

## 鑄鐵에 있어서의 黑鉛球狀化機構에 관한 研究 (1)

崔 亨 燮\* · 張 志 英\*\*

(1963. 2. 16受理)

Study on the Spheroidizing Mechanism of Graphite  
in Cast iron (part 1)

By Hyung Sup Choi and Ji Yung Chang

Atomic Energy Research Institute, Korea

It is well known that the graphite flakes become spherulite, when a suitable amount of nodulizing element, such as cerium or magnesium, is added to the cast iron. The change of graphite from flake to nodular shape improves not only the tensile strength but the ductility as well. However, the mechanism of spheroidization of graphite in cast iron has not yet been clearly understood, and various theories proposed by a number of investigators were such that it may be due to the special nucleation effect, prevention of flake formation by the adsorption of magnesium vapour on the graphite surface or the surface free energy difference between plain graphite and magnesium-adsorbed graphite.

Regardless of the speculations of spheroidizing mechanism of the graphite in the cast iron, the final phenomenon comes to the conclusion that it may be due to the lack of wettability between graphite and iron matrix.

In order to collaborate this fact through an experimental method, the authors have constructed a vacuum arc furnace for the wettability measurement as its first step. Our study and experiments were then directed to the comparison of the wettability between iron and graphite on the two cases (namely, the one where magnesium was preliminarily coated on the graphite surface, and the other not coated), by means of contact angle measurements. The result was such that a significant difference of the contact angles has been shown between the above two cases, indicating the spheroidization of graphite which might have resulted from the lack of wettability between magnesium-adsorbed graphite and iron matrix.

## 要 約

普通 鑄鐵은 析出黑鉛이 片狀으로 되어 있어 그 機械的 性質이 弱하다. Magnesium 이나 Cerium 等の nodulizing element 를 加했을 때에는 黑鉛이 球狀化 되어 韌性 또는 延性이 增加되며 衝擊等の 外力에 對한 耐力이 좋아진다. 그러나 아직 黑鉛의 球狀化 機構를 包括的으로 說明할 수 있는 理論은 確立되어 있지 않으며 Mg 나 Ce 等 nodulizing element 의 『核作用에 依한다는 說』, 『吸着說』과 『界面에 네르기 說』等

많은 學說이 있으나 結局 어떠한 徑路를 밟았든 黑鉛이 鑄鐵內에서 球狀化 되었다는 事實은 黑鉛과 地金の wettability 가 가장 나쁜 狀態라고 判斷할 수 있다.

著者는 이와 같은 判斷을 實證하기 위하여 第一段階로서 wettability 測定用 眞空아크爐를 製作하고 眞空 또는 窒素가스氣圈에서 鐵과 黑鉛의 接觸角 及 鐵과 Mg 를 蒸着한 黑鉛間의 接觸角을 測定 比較하였는데 兩者間에는 顯著한 差가 있음을 發見하였다.

이것은 長時日을 두고 解決해야 할 黑鉛 球狀化 機構 究明의 第一報이며 새로운 研究 方向을 開拓해 나

\* \*\* 原子力研究所

가는데 指針이 될 수 있을 것이다.

