁵⁾는 아 공정조성의 Fe-C-Si합금을 여러종류의 접종제로 접종처리한 후, 냉각도중의 각 단계에서 -10°C의 염수중에 quenching한 시료에 대해서 deep etching처리하여, 나타난 편상흑연의 중심부를 SEM관찰 및 EDAX에 의한 조성분석의 결과, 핵의 성분은 단순한 조성의 화합물이 아니라 접종제의 종류의 대응하여, 주로 XSiO₂ · YAl₂O₃의 복산화물, MnS 혹은 XCeS · YLaS · ZMnS의 복합황화물이라고 보고하고 있다. 그러나, 그도 지적하였듯이, 동일형상의 핵사이에 성분도 다르다는 것이 인정되는데, 이것은 다량의 불순물(0.75%Mn, 0.05%P, 0.12%S)이 함유되어 있는 용탕에, 또 다른 불순물이라고 생각할 수 있는 접종제를 첨가하였으므로, 그것들이 반응하여 여러가지 화합물을 만들어, 흑연의 핵생성에 관여하였기 때문이라고 사려된다.

그러나, 본 연구에 사용한 HP철은 고순도이며, 도가니재료로 부터 용탕오염의 위험이 전혀없는 levitation법을 적용하고 있으므로, HP시료에는 前記한 바와 같은 흑연결정의 핵생성 site로 될 수 있는 異物質이 존재할 확률은 희박하다. 또한 사진2에서 알 수 있듯이 중심부를 절단한 흑연결정을 TEM으로 관찰한 결과 중심부에 異物質이 존재하지 않는다는 것도 이 사실을 뒷바침하고 있다.

한편, A. A. Zhukov등¹⁶⁾은 흑연결정의 基底面內의 탄소원자는 강력한 공유결합을 하고 있으

Table 5. Procedure of experiment with sulfur addition.

| | | |
|-----------|--|---------------------------|
| HP + 100S | 1450°C (5 min) ↓ Cu / Gr (830°C) mold | C ~ 4.0% Si ~ 2.4% |
| HP + 200S | | |
| HP + 400S | | |
| HP + 600S | | |
| HP + 900S | | |



므로, 용탕중의 흑연을 완전히 용해하기 위해서는 매우 다량의 열을 가할 필요가 있다는 것을 보고하였다. 즉 흑연이 용탕에 용해하더라도, 용탕중에는 흑연구조의 흔적(未熔解炭素 cluster)가 殘存한다는 것이 인정되며, 또한 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 용해온도의 상승에 따라 정출한 흑연의 수가 감소한다는 본 실험결과로부터 판단할때, 未熔解炭素 cluster가 흑연결정의 유효한 핵생성 site로 작용한다고 생각된다.

따라서, 본 실험의 levitation용해한 고순도 Fe-C-Si합금에서는 未熔解黑鉛說이 타당하다고 생각된다.

4. 결 론

Levitation용해법을 적용한, 고순도(HP) 및 그것보다 약간 낮은 순도(LP)의 Fe-C-Si합금에 있어서, 흑연결정의 핵생성 및 성장에 관해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) levitation용해법을 이용하므로써, 근소한 순도차이에 의해 흑연조직은 현저하게 변화한다는 것을 알았다.
- 2) 미용해 흑연 cluster는 흑연결정의 유효한 핵생성 site로 작용한다고 생각된다.
- 3) 과공정조성의 HP합금에서 정출하는 흑연의 형상은 구상이다.
- 4) 유황은 흑연의 핵생성을 방해하는 원소라고 사려된다.
- 5) 유황함유량의 저하에 따라, 흑연의 형상은 과상에서 구상으로 변화한다.

참 고 문 헌

1. J. Keverian, H. F. Talyor and J. Wulff. : Amer. Foundryman, 23(1953), 85
2. H. D. Merchant ; Research on Cast Iron, Ed. by Gordon and Breach, Science (1968)
3. J. P. Sadocha and J. E. Gruzleski ; The Metallurgy of Cast Iron, Georgi Pub. Co., Switzerland, (1974)
4. J. D. Verhoeven ; Metal. Trans., 11A (1980), 1049
5. R. D. Bhavsar et al. ; Mat. Rec. Soc. Symp. Proc., Elsevier Science Pub. Co.,

- 34(1985),77
6. 佐藤 敬, 金永稷, 坂上六朗 ; 日本鑄物學會 第109回 講演概要集(1986),26
 7. 金永稷 ; 凝固技術 심포지엄 proceeding, 大韓金屬學會, (1990),21
 8. 佐藤昭文, 金永稷, 箕面靖秀, 松本 昇, 坂上六朗 ; 日本鑄物學會 第114回 講演概要集(1988),5
 9. R. Ohno ; Trans. ISIJ, 17(1977),732
 10. I. C. H. Hughes ; AFS Trans., 73(1969), 317
 11. B. Lux ; Modern Casting, 45(1964),222
 12. J. F. Wallace ; AFS Trans., 76(1972),317
 13. D. L. Ball ; *ibid.*,34(1967),423
 14. E. Piwowarski ; *ibid.*, 34(1967),914
 15. J. Li ; Mat. Sci. and Tech., 4(1988), 740
 16. A. A. Zhukov et al. ; AFS Inter. Cast Metals J., 3(1976),11