### 緒 論

球狀 黑鉛의 實用化는 Morrogh, Williams<sup>1,2)</sup>의 세 용 處理, Gagnebin, Mills, Pilling<sup>3)</sup> 등의 마그네슘 處理 등으로 軌道에 오르기 始作하였으나 球狀化機構에 對해서는 아직 包括的으로 說明 할 수 있는 理論이 確立되어 있지 않다. 鑄鐵中の 球狀 黑鉛發生 機構는 그다지 單純한 것이 아니며 現在까지 提唱된 學說들도 千差萬別 일뿐 아니라 그 學說들로서 現象自體를 明確하게 規定짓기에는 不備한 點이 많다. De Sy<sup>4)</sup>는 錫鐵에 있어서 黑鉛이 片狀으로 發達하는 것은 六方晶인 Silicon 이나 Silicate 가 核作用을 하는 까닭이며 萬一 立方晶의 化合物 即「炭化마그네슘」, 「珪化마그네슘」이나 或은 그 碳化物이 立方晶으로 되게끔 하는 元素, 即 Mg, Li, Ca, Ti, Zr, Sr, 등이 있으면 이 核作用으로 球狀이 된다는 說을 내렸고, Morrogh<sup>5)</sup>는 Mg, Ce 등의 黑鉛 球狀化 作用은 이러한 元素가 黑鉛에 吸着되거나, 或은 그 表面에 層을 만들고 있어 片狀으로 되려고 하는 것을 막는 까닭이라고 主張하고 있다. 한편 Buttner, Taylor, Wulff<sup>6)</sup> 등은 界面에 에너지說을 빌려 黑鉛의 球狀化機構를 說明하려 하고 있으며 이에 덧붙여 Bernauer<sup>7)</sup>의 球狀 結晶 發生機構說을 引用하고, 또 Becker의 核 發生論<sup>8)</sup>에서 誘導한 式으로 片狀 黑鉛과 球狀 黑鉛의 界面 에너지와 그 發生 條件의 差를 圖示하여 어느 臨界 에너지 以上에서 球狀黑鉛이 發生한다고 說明하고 있다. 이외에도 Hughes<sup>9)</sup>는 Mg에 依한 完全한 脫酸作用이 黑鉛 形狀을 變化시킨다고 보고 있으나, S, Te, Bi 같은 脫酸劑가 아닌 元素도 黑鉛을 球狀化 시킨다는 것으로 보아 이 學說도 亦是 不完全한 것으로 生覺된다.

以上과 같이 鑄鐵中の 黑鉛이 球狀化되는 原因은 여러 가지가 있는 것 같으나 結果적으로 그 徑路가 어떻게 되었든 鑄鐵에 있어서 地金과 黑鉛이 서로 “적셔지지 않는 까닭”으로 黑鉛이 球狀화된다고 볼 수 있을 것이다. 이러한 見地에서 筆者는 “黑鉛과 純鐵” 또는 “表面에 Mg 또는 其他 nodulizing elements를 蒸着시킨 黑鉛上”에서 純鐵을 熔融시켜 이들間의 wettability를 比較함으로써 이 問題에 基本的인 檢討를 加하려 한 것이다.

이러한 目的으로 特殊한 眞空아크爐를 製作하여 比較的 純粹한 黑鉛板을 電極으로 使用하고 그 板에 純鐵을 놓아 溶解시켜 平衡에 到達케 한 後 熔鐵과 黑鉛 相互間의 wettability를 接觸角測定으로 觀察하였다. 實際로 鑄鐵안에는 C와 Fe以外에 Si, Mn, P, S, 등 여러 가지 元素가 包含되어 있고 nodulizing

element만 하더라도 그 種類와 濃度에 따라 相當한 差가 있으므로 簡單히 取扱할 問題는 아니지만 이러한 simplified system에서 究明한 結果가 全體的인 解釋에 基礎이 된다는 것은 再言할 必要도 없는 것이다. 따라서 本研究은 鑄鐵中の 黑鉛 球狀化機構를 生覺할 수 있는 모든 興件을 加味하여 長時日을 두고 檢討할 豫定이다. 그 第1段階로써 眞空 或은 窒素氣圈에서 鐵과 黑鉛, 鐵과 Mg를 蒸着한 黑鉛間의 wettability를 測定하였고 그 兩者間의 差가 顯著함을 發見했다. 이것은 將次 繼續되는 이 研究에 새로운 曙光을 주는 事實로서 크게 注目할 수 있는 것이다.

### 裝置 및 試料

이 實驗에 使用된 眞空高溫熔解爐는 Fig. 1과 같다. 發熱體는 黑鉛의 抵抗熱과 間接 아크熱을 同時에 利用해서 短時間(5~60秒)에 1700°C 程度로 올려 純鐵을 熔解할 수 있게 設計하였다. (Fig. 2參照)

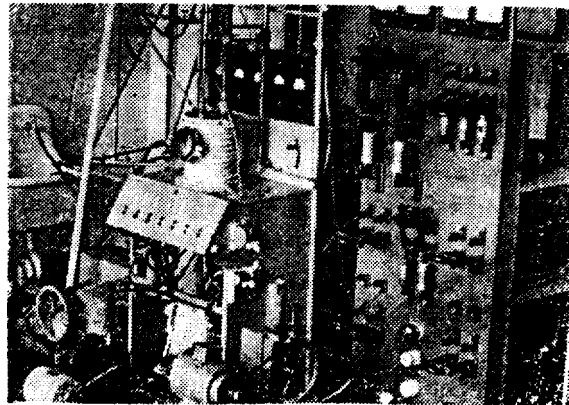


Fig 1. Vacuum arc furnace for wettability measurement

Fig. 1에서 보는 바와 같이 爐前面에는 直徑 10cm의 觀測口가 있고 이로부터 試料과 黑鉛 發熱體가 裝入되며 操作된다. 爐體 上蓋에는 可動 電極의 上下 運動時에도 電氣絶緣과 chamber內的 眞空을 維持할 수 있도록 wilson seal을 使用해서 vacuum tight하게 했으며 chamber內壁의 溫度 測定을 위하여 2個의 thermo couple-line이 挿入되어 있다. Sample의 攝影은 f. 4.5인 Speedo graph Camera를 使用했으며 試料과 15cm의 距離에서 撮影하였다. 爐發熱體와 試料의 溫度 測定에는 Optical Pyrometer를 攝影機의 上後部에 設置하여 使用되었으며 眞空度는 水銀 manometer와 calibration된 Geisler tube로써 測定되었다. 爐의 電源은 30 KVA 이나 이 實驗에서는 10 volt, 300~400amp 範圍에서 使用되었으며 發熱體의 抵抗은 0.025~0.034Ω로 調節 製作되어 있다.

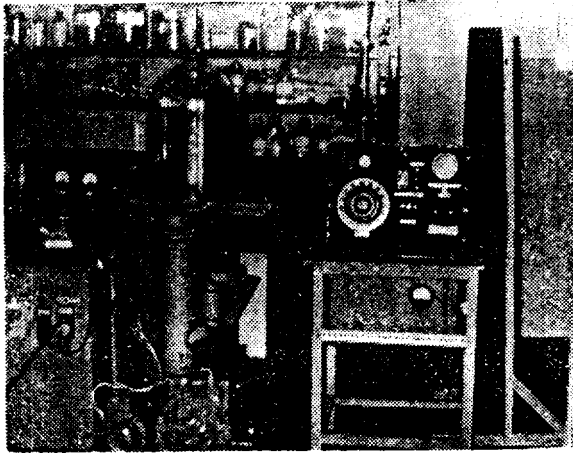


Fig. 3 Vacuum metallizer for Mg coating on the graphite surface

黑鉛上에 Mg 를 蒸着하기 위하여 사용된 眞空蒸着 裝置는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 試料 holder는 蒸發源으로부터 30cm의 距離에 두고  $5 \times 10^{-4}$  mmHg의 眞空下에서 蒸着했다. 다음에 發熱體 黑鉛의 純度는 Reactor grade로서 p.p.m. 으로 表示된 組成은 Table 1과 같다.

Table 1 Composition of graphite

Composition	B	V	Ti	Fe	Ca
p.p.m.	0.4~0.8	8~160	5~20	11-64	150~260

이 黑鉛의 比抵抗은 0.84 milliohm-cm (parallel to grain)이며 熱傳導度는 0.35cal/cm sec 이고 引張強度는 1440 lb/in<sup>2</sup>이다<sup>10)</sup>.

試料로 使用된 鐵은 日本 關東化學의 chemical pure grade 로서 그 組成은 Table 2와 같다.

Table 2 Composition of iron

Composition	C	Si	Mn	S	P
wt %	0.010	0.0028	0.022	0.0085	0.0032

實驗方法

純鐵 試料 0.1gr 을 取하고 發熱體는 純粹黑鉛으로서 길이 12cm. 넓이 1.5cm. 높이 3mm 로 加工 되었고 그 表面은 900 mesh 의 sand paper 를 使用한 後 硝子板에서 研磨해서 scratch 가 없는 高운 反射面으로 하여 使用되었다.

鐵과 黑鉛과의 接觸角 測定時에는 發熱體의 面과 camera 의 影像이 水平直線에 오도록 한 다음 爐內를 眞空으로 하고 發熱體를 10~20 秒內에 1700°C 로 加熱하여 그 表面에 溶인 鐵을 熔解시킨 後 그것을

Speedo graph 로서 撮影하였고 接觸角은 撮影된 negative film 을 白紙上에 10倍로 擴大 投影함으로써 測定되었다.

Mg 蒸着을 위해서 Fig. 4와 같은 試料 holder가 使用되었고 Mg 蒸發時 飛散을 막기 위해서 Fig. 5와 같은 Grid型 Molybdenum Boat 가 使用되었다.

蒸着된 Mg 의 두께는 Multiple beam interferometry 法<sup>11)</sup>에 依해서 本研究所 物理研究室에서 測定되었고 黑鉛上에 Mg 를 蒸着시킨 後의 鐵-黑鉛 間의 接觸角은 純鐵과 純黑鉛間의 接觸角 測定時와 같은 方法에 依하여 測定되었다.

熔解爐內의 氣圈이 試料에 미치는 影響을 보기 위하여 爐內를  $10^{-4}$  mm Hg 의 眞空으로 한 後 窒素가스를 室溫에서 100 mmHg 加하여 實驗하였다. 이때의 窒素가스를 活性 Alumina 로 脫水한 後 銅屑을 充鐵시킨 combustion furnace 內(300°C)를 通過시킴으로서 不純分으로 包含되어 있는 酸素를 除去하였다. 淨化된 窒素가스를 Orsat 가스分析裝置로 分析해 보았더니 炭酸가스가 거의 나타나지 않았으며 酸素는 약 2% 程度 含有되어 있었다.

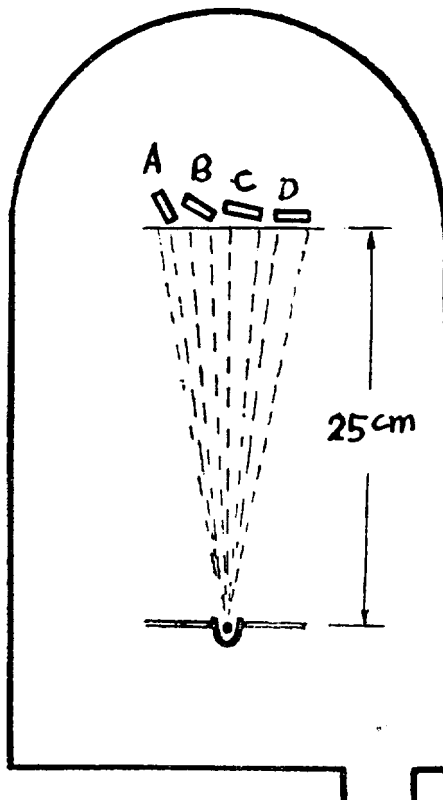


Fig. 4 Schematic drawing of sample position for Mg coating on the graphite surface



에 없다고 하고 Mg의量は crucible 表面層에 對하여 그렇게 微量은 아니므로 Mg를 吸着한 graphite crucible의 表面張力이 작게 되고 따라서 熔融 球狀黑鉛

鑄鐵의 表面張力이 이에 比較하면 相當히 크게 되며 crucible을 적시지 않는다고 보며 灰鑄鐵이 熔融했을 때는 Mg가 없으므로 crucible의 表面張力이 작게 되



Fig. 6 Melted iron(0.1 gr) on the surface of plain graphite in vacuum at 1700°C

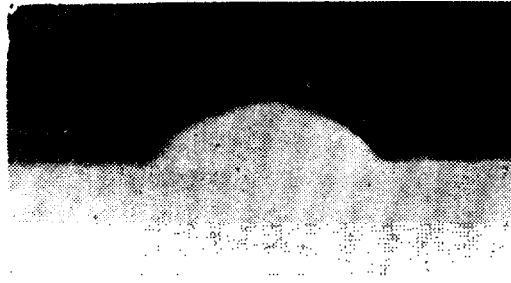


Fig. 10 Solidified iron(0.1 gr.) on the surface of plain graphite in N<sub>2</sub> atmosphere.

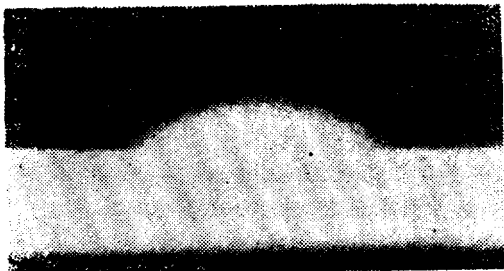


Fig. 7 Solidified iron (0.1 gr.) on the surface of plain graphite in vacuum

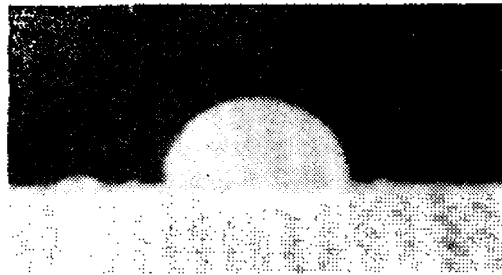


Fig. 11 Solidified iron (0.1 gr.) on the surface of Mg-coated graphite in N<sub>2</sub> atmosphere

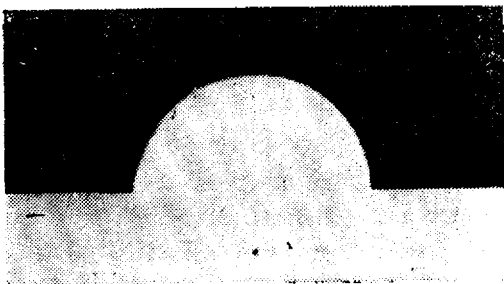


Fig. 8 Melted iron (0.1 gr.) on the surface of Mg-coated graphite in vacuum at 1700°C



Fig. 12 Melted iron (0.5 gr.) on the surface of plain graphite in vacuum at 1700°C

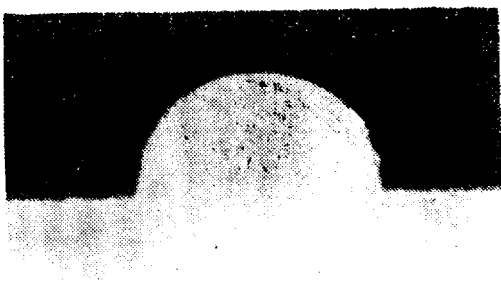


Fig. 9 Solidified iron (0.1 gr.) on the surface of Mg-coated graphite in vacuum



Fig. 13 Solidified iron (0.5 gr.) on the surface of plain graphite in vacuum

지 않아서 灰鑄鐵은 적셔진다고 하고 있다. 그러나 이것은 어디까지나 鑄鐵內에서 地金과 黑鉛間에 일어나는 現象을 말하는 것은 아니다. 萬一 球狀黑鉛 鑄鐵內에 包含되어 있는 Mg가 黑鉛 crucible 表面에 吸着되었다면 球狀黑鉛 鑄鐵 自體內의 Mg 量이 不充分하게 되어 다시 灰鑄鐵로 되었을 것이다. 그럼에도 不拘하고 兩者間에 wettability가 없다는 것은 地金과 Mg를 吸着한 crucible 表面의 黑鉛間에 wettability가 없다는 것을 意味하는 것이고 球狀黑鉛 鑄鐵과 黑鉛間의 關係는 아닐 것이다. 그렇다면 simplified system에서 地金과 黑鉛間의 wettability를 調査하는것이 黑鉛球狀化를 檢討하는데 더욱 正確한 回答을 줄수 있다고 生覺된다. 이러한 見地下에서 純鐵과 黑鉛及 純鐵과 Mg를 蒸着시킨 黑鉛間의 wettability를 鐵의 熔融狀態에서 觀察하였다. 但 Mg의 蒸着에 있어서 現在 工業적으로 製造되고 있는 球狀黑鉛鑄鐵에서 使用하는 Mg의 量을 基準으로 하여 正確한 量의 Mg를 黑鉛表面에 蒸着시켜 試驗하려 하였으나 multiple beam interferometry 法으로서의 單分子層程度의 두께를 測定하기가 大端히 어려운 故로 不得已 本實驗에

서 黑鉛表面에 200Å의 두께로 Mg를 蒸着시켜 使用하였는데 實地로 아르크爐 內에서는  $10^{-4}$ mmHg의 眞空度에서 純鐵이 1700°C로 熔解되며 이러한 溫度에서는 Fig. 16에서 보는바와 같이 Mg의 vapour pressure<sup>13)</sup>가 20氣壓이나 되는 故로 大部分의 Mg가 蒸發하게 되어 黑鉛表面에 남은 極히 微量의 Mg가 熔鐵과 接觸한다고 볼수있을 것이고 以上과 같은 狀態에서 實驗한 結果는 Fig. 6, 7과 Fig. 8, 9에서 보는바와 같이 顯著한 差를 보여주고 있다. 即 純鐵과 純黑鉛間에 있어서는 鐵이 熔解한 後 그 接觸角을 測定하였을 때 50°程度 밖에 되지 않고 黑鉛에 熔鐵이 적셔지는 것을 알수 있다. 그와 反面으로 黑鉛에 Mg가 蒸着되면 接觸角은 90° 以上이 되어 鐵과 黑鉛間의 wettability가 極히 減少된다. 이러한 結果는 黑鉛 表面에 Mg가 吸着됨으로써 黑鉛과 地金이 서로 적셔지지 않고 따라서 固化될 때에는 地金內의 黑鉛이 球狀으로 남는 수 밖에 없다는 것을 立證하는 것이다.

加藤等은 最近의 報告<sup>14)</sup>에서 Mg로 處理된 鑄鐵內에서 黑鉛이 떠올라 오는 것을 볼수 있다고 發表하였는데 鑄鐵이 熔融狀態에 있을 때 比重이 작은 黑鉛의 浮上은 當然히 생각할수 있는 問題이고 그 浮上의 難易는 黑鉛의 形狀과 크기에도 關係가 있지만은 實은 地金과 黑鉛間의 wettability 如何에 따라 支配되는 것이다. Mg가 吸着된 黑鉛과 地金이 적셔지지 않으면 必然的으로 黑鉛은 地金에서 遊離되어 떠올라 올수 밖에 없을 것이다. 따라서 鑄鐵內에 있어서의 黑鉛의 球狀化가 地金과 黑鉛間의 wettability에 重大한 影響을 받고 있다는 것을 強力히 支持하는 또 하나의 實證이 될수 있는 것이다.

다음으로 純鐵과 黑鉛이 高溫에서 接觸하고 있으면 炭素가 鐵內에 擴散해 들어간다는 것은 明白한 事實이고 接觸하고 있는 鐵界面에 龜鐵이 形成되어야 한다. Fig. 14와 Fig. 15는 이러한 鐵 接觸面의 顯微鏡 寫眞이고 純黑鉛과 接觸하였을 때는 Fig. 14에서 보는 바와 같이 擴散되어 들어간 炭素가 微細한 片狀 黑鉛으로



Fig. 14 Contact area between iron and graphite: Fine graphite flakes in pearlitic matrix.  $\times 500$



Fig. 15 Contact area of iron and graphite which is preliminary coated with Mg. Nodular fine graphite in pearlitic matrix.  $\times 500$

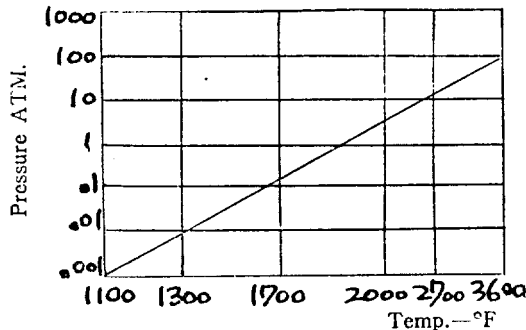


Fig. 16 Vapor pressure of Mg with increasing temp.

로 存在하는데 黑鉛에 Mg 을 蒸着시켰을 때는 Fig. 15 와 같이 pearlitic matrix 에 黑鉛이 球狀化되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 現象은 鑄鐵內에 侵入된 黑鉛이 Mg 를 吸着하여 鑄鐵에 적서지지 않고 析出할때 球狀으로 남는 것이라고 判斷할 수 있다. 勿論 實際로 鑄鐵內에서 黑鉛이 球狀化되는 때에는 鑄鐵 自體의 成分 또는 鑄鐵內에 包含되어 있는 不純物, nodulizing element 의 種類에 따라 그것이 가지고 있는 特性 및 그 濃度, 鑄鐵의 熔解되었을 때의 溫度及 壓力等 여러 가지 條件에 따라 差異가 많을 것이다.

—예를 들면 本研究에서도 Mg 의 濃도가 어느 一定量을 超過하면 오히려 wettability 가 增加하고 따라서 球狀化가 阻害된 것을 發見하였다. 그러나 適當한 量의 Mg 가 添加됨으로써 黑鉛과 地金間의 wettability 가 極히 減少되며 서로 적서지지 않는다는 것은 分明하였고 將次 더욱 組織的으로 黑鉛의 球狀化機構를 檢討하는데 指針을 줄수 있다고 생각한다.

#### 附記 :

本研究 結果 討議에 있어서 貴重한 助言을 주신 서울大學校 文理科大學 崔圭源博士와 實驗을 遂行하는데 있어서 같이 일을 도와준 當研究所 朴元玖 研究士의 勞苦에 對하여 深甚한 謝意를 表하는 바이며, Mg 蒸着에 關하여 여러가지 便宜를 주신 當研究所 光學室 여러분께 感謝하는바 입니다.

#### 參 考 文 獻

- 1) H. Morrogh & W.J. Williams; *J. Iron & Steel Inst.*, 155(1947) P. 321
- 2) H. Morrogh & W.J. Williams; *J. Iron & Steel Inst.*, 158(1948) P. 306
- 3) A.P. Gagnebin, K.D. Millis & N.D. Pilling; *Iron Age*, 163(1949) P. 76
- 4) A. De Sy; *American Foundryman*, 15(1949) P. 55.
- 5) H. Morrogh; B.C.I.R.A. *J. Research and Dev.* (1950) 1. P. 251
- 6) F.H. Buttner, H.F. Taylor & John Wulff; *American Foundry man* 21(1951) P. 49
- 7) F. Bernauer; "Gedrilte" Kristalle. Berlin(1929)
- 8) R. Becker; *Z. Metallkunde*, 29(1937). P. 248
- 9) J.C.H. Hughes; *Foundry Trade J.*, 93 (1953) P. 349, 385, 417.
- 10) L.M. Currie & V.C. Hamister; Reactor Graphite, National Carbon. 15~21. 1955
- 11) S. Tolansky; "Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and films" Oxford University Press (1949) p. 147
- 12) 飯高一郎; 鑄物 22(1950) 2 (日本鑄物協會誌)
- 13) E. Piwowsky; *Hochwertiges Gasseisen (Gran-guss)* Berlin(1951)
- 14) 加藤 蕪及 喜多重昭; 日本姫路工業大學研究報告 12 (1960), 23

1) H. Morrogh & W.J. Williams; *J. Iron & Steel*